

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Dq, 64.70.dg, 81.07.Dc, 81.10.Aj, 81.30.Fb, 81.70Pg

Кінетика кристалізації аморфних стопів Al–Ni–РЗМ

Л. М. Бойчишин¹, М. О. Ковбуз¹, О. М. Герцик¹, Т. Г. Переверзева¹,
Т. М. Міка²

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна*

²*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Визначено кінетичні параметри кристалізації аморфних металевих стопів (АМС) на основі алюмінію, легованих РЗМ, за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Показано, що АМС на основі алюмінію кристалізуються у три стадії. За моделями Кіссинджера, Аврамі та Озави на основі даних ДСК розраховано енергії активації для першої стадії кристалізації. Встановлено, що стопи Al–РЗМ–Ni нанокристалізуються за кінетично контрольованим механізмом.

The kinetic parameters of crystallization of the amorphous metallic alloys (AMA) based on aluminium alloyed with rare earth metals (REM) are determined by means of the differential scanning calorimetry (DSC). As shown, the aluminium-based AMA crystallize during three stages. Based on the DSC data and with using the Kissinger, Avrami and Ozawa models, the activation energies for the first stage of crystallization are calculated. As established, the Al–REM–Ni alloys crystallize by means of the kinetically controlled mechanism. Replacement of Y with Gd leads to a decrease of the temperature of nanocrystallization by 20–40 K, and substitution with Dy leads to an increase of the temperature of nucleation and growth of nanocrystals. As determined according to the Matusita model, at constant temperature of phase transition, the growth of nanocrystals in the Al–Ni–REM AMA system takes place along the 1D direction and linearly (due to the interphase control).

Определены кинетические параметры кристаллизации аморфных металлических сплавов (АМС) на основе алюминия, легированных РЗМ, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что АМС на основе алюминия кристаллизуются в три стадии. По

моделям Киссинджера, Аврами и Озавы на основе данных ДСК рассчитаны энергии активации для первой стадии кристаллизации. Установлено, что сплавы Al-PZM-Ni нанокристаллизуются по кинетически контролируемому механизму.

Ключові слова: аморфні стопи, алюміній, нанокристалізація, модель Матусіти.

Key words: amorphous alloys, aluminium, nanocrystallization, Matusita model.

Ключевые слова: аморфные сплавы, алюминий, нанокристаллизация, модель Матуситы.

(Отримано 2 листопада 2017 р.)

1. ВСТУП

Термодинамічно нерівноважні системи самочинно прямують до зниження запасу внутрішньої енергії і, тим самим, до рівноваги. У випадку металічних аморфних стопів (АМС) ступеневий процес кристалізації супроводжується поступовим виділенням енергії. Збереженню аморфної структури сприяє загальмована дифузія атомів. Підвищення температури стопу, у свою чергу, підвищує рухливість атомів і здатність до термодинамічно вигідного структурування.

Експериментально визначені температури кристалізації АМС використовуються для оцінки порівняльної стійкості аморфної структури стопів різнокомпонентного складу [1–3]. Дослідження кристалізації аморфних стопів має не тільки теоретичне значення, але і безпосередньо прикладне.

Комплекс властивостей АМС при переході від аморфного до нанокристалічного (кристалічного) стану помітно змінюється [4–6], хоч хемічний склад, в цілому, залишається незмінним. Деякі унікальні властивості аморфних стопів внаслідок кристалізації послаблюються (електричний опір, магнетні властивості), але набуваються і посилюються нові специфічні характеристики цінні також для синтезу інтерметалевих сполук, каталізу окиснювально-відновних процесів та ін.

Аморфні стрічкові стопи на основі алюмінію використовують у серійних виробництвах різної техніки, приладо- та машинобудуванні, для виробництва високоточних пристроїв, таких як носії інформації, магнетні сенсори, системи безпеки та ін.

