

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА



**КРИКЛЯ ЛЮДМИЛА СЕРГІЇВНА**

УДК 541.1 : 669.017.1: [669.297'236 + 669.297'235 + 669.237'233 +  
+ 669.297'232 + 669.297'236'232 + 669.297'236'235]

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОДВІЙНИХ І ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ  
ГАФНІЮ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ ГРУПИ ПЛАТИНИ**

Спеціальність: 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

**Науковий керівник:**

кандидат хімічних наук  
**Корнієнко Костянтин Євгенович**,  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України,  
провідний науковий співробітник

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
**Казіміров Володимир Петрович**,  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка,  
професор кафедри фізичної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Томашик Василь Миколайович**,  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
вчений секретар

Захист відбудеться 3 листопада 2016 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ -142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розіслано 1 жовтня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук

Дуднік О. В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сплави гафнію з тугоплавкими металами групи Платини (рутениєм, родієм, осмієм, іридієм) становлять інтерес у зв'язку з проведенням інтенсивних досліджень щодо пошуку сплавів для створення нових конструкційних жароміцних матеріалів, здатних «працювати» тривалий час в агресивному середовищі, селективних каталізаторів тощо. Пластичність, великий поперечний переріз захоплення теплових нейтронів, міцність і корозійна стійкість гафнію, високі температури плавлення осмію, іридію, рутенію і родію, а також їхня твердість, стійкість до дії кислот і лугів, здатність до адсорбції водню та інші не менш важливі фізико-хімічні властивості притаманні і сплавам цих металів. Зокрема, бінарні сплави на основі сполук  $\text{HfIr}_3$  і  $\text{HfRh}_3$  за своїми характеристиками перевершують нікелеві суперсплави — мають вищі температури плавлення і теплопровідність, низькі коефіцієнти термічного розширення, хороші механічні властивості за високих температур, є стійкими до окиснення. Такі сплави отримали назву «тугоплавкі суперсплави»; їх було запропоновано використовувати як високотемпературний конструкційний матеріал для покриття деталей газових турбін. При цьому сплавам на основі сполуки  $\text{HfRh}_3$  надається перевага через майже вдвічі нижчу густину родію в порівнянні з іридієм. Сплави на основі сполуки  $\text{Hf}_2\text{Rh}$ , здатні оборотно абсорбувати водень у великих кількостях при кімнатній температурі, є потенційним матеріалом для катодів при добуванні водню методом електролізу; їх пропонують використовувати й у виробництві металевого скла. Перспективними матеріалами для виготовлення електронних схем в напівпровідниковій техніці є сплави системи  $\text{Hf-Ru}$ .

Сплави потрійних і складніших систем, утворені гафнієм з тугоплавким платиновим металом та іншими перехідними металами, також становлять практичний інтерес. Так, сплавам системи  $\text{Hf-Ir-Nb}$  притаманні хороші механічні властивості в широкому інтервалі температур, сплавам на основі нікелю, які містять гафній і рутеній, — стійкість до окиснення. Твердість металічних сплавів значно зростає при їх легуванні осмієм і рутенієм.

Створення нових матеріалів і сплавів спеціального призначення неможливе без достатнього обсягу знань про характер взаємодії компонентів і розуміння закономірностей при сплавоутворенні, що знаходить відображення в будові діаграм стану відповідних систем. Отримання цілісної картини фізико-хімічної взаємодії  $d$ -металів IV групи Періодичної системи з тугоплавкими металами групи Платини в подвійних і потрійних системах при переході від титану і цирконію до гафнію потребує виявлення нових або підтвердження вже існуючих закономірностей у будові діаграм стану цих систем, встановлення факторів, які сприяють утворенню проміжних фаз певної стехіометрії, та дає змогу за власними експериментальними і відомими з літератури даними скласти уявлення про можливу будову діаграм стану ще недосліджених чотирикомпонентних систем за участю цих металів.

На початок наших досліджень інформація про фазові рівноваги у потрійних системах гафнію з тугоплавкими металами групи Платини була відсутня, а щодо будови діаграм стану подвійних систем даного класу — суперечливою, що вимагало їх перегляду. Таким чином, обрана тема дисертації є **актуальною**.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Вона виконана в рамках відомчих тем: 81030974 «Дослідження фазових рівноваг і побудова діаграм стану подвійних і потрійних металічних систем» (1981—1985 pp.); 01860060682 «Фізико-хімічне дослідження подвійних і потрійних систем перехідних металів IV і VIII груп Періодичної системи та розробка основ управління механічними властивостями сплавів на їх основі» (1986—1990 pp.); 0110U002347 «Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокомпонентних системах, утворених титаном, хромом, *d*-металами VIII групи із алюмінієм, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2010—2012 pp.); 0113U000310 «Діаграми стану та термодинаміка сплавів багатокомпонентних систем на основі титану, металів VIII групи та рідкісноземельних елементів як фізико-хімічний базис дизайну високоміцних складно легованих сплавів, титан- і алюміній-матричних композитів та функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2013—2015 pp.); 0116U003506 «Дослідження фізико-хімічної взаємодії та термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, утворених *3d*- та *4d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламінітів (МАХ-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних і функціональних матеріалів з особливими властивостями» (2016—2018 pp.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є побудова діаграм стану подвійних Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir і потрійних Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh систем; встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії компонентів і ролі факторів, сприятливих для утворення проміжних фаз певної стехіометрії та з'ясування особливостей фазових рівноваг у недосліджених четверних системах гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини.

Досягнення поставленої мети потребувало вирішення таких задач:

- 1) вивчення фазових рівноваг у подвійних системах Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir та побудова відповідних діаграм стану;
- 2) дослідження фазових рівноваг у потрійних системах Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh — вивчення будови поверхонь ліквідусу і солідусу, а також процесів, що відбуваються при кристалізації сплавів; побудова проєкцій відповідних поверхонь на концентраційний трикутник, діаграм плавкості, реакційних схем, полі термічних та ізотермічних (для системи Hf–Ru–Ir) розрізів;
- 3) аналіз закономірностей будови діаграм стану вказаних систем і визначення ролі металохімічних і термодинамічних факторів в утворенні проміжних фаз певної стехіометрії та характері фазових рівноваг у системах;
- 4) здійснення прогнозу будови діаграм стану четверних систем гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини при субсолідусних температурах щодо можливих нонваріантних рівноваг у них і ймовірності тетраедрації таких систем.

**Об'єкти дослідження** — взаємодія компонентів у подвійних і потрійних системах, утворених гафнієм з тугоплавкими металами групи Платини.

**Предмет дослідження** — фазові рівноваги в подвійних Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir і потрійних Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh системах.

**Методи дослідження** — мікроструктурний (МСА), локальний рентгеноспектральний (ЛРСА), рентгенівський фазовий (РФА), високотемпературний рентгенівський фазовий (ВРФА), диференційний термічний (ДТА) аналізи, Пірані–Альтертума (визначення температури початку плавлення сплавів).

Сплави приготовлено методом дугової плавки.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше комплексом експериментальних методів досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у потрійних системах Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh у повному інтервалі концентрацій і побудовано проєкції поверхонь ліквідусу і солідусу систем на концентраційний трикутник, діаграми плавкості, реакційні схеми, політермічні та ізотермічні (для системи Hf–Ru–Ir) розрізи.

Зазначено, що характер фазових рівноваг в обох потрійних системах визначається термічно і термодинамічно стабільними  $\delta$ - і  $\varepsilon$ -фазами, а протяжність областей гомогенності фаз залежить від розмірів атомів компонентів і будови їхніх атомів (здатності їх до стиснення) та будови кристалічних ґраток компонентів і проміжних фаз.

Побудовано діаграми стану подвійних систем Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os і Hf–Ir. Встановлено склад, спосіб утворення і температури плавлення проміжних фаз на основі відповідних сполук, структурний тип деяких інтерметалідів, положення границь областей гомогенності фаз, температури нонваріантних рівноваг. На відміну від даних, наведених у літературі, з'ясовано, що в системі Hf–Ru існує лише одна проміжна фаза (еквіатомного складу), в системі Hf–Os — три проміжні фази. Визначено спосіб кристалізації сполуки HfOs (конгруентний), уточнено положення границь областей гомогенності фаз у системах, докладніше розглянуто процеси, що відбуваються у системі Hf–Rh в області гомогенності еквіатомної фази. Методом ВРФА встановлено структурний тип (CsCl) високотемпературної модифікації фази на основі сполуки HfIr.

Вперше здійснено прогноз будови діаграм стану четверних систем гафнію (титану, цирконію) з тугоплавкими металами групи Платини при субсолідусних температурах щодо можливих нонваріантних рівноваг у них і тетраедрації таких систем за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf, а також прогноз будови діаграм стану (у вигляді діаграм плавкості) систем Ru–Os–Ir, Ru–Rh–Ir, Ru–Rh–Os і Rh–Os–Ir, які є обмежувачами для вказаних четверних систем. Зазначено, що характер фазових рівноваг у четверних системах визначатиметься термічно і термодинамічно стабільними фазами на основі сполук  $AB$ ,  $AB_3$  і фазами Лавеса  $AB_2$ , які утворюються в подвійних системах Hf–Os, Zr–Ru, Zr–Os, Zr–Ir, а протяжність областей гомогенності фаз — тими ж факторами, що й для потрійних систем Hf–Ru–Ir(Rh).

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати дослідження фазових рівноваг у подвійних Hf–Pn (Ru, Os, Rh, Ir) і потрійних Hf–Ru–Ir(Rh) системах є надійним довідниковим матеріалом і становлять наукову базу для розробки нових конструкційних функціональних матеріалів із застосуванням сплавів гафнію з тугоплавкими металами групи Платини.

**Особистий внесок здобувача.** Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень здійснено здобувачем разом з д. х. н., акад. Єременком В.Н. і науковим керівником к. х. н. Корнієнком К.Є.

Дисертантом виконано пошук літературних даних та їх аналіз. Основний обсяг експериментальних робіт з вивчення фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах автор виконала особисто. Це стосується розрахунків наважок металів для приготування сплавів, проведення виплавки зразків у дуговій печі та їх відпалів в установках типу СШВЛ і «Солідус», приготування зразків для досліджень методами мікроструктурного, локального рентгеноспектрального, рентгенівського фазового, диференційного термічного аналізів, Пірані–Альтертума, травлення зразків електrolітичним і хімічним способами та їх фотографування, вимірювання температур солідусу за методом Пірані–Альтертума, обчислення періодів кристалічних ґраток фаз, інтерпретації отриманих даних.

Диференційний термічний аналіз сплавів проведено разом зі с. н. с. Петюхом В.М., к. х. н. Марценюком П.С. та к. х. н. Мелешевичем К.А., зйомки рентгенограм сплавів — разом з пров. інж.-досл. Думою Л.А. (ІПМ НАН України). Дослідження сплавів методом ЛРСА виконано спільно з н. с. Сотником О.В. і н. с. Самелюком А.В. (ІПМ НАН України), м. н. с. Соколовим В.Б. (Технічний центр НАН України). Комп'ютерну обробку результатів дослідження здійснено разом з к. х. н. Корнієнком К.Є.

Отримані результати експериментальних робіт у подвійних і потрійних системах, написання статей і тез обговорено і здійснено спільно з д. х. н., акад. Єременком В.Н., к. х. н. Штепою Т.Д., к. х. н. Хоружою В.Г. і к. х. н. Корнієнком К.Є.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертації представлено на восьми наукових конференціях: V Всесоюзное совещание «Диаграммы состояния металлических систем» (26—29 листопада 1989 р., Звенигород), III Міжнародній Самсонівській конференції «Материаловедение тугоплавких соединений» (23—25 травня 2012 р., Київ, Україна), Сьомій Міжнародній конференції «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (24—28 вересня 2012 р., смт Кацивелі, АР Крим, Україна), Міжнародній конференції «ПМ 2012. Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра. 60-летию Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины посвящается» (27—30 листопада 2012 р., Київ, Україна), XII<sup>th</sup> International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (22—26 вересня 2013 р., Львів, Україна), Четвертій Міжнародній конференції «HighMatTech» (7—11 жовтня 2013 р., Київ, Україна), П'ятій Міжнародній науково-технічній конференції «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (21—25 вересня 2015 р., Краматорськ, Україна), П'ятій Міжнародній конференції «HighMatTech» (5—8 жовтня 2015 р., Київ, Україна).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 22 наукових працях, з них 12 статей у фахових журналах і 10 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається зі вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел із 180 найменувань, п'яти додатків; викладена на 270 сторінках, з них 180 сторінок основного тексту; 92 рисунків, 43 таблиць.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, викладено мету і задачі дослідження, зазначено об'єкти, предмет і методи дослідження, наукову новизну, практичну цінність роботи.

