

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

БОНДАР АНАТОЛІЙ АДОЛЬФОВИЧ



УДК 541.1:669.017

**ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ, УТВОРЕНИХ *d*-МЕТАЛАМИ
З *p*-ЕЛЕМЕНТАМИ III-ОЇ ТА IV-ОЇ ГРУП, ЯК НАУКОВА ОСНОВА
РОЗРОБКИ МАТЕРІАЛІВ З ВИСОКОЮ ПИТОМОЮ МІЦНІСТЮ В
ШИРОКОМУ ТЕМПЕРАТУРНОМУ ІНТЕРВАЛІ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Великанова Тамара Яківна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ,
завідувач відділу фізичної хімії
неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
академік НАН України
Туркевич Володимир Зіновійович,
Інститут надтвердих матеріалів
імені В. М. Бакуля НАН України,
директор інституту

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Сокольський Володимир Еммануїлович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
провідний науковий співробітник
кафедри фізичної хімії

доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
імені В. Є. Лашкарьова НАН України,
учений секретар інституту

Захист відбудеться « 19 » грудня 2016 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3 у залі засідань вченої ради (корпус Б, к. 208).

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 розісланий « 18 » листопада 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02
доктор хімічних наук

О. В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Прогрес в аерокосмічній техніці та авіації, зокрема, підвищення енергоефективності транспортних засобів, у значній мірі пов'язаний з розробкою нових матеріалів з підвищеною питомою міцністю в певному температурному інтервалі, який бажано розширювати. Широке застосування в літальних апаратах знайшли титанові і алюмінієві сплави насамперед завдяки їх високій питомій міцності. Починаючи з 80-х років минулого століття фокус матеріалознавчих досліджень перемістився від питань, пов'язаних із твердорозчинним зміцненням титану і алюмінію, до проблем розробки метал-матричних композитів і матеріалів на основі впорядкованих алюмінідних фаз (структура яких може розглядатися як похідна від ГЦК або ОЦК металів). Вважають, що серед алюмінідів до найперспективніших належать титаноалюмінідні матеріали на основі γ -TiAl (L₁₀-структура типу AuCu) та О-фази Ti₂NbAl (структурний тип NaHg) і матеріали на основі системи Al-Fe – фаза Гайслера Fe₃Al (D0₃-структура типу BiF₃) та FeAl_{1-x} (B2-структура типу CsCl).

Аналіз літературних даних про матеріали на основі алюмінідних фаз показує, що для оптимізації властивостей існує необхідність введення легуючих добавок до подвійних сплавів систем Al-Ti і Al-Fe. Найбільшу зацікавленість на час початку даної дисертаційної роботи привертала сплави потрійних систем Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti та Al-C-Ti (матеріали двигунів літальних апаратів) і Al-Fe-Ta (насамперед, матеріали парових енергетичних установок) з температурою експлуатації понад 600 °C. Інтерес до системи Al-C-Ti в останні роки зріс завдяки існуванню у ній наноламінатних MAX-фаз Ti₂AlC і Ti₃AlC₂, які мають унікальний набір властивостей: жаростійкість до ~1300 °C на повітрі, високі жароміцність (від 550 до ~400 МПа при температурі від кімнатної до 1000 °C) і питома міцність, висока стійкість до повзучості, втоми та термоудару при відносно високих мікропластичності і тріщиностійкості, високий модуль Юнга (від ~300 до ~250 МПа при температурі від кімнатної до 950 °C для Ti₃AlC₂), високу термо- та електропровідність, здатність до обробки звичайним інструментом при кімнатній температурі завдяки невисокій твердості, гарній фрикційній властивості, тощо.

Завдяки важливості згаданих потрійних систем, вони стали об'єктами досліджень в ряді робіт. Але складний характер фазових рівноваг і фазових перетворень не дозволив побудувати надійні діаграми стану, які потрібні для переходу від емпіричного до науково обґрунтованого підходу у виборі складу матеріалів і параметрів їх отримання та експлуатації.

Для титано- і алюміній-матричних композитів як найкращі зміцнюючі фази розглядаються бориди TiB і TiB₂, відповідно. Обидва бориди тугоплавкі, зносостійкі і тверді, мають високі модулі Юнга. Вони знаходяться в термодинамічній рівновазі з фазами на основі титану або алюмінію, відповідно. Між цими боридами і металічними фазами існує мінімальна різниця в коефіцієнтах термічного розширення і достатньо ефективна кристалографічна когерентність. Завдяки існуванню евтектики між титановою фазою і TiB для отримання сплавів можливе використання методу традиційної плавильної металургії. Евтектичні сплави, які можна розглядати як *in situ* композити, заслуговують на увагу завдяки їх добрим

ливарним властивостям і термічній стабільності фазових складових. Певним недоліком евтектики (Ti) + TiB є відносно невеликий вміст у ній боридної зміцнюючої фази – ~9 % (об.). Тому для підвищення характеристик міцності евтектичних титан-боридних сплавів слід поєднати вплив бориду з твердорозчинним зміцненням титанової матриці. Ефективні елементи для легування сплавів титану встановлено давно. Але системи Ti–B–Z, де Z – один легуючий елемент чи декілька із Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або (і) Mo, ще потребували матеріалознавчих досліджень на момент початку цієї роботи, зокрема, побудови надійних діаграм стану і розробки термодинамічних описів потрібних систем як бази конструювання багатокомпонентних сплавів із змішаним типом зміцнення.