Отже, пошук нових АМС і вивчення їх термодинамічної стійкості в умовах експлуатації є актуальними [7, 8]. Особливе значення для тестування властивостей АМС мають процеси заро-

дження нанокристалічної фази, яка переважно визначає їхні цінні фізико-хімічні властивості та галузі практичного використання.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Методом гартування з рідкого стану (надшвидке охолодження розтопу (НШОР) із швидкістю 10^6 К/с) синтезовано групу аморфних стопів Al-Ni-(PЗМ) (PЗМ = Dy, Gd, Y): $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (3) і $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (4), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (5) (співвідношення елементів — у атомних %) [9].

Дифракційні картини вихідних зразків АМС одержали на рентгенівському дифрактометрі X'Per Philips PW 3040/ 60, $\text{CuK}\alpha$ і лічильник X'Cellerator [10].

Для визначення температур і теплот кристалізації аморфних стопів використовували метод диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) Perkin-Elter-Pyris I із швидкістю нагрівання зразків у 5–20 К/хв. [6].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми вихідних зразків (рис. 1) засвідчують високу аморфність всіх три- і чотирикомпонентних стопів Al-Ni-(Y, Gd, Dy; YGd; YDy).

Відхили максимумів першого чіткого гало незначні і коливаються у межах $2\theta = 38\text{--}42^\circ$. Наявність у стопі Dy дещо зсуває максимум до менших значень кутів 2θ . В області $2\theta \approx 70^\circ$ простежується розмите гало, характерне для алюмінію.

Структурні фактори (СФ) АМС (S_1 , $a(S_1)$) та ΔS_1 — положення,

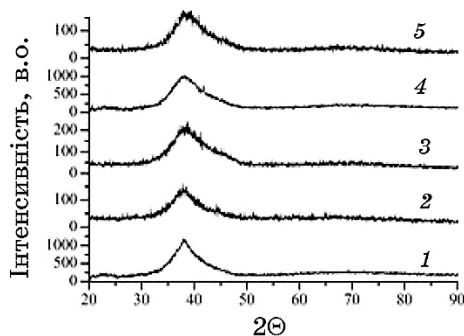


Рис. 1. Дифрактограми вихідних аморфних стопів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (3) і $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (4), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (5) при $T = 293$ К.¹

висота та півширина перший максимуму СФ відповідно, L_1 — розмір областей когерентного розсіяння, r_1 і $g(r_1)$ — положення та висота першого максимуму на ФРРА, R_1 та $R_{1,E}$ — радіус першої координаційної сфери, визначений з функції розподілу атомової густини та розрахований за Еренфестовою формулою ($R_{1,E} = 7,72/\Delta S_1$), Z_1 — середнє координаційне число (КЧ), розраховане для першої координаційної сфери (рис. 2), визначені на основі дифрактограми, підтверджують близький вплив добавок Y та Gd на впорядкування першої координаційної сфери АМС (табл. 1, рис. 2, а). Наявність Dy у стопі створює можливості утворення кластерів у аморфному $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$, що зумовлює зменшення координаційного числа Z_1 [10].

З одержаних функцій (табл. 1) визначили положення S_1 , S_2 і висоти основних максимумів СФ $a(S_1)$. Півширина головного ма-