У **першому розділі** за літературними даними розглянуто фізико-хімічні властивості компонентів (гафнію, рутенію, родію, осмію, іридію), кристалографічні й термодинамічні характеристики проміжних фаз, що утворюються у системах Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir, будова діаграм стану цих систем та систем Ru–Ir і Ru–Rh, які є обмежуючими для відповідних потрійних систем Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh.

Зроблено висновок про те, що діаграми стану подвійних Hf–*Pn* систем потребують додаткового дослідження через неоднозначність даних щодо існування проміжних фаз певної стехіометрії, способу їх утворення, температур нонваріантних рівноваг, складу нонваріантних точок, границь областей гомогенності фаз.

Відомості про експериментальні дослідження систем гафнію з двома та більшою кількістю тугоплавких металів групи Платини в літературі відсутні.

Завершується розділ висновками і постановкою задач дослідження.

У **другому розділі** описано методику приготування сплавів (дуговою плавкою) і розглянуто методи їх дослідження — мікроструктурний, локальний рентгеноспектральний, рентгенівський фазовий, диференційний термічний аналізи, Пірані–Альтертума.

Вихідними речовинами слугували йодидний гафній чистотою не нижчою за 99,95; родій та іридій у вигляді дроту — 99,97 і 99,7 відповідно; афіновані порошки родію і осмію — 99,9; рутенію та іридію — 99,97; пруток рутенію — 99,9% (мас.). Переплавлення платинових металів (дроту, дегазованих порошоків) та виплавку сплавів з компонентів або лігатури еквіатомного складу здійснювали в дуговій печі з вольфрамовим електродом, що не витрачається, на мідному водоохолоджуваному поді в середовищі аргону. Гетером слугували титан і сплав титану з цирконієм (40% за масою).

Відпали сплавів проводили в печах опору типу СШВЛ–0,6.2/16 і СШВЛ–0,6.2/25 (в аргоні; режим роботи — до 1600 і 2000 °С відповідно), установці «Солідус» для вимірювання температур початку плавлення сплавів за методом Пірані–Альтертума, оснащених оптичним пірометром ЛОП-72 або ЕОП-66 (у вакуумі), та установці для диференційного термічного аналізу (в атмосфері гелію). Тривалість відпалів залежно від складу сплавів і мети дослідження становила від 10 хв. до 600 год.

Зразки для мікроструктурного аналізу полірували з використанням алмазної пасти і/або суспензії хром(III) оксиду. Травлення сплавів залежно від складу здійснювали хімічним або електрохімічним способами в хлоридній кислоті (концентрованої або розбавленій), водногліцериновому розчині суміші концентрованих нітратної та хлоридної (або фторидної) кислот. Мікроструктуру сплавів вивчали і фотографували за допомогою оптичних мікроскопів МІМ-7 та МІМ-8М.

Локальний рентгеноспектральний аналіз виконували на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102, приладах «Superprobe JXA-8200», «Superprobe-733». Максимальна похибка вимірювання становила  $\pm 2\%$  (ат.). Зйомку мікроструктури сплавів проводили в режимі відбитих електронів.

Рентгенівський фазовий аналіз сплавів здійснювали методами порошку або від шліфа в камерах Дебая діаметром  $57,3 \cdot 10^{-3}$  м і ВРС діаметром  $143,25 \cdot 10^{-3}$  м у

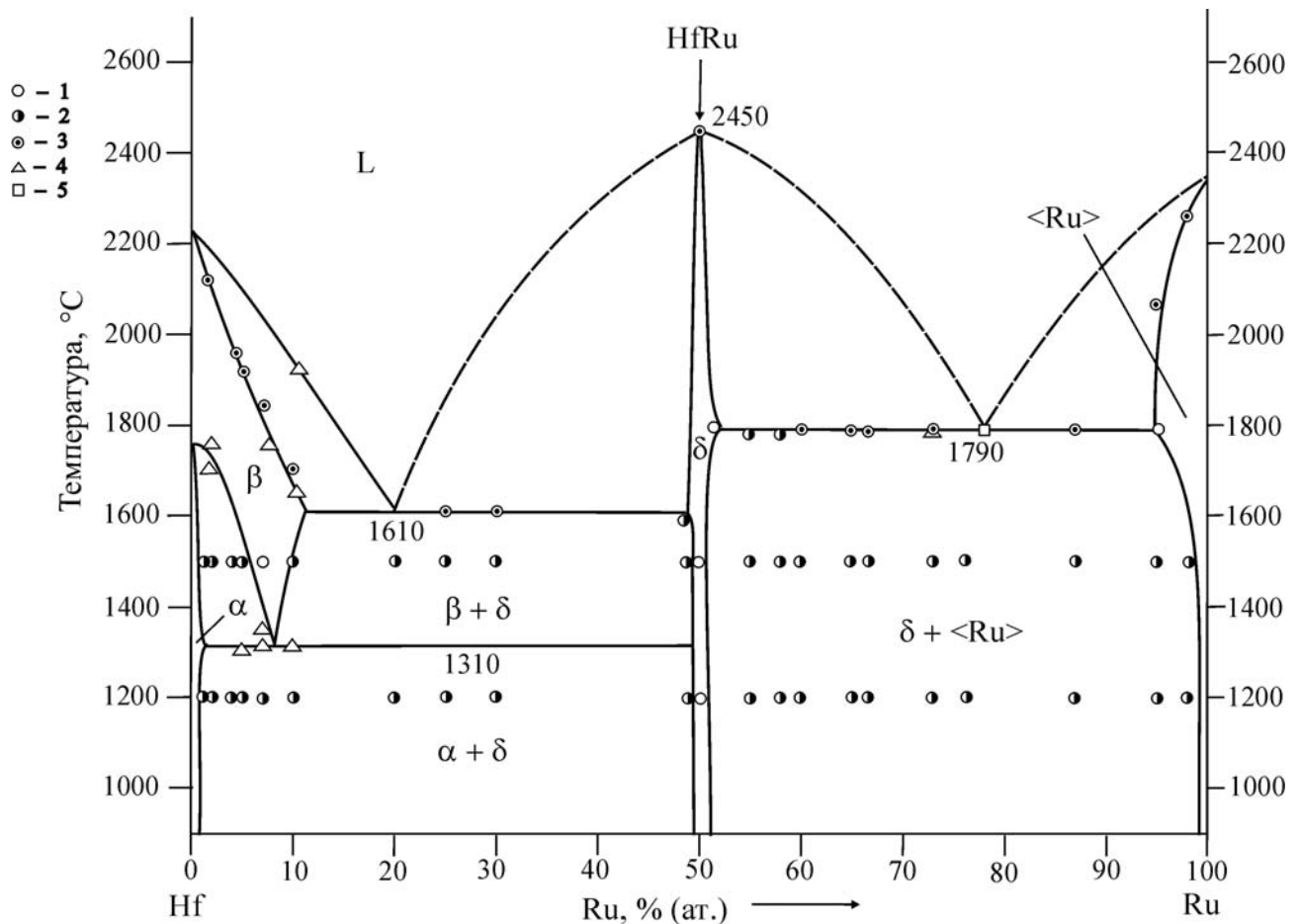
мідному  $K_{\alpha}$ -випромінюванні з використанням нікелевого фільтра на установках УРС-60, УРС-2,0 і дифрактометрів ДРОН-1,5, а також установці ДРОН-3,0 з комп'ютерною реєстрацією результатів. Періоди ґраток фаз розраховували за програмами, в основу яких покладено метод найменших квадратів. Точність вимірювання періодів ґратки в камерах Дебая становила  $\pm 0,002$  нм, а в камерах ВРС —  $\pm 0,0001$  нм. Фази системи Hf–Ru–Rh ідентифікували за допомогою комп'ютерних програм «Lazy Pulverix» і «Powder Cell», періоди кристалічних ґраток фаз розраховували за програмою «Gitter».

Диференційний термічний аналіз сплавів виконували на установці з вольфрамовим блоком (робочий режим до 2200 °С) та на диференційному скануючому калориметрі NETZSH STA 449F1 в атмосфері гелію в тиглях з оксиду Скандію або Алюмінію. Використовували Pt/(Pt-10Rh), (W-5Re)/(W-20Re), W/(W-20Re) термопари. Швидкості нагрівання та охолодження сплавів становили 5, 10, 20, 25, 45 і 50 °С · хв<sup>-1</sup>.

Температури початку плавлення сплавів, крім методу ДТА, визначали також методом Пірані–Альтертума на установці «Солідус» (у вакуумі).

У **третьому розділі** викладено результати дослідження фазових рівноваг у подвійних системах Hf–Ru, Hf–Os, Hf–Rh, Hf–Ir та представлено їх діаграми стану.

Встановлено, що в **системі Hf–Ru** (рис. 1) утворюється єдина проміжна фаза на основі сполуки еквіатомного складу зі структурою типу CsCl ( $\delta$ -фаза).



1, 2 — одно- і двофазні сплави відповідно; 3 — температури солідусу за методом Пірані–Альтертума; 4 — дані ДТА; 5 — дані ЛРСА

Рис. 1 — Діаграма стану системи Hf–Ru

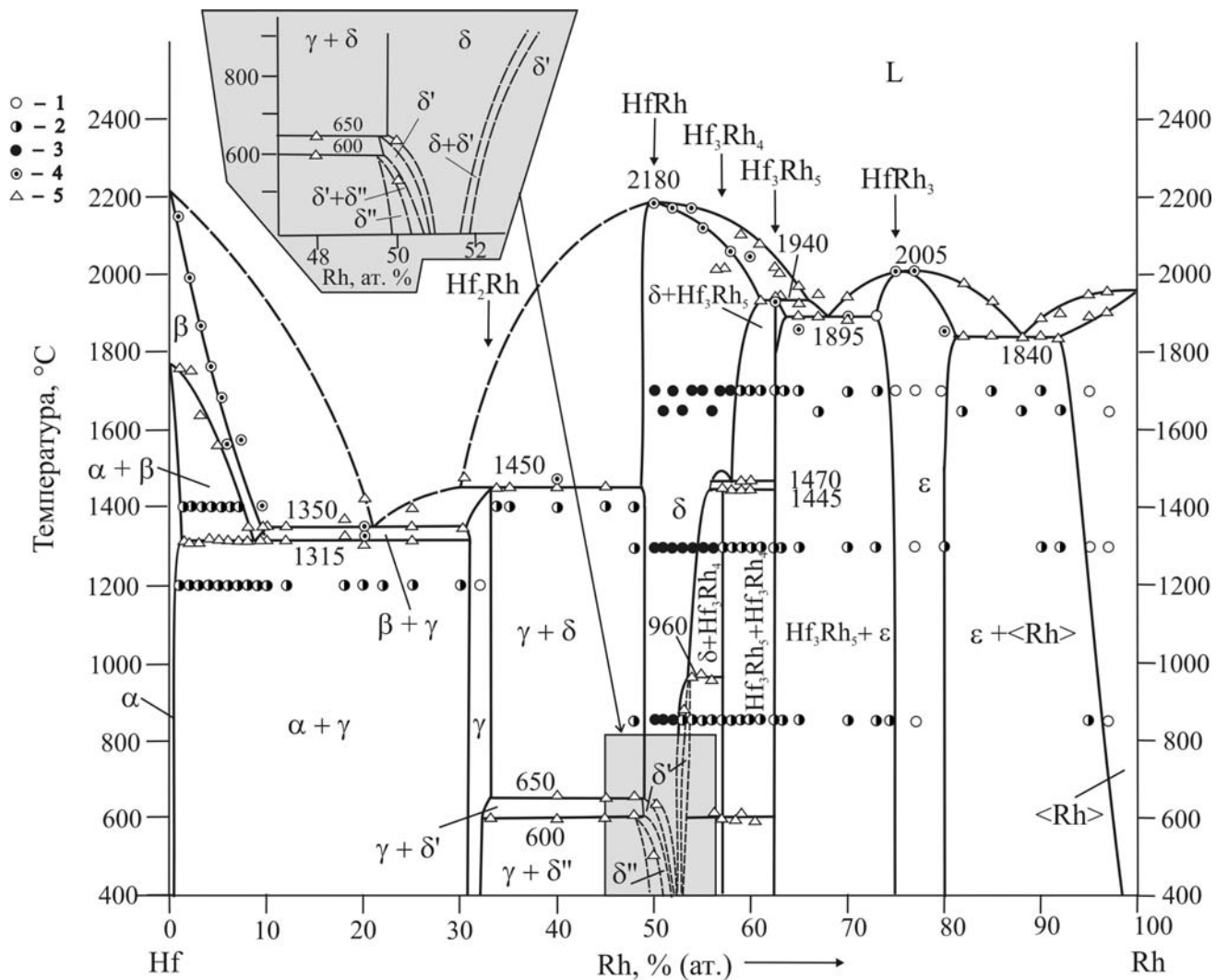


Ця фаза плавиться конгруентно при 2450 °С і спільно кристалізується як з β-гафнієвим, так і з рутенієвим твердими розчинами. Координати евтектичних точок становлять 1610 °С і 20% (ат.) Ru, 1790 °С і 78% (ат.) Ru відповідно.