Важливо підкреслити, що в останні три десятиліття зростає актуальність забезпечення термодинамічного моделювання методом CALPHAD надійними експериментальними даними по фазових рівновагах і термодинамічних властивостях. Насамперед потреба обумовлена впровадженням комп'ютерного моделювання у виробництво матеріалів. Це передбачає використання набору термодинамічних параметрів, які часто можна отримати лише як параметри термодинамічного моделювання, оскільки їх неможливо виміряти з достатньою надійністю експериментальними методами. Крім цього, взаємоузгоджені термодинамічні описи подвійних і потрібних систем відкривають для досліджень багатокомпонентні системи, до яких належать як складнолеговані сплави на основі одного компонента з комбінованим типом зміцнення, так і полікомпонентні (наприклад, так звані високоентропійні сплави).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича (м. Київ) у рамках тем:

- “Діаграми стану і термодинаміка багатокомпонентних металічних систем на основі *s*, *p*-елементів і перехідних металів, як наукова основа розробки конструкційних сплавів з підвищеною питомою міцністю, жаростійких покриттів, високотемпературних припойних матеріалів та сплавів з особливими електрофізичними властивостями”, номер держ. реєстрації 0100U006338 (2000–2002);
- “Вплив термомеханічної обробки на структуру та механічну поведінку титанових сплавів та *in-situ* композитів на їхній основі”, номер держ. реєстрації 0101U001650 (2001–2004);
- “Дослідження структури і механічних властивостей жаростійких титанових сплавів з евтектичним зміцненням”, партнерський проект УНТЦ Р-060 (2001–2004);
- “Дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем *d*-металів з бором, силіцієм та алюмінієм як основи жароміцних і жаростійких сплавів з керованою структурою”, номер держ. реєстрації 0103U005196 (2003–2005);
- “Структура та фазові перетворення в сплавах систем Ti–Si–X та Ti–B–X та їх вплив на фізико-механічні властивості матеріалів на їх основі”, номер держ. реєстрації 0105U003546, 2005;
- “Структурні та фізико-механічні підґрунтя оптимізації властивостей перспективних жароміцних сплавів на основі титану”, номер держ. реєстрації 0102U001260 (2002–2006);

– “Execution of Key Experiments for CALPHAD Modeling of the Al-Ti-Nb-Ta-B System”, contract agreement between Laboratory of Materials Processing and Powder Metallurgy (MVT), Helsinki University of Technology, Espoo, Finland and Frantsevych Institute for Problems of Materials Science (IPMS), National Academy of Sciences of Ukraine, financed by the European Commission under the project Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification (IMPRESS) within Sixth Framework Programme (2008);

– “Нові евтектичні титанові сплави, зміцнені високодисперсною силіцидо-боридною або германідо-боридною фазою”, проект УНТЦ 3382 (2006–2009);

– “Діаграми стану та термодинаміка багатокомпонентних систем як фізико-хімічні засади розробки нових сплавів із специфічними властивостями: легких твердих на основі комплексних боридів, об’ємно-аморфізованих, квазікристалоутворюючих, жароміцних титанових, а також сплавів з ефектом пам’яті форми”, номер держ. реєстрації 0106U004137 (2006–2009).

– “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень в 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”, номер держ. реєстрації 0110U002347 (2010–2012).

– “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”, номер держ. реєстрації 0113U000310 (2013–2015).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – побудувати діаграми стану, як наукову основу розробки конструкційних матеріалів з високими питомою міцністю і жароміцністю, для потрійних систем Al-Fe-Ta і Al-Ti-*X*, в яких утворюються алюмінідні фази, де *X* – Nb, Ta, Cr або C, і для систем B-Ti-*Z*, в яких реалізуються титан-боридні та інші евтектики, де *Z* – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, на основі отриманих експериментальних результатів і критично проаналізованих літературних даних, застосовуючи при наявності необхідної вихідної інформації термодинамічне моделювання (CALPHAD).

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних задач:

1. Розробити методику представлення інваріантних та моноваріантних реакцій (рівноваг) у реакційних схемах за Шайлем для хімічних і магнітних упорядкувань (неперервних перетворень) з метою розширення меж їх застосування на всі можливі випадки фазових перетворень у сплавах.

2. Для подвійних систем Al-Ta та Fe-Ta і потрійних Al-Fe-Ta, Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti, Al-C-Ti, Al-B-Ti, B-Si-Ti, B-Ge-Ti, B-Sn-Ti, B-Ti-V, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti встановити параметри фазових рівноваг та характер фазових перетворень у недостатньо досліджених температурно-концентраційних областях.