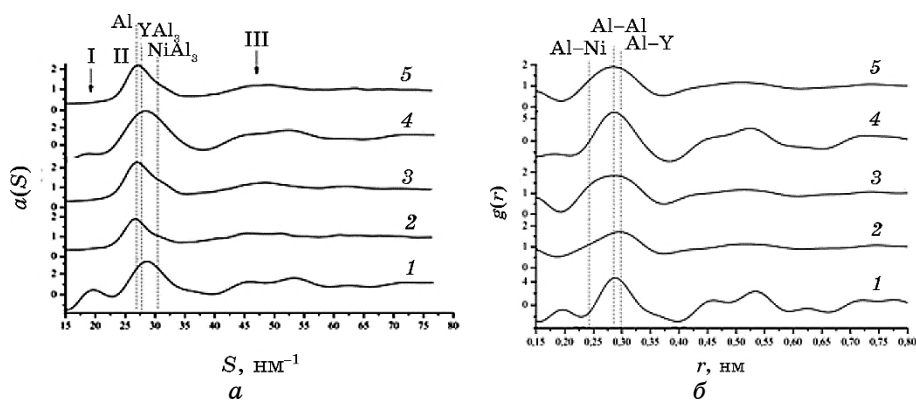


Рис. 2. Структурні фактори (а) та парні кореляційні функції (б) досліджених аморфних стопів (293 К): $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (3) і $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (4), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (5); штрихами (---) показано основні міжплощинні віддалі, характерні для деяких інтерметалевих сполук та Al; I, II та III — перший, другий і третій максимуми відповідно.²

ТАБЛИЦЯ 1. Основні структурні характеристики аморфних стопів на основі алюмінію.³

№	АМС	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$a(S_1)$	$\Delta S_1, \text{нм}^{-1}$	$L_1, \text{нм}^{-1}$	$r_1, \text{нм}$	$g(r_1)$	$R_1, \text{нм}$	$R_{1,E}, \text{нм}$	Z_1
1	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$	29,0	2,24	7,5	83,7	0,291	2,71	29,4	26,6	10,7
2	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	26,6	1,90	7,2	87,2	0,286	1,94	29,6	29,1	12,2
3	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	27,0	2,27	7,6	82,6	0,286	1,85	28,6	28,6	13,4
4	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$	28,7	2,41	7,3	86,0	0,289	3,07	29,3	26,9	9,0
5	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$	27,2	2,20	7,0	89,7	0,286	1,92	28,6	28,4	12,8

ксимуму ΔS_1 пов'язана з розміром структурних одиниць (радіусом кореляції) співвідношенням $\Delta L = K/\Delta S_1$ (K — коефіцієнт, який залежить від типу структури). В даному випадку обирали $K = 2\pi$. Згідно представлень про теоретичний опис структури щільно упакованих простих рідин висота основного максимуму СФ є пропорційною до густини атомового розподілу [12]. Положення максимумів r_1 , r_2 і площі під першим максимумом функції $g(r)$ характеризують кількість найближчих сусідів Z . Величини радіусів координаційних сфер, теоретично розрахованих за Еренфестовою формулою, порівнювалися із експериментально одержаними, що служить показником щільності атомової укладки.

Передмаксимум на кривих СФ відповідає за формування кластерної структури АМС, що найкраще помітно для стопів, що містять Dy (рис. 3). Другий (основний) та третій максимум СФ роздвоюються і виявляють тонку структуру. Це свідчить про формування мікронеоднорідності в структурі близького порядку. Положення другого максимуму відповідає міжатомним відстаням в чистому Al. Однак асиметрична будова засвідчує формування зв'язків бінарних інтерметалевих сполук РЗМ-Al та Ni-Al. Збільшення ширини основного максимуму відповідає зростанню радіусу кореляції: $L = 87,2$ нм для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (82,6 нм для базового стопу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$; табл. 1). Подібні зміни простежуються і на парних кореляційних функціях. Асиметрія максимуму вказує на формування близького порядку з утворенням зв'язків РЗМ-Al та Ni-Al.

Отже, легування АМС на основі алюмінію диспрозієм приводить до утворення кластерів в аморфній структурі, що відобра-

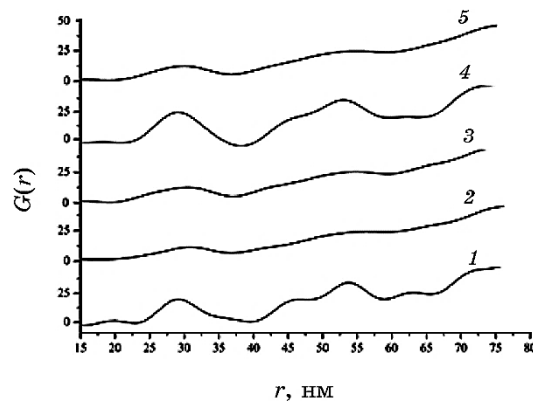


Рис. 3. Функції радіального розподілу атомів $G(r)$ досліджених аморфних стопів: $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (3) і $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$ (4), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (5).⁴

жається на зменшенні значення координаційного числа Z_1 .