Евтектоїдний розпад β-гафнієвого твердого розчину відбувається при 1310 °С і 8% (ат.) Ru. Максимальний вміст гафнію в рутенієвому твердому розчині становить 5% (ат.), рутенію в α- і β-гафнієвих твердих розчинах — 2 і 11% (ат.) відповідно.

Характер фазових рівноваг у системі Hf–Ru підтверджено при дослідженні нами потрійних системи Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh та узгоджується з результатами термодинамічного моделювання, виконаним N. David зі співавторами в 2007 р.

У системі Hf–Rh (рис. 2) у фазових рівновагах, крім твердих розчинів на основі компонентів, беруть участь проміжні фази на основі сполук HfRh<sub>3</sub> (ε-фаза, структурний тип AuCu<sub>3</sub>), HfRh (δ-фаза, CsCl-тип), Hf<sub>2</sub>Rh (γ-фаза, Ti<sub>2</sub>Ni-тип), Hf<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub> (Ge<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub>-тип) і Hf<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub> (NbRu-тип), а також фази, які виникли під час мартенситного перетворення високотемпературної модифікації сполуки HfRh CsCl-типу — тетрагональна δ'-фаза (CuTi-тип) та моноклінна (або ромбічна) δ''-фаза.



1, 2 — одно- і двофазні сплави відповідно; 3 — спадкова мікроструктура δ-фази;  
4 — температури солідусу за методом Пірані–Альтертума; 5 — дані ДТА

Рис. 2 — Діаграма стану системи Hf–Rh

Фази  $\varepsilon$  і  $\delta$  кристалізуються з розплаву з максимумом на кривих ліквідусу і солідусу при 2005 і 2180 °С відповідно. При субсолідусних температурах протяжність області гомогенності  $\varepsilon$ -фази становить 8% (ат.) (73–81% (ат.) Rh), а  $\delta$ -фази — 12% (ат.) (49–61% (ат.) Rh).

За перитектичними реакціями за участю  $\delta$ -фази утворюються  $\gamma$ -фаза (при 1450 °С і складі рідини 30% (ат.) Rh.) і фаза на основі сполуки  $\text{Hf}_3\text{Rh}_5$  (1940 °С, 65% (ат.) Rh). Ширина області гомогенності  $\gamma$ -фази менша за 3% (ат.) (30,0—32,5% (ат.) Rh), у фази на основі сполуки  $\text{Hf}_3\text{Rh}_5$  вона становить 1% (ат.) (62,5–63,5% (ат.) Rh).

Сполука  $\text{Hf}_3\text{Rh}_4$  утворюється за перитектоїдною реакцією (1445 °С), має лінійну область гомогенності. У системі реалізуються три нонваріантні евтектичні процеси. Координати евтектичних точок, що відповідають спільній кристалізації фаз на основі сполук  $\text{HfRh}_3$  і  $\text{Hf}_3\text{Rh}_5$ , становлять 1895 °С і 68% (ат.) Rh, фази на основі сполуки  $\text{HfRh}_3$  та родієвого твердого розчину — 1840 °С і 88% (ат.) Rh, фази на основі сполуки  $\text{Hf}_2\text{Rh}$  з твердим розчином на основі  $\beta$ -гафнію — 1350 °С і 21% (ат.) Rh.

Евтектоїдний процес  $\langle\beta\text{-Hf}\rangle \rightleftharpoons \langle\alpha\text{-Hf}\rangle + \gamma$  відбувається при 1315 °С і складі 8,5% (ат.) Rh. Максимальний вміст гафнію у родієвому твердому розчині не перевищує 8% (ат.), а родію в твердих розчинах на основі  $\beta$ - і  $\alpha$ -гафнію — 9,5 і 1% (ат.) відповідно.

Процеси, що відбуваються в системі Hf–Rh у твердому стані за участю  $\delta$ -фази, вивчено нами докладніше, ніж було представлено в літературі.

Будову діаграми стану системи при субсолідусних температурах підтверджено нами при дослідженні потрійної системи Hf–Ru–Rh.

У *системі Hf–Os* (рис. 3) утворюються три проміжні фази — на основі сполук  $\text{HfOs}$  зі структурою типу CsCl ( $\delta$ -фаза),  $\text{HfOs}_2$  (фаза Лавеса,  $\lambda$ -фаза) зі структурою типу  $\text{MgZn}_2$  і  $\text{Hf}_{54}\text{Os}_{17}$  ( $\gamma$ -фаза) з об'ємноцентрованою ромбічною кристалічною ґраткою.

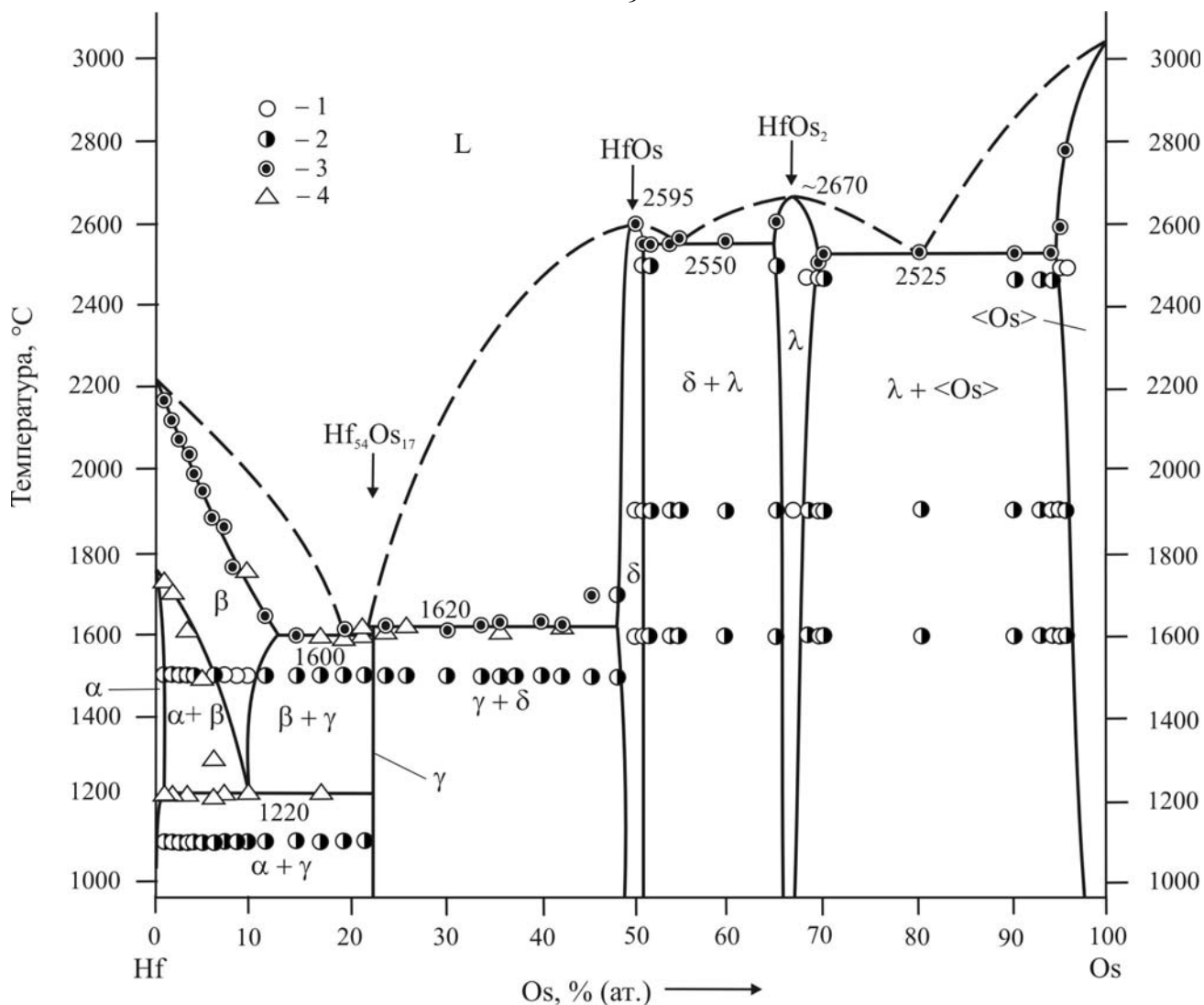
Фази  $\delta$  і  $\lambda$  кристалізуються конгруентно при 2595 і  $\sim 2670$  °С відповідно. Протяжність області гомогенності  $\delta$ -фази не перевищує 2% (ат.), у  $\lambda$ -фази вона становить близько 3% (ат.) (65—68% (ат.) Os). Фаза на основі сполуки  $\text{Hf}_{57}\text{Os}_{14}$  ( $\gamma$ ) утворюється за перитектичною реакцією при 1620 °С і складі рідини  $\sim 22,6\%$  (ат.) Os.

У системі, крім інконгруентного процесу  $L + \delta \rightleftharpoons \gamma$ , реалізуються три евтектичні та один евтектоїдний процеси:  $L \rightleftharpoons \lambda + \langle\text{Os}\rangle$  (2525 °С),  $L \rightleftharpoons \lambda + \delta$  (2550 °С),  $L \rightleftharpoons \delta + \langle\beta\text{-Hf}\rangle$  (1600 °С),  $\langle\beta\text{-Hf}\rangle \rightleftharpoons \langle\alpha\text{-Hf}\rangle + \gamma$  (1220 °С); склад відповідних нонваріантних точок становить  $\sim 80, 53,5; 18$  і 10% (ат.) Os.

Максимальний вміст гафнію в твердому розчині на основі осмію не перевищує 5% (ат.), осмію в  $\beta$ -гафнієвому твердому розчині становить приблизно 13% (ат.), а в  $\alpha$ -гафнієвому — менше за 1% (ат.).

Будова діаграми стану Hf–Os за нашими даними узгоджується з результатами термодинамічного моделювання Guo зі співавторами (2006 р.).

У *системі Hf–Ir* (рис. 4) нами виявлено існування проміжних фаз на основі сполук  $\text{HfIr}_3$  ( $\varepsilon$ -фаза, AuCu<sub>3</sub>-тип),  $\text{HfIr}$  ( $\delta$ -фаза),  $\text{Hf}_5\text{Ir}_3$  ( $\eta$ -фаза, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-тип) і  $\text{Hf}_2\text{Ir}$  ( $\gamma$ -фаза, Ti<sub>2</sub>Ni-тип), що узгоджується з даними роботи Copeland (1969 р.) і відрізняється від даних Rudy (1969 р.), й уточнено границі областей гомогенності фаз. Сполуки  $\text{HfIr}_3$  і  $\text{HfIr}$  утворюються конгруентно при 2470 і 2430 °С відповідно, а  $\text{Hf}_5\text{Ir}_3$  і  $\text{Hf}_2\text{Ir}$  — за реакціями  $L + \text{HfIr} \rightarrow \text{Hf}_5\text{Ir}_3$  (1920 °С) і  $L + \text{Hf}_5\text{Ir}_3 \rightarrow \text{Hf}_2\text{Ir}$  (1730 °С).