3. Для подвійних систем Al-Ta та Fe-Ta і потрійних Al-Fe-Ta, Al-Nb-Ti, Al-Ta-Ti, Al-C-Ti, Al-B-Ti, B-Nb-Ti та B-Mo-Ti створити термодинамічні описи на основі отриманих експериментальних результатів та критично проаналізованих

літературних даних і шляхом термодинамічного розрахунку побудувати надійні діаграми стану.

4. Для потрійної системи Al–Cr–Ti і подвійних Al–Ti, Al–Nb, Al–Ta, B–Ti, B–Nb та Fe–Ta провести ключові експерименти і створити для них, а також для Al–Cr і B–Mo, термодинамічні описи на основі критично проаналізованих літературних даних та отриманих експериментальних результатів і розрахувати надійні діаграми стану.

5. Провести дослідження характеристик міцності (жароміцності) і твердості вибраних сплавів для оцінки їх перспективності і виявлення залежності властивостей сплавів від їх складу.

6. Провести аналіз топології діаграм стану досліджених та споріднених систем, виявити закономірності фізико-хімічної взаємодії і критерії для тренд-аналізу і прогнозування фазових рівноваг у невивчених системах.

Об'єкт дослідження – сплави потрійних систем Al–Fe–Ta, B–Ti–X, де X – Nb, Ta, Cr або C, і B–Ti–Z, де Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, а також недостатньо досліджених подвійних обмежуючих систем.

Предмет дослідження – фазові рівноваги та фазові перетворення у системах, утворених титаном з алюмінієм, бором та іншими *p*-елементами або *d*-металами, а також у системі Al–Fe–Ta, взаємозв'язок структури і фізико-механічних властивостей.

Методи дослідження: рентгенівський фазовий аналіз (РФА); оптична та скануюча (растрова) електронна мікроскопія (СЕМ) із локальним рентгеноспектральним аналізом (ЛРСА) та зворотною дифракцією електронів Кікучі (EBSD); пірометричні вимірювання температур початку плавлення сплавів методом Пірані-Альтертума; диференційний термічний аналіз (ДТА); ядерний магнітний резонанс ізотопів ^{11}B ; ізопериболічна калориметрія розчинення; вимірювання мікротвердості фаз за Віккерсом при кімнатній температурі та твердості сплавів за Віккерсом від кімнатної температури до 800–900 °C у вакуумі; визначення механічних характеристик матеріалу за результатами випробовувань на одновісне стиснення від кімнатної температури до 800 °C і на згин при кімнатній температурі.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше побудовано діаграми стану потрійних системах Al–Fe–Ta, Al–Ta–Ti, Al–C–Ti, Al–B–Ti, B–Nb–Ti та B–Mo–Ti при високих температурах, які включають інтервал плавлення сплавів, у повному інтервалі концентрацій, а також для потрійних систем B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti та B–Ti–V у багатих на титан областях, на основі власних експериментальних даних по фазових рівновагах та фазових перетвореннях у сплавах.

2. Знайдено нові тернарні сполуки у $\text{O-Ti}_{2,17}\text{Ta}_{0,77}\text{Al}_{1,06}$ і $\text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{B}$ структурних типів NaHg (ізоструктурна $\text{O-Ti}_2\text{NbAl}$) і Fe_2P (тернарний варіант $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ або Zr_6CoGa_2). Встановлено температурно-концентраційні області їх стабільності і зроблено оцінку щодо можливого застосування.

3. Вперше отримано термодинамічні описи (розроблено термодинамічні моделі) потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–Ta–Ti, Al–B–Ti, Al–C–Ti, B–Nb–Ti та B–

Mo–Ti оптимізацією термодинамічних даних з використанням власних експериментальних результатів.

4. Вперше описані і класифіковані всі можливі інваріантні рівноваги у подвійних і потрійних системах, які є наслідком існування моноваріантних перетворень другого чи більш високого роду (неперервних перетворень) і запропоновано спосіб їх представлення у реакційних схемах за Шайлем. Розширені реакційні схеми стали інструментом, який дозволяє перевірити повноту і взаємоузгодженість комплексу моноваріантних та інваріантних реакцій (фазових об'ємів та ізотермічних площин) для систем із неперервними перетвореннями.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що:

- Отримані нами термодинамічні описи систем Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–Cr–Ti і Al–C–Ti, які адекватно відтворюють експериментальні дані по фазових рівновагах і фазових перетвореннях, являються базовою науковою інформацією для розробки нових багатокомпонентних сплавів на їх основі, удосконалення складу і технології виробництва.
- Встановлений характер взаємозв'язку між співвідношенням вмісту титану та алюмінію у сплавах на основі γ -TiAl і оптимальним вмістом легуючих β -стабілізаторів (*d*-металів V–VIII груп), з одного боку, і структурою сплавів та їх фізико-механічними властивостями, з другого, буде використано для оптимізації вмісту алюмінію в залежності від вмісту β -стабілізаторів у складнолегованих сплавах для досягнення оптимальних фізико-механічних властивостей (міцності та пластичності) при температурах від кімнатної до 700–800 °C.
- Дані про концентраційні межі існування гетерогенних областей в сплавах, що містять подвійні або потрійні алюмініди γ , α_2 і β в потрійних системах в залежності від температури, і дані по температурах фазових перетворень будуть використані безпосередньо для визначення складу сплавів і режимів їх термообробки при конструювання титан-алюмінідних сплавів.
- Виявлені в роботі області складів сплавів, у яких реалізується дисперсна структура двофазної титан-боридної та трифазної титан-силіцидо-боридної евтектик, і дані щодо впливу легуючих добавок (алюмінію, силіцію, германію, олова, ванадію, ніобію або молібдену) відкривають шлях до науково обґрунтованого вибору як самих легуючих елементів, так і їх вмісту для оптимізації механічних властивостей (міцності, жароміцності та пластичності) і підвищення робочих температур титанових *in-situ* композитів до ~650 °C (920 K).
- Побудовані діаграми стану і результати досліджень структури та фізико-механічних властивостей сплавів – наукове підґрунтя для розробки жароміцних титан-алюмінідних матеріалів, титан-матричних композитів і матеріалів на основі *MAX*-фаз. Діаграми стану будуть включені в довідники та бази даних і використані як довідковий матеріал матеріалознавцями, спеціалістами з фізичної та неорганічної хімії, фізики міцності та ін. і забезпечать розробку новітніх матеріалів для авіаційної та аерокосмічної техніки.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети, вибір об'єктів дослідження та постановку задач проведено дисертантом разом із науковим консультантом. Пошук та аналіз літературних даних і планування наукового

експерименту виконано дисертантом самостійно. Основний масив технічних операцій – виплавку, термообробку та атестацію сплавів, підготовку зразків для дослідження тощо – виконано під безпосереднім керівництвом дисертанта. Рентгенівський фазовий аналіз проведено разом із Л. А. Думою та О. С. Фомічовим; диференційний термічний аналіз – разом із В. М. Петюхом та к.х.н. П. С. Марценюком. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії проведено разом із д-ром У. Хехт (Центр космічного матеріалознавства, ACCESS e.V., у м. Аахені, Німеччина), В. Б. Соболевим (Технічний центр НАН України) та А. В. Самелюком (відділ № 22 Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича – ІПМ). Дослідження методом ЯМР виконано разом із к.х.н. В. В. Трачевським та Ю. М. Білобровим (Технічний центр НАН України); вимірювання мікротвердості – разом із С. Ю. Артюх і О. А. Потажевською (відділ № 6 ІПМ). Вимірювання твердості за Віккерсом в інтервалі температур від кімнатної до 800–900 °С проведено дисертантом разом із М. П. Буркою та В. М. Вобліковим (відділ № 22 ІПМ); визначення механічних характеристик за результатами випробувань на одновісний розтяг, на одновісне стиснення та на згин – разом із к.ф.-м.н. Я. І. Євичем і к.ф.-м.н. Д. Г. Вербилом (відділ № 8 ІПМ). Хімічний аналіз зроблено к.х.н. В. В. Гарбузом та В. А. Петровою (відділ № 17 ІПМ) за участю дисертанта. Обробку рентгенограм та інтерпретацію даних рентгенівського фазового аналізу, результатів скануючої електронної мікроскопії і ДТА для систем Al–Fe–Ta та Al–Ti–X, де X – Nb, Ta, Cr або C, виконано дисертантом самостійно. Для систем B–Ti–Z, де Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, ці роботи проведено разом із к.х.н. Д. Б. Борисовим, к.т.н. Н. І. Циганенко і О. А. Потажевською.

Вся сукупність даних по кожній із систем інтерпретована, проаналізована та обговорена дисертантом із науковим консультантом та співавторами статей і використана для побудови діаграм стану. Отримані в ході виконання дисертаційної роботи експериментальні результати та критично проаналізовані дані із літературних джерел використані для термодинамічного моделювання і розрахунків, проведених спільно із д-ром В. Т. Вітусевичем (ACCESS e.V.), які реалізовані в режимі безперервного обміну інформацією із зворотнім зв'язком між експериментальною і розрахунковою частинами роботи, що забезпечило високу надійність і адекватність розроблених моделей.

Отриманий об'єм результатів по вивчених групах систем проаналізовано та систематизовано дисертантом самостійно. Узагальнення результатів та висновки обговорено із науковим консультантом.