Аморфні металеві стопи є метастабільними системами [7], які внаслідок температурного впливу поступово кристалізуються. В основному фізико-хімічні властивості АМС змінюються внаслідок наноструктурування аморфної матриці і формування фази α -Al.

Для відтворюваності результатів диференційної сканувальної калориметрії важливо знайти відповідний режим нагріву зразків АМС (рис. 4).

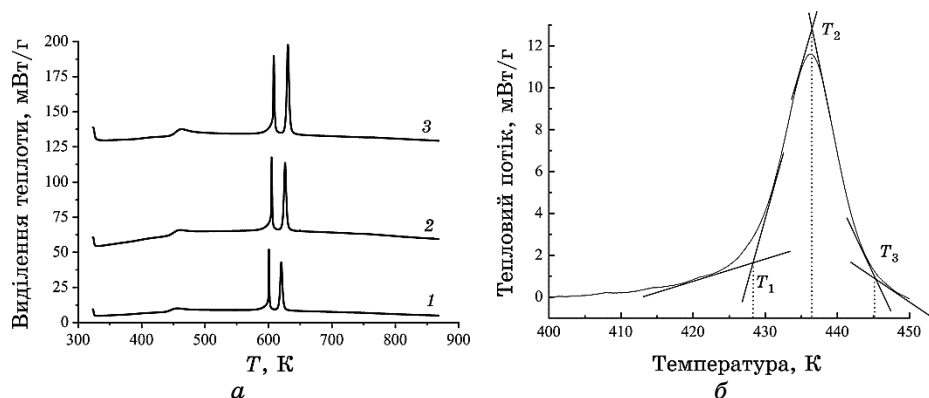


Рис. 4. ДСК-криві аморфного стопу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ при швидкостях нагріву: 1 — 10 К/хв., 2 — 15 К/хв., 3 — 20 К/хв. (а) та максимум на ДСК-кривій (б), з якого визначено температури: T_1 — зародження, T_2 — росту, T_3 — сталої швидкості утворення нанокристалічної фази.⁵

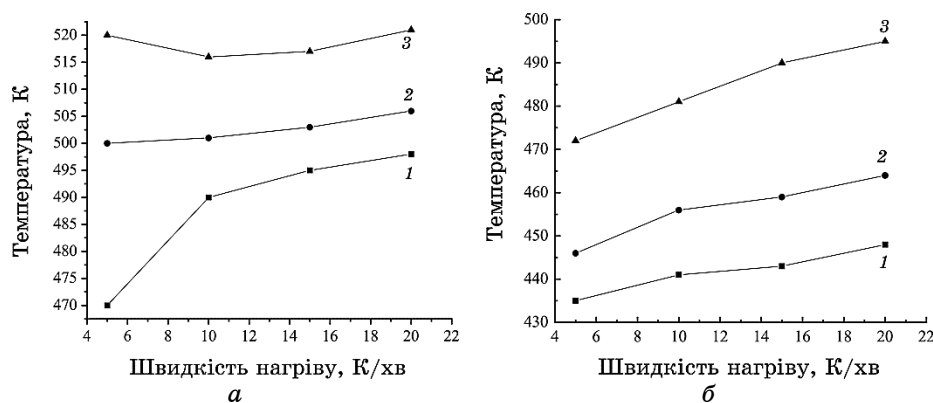


Рис. 5. Залежність температури зародження (1), росту (2) нанокристалів та сталої швидкості нанокристалізації (3) аморфних стопів $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (а) та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$ (б) від швидкості нагріву.⁶