1, 2 — одно- і двофазні сплави відповідно; 3 — температури солідусу за методом Пірані–Альтертума; 4 — дані ДТА

Рис. 3 — Діаграма стану системи Hf–Os

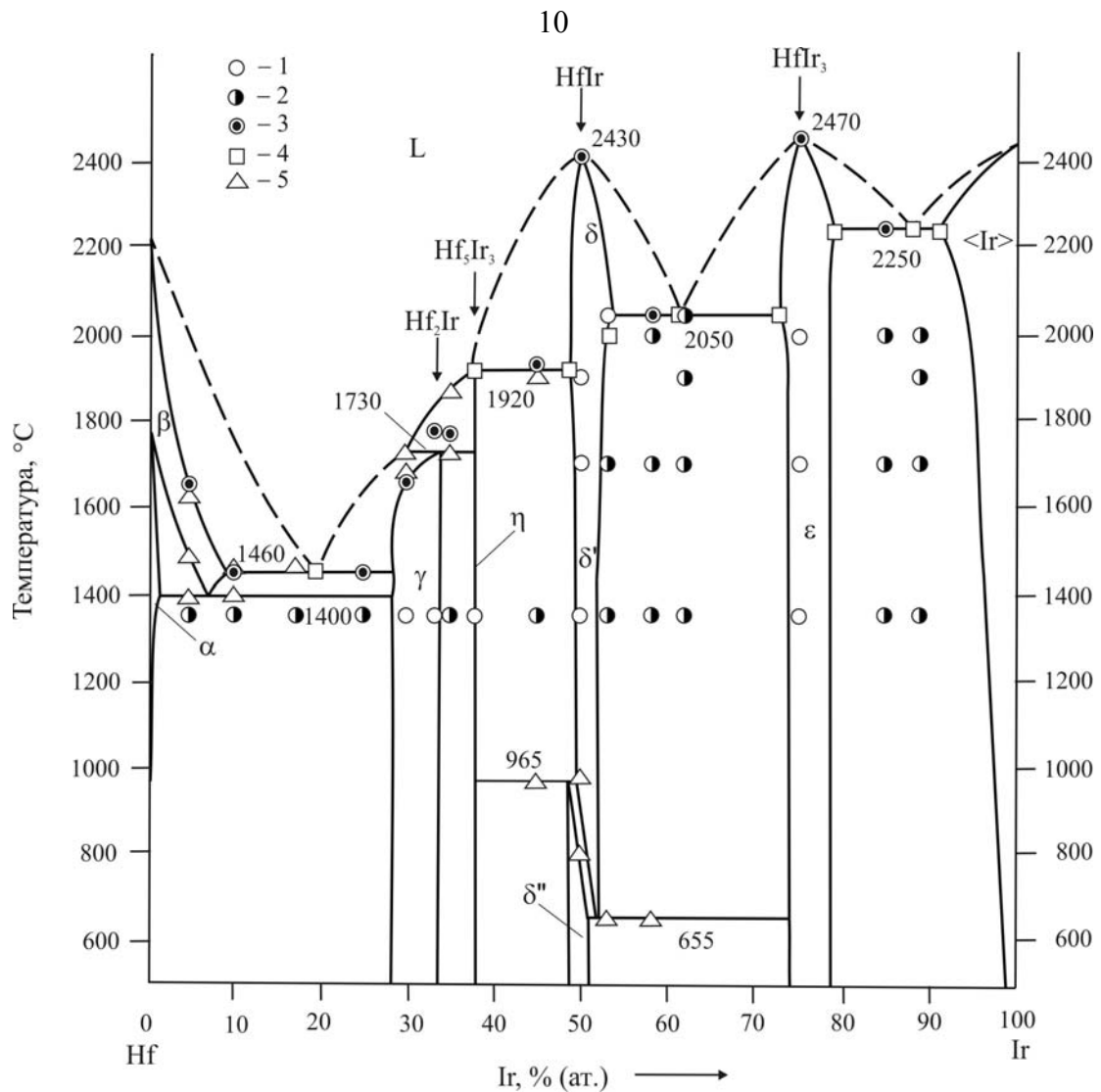
За допомогою метода ВРФА нами вперше встановлено, що високотемпературна модифікація сполуки HfIr має структуру типу CsCl, яка при температурі, вищій за 1900 °C, зазнає поліморфного перетворення в тетрагональну  $\delta'$ -фазу, а в інтервалі температур 965—655 °C — у моноклінну (ромбічну)  $\delta''$ -фазу.

У системі Hf–Ir спостерігаються три евтектичні процеси  $L \rightleftharpoons \langle\beta\text{-Hf}\rangle + \gamma$  (1460 °C, 21% (ат.) Ir),  $L \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$  (2050 °C, 61% (ат.) Ir),  $L \rightleftharpoons \varepsilon + \langle\text{Ir}\rangle$  (2250 °C, 88% (ат.) Ir) і один евтектоїдний  $L \rightleftharpoons \langle\beta\text{-Hf}\rangle + \gamma$  (1400 °C, 21% (ат.) Ir).

При субсолідусних температурах вміст гафнію в іридієвому твердому розчині та іридію в  $\beta$ -гафнієвому твердому розчині становить по 9% (ат.).

У кінці третього розділу узагальнено експериментальні дані щодо проміжних фаз і будови діаграм стану розглянутих подвійних систем Hf–Pn (Ru, Rh, Os, Ir).

У **четвертому розділі** подано результати дослідження фазових рівноваг в потрійних системах Hf–Ru–Ir та Hf–Ru–Rh.



1, 2 — одно- і двофазні сплави відповідно; 3 — температури солідусу за методом Пірані-Альтертума; 4 — дані ЛРСА; 5 — дані ДТА

Рис. 4 — Діаграма стану системи Hf-Ir

У результаті дослідження *системи Hf-Ru-Ir* вперше побудовано її діаграму стану, яку представлено у вигляді проекцій поверхонь солідусу і ліквідусу на концентраційний трикутник, діаграми плавкості (рис. 5), реакційної схеми (рис. 6), політермічних і ізотермічних розрізів.

У системі Hf-Ru-Ir потрійні сполуки не виявлено. При субсолідусних температурах встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів між ізоструктурними фазами типу CsCl на основі сполуки HfRu та високотемпературною модифікацією сполуки HfIr ( $\delta$ -фаза), що дало змогу триангулювати цю потрійну систему за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf на дві часткові Hf-HfRu-HfIr та Ru-HfRu-HfIr-Ir.

У фазових рівновагах при субсолідусних температурах, крім  $\delta$ -фази і твердих розчинів на основі компонентів, беруть участь фази на основі сполук HfRu і HfIr, а також  $\epsilon$ -,  $\eta$ - і  $\gamma$ -фази на основі сполук HfIr<sub>3</sub> (AuCu<sub>3</sub>-тип), Hf<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub> (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-тип) та Hf<sub>2</sub>Ir (Ti<sub>2</sub>Ni-тип) відповідно, які утворюються в обмежуючих системах.

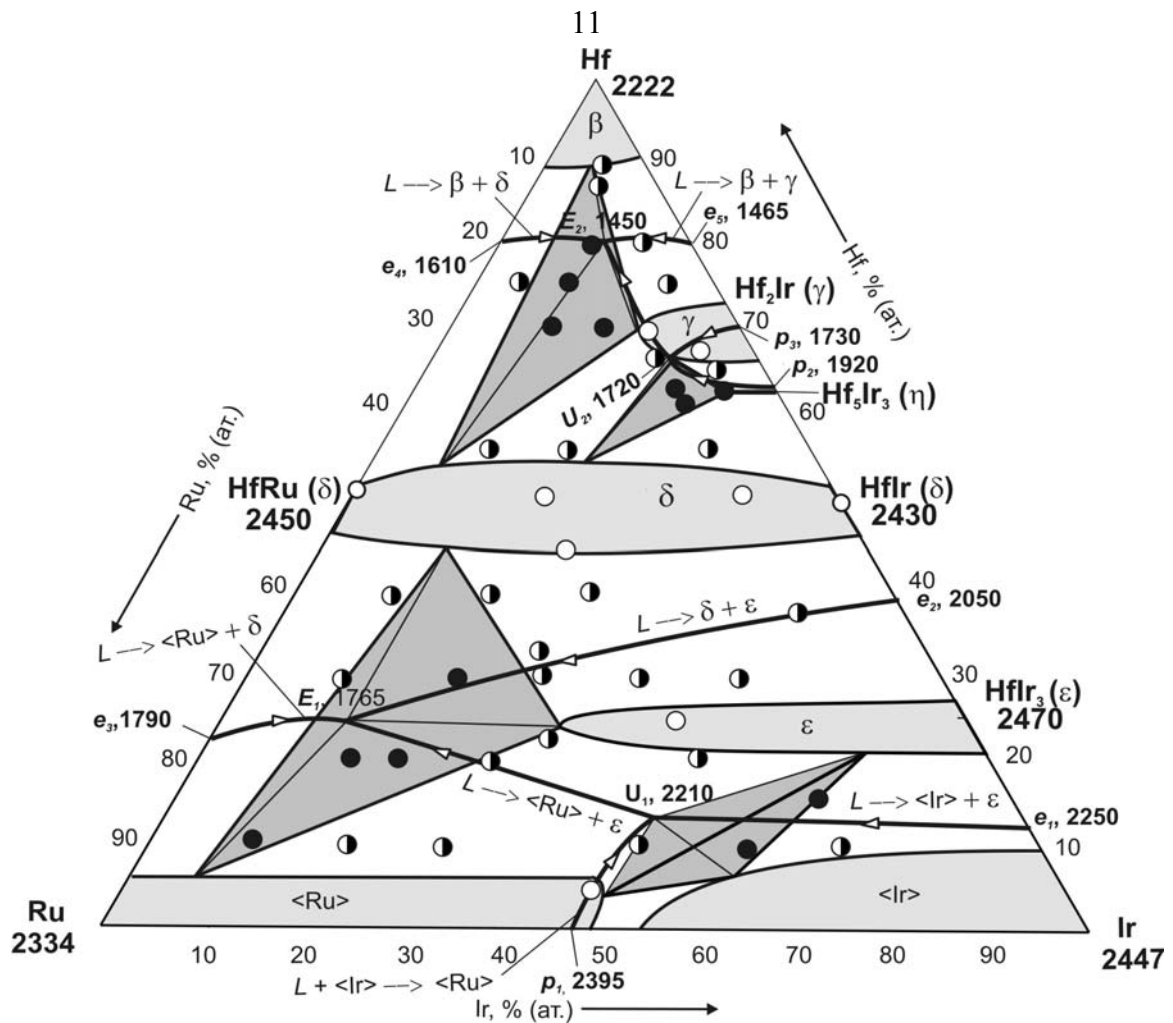


Рис. 5 — Діаграма плавкості системи Hf–Ru–Ir

У системі спостерігаються високі взаємна розчинність платинових металів і рутенію в  $\epsilon$ -фазі — 42% (ат.). Вміст рутенію в  $\eta$ -фазі становить лише 4,5, а в  $\gamma$ -фазі — 10,0% (ат.).

У системі Hf–Ru–Ir за участю рідини реалізуються чотири нонваріантні чотирифазні процеси і десять моноваріантних трифазних (рис. 6). Кристалізація сплавів в обох часткових системах завершується утворенням потрійних евтектик. Найвищою температурою на поверхнях солідусу та ліквідусу системи Hf–Ru–Ir є температура 2470 °C конгруентного плавлення сполуки  $\text{HfIr}_3$ , найнижча 1450 °C відповідає рівновазі  $L_{E2} \rightleftharpoons \delta + \langle \beta\text{-Hf} \rangle + \gamma$ .

Зі зниженням температури  $\delta$ -фаза зі структурою типу CsCl трансформується в тетрагональну  $\delta'$ -фазу, а далі — в моноклінну (ромбічну)  $\delta''$ -фазу, що зумовлює розрив неперервного ряду твердих розчинів і появу нових чотирифазних рівноваг. Збільшення кількості твердофазних нонваріантних рівноваг спричинено також поліморфним перетворенням  $\langle \beta\text{-Hf} \rangle \rightarrow \langle \alpha\text{-Hf} \rangle$ .

Більшість нонваріантних процесів у системі відбувається за участю  $\delta$ -фази, що корелює з відомими з літератури даними про її високу термодинамічну стабільність, цій фазі відповідає і найбільш протяжне поле первинної кристалізації. Про високу термічну і термодинамічну стабільність іншої фази,  $\epsilon$ , свідчать її участь в усіх нонваріантних чотирифазних рівновагах в області складів 0—50% (ат.) Hf, значна