Апробація результатів дисертації. Одержані результати представлені та обговорені на міжнародних конференціях: CALPHAD XXX International Conference, York (England, UK), 2001; Sixth International School – Conference “Phase Diagrams In Materials Science”, Kyiv (Ukraine) 2001; 14th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, St. Petersburg (Russia), 2002; VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compound, Lviv (Ukraine), 2002; International Conference “Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges”, Kyiv (Ukraine), 2002; 15th International Symposium on Boron, Borides and Materials, Hamburg (Germany), 2005; IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv (Ukraine), 2005; Международная конференция

“Современное материаловедение: достижения и проблемы”, г. Киев (Украина), 2005; CALPHAD XXXV Conference, Haifa (Le Meridien Hotel, Israel), 2006; Международная конференция HighMatTech-2007, г. Киев (Украина), 2007; “16th International Symposium on Boron, Borides and Materials”, Matsue, Shimane (Japan), September 2008; Международная научно-техническая конференция “Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве”, г. Краматорск (Украина), 2009; Тринадцата наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2011», м. Львів (Україна), 2011; 3-я Международная конференция HighMatTech, г. Киев (Украина), 2011; «Технологічний розвиток аерокосмічної галузі – одна з основних передумов відновлення обсягів виробництва в машинобудуванні»: Четверта технічна конференція Українського відділення міжнародного товариства з просування матеріалів і технологій SAMPE (м. Київ, Український науково-дослідний інститут авіаційної технології, 13.11.2014 р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 63 наукових працях, із них 32 статті та 31 тези доповідей на наукових конференціях.

Об’єм і структура дисертації. Дисертація включає в себе вступ, 6 розділів, загальні висновки, список використаних джерел із 689 найменувань і 7 додатків. Робота викладена на 865 сторінках, із них 184 сторінки додатків, і включає в себе 306 рисунків і 69 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено її мету та основні завдання, наукову новизну, практичне значення, особистий внесок здобувача та ін.

У першому розділі здійснено аналіз сучасного стану розвитку жароміцних матеріалів на основі алюмінідів Fe_3Al , FeAl_{1-x} та TiAl і на основі титаноматричної евтектики (Ti) + TiB. Він показав, що провідними системами, діаграми стану яких потрібні для науково-обґрунтованого підходу до вирішення проблем розробки цих матеріалів є наступні:

- Al–Fe–Ta для матеріалів на основі Fe_3Al і FeAl_{1-x} ;
- Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti та Al–C–Ti для матеріалів на основі TiAl ;
- потрійні системи B–Ti–Z, де Z – *p*-елемент або *d*-метал із Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, для матеріалів на основі титан-боридних та інших евтектик.

Виявилося, що вказані системи недостатньо досліджені при високих температурах – стосовно способу кристалізації сплавів і параметрів фазових рівноваг за участю розплаву дані були або обмеженими і суперечливими (системи Al–Fe–Ta, Al–Nb–Ti, Al–B–Ti, B–Mo–Ti та B–Si–Ti), або практично відсутніми (для систем Al–Ta–Ti, Al–C–Ti, B–Ge–Ti, B–Ti–V та B–Nb–Ti). Для системи B–Sn–Ti публікації взагалі не знайдені. Тому для зазначених систем, враховуючи великий практичний інтерес, було взято за мету побудувати діаграми стану за власними експериментальними результатами (насамперед в області рівноваг із рідкою фазою) з урахуванням критично проаналізованих літературних даних і застосуванням у складних випадках термодинамічного моделювання (CALPHAD). Із подвійних систем, які обмежують згадані потрійні, системи Al–Ta та Fe–Ta потребували

створення термодинамічних описів на основі результатів всеосяжних експериментальних досліджень, для Al–Ti, Al–Nb, B–Ti та B–Nb – ключових експериментів, а для систем B–Mo і Al–Cr експериментальних даних опубліковано достатньо.

Виходячи із будови діаграми стану системи Al–Fe, яка разом із фазовими переходами I-го роду включає хімічні і магнітні впорядкування як перетворення другого роду (неперервні перетворення), прогнозовано складний комплекс інваріантних реакцій у потрійній системі Al–Fe–Ta. Для контролю повноти і взаємоузгодженості інваріантних реакцій для цієї системи було неможливо скористатися реакційною схемою за Шайлем, оскільки на початок виконання нашої роботи не було способів представлення у ній моно- та інваріантних реакцій хімічних і магнітних упорядкувань. Тому виникла необхідність удосконалення цього інструменту як одного з перших завдань нашої роботи.

У другому розділі описані результати аналізу можливих варіантів взаємозв'язку (комбінування) моноваріантних перетворень першого і другого (чи більш високого) роду у подвійних і потрійних системах. Для цього моноваріантні фазові границі неперервних перетворень другого роду (чи більш високого) розглядаються як такі, що мають певну як завгодно малу ширину. Це значить, що перетворення другого чи ще вищого роду умовно розглядається так, як ніби воно першого роду. Проведено класифікацію інваріантних реакцій, що можуть появитися при такій взаємодії: всього 30 видів (із неперервними перетвореннями і без них) – шість конгруентних, 12 інконгруентних і 12 вироджених. Запропоновано спосіб їх представлення в реакційній схемі за Шайлем. Показано, що повна реакційна схема, яка включає неперервні фазові перетворення, адекватно відображаючи діаграму стану системи, дозволяє перевірити повноту і взаємоузгодженість комплексу моноваріантних та інваріантних реакцій (фазових об'ємів та ізотермічних площин).