ДСК-криві характеризуються трьома екзотермічними максимумами, які відповідають стадіям структурних перетворень. Оскільки, як свідчать літературні дані, фізико-хімічні властивості АМС покращуються внаслідок утворення чистих нанокристалів Al у аморфній матриці, а не твердого розчину РЗМ чи нікелю у кристалічному алюмінії чи інших інтерметалічних сполук [13], тому основна увага зосереджена на структурних перетвореннях в температурному інтервалі першого ДСК-максимуму при різних швидкостях нагріву. T_1 , T_2 , T_3 — три температури, які визначаємо по дотичних до початку, до вершини та до завершення максимуму (T_1 — зародження, T_2 — росту, T_3 — сталої швидкості утворення нанокристалічної фази; рис. 4).

Результати дослідження швидкості нагріву на розташування екзотермічних максимумів кристалізації відносно температурної шкали подано у табл. 2. Змінюючи швидкість нагріву можна змінювати температуру нанокристалізації для всіх АМС приблизно на 5–10 К.

Із збільшенням швидкості нагріву температури початку нано-

ТАБЛИЦЯ 2. Температури фазових переходів АМС на основі алюмінію при різних швидкостях нагріву.⁷

АМС	Швидкість нагріву, К/хв.	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К
$Al_{87}Ni_8Y_5$	5	470	500	520
	10	490	501	516
	15	495	503	517
	20	498	506	521
$Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$	5	435	446	472
	10	441	456	481
	15	443	459	490
	20	448	464	495
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	5	460	467	485
	10	458	470	491
	15	462	476	496
	20	465	478	499
$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$	5	492	496	502
	10	504	513	535
	15	508	516	540
	20	510	519	544
$Al_{87}Ni_8Dy_5$	5	596	600	620
	10	598	606	609
	15	603	610	614
	20	606	613	618

кристалізації підвищуються, що можна пояснити відставанням дифузійних процесів, оскільки це проявляється особливо під час першої стадії кристалізації. Отже, швидкість нагріву 10 К/хв. є оптимальною. Леґування додатками гадолінію знижує температуру зародження нанокристалів у аморфній матриці. Додатки диспрозію навпаки підвищують стійкість аморфної матриці до температурного впливу, що пов'язано з електронною структурою леґувальних РЗМ, а також атомовим розподілом в аморфній матриці, який спричиняє дифузійні утруднення при формуванні зародків нанокристалізації.

За визначеними температурами та швидкостями нагріву розраховано енергію активації процесу нанокристалізації (E_a) за моделями Кіссинджера, Озави та Аугіса–Беннета, яких використовують для порівняння та достовірності розрахованих даних. Як вказують літературні джерела похибка між E_a не перевищує 5% [14, 15].

Відповідно до моделю Кіссинджера:

$$\ln \frac{T^2}{\beta} = \frac{E_a}{T_x R} + A,$$

де β — швидкість нагріву, E_a — енергія активації, R — газова стала, T_x — температура піку, A — стала; графік залежності $\ln(\beta/T_{2x})$ від $1000/T_x$ є прямою лінією з нахилом $(-E_a/R)$.

Для розрахунку енергії активації піку нанокристалізації стопів було також використано модель Озави:

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT_x} + B,$$

де B — стала для досліджуваних стопів. У цьому моделю залежність $\ln \beta$ від $1000/T_x$ також є прямою лінією, нахил якої дорівнює $-E_a/R$.

За методою Аугіса–Беннета $\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$, де β — швидкість розгортки кривих ДСК, E_a — енергія активації процесу кристалізації, R — універсальна газова стала, T — температура, яка відповідає максимуму на кривій ДСК, A , B — константи, k_0 — частотний фактор. Швидкість реакції виражається Арреніусовим рівнянням: $K = k_0 \exp(E_a / RT)$, де k_0 — частотний фактор реакції, який відповідає кількості центрів нуклеації.

Використовуючи розраховані значення E_a , можна прогнозувати механізм наноструктурування.