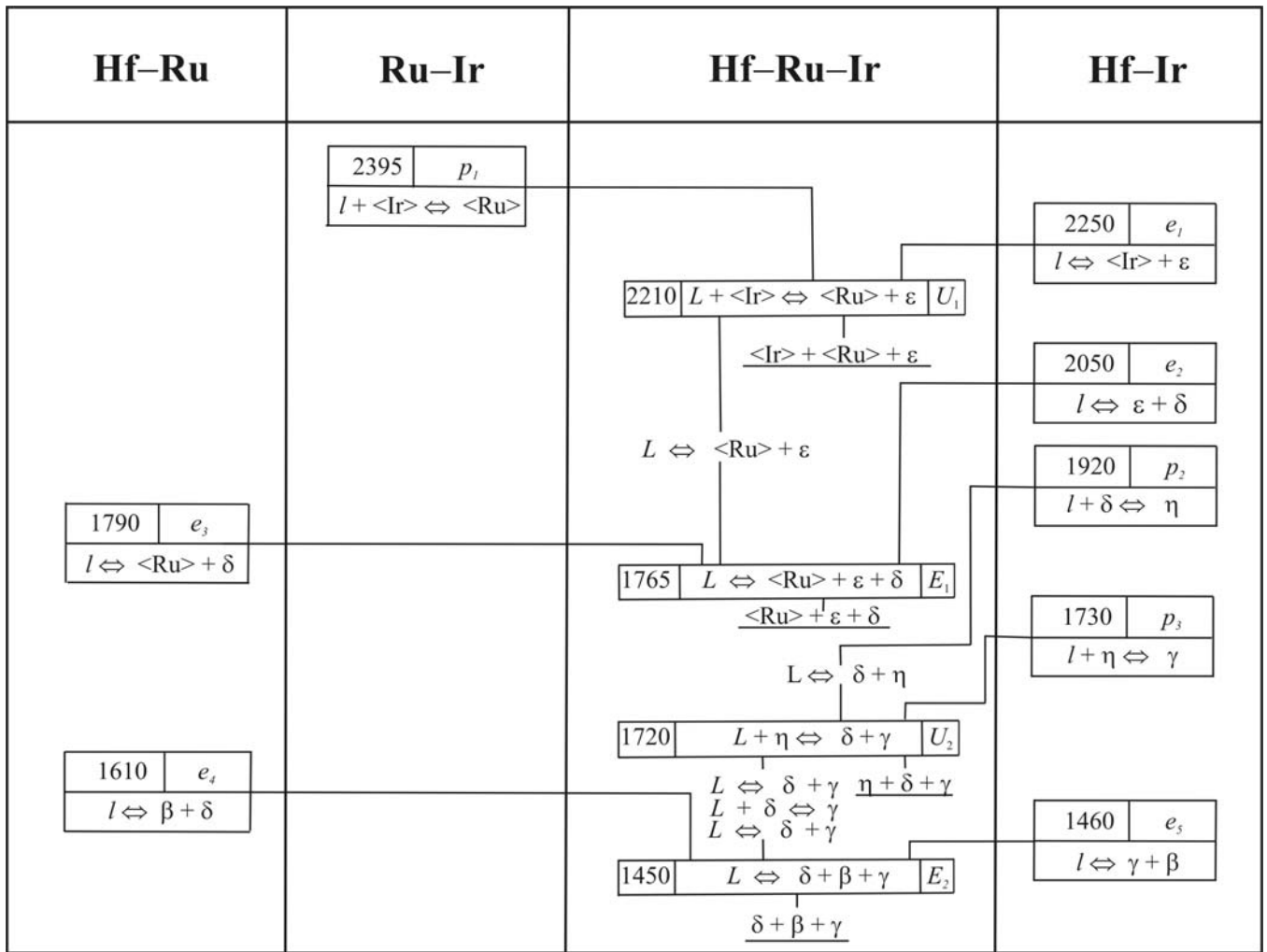


Рис. 6 — Схема реакцій при кристалізації сплавів системи Hf–Ru–Ir

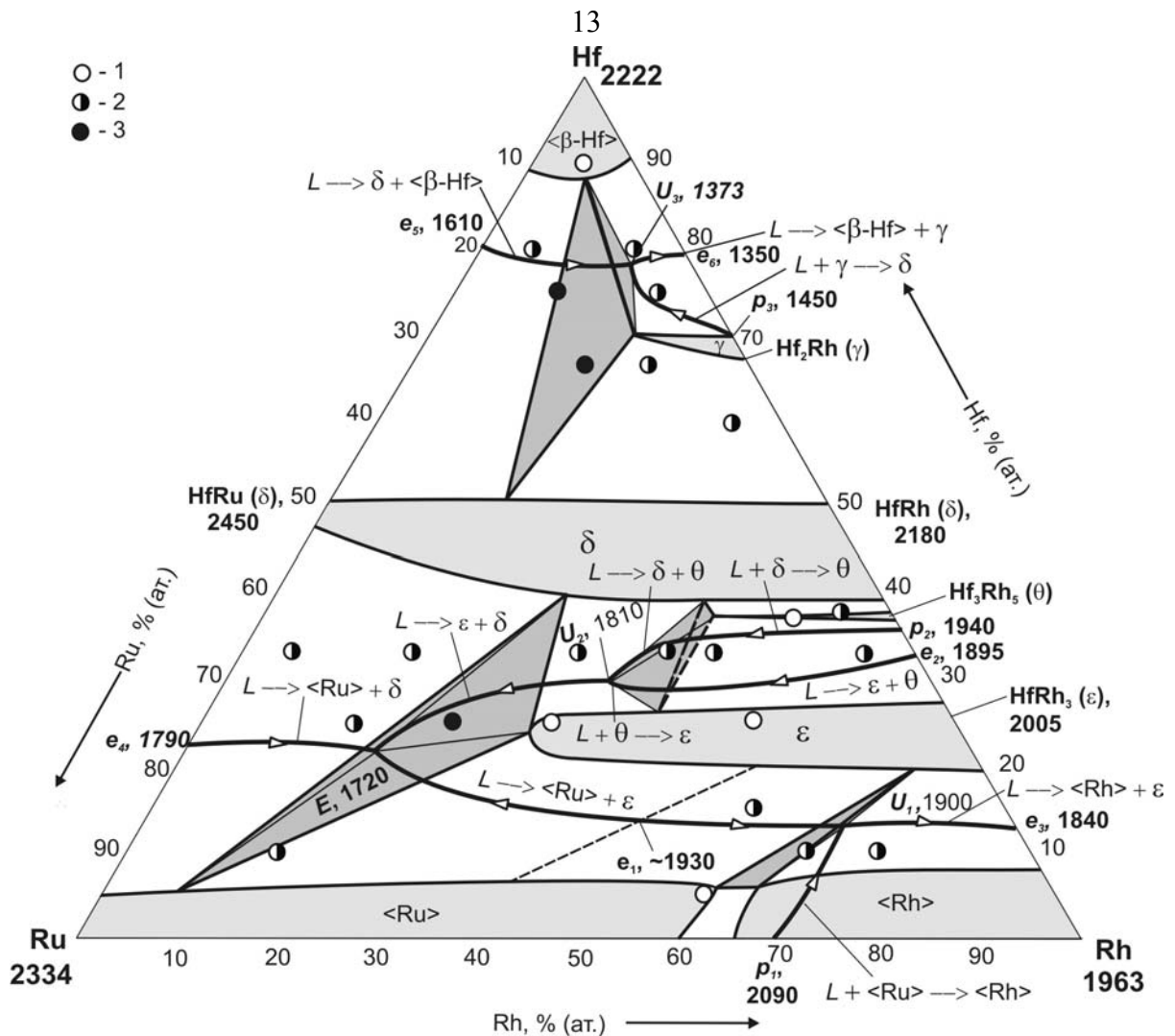
протяжність області гомогенності, конгруентний спосіб кристалізації, стійкість у широкому температурному інтервалі.

Діаграму стану *системи Hf–Ru–Rh* досліджено вперше. Її подано у вигляді проєкцій поверхонь солідусу і ліквідусу на концентраційний трикутник, діаграми плавкості (рис. 7), реакційної схеми (рис. 8) і ряду політермічних розрізів.

У системі Hf–Ru–Rh багато спільного з розглянутою системою Hf–Ru–Ir — потрійні сполуки не виявлено, існує неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними (типу CsCl) фазами на основі еквіатомної сполуки HfRu і високотемпературної модифікації сполуки HfRh ( $\delta$ -фаза), що уможливило триангулювати систему за ізоконцентрацією 50% (ат.) Hf на дві часткові Hf–HfRu–HfRh і Ru–HfRu–HfRh–Rh.

У фазових рівновагах при субсолідусних температурах беруть участь неперервний ряд твердих розчинів між фазами на основі сполук HfRu і HfRh ( $\delta$ -фаза), тверді розчини на основі компонентів і сполук, що утворюються в обмежуючих системах: Hf<sub>2</sub>Rh (Ti<sub>2</sub>Ni-тип,  $\gamma$ -фаза), Hf<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub> (Ge<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub>-тип,  $\theta$ -фаза), HfRh<sub>3</sub> (AuCu<sub>3</sub>-тип,  $\varepsilon$ -фаза).

Як і в потрійній системі з іридієм, у системі Hf–Ru–Rh спостерігаються високі взаємна розчинність платинових металів і рутенію в  $\varepsilon$ -фазі — 43% (ат.). Максимальний вміст рутенію в  $\gamma$ - і  $\theta$ -фазах становить 10 та 18% (ат.) відповідно.



1–3 — одно-, дво- і трифазні сплави відповідно

Рис. 7 — Діаграма плавкості системи Hf–Ru–Rh

На поверхні солідусу системи при температурі  $\sim 1930$  °C існує складка максимальних температур і відповідна сідловинна точка на поверхні ліквідусу.

За участю рідини і названих фаз при температурах солідусу реалізуються чотири нонваріантні чотирифазні рівноваги і десять моноваріантних трифазних процесів, два з яких завершуються в обмежувчій системі Hf–Rh при 1840 і 1350 °C кристалізацією відповідних подвійних евтектик  $\langle \text{Rh} \rangle + \varepsilon$  та  $\langle \beta\text{-Hf} \rangle + \gamma$  (рис. 8).

Зі зниженням температури  $\delta$ -фаза зі структурою типу CsCl зазнає мартенситного перетворення в тетрагональну  $\delta'$ -фазу (CuTi-типу), а далі — в моноклінну (ромбічну)  $\delta''$ -фазу (NbRu-типу). У зв'язку з цим відбувається розрив неперервногоряду твердих розчинів між фазами еквіатомного складу, і з'являються нові чотирифазні нонваріантні рівноваги. Поява твердофазних рівноваг також зумовлена поліморфним перетворенням  $\langle \beta\text{-Hf} \rangle \rightarrow \langle \alpha\text{-Hf} \rangle$  та утворенням у твердому стані фази  $\text{Hf}_3\text{Rh}_4$  в системі Hf–Rh.

Більшість реакцій у потрійній системі з родієм, як і в системі з іридієм, відбувається за участю  $\delta$ -фази, що вказує на її високу термодинамічну стабільність. Цій фазі належить і найбільше поле первинної кристалізації.

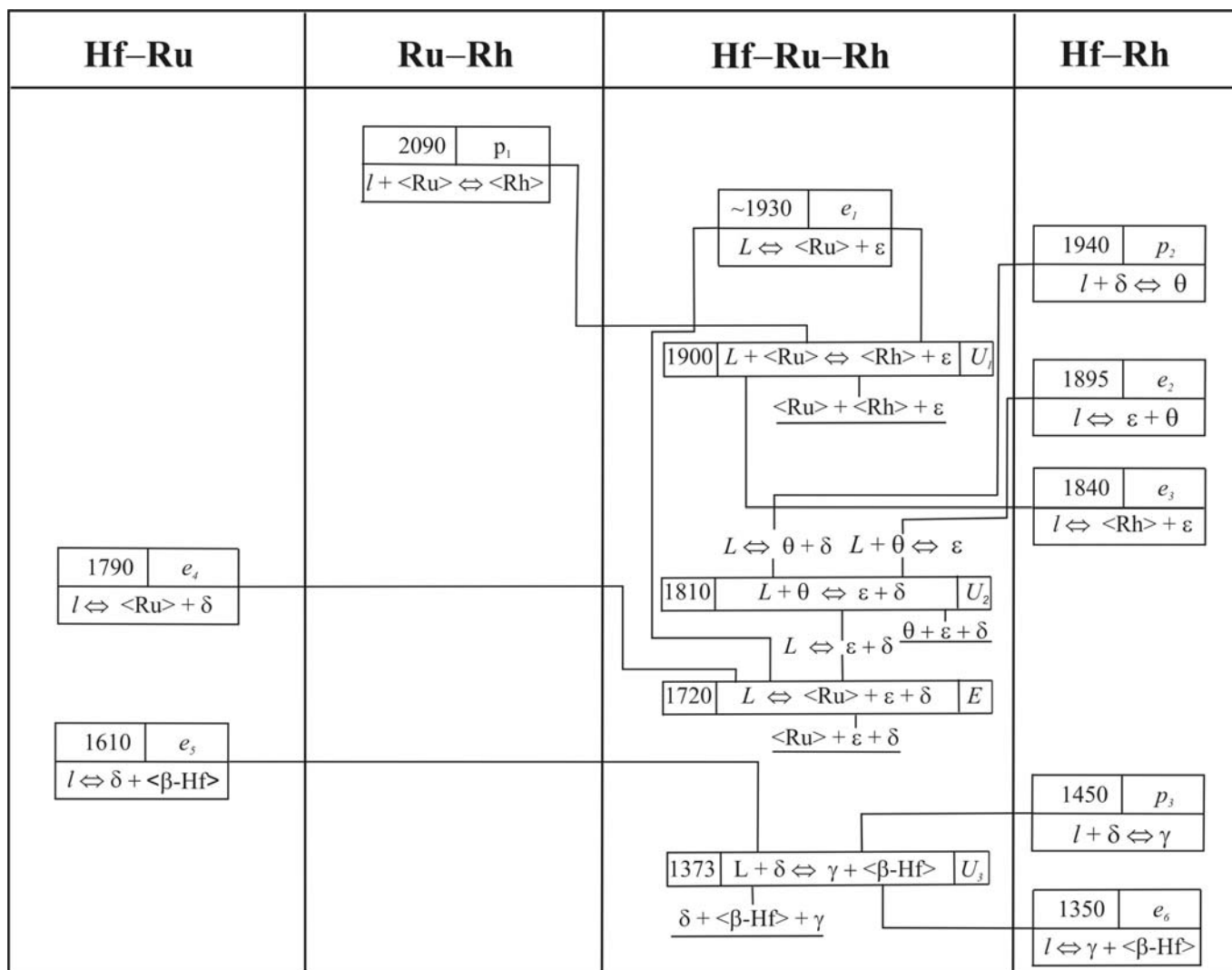


Рис. 8 – Схема реакцій при кристалізації сплавів системи Hf–Ru–Rh

У характері фазових рівноваг у системі Hf–Ru–Rh в інтервалі концентрацій 0—50% (ат.) Hf домінує вплив  $\varepsilon$ -фази. Згідно з цим, а також з огляду на її конгруентний спосіб кристалізації, значну протяжність області гомогенності та поля первинної кристалізації, стійкість в широкому інтервалі температур можна стверджувати, що  $\varepsilon$ -фазі, як і  $\delta$ -фазі, властива висока термічна і термодинамічна стабільність і в потрійній системі.