Для подвійних систем Al–Ta та Fe–Ta і потрійної Al–Fe–Ta отримано експериментальні дані про структуру литих і відпалених сплавів комплексом методів ідентифікації співіснуючих фаз та визначення їх складу і про температури фазових перетворень: РФА, металогія (SEM/EDS та SEM/EBSD), ДТА, ДСК, пірометрія (метод Пірані-Альтертума) та ізопериболічна калориметрія розчинення. Обробка цих результатів з використанням доступного масиву літературних даних, критично проаналізованих традиційним експертним способом і за допомогою CALPHAD-методу (пакет програм Thermo-Calc), дозволила отримати нові термодинамічні описи, за якими розраховані надійні діаграми стану.

Нова версія діаграми стану системи **Al–Ta** (рис. 1a) включає чотири стабільних сполуки: (σ -фаза (Ta_2Al), яка має велику протяжність, від 51 до 81 % ат. Ta; ϕ -фаза ($Ta_{48}Al_{38}$), яка утворюється конгруентно із σ ; $Ta_{39}Al_{69}$ (κ -фаза), стабільна в температурному інтервалі 1098–1612 °C (1371–1885 K), і ϵ -фаза $TaAl_3$. У системі **Fe–Ta** стабільні дві проміжні фази із широкими областями гомогенності: фаза Лавеса (λ), яка плавиться конгруентно, і μ -фаза, яка утворюється за перитектичною реакцією (рис. 1б).

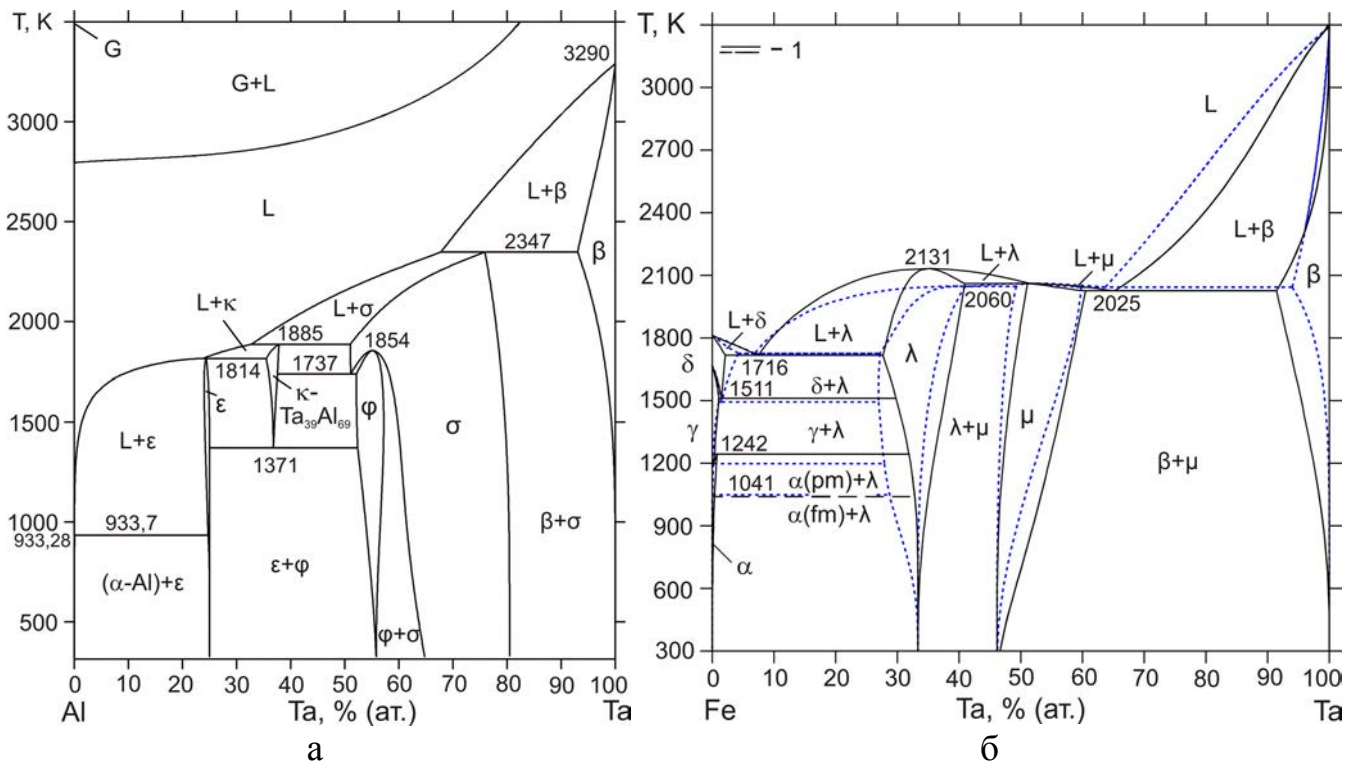


Рис. 1. Діаграми стану систем Al–Ta (а) і Fe–Ta (б), розраховані за отриманим термодинамічним описом (1) і за попереднім (A. Danon, C. Servant, 2003) (точкові лінії)