Як видно з таблиці 3, найлегше ріст нанокристалів α -Al відбувається у стопі, леґованому Gd. Леґування Dy і Y проводить до

ТАБЛИЦЯ 3. Показники частотного фактора, константи швидкості та енергії активації процесу нанокристалізації аморфних стопів.⁸

Стопи	k_0 , 1/с	$K \cdot 10^2$, 1/с	E_a , Дж/моль
$Al_{87}Ni_8Y_5$	$2,67 \cdot 10^{19}$	2,79	202
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	$2,02 \cdot 10^{18}$	2,90	181
$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$	$8,96 \cdot 10^{26}$	3,08	263
$Al_{87}Ni_8Dy_5$	$1,41 \cdot 10^{21}$	3,16	199

ТАБЛИЦЯ 4. Значення енергії активації процесу зародження (E_1), росту (E_2) та сталої нанокристалізації (E_3) аморфних стопів на основі алюмінію.⁹

АМС	Метод	E_1 , кДж/моль	E_2 , Дж/моль	E_3 , кДж/моль
$Al_{87}Ni_8Y_5$	Кіссинджера	125	141	208
	Озави	145	191	291
$Al_{87}Ni_8Y_4Gd_1$	Кіссинджера	133	158	83
	Озави	133	183	91
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	Кіссинджера	183	137	125
	Озави	191	141	145
$Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$	Кіссинджера	175	166	116
	Озави	183	183	137
$Al_{87}Ni_8Dy_5$	Кіссинджера	116	249	156
	Озави	116	291	183

деякого підвищення значень E_a , які знаходяться в межах 200 ± 5 кДж/моль.

Нанокристалізація АМС з різними легувальними добавками відбувається з відмінною швидкістю й енергетичними затратами (табл. 4). За базовий стоп обрано $Al_{87}Ni_8Y_5$. Внаслідок нагрівання до температури T_1 відбувається дифузія атомів у аморфній матриці із зародженням центрів нанокристалізації. Заміна Ітрію на Гадоліній приводить до підвищення енергетичного бар'єру зародкоутворення центрів з атомів лише Алюмінію. Оскільки електронна будова Гадолінію сприяє полегшеній взаємодії атомів. Тобто із віддаленням електронів від ядра Gd, його реакційна здатність підвищується. Підчас стадії зародження та росту нанокристалів переважаючими процесами будуть кінетичні, тобто процеси взаємодії, які є більш енергомісткі. Під час третьої стадії відбувається низькоенергетичний процес агрегації наночастинок.

Заміна Ітрію на атоми Диспрозію у стопі $Al_{87}Ni_8Y_4Dy_1$, в якого на 4f-зовнішньому енергетичному рівні є 10 електронів та який здатний до утворення інтерметалевих сполук, приводить до підвищення значень енергії активації зародження нанокристалів

приблизно на 50 кДж/моль. Повна заміна Ітрію на Диспрозій у стопі $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ зумовлює підвищення енергії активації росту нанокристалів алюмінію, що вказує на конкуренцію атомів Алюмінію та інших складових стопу у формуванні нанокристалів $\alpha\text{-Al}$ та твердого розчину $\alpha\text{-Al(Dy)}$.

Об'ємна частка трансформованої структури з аморфного стану у кристалічний може бути одержана з ДСК-кривих. При кожній конкретній температурі, об'ємна частка кристалічної фази (α) визначається відповідно до рівняння:

$$\alpha = S_i/S_T,$$

де S_T — загальна площа екзотермічного піку, S_i — площа між початковою точкою піку і точкою при будь-якій іншій температурі в межах піку (рис. 4, б, 6).

Для виявлення механізму росту кристалічної фази в стопах було використано модель Матусіти [14, 15]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln(\beta) - 1.052 \frac{mE_a}{RT} + C,$$

де α — об'ємна частка кристалічних фаз; n — показник Аврамі; m — розмірність зростання; T — температура і C — стала.