Найвища температура на поверхні солідусу і ліквідусу системи відповідає конгруентному плавленню сполуки HfRu (2450 °С), найнижча — температурі евтектичного  $L \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Hf} \rangle + \gamma$  процесу в подвійній системі Hf–Rh (1350 °С).

У кінці четвертого розділу узагальнено і зіставлено експериментальні дані щодо будови діаграм стану розглянутих потрійних систем.

**П'ятий розділ** присвячений аналізу закономірностей будови діаграм стану подвійних Hf–*Pn*(Ru, Os, Rh, Ir) та потрійних Hf–Ru–Ir(Rh) систем, ролі факторів (металохімічних, термодинамічних) в утворенні проміжних фаз певної стехіометрії і характері фазових рівноваг у системах.

Зазначено, що важливими факторами, які сприяють появі сполук певної стехіометрії у досліджених нами подвійних системах, виявилися розміри атомів компонентів і електронна концентрація сполук ( $c$ ,  $e^-/\text{атом}$ ; відповідає сумі  $(s + d)$ -електронів на атом),



але визначальним фактором є будова атомів компонентів (здатність їх до стиснення й утворення додаткових міжатомних зв'язків за рахунок вакантних орбіталей принаймні в атомі одного з компонентів для переходу в них електронів від атомів іншого компонента).

В усіх подвійних системах утворюються фази еквіатомного складу  $AB$  зі структурою типу  $CsCl$ , які плавляться конгруентно і є тугоплавкими сполуками. У системах з рутенієм і осмієм кристалічна ґратка цього типу стійка в усьому інтервалі температур, а в системах з родієм та іридієм зазнає поліморфного перетворення в тетрагональну, а далі — у моноклінну (або ромбічну). Згідно з літературними даними, найбільш сприятливим для  $CsCl$ -типу вважається значення електронної концентрації  $6,0 e^-$ /атом, при  $c = 6,5 e^-$ /атом відбувається тетрагональне викривлення цієї структури. Для сполук  $HfRu$  і  $HfOs$  її значення становить  $6,0 e^-$ /атом, а для сполук  $HfRh$  і  $HfIr$  —  $6,5 e^-$ /атом. Стійкість еквіатомних сполук можна оцінити з позицій методу молекулярних орбіталей, згідно з яким валентні електрони у сполуках  $HfRu$  і  $HfOs$  перебувають у зв'язуючих орбіталях, а в сполуках  $HfRh$  і  $HfIr$  один електрон розміщується в розпушувальній орбіталі, яка не сприяє зміцненню зв'язку між атомами компонентів.

У системах з родієм та іридієм утворюється фаза зі стехіометрією  $AB_3$ , що плавиться конгруентно. Кристалічна ґратка таких фаз має структурний тип  $AuCu_3$ , який реалізується у випадках, коли компонентом  $A$  є метал III—IV-групи Періодичної системи, а компонентом  $B$  — перехідний метал VIII групи; при цьому електронна концентрація перебуває в межах  $7,5$ — $8,25 e^-$ /атом. У сполуках  $HfRh_3$  і  $HfIr_3$  її значення становить  $7,75 e^-$ /атом, отже, цей фактор є сприятливим для їх утворення.

Конгруентно плавиться і фаза на основі сполуки  $HfOs_2$  ( $\sim 2670$  °C). Це — єдина фаза Лавеса, яка існує в досліджуваних нами подвійних системах. Крім розмірного фактору, поява фази Лавеса в системі з осмієм, очевидно, зумовлена впливом електронної концентрації (її значення у сполуці  $HfOs_2$  становить  $6,67 e^-$ /атом), а також здатністю до стиснення атомів Осмію (більшою мірою, ніж атомів Рутенію). Не виключається й можливість участі  $f$ -електронів атомів Осмію в утворенні зв'язків з атомами Гафнію.

Сполуки іншої стехіометрії —  $Hf_2Rh(Ir)$ ,  $Hf_3Rh_5$ ,  $Hf_5Ir_3$  і  $Hf_{54}Os_{17}$  — утворюються інконгруентно (за участю рідини), що, очевидно, свідчить про їх нижчу стабільність порівняно з розглянутими сполуками.

Сполуки  $A_2B$  ( $Ti_2Ni$ -тип) існують лише в подвійних системах гафнію з родієм та іридієм,  $A_3B_5$  ( $Ge_3Rh_5$ -тип) — у системі  $Hf-Rh$ , а  $A_5B_3$  ( $Mn_5Si_3$ -тип) — у системі  $Hf-Ir$ . Аналіз даних щодо цих сполук свідчить про важливість розмірного фактору та електронної концентрації, а для сполук з Іридієм визначальним фактором є здатність атомів до ущільнення й утворення додаткових міжатомних зв'язків, що залежить від будови атомів цього елемента (наявності  $f$ -електронів, більшого заряду ядра). Аналогічний висновок стосується і сполуки  $Hf_{54}Os_{17}$ .

У потрійних системах  $Hf-Ru-Ir(Rh)$  також спостерігаються певні закономірності. Серед них — відсутність потрійних сполук у системах, існування при субсолідусних температурах неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними типу  $CsCl$  сполуками складу  $AB$  ( $\delta$ -фаза), висока взаємна розчинність платинових металів і рутенію в  $\epsilon$ -фазі, що зумовлено близькими за розміром радіусами атомів платинових елементів та значеннями їх електронегативностей.

Як і в обмежуючих системах, незначна розчинність  $\beta$ -гафнію в проміжних фазах в обох потрійних системах свідчить про вплив розмірного фактору, а дещо більша його гафнію в твердих розчинах на основі родію та іридію (ніж рутенію) відбувається внаслідок наявності в них кристалічних ґраток кубічної будови.

Характер фазових рівноваг в обох потрійних системах визначається термічно і термодинамічно стабільними  $\delta$ - і  $\varepsilon$ -фазами; протяжність областей гомогенності фаз залежить від розмірів атомів компонентів і будови їхніх атомів (здатністю їх до стиснення) та будови кристалічних ґраток фаз.

У **шостому розділі** наведено результати вперше здійсненого прогнозу будови діаграм стану четверних систем за участю гафнію і тугоплавких металів групи Платини при субсолідусних температурах щодо можливих нонваріантних рівноваг у них і тетраедрації систем за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf та запропоновано будову діаграм стану потрійних систем Ru–Os–Ir, Ru–Rh–Ir, Ru–Rh–Os і Rh–Os–Ir (у вигляді діаграм плавкості), які є обмежуючими для вказаних четверних систем (рис. 9, 10); висловлені припущення щодо характеру фазових рівноваг у споріднених четверних системах з цирконієм і титаном.

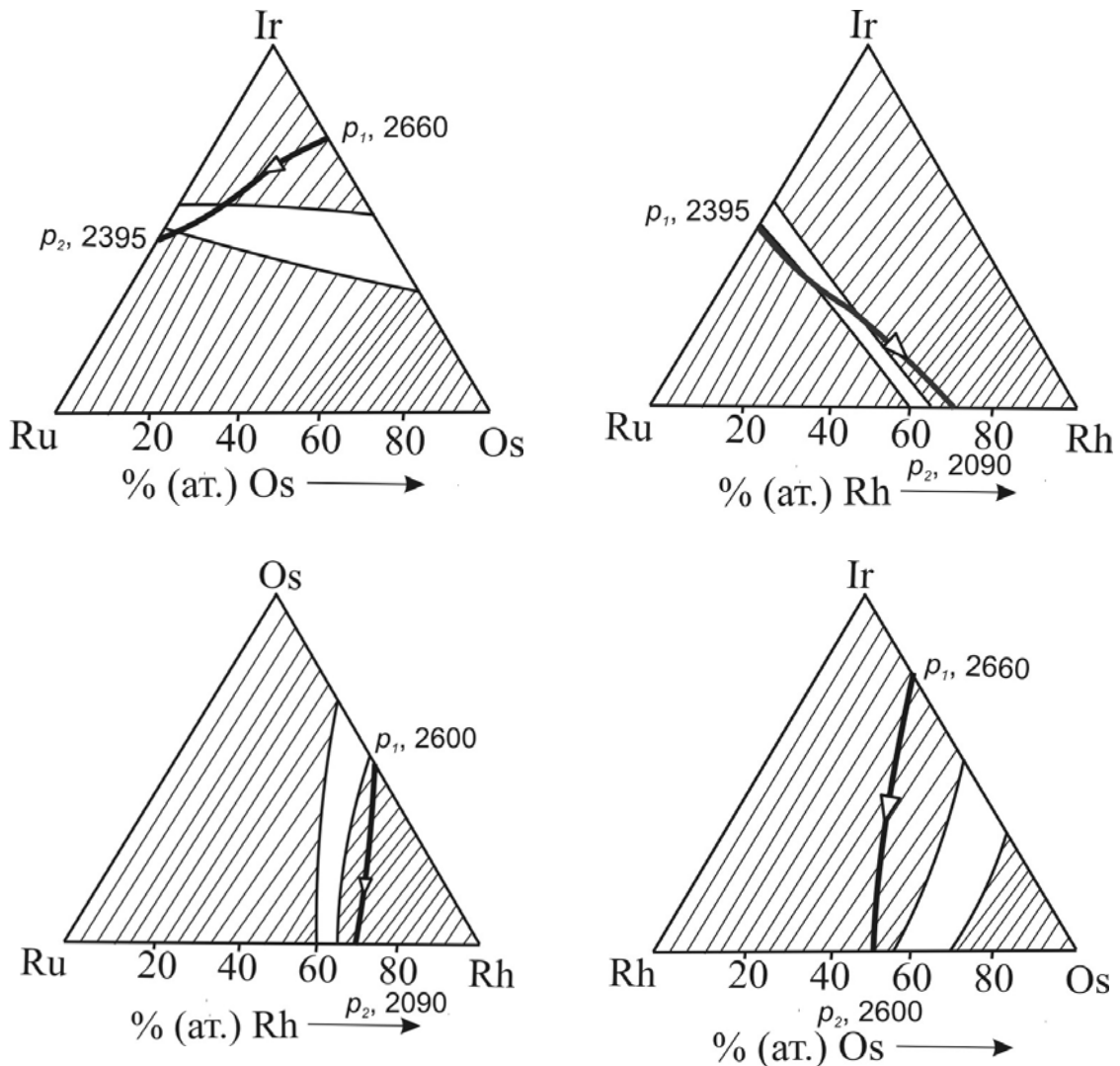


Рис. 9 — Діаграми плавкості потрійних систем (прогноз будови), утворених тугоплавкими металами групи Платини