У потрійній системі **Al–Fe–Ta** існують такі стабільні характерні фази (рис. 2): фаза Лавеса (λ) на основі TaFe_2 , яка розчиняє до 56% (ат.) Al; μ -фаза ($D8_5$), яка розчиняє до 39% (ат.) Al; σ -фаза на основі Ta_2Al , яка розчиняє до 12% (ат.) Fe; тернарна фаза Хайслера $L2_1$, яка змодельована як стабільна, що утворюється в ході реакції упорядкування другого роду в області $\text{Ta}_{0,04}\text{Fe}_{0,50}\text{Al}_{0,46}$ і область гомогенності якої при зниженні температури наближається до стехіометричного складу TaFe_2Al .

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень і термодинамічного моделювання для потрійних систем Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti та Al–C–Ti і подвійних обмежуючих Al–Ti та Al–Nb. Для системи **Al–Ti** експериментально підтверджено версію діаграми стану Шустера і Пальма (J. C. Schuster, M. Palm, 2006) із максимальною температурою плавлення твердого ОЦК-розчину $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$ і відтворено отриманим термодинамічним описом (рис. 3), який базується на великому масиві літературних даних. Для системи **Al–Nb** експериментально уточнена температура плавлення інтерметаліду NbAl_3 , яка виявилася вищою на 20–30 °C за прийняту раніше, і підтверджено наявні в літературі дані для інших концентраційних областей.

Для систем **Al–Nb–Ti** і **Al–Ta–Ti** отримано набір параметрів фазових рівноваг і температур фазових перетворень, включаючи плавлення та інші фазові перетворення (зокрема, двофазні області $\alpha_2 + \gamma$, області існування тернарних фаз O і растрової електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу (SEM/EDX), зворотної електронної дифракції Кікучі (SEM/EBSD) і рентгенівським фазовим

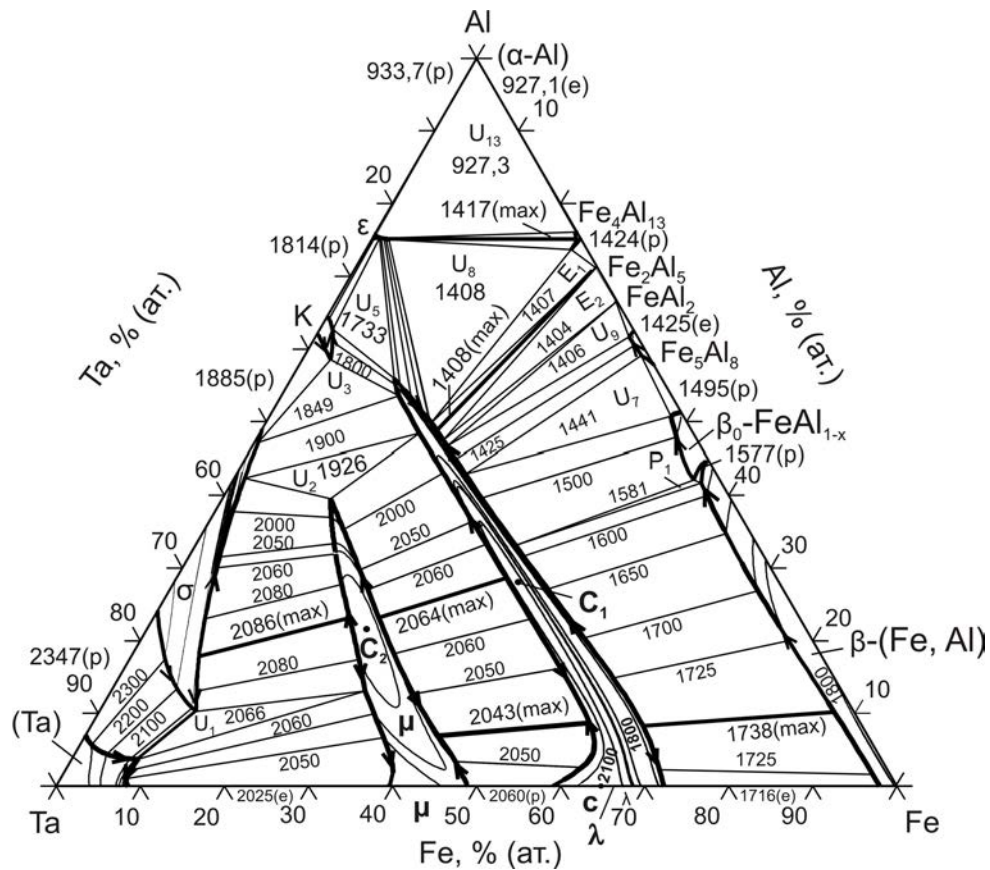


Рис. 2. Проекція поверхні солідуса системи Al–Fe–Ta, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в К). Точки σ , C_1 і C_2 – конгруентне плавлення фаз λ (2131 та 1850 К) і μ (1822 К) відповідно