Модель Матусіти відрізняється від методи Кіссинджера і дає корисну інформацію про показник Аврамі та розмірність і напрямку росту під час кристалізації АМС (табл. 5). Окрім енергії активації, цією методикою можна оцінити механізм росту кристалічних фаз. Показник Аврамі (n) можна визначити за формулою:

$$n = b + pm,$$

де b — параметер, який показує швидкість нуклеації, і p — параметер, що показує тип трансформації, наприклад, дифузійно-контрольовані перетворення.

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри моделю Матусіти АМС розраховані при температурі початку нанокристалізації.¹⁰

АМС	T , К	n	p	m	b
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	503	2,6	1	1,6	1,1
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Gd}_1$	463	1,6	1	1,5	0,1
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$	473	1,7	1	1,5	0,2
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_4\text{Dy}_1$	478	1,5	1	1,5	0
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$	463	1	1	1,5	0

Зародження нанокристалів у аморфній матриці АМС на основі алюмінію контролюється кінетичними процесом, і це узгоджується з попереднім висловлюванням щодо кластерного моделю атомового впорядкування. Як видно, параметр m становить близько 1,5, що вказує на двовимірний ріст нанокристалів, а параметр b практично для всіх стопів на основі алюмінію прямує до нуля, що ще раз підтверджує існування у аморфній матриці кластерів, які вже виконують роль центрів нанокристалізації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. Mika, S. Mudryi, B. Kotur, and V. Nosenko, *Mater. Sci.*, **45**, No. 1: 550 (2009).
2. A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, and M. Karolus, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, No. 1: 4 (2011).
3. F. Audebert, M. Galano, R. C. Triveño, H. Kasama, M. Peres, C. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, *J. Alloys Compd.*, **577**: 650 (2013).
4. P. Rezaei-Shahreza, A. Seifoddini, and S. Hasani, *Thermochim. Acta*, **652**: 119 (2017).
5. В. К. Носенко, Е. А. Сегіда, А. А. Назаренко, Т. Н. Моїсеева, С. А. Костыря, Е. А. Свирдова, В. И. Ткач, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 49 (2015).
6. S. Ahmadi, H. R. Shahverdi, and S. S. Saremi, *J. Mater. Sci. Technol.*, **27**, No. 6: 497 (2011).
7. В. К. Носенко, *Вісник НАН України*, **4**: 68 (2015).
8. E. Bobko, D. Ploch, M. Wiater, T. Wojtowicz, and J. Wrybel, *Opto-Electron. Rev.*, **25**, No. 1: 65 (2017).
9. K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, A. Gyrat, A. Wierzbička-Miernik, J. Wojewoda-Budka, N. Schell, and L. Lityńska Dobrzyńska, *J. Mater. Sci.*, **52**, No 13: 7794 (2017).
10. С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**, вип. 4: 1227 (2009).
11. Л. М. Бойчишин, М.-О. М. Даниляк, Б. Я. Котур, Т. М. Міка, *Фіз. хім. тверд. тіла*, **18**, № 1: 122 (2017).
12. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**: 1103 (1939).
13. L. Boichyshyn, Yu. Kubishtał', A. Budn'ok, and M. Kovbuz, *Mater. Sci.*, **46**, No. 5: 599 (2011).
14. L. Heireche and M. Belhadji, *Chalcogenide Lett.*, **4**, No. 2: 23 (2007).
15. J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. Therm. Analysis*, **13**: 283 (1978).

REFERENCES

1. T. Mika, S. Mudryi, B. Kotur, and V. Nosenko, *Mater. Sci.*, **45**, No. 1: 550 (2009).
2. A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczok, L. Boichyshyn, and M. Karolus, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, No. 1: 4 (2011).
3. F. Audebert, M. Galano, R. C. Triveño, H. Kasama, M. Peres, C. Kiminami,