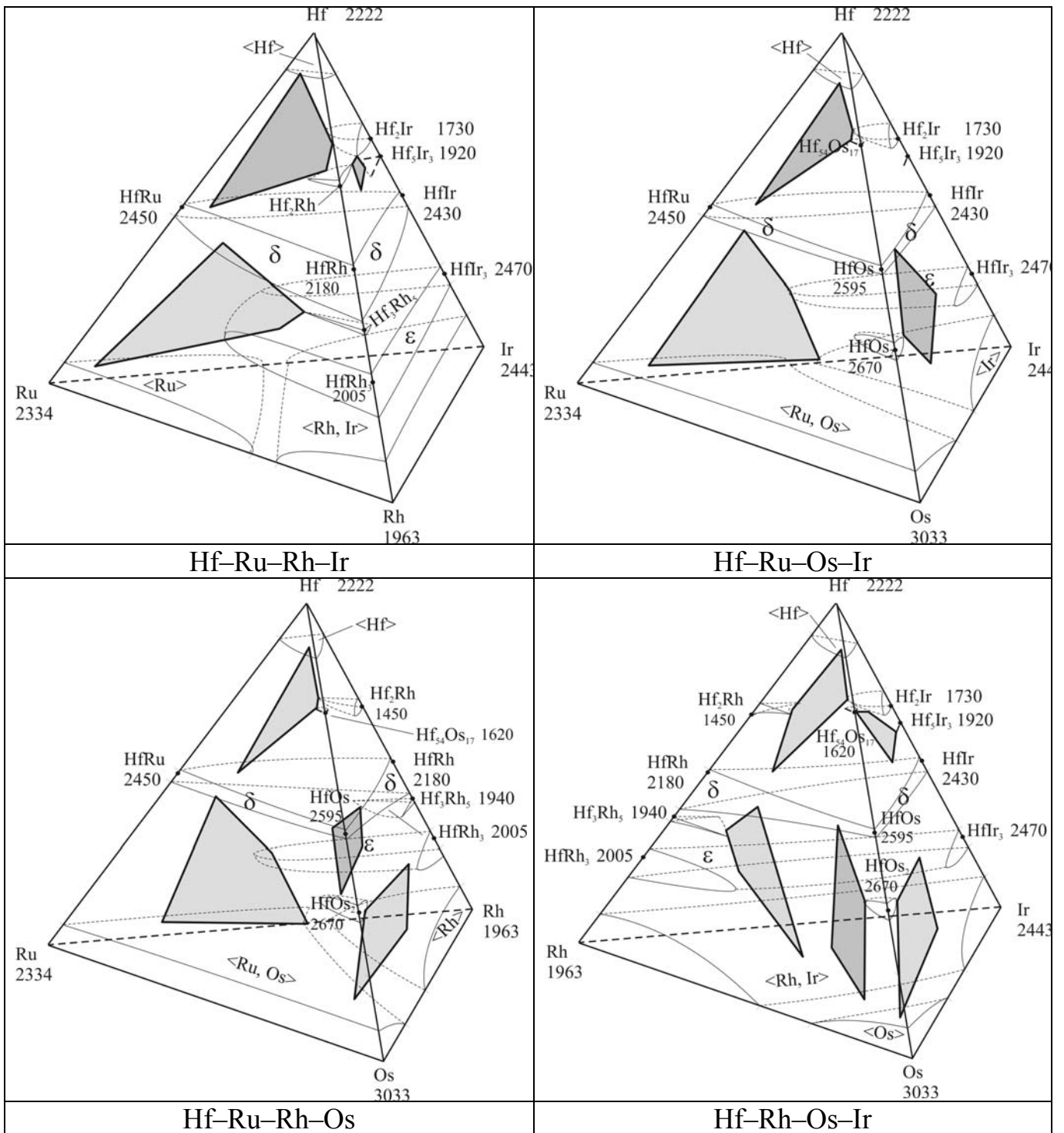


Рис. 10 — Прогноз будови діаграм стану четверних систем гафнію з тугоплавкими металами групи Платини (з указаними орієнтовними складами твердих фаз, які беруть участь у ймовірних нонваріантних рівновагах при субсолідусних температурах і оціненою нами протяжністю областей гомогенності фаз)

Зазначено, що в четверних системах  $\text{Hf}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{-Pn-Pn}'\text{-Pn}''$  малоімовірним є утворення нових проміжних фаз, крім тих, що існують в обмежуючих подвійних системах. Це пов'язано з близькими розмірами атомів Рутенію, Родію, Осмію, Іридію та значеннями електронегативностей цих елементів.

При субсолідусних температурах у системах існуватиме неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними (типу CsCl) фазами на основі еквіатомних сполук ( $\delta$ -фаза), що уможливає їх тетраедрацію за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf (Zr, Ti). Зі зниженням температури в четверних системах з родієм та іридієм відбуватиметься розрив цього ряду внаслідок поліморфного перетворення фаз на основі сполук HfRh і HfIr. У четверних системах, як і в обмежуючих потрійних, вміст рутенію в твердих розчинах на основі сполук  $AB_3$  буде досить високим.

Неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними типу AuCu<sub>3</sub> фазами на основі сполук  $AB_3$ , які існують лише в подвійних системах гафнію (титану, цирконію) з родієм та іридієм, спостерігатиметься і в четверних системах вздовж ізоконцентрати 25% (ат.) Hf, приблизно до сумарного вмісту родію та іридію 45—50% (ат.).

Характер фазових рівноваг у четверних системах визначатиметься найбільш стабільними фазами на основі сполук AB,  $AB_3$  і фазами Лавеса  $AB_2$ , які утворюються в системах Hf–Os, Zr–Ru, Zr–Os, Zr–Ir. На протяжність областей гомогенності фаз впливатимуть такі ж самі фактори, що й у потрійних системах Hf–Ru–Ir(Rh).

Четверні системи зазначеного класу за участю цирконію матимуть набагато складнішу будову (ніж за участю гафнію і титану) через наявність в обмежуючих подвійних системах більшої кількості фаз різної стехіометрії.

## ВИСНОВКИ

1. У результаті проведених досліджень комплексом методів фізико-хімічного аналізу побудовано діаграми стану систем Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os і Hf–Ir. Показано, що спільним для всіх цих систем є конгруентне утворення фази на основі еквіатомної сполуки зі структурою типу CsCl, яка в системах з рутенієм і осмієм стійка в усьому інтервалі температур, а з родієм та іридієм зазнає перетворення. Конгруентно утворюються також фази на основі сполук HfRh<sub>3</sub>, HfIr<sub>3</sub>, HfOs<sub>2</sub>, інконгруентно — на основі сполук Hf<sub>2</sub>Rh, Hf<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub>, Hf<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub>, Hf<sub>54</sub>Os<sub>17</sub>, Hf<sub>2</sub>Ir, Hf<sub>5</sub>Ir<sub>3</sub>. Зі зниженням температури в системах виникають твердофазні нонваріантні рівноваги у зв'язку з появою твердого розчину на основі  $\alpha$ -гафнію, а в системах з родієм (іридієм) — ще й з утворенням  $\delta'$ - і  $\delta''$ -фаз, а також фази на основі сполуки Hf<sub>3</sub>Rh<sub>4</sub> в системі Hf–Rh.

2. Вперше досліджено фазові рівноваги в системах Hf–Ru–Ir і Hf–Ru–Rh та побудовано їх діаграми стану, які представлено у вигляді проєкцій поверхонь солідусу і ліквідусу на концентраційний трикутник, діаграм плавкості, реакційних схем, ізотермічних при 1350, 2000, 1700, 1200 °C і політермічних за ізоконцентратами 5% (ат.) Ru, 10, 30, 70% (ат.) Hf, 20% (ат.) Ir розрізів для системи з іридієм та політермічних розрізів за променем Ru : Rh = 1 : 1, ізоконцентратами 10% (ат.) Rh, 5% (ат.) Ru, 10, 25, 33,00±0,33, 37,5±0,5, 70, 80% (ат.) Hf для системи з родієм.

3. Встановлено, що в системах Hf–Ru–Ir(Rh) потрійні сполуки не утворюються; у фазових рівновагах беруть участь тверді розчини на основі компонентів і проміжних фаз, які існують в обмежуючих системах. В обох системах при субсолідусних температурах має місце неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними фазами складу HfRu і HfIr, HfRu і HfRh ( $\delta$ -фаза, CsCl-тип), що дало можливість триангулювати кожен з указаних систем за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf на дві часткові.

4. У системах Hf–Ru–Ir(Rh) спостерігаються високі взаємні розчинності платинових металів і розчинність рутенію в твердому розчині на основі сполук HfIr<sub>3</sub> і HfRh<sub>3</sub> (ε-фаза, AuCu<sub>3</sub>-тип) та незначна розчинність гафнію у твердих розчинах на основі компонентів і бінарних сполук.

5. В обох системах реалізуються чотири нонваріантні чотирифазні рівноваги за участю рідини, а в системі з родієм — ще й трифазна нонваріантна рівновага. Усі моноваріантні процеси в потрійній системі з іридієм спрямовані вглиб системи, а в системі з родієм два (з восьми) завершуються в системі Hf–Rh.

6. Проаналізовано металохімічні фактори, які сприяють появі інтерметалічних сполук певної стехіометрії в досліджених подвійних системах. Зазначено, що розміри атомів компонентів і електронна концентрація сполук мають важливе значення, однак визначальним фактором є будова атомів компонентів, зокрема, наявність принаймні в атомі одного з них вакантних орбіталей, необхідних для переходу електронів від атома іншого компонента для утворення більшої кількості зв'язків, що зумовлює стиснення атомів. У потрійних системах характер фазових рівноваг визначається термічно і термодинамічно стабільними фазами на основі сполук AB і AB<sub>3</sub>; протяжність областей гомогенності фаз залежить від розмірів атомів компонентів і будови їхніх атомів (здатністю до стиснення) та будови кристалічних ґраток компонентів і проміжних фаз.

7. Здійснено прогноз будови четверних систем гафнію з тугоплавкими металами групи Платини і висловлені припущення щодо будови таких систем з титаном і цирконієм, а також прогноз будови систем Ru–Os–Ir, Ru–Rh–Ir, Ru–Rh–Os і Rh–Os–Ir (у вигляді діаграм плавкості), які є обмежувачами для вказаних четверних систем. Утворення нових фаз в системах Hf(Ti, Zr)–Pn–Pn'–Pn'' є малоімовірним. При субсолідусних температурах у системах матиме місце неперервний ряд твердих розчинів між фазами CsCl-типу на основі еквіатомних сполук (δ-фаза), що уможливило їх повну тетраедрацію за ізоконцентратою 50% (ат.) Hf (Zr, Ti). Характер фазових рівноваг у четверних системах визначатиметься найбільш стабільними фазами на основі сполук AB, AB<sub>3</sub> і фазами Лавеса AB<sub>2</sub>, а протяжність областей гомогенності фаз — такими ж факторами, що й для потрійних систем.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті

1. Еременко В. Н. Диаграмма состояния Hf–Rh / В. Н. Еременко, Т. Д. Штепа, Т. А. Великанова, **Л. С. Крикля**, В. М. Петюх // *Металлы*. – 1991. – № 6. – С. 143–149. (*Особистий внесок: проведення експерименту, аналіз, обговорення і обробка отриманих даних*).

2. Еременко В. Н. Взаимодействие гафния с рутением и иридием / В. Н. Еременко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая, Т. Д. Штепа // *Порошковая металлургия*. – 1991. – № 9. – С. 56–62. (*Особистий внесок: проведення експерименту, аналіз, обговорення і обробка отриманих даних*).

3. Еременко В. Н. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Ir. I. Поверхность солидуса и изотермические сечения частичной системы Ru–HfRu–HfIr–Ir / В. Н. Еременко, В. Г. Хоружая, Т. Д. Штепа, **Л. С. Крикля** //

Порошковая металлургия. – 1992. – № 1. – С. 52–60. *(Особистий внесок: проведення експерименту, обробка первинних даних і сукупності отриманих результатів, побудова поверхні солідусу та ізотермічних розрізів, участь у написанні статті).*

4. Еременко В. Н. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Ir. II. Схема кристаллизации сплавов и политермические сечения диаграммы состояния частичной системы Ru–HfRu–HfIr–Ir / В. Н. Еременко, В. Г. Хоружая, Т. Д. Штепа, **Л. С. Крикля** // Порошковая металлургия. – 1992. – № 2. – С. 68–73. *(Особистий внесок: обробка первинних даних, обговорення результатів, побудова схеми кристалізації сплавів і політермічних розрізів, участь у написанні статті.)*

5. Еременко В. Н. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Ir. III. Поверхность солідусу и изотермическое сечение диаграммы состояния при 1350 °С в области Hf–HfRu–HfIr / В. Н. Еременко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая // Порошковая металлургия. – 1992. – № 3. – С. 61–67. *(Особистий внесок: проведення експерименту, обробка первинних даних, обговорення результатів, побудова поверхні солідусу та ізотермічного розрізу, участь у написанні статті).*

6. Еременко В. Н. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Ir. IV. Схема кристаллизации и политермические сечения в области Hf–HfRu–HfIr / В. Н. Еременко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая // Порошковая металлургия. – 1992. – № 4. – С. 66–71. *(Особистий внесок: проведення експерименту, обробка первинних даних та сукупності отриманих результатів, побудова поверхні солідусу та ізотермічного розрізу, участь у написанні статті).*

7. Еременко В. Н. Диаграмма состояния Hf–Os / В. Н. Еременко, Т. Д. Штепа, **Л. С. Крикля** // Металлы. – 1993. – № 2. – С. 200–204. *(Особистий внесок: проведення експерименту, обробка і аналіз отриманих даних, побудова діаграми стану, участь у написанні статті).*

8. Korniyenko K. Ye. The Hf–Ir–Ru (Hafnium–Iridium–Ruthenium) / K. Ye. Korniyenko, **L. S. Kriklya**, V. G. Khoruzhaya // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2014. – Vol. 35, No. 4. – P. 369–376. *(Особистий внесок: аналіз літературних даних, участь у написанні статті).*

9. **Kryklya L. S.** Alloy Constitution and Phase Equilibria in the Hf–Ru–Rh System. I. Solidus Surface of the Partial Hf–HfRu–HfRh System / **L. S. Kryklya**, K. E. Kornienko, V. G. Khoruzhaya, V. M. Petyukh, L. A. Duma, V. B. Sobolev // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 54, No. 9–10, January, 2016. – P. 568–582. *(Особистий внесок: аналіз літературних даних, проведення експерименту, обробка і аналіз отриманих даних, побудова поверхні солідусу, участь у написанні статті).*

10. **Kriklya L. S.** Alloy Constitution and Phase Equilibria in the Hf–Ru–Rh System. II. Liquidus Surface, Melting Diagram, and Vertical Sections of the Partial Hf–HfRu–HfRh System / **L. S. Kriklya**, K. E. Kornienko, V. G. Khoruzhaya, V. M. Petyukh, L. A. Duma, K. A. Meleshevich, A. V. Samelyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 54, No. 11–12, March, 2016. – P. 686–695. *(Особистий внесок: проведення експерименту, обробка і аналіз отриманих даних, побудова поверхні ліквідусу, діаграми плавкості та політермічних розрізів, участь у написанні статті).*

11. **Kriklya L. S.** Alloy Constitution and Phase Equilibria in the Hf–Ru–Rh System. III. Solidus Surface of the Partial Ru–HfRu–HfRh–Rh System / **L. S. Kriklya**, K. E. Kornienko, V. G. Khoruzhaya, V. M. Petyukh, L. A. Duma, V. B. Sobolev // Powder

Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 55, No. 1–2. – P. 64–71. (*Особистий внесок: проведення експерименту, обробка і аналіз отриманих даних, побудова поверхні солідусу, участь у написанні статті*).

12. **Kriklya L. S.** Alloy Constitution and Phase Equilibria in the Hf–Ru–Rh System. IV. Liquidus Surface and Melting Diagram of the Partial Ru–HfRu–HfRh–Rh System / **L. S. Kriklya**, K. E. Kornienko, V. G. Khoruzhaya, V. M. Petyukh, L. A. Duma, A. V. Samelyuk, V.B. Sobolev // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 55, No. 3–4. – P. 201–209. (*Особистий внесок: проведення експерименту, обробка і аналіз отриманих даних, побудова поверхні солідусу, участь у написанні статті*).

#### *Тези доповідей*

13. Еременко В. Н. К уточнению диаграмм состояния Hf–Ir и Hf–Ru / В. Н. Еременко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая, Т. Д. Штепа // V Всесоюзное совещание “Диаграммы состояния металлических систем” (Звенигород, 26–29 ноября 1989 г.): Тезисы докладов. – Москва: Наука, 1989. – С. 90.

14. Еременко В. Н. Поверхность солідуса системи Hf–Ru–Ir / В. Н. Еременко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая, Т. Д. Штепа // V Всесоюзное совещание “Диаграммы состояния металлических систем” (Звенигород, 26–29 ноября 1989 г.): Тезисы докладов. – Москва: Наука, 1989. – С. 92.

15. Корниенко К. Е. Строение литых сплавов системы Hf–Ru–Rh в области составов 0–50% (ат.) Hf / К. Е. Корниенко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая // III-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений». Труды конференции. 23–25 мая 2012 г., Киев, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2012. – С. 45.

16. Корниенко К. Е. Строение литых сплавов системы Hf–Ru–Rh в области составов 50–100% (ат.) Hf / К. Е. Корниенко, **Л. С. Крикля**, В. Г. Хоружая // Седьмая Международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». Тезисы докладов (под редакцией академика НАН Украины В. В. Скорохода). 24–28 сентября 2012 г., Дом творчества ученых «Кацивели», п.г.т. Кацивели, Автономная Республика Крым, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2012. – С. 250.

17. **Крикля Л. С.** Фазовые равновесия в системе Hf–Ru–Rh в области составов 0–50% (ат.) Hf при субсолідусных температурах / **Л. С. Крикля**, К. Е. Корниенко, В. Г. Хоружая // «ПМ 2012. Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра. 60-летию Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины посвящается». Тезисы докладов. 27–30 ноября 2012 года. Киев, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2012. – С. 81.

18. **Kriklya L. S.** Phase Constituents of the Hf–Ru–Rh System Alloys in As-cast and Annealed at Subsolidus Temperatures States / **L. S. Kriklya**, K. Ye. Korniyenko, V. G. Khorujaya // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2013. Collected Abstracts. – Lviv: LNU, 2013. – P. 51.

19. **Крикля Л. С.** Фазовые равновесия в системе Hf–Ru–Rh в области составов 50–100% (ат.) Hf при субсолідусных температурах / **Л. С. Крикля**, К. Е. Корниенко, В. Г. Хоружая // 4-я Международная конференция HighMatTech. Тезисы докладов. 7–11 октября 2013 г., Киев, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2013. – С. 97.

20. Крикля Л. С. Строение сплавов частичной системы Ru–HfRu–HfRh–Rh, отожженных при субсолидусных температурах / Л. С. Крикля, К. Е. Корниенко, В. Г. Хоружая // «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве». Материалы V Международной научно-технической конференции, Краматорск, 21–25 сентября 2015 года. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 106–107.

21. Крикля Л. С. Физико-химическое взаимодействие гафния в двойных и тройных системах с тугоплавкими металлами группы платины / Л. С. Крикля, К. Е. Корниенко, В. Г. Хоружая // 5-я Международная конференция HighMatTech. Тезисы докладов. 5–8 октября 2015 г., Киев, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2015. – С. 41.

22. Крикля Л. С. Фазовые равновесия при кристаллизации сплавов частичной системы Ru–HfRu–HfRh–Rh / Л. С. Крикля, К. Е. Корниенко, В. Г. Хоружая // 5-я Международная конференция HighMatTech. Тезисы докладов. 5–8 октября 2015 г., Киев, Украина. – Киев: ИПМ НАНУ, 2015. – С. 51.

## АНОТАЦІЯ

Крикля Л. С. Фазові рівноваги в подвійних і потрійних системах гафнію з тугоплавкими металами групи Платини. — На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія. — Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Комплексом методів фізико-хімічного аналізу досліджено подвійні Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir та потрійні Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh системи в повному інтервалі концентрацій. Вперше побудовано діаграми стану систем Hf–Ru–Ir(Rh), які представлено у вигляді проєкцій поверхонь ліквідусу і солідусу на концентраційний трикутник, діаграм плавкості, реакційних схем, ізотермічних і політермічних розрізів. Заново побудовані діаграми стану систем Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os і Hf–Ir. Поглиблено аналіз закономірностей будови діаграм стану подвійних і потрійних систем. Показано, що в утворенні проміжних фаз певної стехіометрії важливими є розміри атомів компонентів і електронна концентрація сполук, а визначальною — будова атомів компонентів.

Характер фазових рівноваг у потрійних системах визначається термодинамічно стабільними фазами на основі сполук  $AB$  і  $AB_3$ , а протяжність областей гомогенності фаз — будовою кристалічних ґраток фаз, розмірами атомів компонентів та будовою їх атомів (здатністю до стиснення).

Вперше здійснено прогноз будови діаграм стану четверних систем за участю гафнію і тугоплавких металів групи Платини та обмежуючих потрійних систем Ru–Os–Rh, Ru–Os–Ir, Rh–Os–Ir і Ru–Rh–Ir; висловлено припущення щодо характеру фазових рівноваг в споріднених четверних системах з цирконієм і титаном. Отримані результати є надійним довідниковим матеріалом для розробки нових матеріалів і сплавів спеціального призначення за участю гафнію та тугоплавких металів групи Платини.

**Ключові слова:** фазові рівноваги, гафній, метали групи Платини, діаграма стану, поверхня солідусу, поверхня ліквідусу.



## АННОТАЦИЯ

Крикля Л. С. Фазовые равновесия в двойных и тройных системах гафния с тугоплавкими металлами группы Платины. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Комплексом методов физико-химического анализа исследованы структура и свойства сплавов двойных Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir и тройных Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh систем в полном интервале концентраций.

Впервые построены диаграммы состояния систем Hf–Ru–Ir(Rh), представленные в виде проекций поверхностей ликвидуса и солидуса на концентрационный треугольник, диаграмм плавкости, реакционных схем, изотермических и политермических разрезов. Новые соединения в системах не обнаружены. В фазовых равновесиях участвуют твердые растворы на основе компонентов и промежуточных фаз, которые образуются в соответствующих двойных системах. При субсолидусных температурах существует непрерывный ряд твердых растворов между изоструктурными эквиатомными фазами CsCl-типа.

Заново построены диаграммы состояния систем Hf–Ru, Hf–Os, Hf–Rh и Hf–Ir. Во всех системах конгруэнтно образуется эквиатомная фаза (CsCl-тип), претерпевающая в системах с родием и иридием полиморфные превращения. Твердофазные невариантные равновесия связаны с появлением  $\alpha$ -гафния, а в системах с родием (иридием) — с образованием  $\delta'$  и  $\delta''$ -фаз, а также фазы на основе соединения  $\text{Hf}_3\text{Rh}_4$  в системе Hf–Rh.

Углублен анализ закономерностей в строении диаграмм состояния названных двойных и тройных систем. Показано, что в образовании промежуточных фаз определенной стехиометрии важными факторами являются размеры атомов компонентов и электронная концентрация соединений, а определяющим — строение атомов компонентов (способность их к деформации и образованию дополнительных межатомных связей).

Характер фазовых равновесий в тройных системах определяется термодинамически стабильными фазами на основе соединений  $AB$  и  $AB_3$ , а протяженность областей гомогенности фаз — размерами атомов компонентов и строением их атомов (способностью их к деформации), строением кристаллических решеток фаз.

Впервые выполнен прогноз строения диаграмм состояния четверных систем гафния с тугоплавкими металлами группы Платины и ограничивающих тройных систем Ru–Os–Rh, Ru–Os–Ir, Rh–Os–Ir и Ru–Rh–Ir.; высказаны предположения относительно характера фазовых равновесий в родственных четверных системах с цирконием и титаном. Характер равновесий в четверных системах будет определяться термодинамически стабильными фазами на основе соединений  $AB$ ,  $AB_3$  и фазами Лавеса  $AB_2$ .

Полученные результаты являются надежным справочным материалом и представляют собой научную базу для разработки новых материалов и сплавов специального назначения с участием гафния и тугоплавких металлов группы Платины.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, гафний, металлы группы Платины, диаграмма состояния, поверхность солидуса, поверхность ликвидуса.

## SUMMARY

Kriklya L. S. Phase Equilibria in the Binary and Ternary Systems of Hafnium with Refractory Platinum Group Metals. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

Using complex of physico-chemical analysis techniques the binary Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os, Hf–Ir and the ternary Hf–Ru–Ir, Hf–Ru–Rh systems are studied in the whole ranges of compositions. Phase diagrams of the Hf–Ru–Ir(Rh) systems are constructed for the first time. They are represented in the view of liquidus and solidus surfaces projections, melting diagrams, reactions schema (Scheil diagrams), isothermal and vertical sections. Phase diagrams of the systems Hf–Ru, Hf–Rh, Hf–Os and Hf–Ir are renewed. Analysis of phase diagrams constitution regularities for these binary and ternary systems is deepened. It is shown that in formation of intermediate phases of the certain stoichiometries the atomic sizes and electronic concentration are important factors, and constitution of the components atoms is the determinative factor. The character of phase equilibria in the ternary systems is formed by the thermodynamically stable  $AB$ - and  $AB_3$ -phases, extensions of the homogeneity ranges of the phases depend on the sizes of the components atoms, crystal structures of the phases and on constitution of the components atoms. Prognosis of constitution of the quaternary systems phase diagrams with participation of hafnium and refractory platinum group metals and of the boundary ternary Ru–Os–Rh, Ru–Os–Ir, Rh–Os–Ir and Ru–Rh–Ir is carried out; it is supposed about the character of phase equilibria in the relative quaternary systems with zirconium and titanium. The obtained results serve as the reliable handbook data for development of new materials and of special alloys with participation of hafnium and refractory platinum group metals.

**Keywords:** phase equilibria, hafnium, platinum group metals, phase diagram, solidus surface, liquidus surface.

Підписано до друку 29.09.2016 р.