- W. J. Botta, and C. Bolfarini, *J. Alloys Compd.*, **577**: 650 (2013).
4. P. Rezaei-Shahreza, A. Seifoddini, and S. Hasani, *Thermochim. Acta*, **652**: 119 (2017).
 5. V. K. Nosenko, E. A. Segida, A. A. Nazarenko, T. N. Moiseeva, S. A. Kostyria, E. A. Sviridova, and V. I. Tkach, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 49 (2015) (in Russian).
 6. S. Ahmadi, H. R. Shahverdi, and S. S. Saremi, *J. Mater. Sci. Technol.*, **27**, No. 6: 497 (2011).
 7. V. K. Nosenko, *Visnyk NAS of Ukraine*, **4**: 68 (2015) (in Ukrainian).
 8. E. Bobko, D. Ploch, M. Wiater, T. Wojtowicz, and J. Wrybel, *Opto-Electron. Rev.*, **25**, No. 1: 65 (2017).
 9. K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, A. Gyrál, A. Wierzbicka-Miernik, J. Wojewoda-Budka, N. Schell, and L. Lityńska Dobrzyńska, *J. Mater. Sci.*, **52**, No 13: 7794 (2017).
 10. S. I. Mudryi and Yu. O. Kulyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 4: 1227 (2009) (in Ukrainian).
 11. L. M. Boichyshyn, M.-O. M. Danyliak, B. Ya. Kotur, and T. M. Mika, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **18**, No. 1: 122 (2017) (in Ukrainian).
 12. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**: 1103 (1939).
 13. L. Boichyshyn, Yu. Kubishtaľ, A. Budn'ok, and M. Kovbuz, *Mater. Sci.*, **46**, No. 5: 599 (2011).
 14. L. Heireche and M. Belhadji, *Chalcogenide Lett.*, **4**, No. 2: 23 (2007).
 15. J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. Therm. Analysis*, **13**: 283 (1978).

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Cyril and Methodius Str., 6,
UA-79005 Lviv, Ukraine

²G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
Acad. Vernadsky Boulevard, 36,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Diffractograms of the initial amorphous alloys: Al₈₇Ni₈Dy₅ (1); Al₈₇Ni₈Gd₅ (2); Al₈₇Ni₈Y₅ (3) and Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁ (4); Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁ (5) at $T = 293$ K.

² Fig. 2. Structural factors (a) and correlative functions (b) for the investigated alloys (293 K): Al₈₇Ni₈Dy₅ (1); Al₈₇Ni₈Gd₅ (2); Al₈₇Ni₈Y₅ (3) and Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁ (4); Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁ (5); dashed lines (---) show the main interplanar distances, which characterize some intermetallic compounds and Al; I, II and III—first, second and third maximum, respectively.

³ TABLE 1. The main structural characteristics of the amorphous alloys based on aluminium.

⁴ Fig. 3. Functions of the radial distribution of atoms $G(r)$ of the investigated amorphous alloys: Al₈₇Ni₈Dy₅ (1); Al₈₇Ni₈Gd₅ (2); Al₈₇Ni₈Y₅ (3) and Al₈₇Ni₈Y₄Dy₁ (4); Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁ (5).

⁵ Fig. 4. DSC-curves of the amorphous Al₈₇Ni₈Dy₅ alloy at the heating rates: 1—10 K/min, 2—15 K/min, 3—20 K/min (a), and maximum on DSC-curve (b), from which temperatures were determined: T_1 —nucleation, T_2 —growth, T_3 —setting rate of formation nanocrystallization phase.

⁶ Fig. 5. Dependence of the temperature of nucleation (1), growth (2) of nanocrystals, and setting rate of nanocrystallization (3) of the amorphous alloys Al₈₇Ni₈Y₅ (a) and Al₈₇Ni₈Y₄Gd₁ (b) on a heating rate.

⁷ TABLE 2. Temperatures of phase transitions of the AMA based on aluminium at different heating rates.

⁸ TABLE 3. Values of frequency factor, rate constants and activation energies of the nanocrystallization process of the amorphous alloys.

⁹ TABLE 4. Values of the activation energy of nucleation (E_1), growth (E_2) and setting rate of nanocrystallization (E_3) of the amorphous alloys based on aluminium.

¹⁰ TABLE 5. Parameters of the Matusita model for AMA calculated at the temperature of the beginning of nanocrystallization.