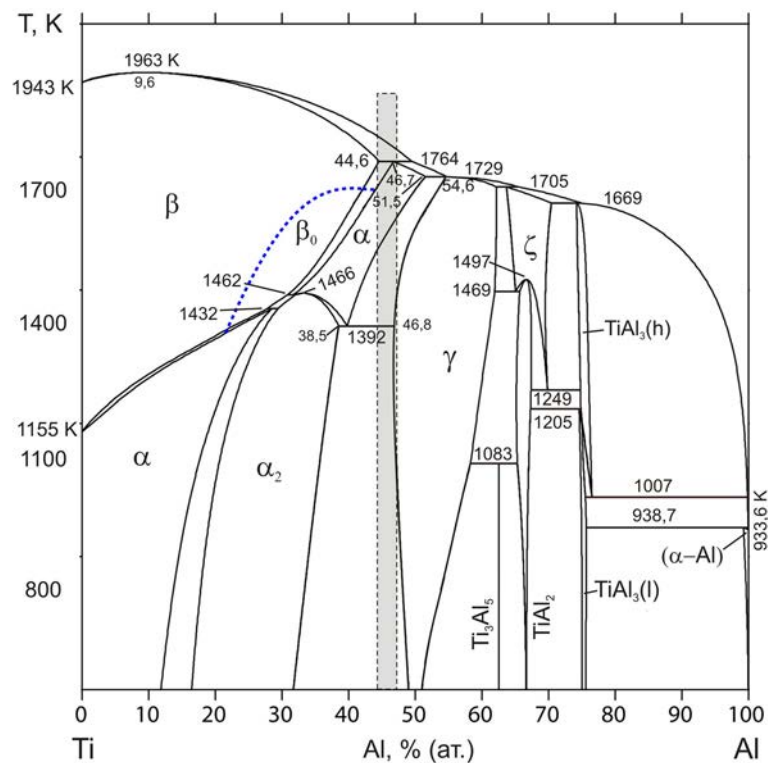


Рис. 3. Діаграма стану системи Al–Ti, розрахована за нашим термодинамічним описом. Виділена область двофазних $\gamma + \alpha_2$ титан-алюмінідних матеріалів

аналізом. Знайдені тернарні сполуки утворюються за твердофазними реакціями $\alpha_2 + \beta_0 \leftrightarrow O$ і $\alpha_2 + \sigma \leftrightarrow \omega$ при 848 і 895 °C (± 5 °C), відповідно. На основі отриманих експериментальних результатів і великого масиву критично проаналізованих літературних даних розроблено нові термодинамічні описи, які достатньо коректно відтворюють наявні експериментальні дані у всьому трикутнику складів. Розроблені термодинамічні моделі фаз, дво- або трипідграткові, порівняно прості, що полегшує застосування розроблених термодинамічних описів для моделювання більш складних систем, для яких обмежуючими є потрібні Al–Nb–Ti та Al–Ta–Ti, а також для моделювання технологічних параметрів виготовлення сплавів. Термодинамічними розрахунками отримано надійні діаграми стану в широкому інтервалі концентрацій і температур у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис. 4 і 5 та ліквідуса, реакційних схем, ізотермічних і політермічних перерізів (рис. 6а, б).

Характерні особливості систем Al–Nb–Ti і Al–Ta–Ti – велика протяжність ОЦК твердих β -розчинів (Ti, Nb, Al) і (Ti, Ta, Al) на солідусі; наявність твердофазних перетворень, внаслідок яких суттєво змінюються фазові рівноваги при зниженні температури: скорочується область гомогенності кубічних фаз β (A2) і β_0 (B2) (рис. 7а, б); повністю розпадаються β_0 -фази, фази на основі бінарних ГЦУ α –(α -Ti, Al) і κ -Ta₃₉Al₆₉; утворюються тернарні O- і τ -фази та ряд бінарних (рис. 8).

Для системи **Al–C–Ti** вперше отримано експериментальні дані по фазових рівновагах і фазових перетвореннях в області температур плавлення/кристалізації сплавів. На основі власних і наявних у літературі експериментальних результатів вперше отримано термодинамічний опис цієї системи, за яким вперше отримано діаграму стану, розраховану в широкому інтервалі концентрацій і температур, у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис. 9) та ліквідуса, реакційної схеми, ізотермічних і політермічних перерізів. Потрібна система Al–Ti–C суттєво відрізняється від попередніх і містить три тернарні фази: P (Ti₃AlC), H (Ti₂AlC) і N (Ti₃AlC₂), які утворюються інконгруентно за реакцією (TiC_{1-x}) із розплавом та стабільні від температур плавлення до кімнатної (для N-фази ці особливості встановлені вперше). Вони змодельовані як фази з дефіцитом карбону (вакансіями у карбоновій підградці). Важливою особливістю з практичної точки зору є існування рівноваг між H-фазою і γ -алюмінідом. Поля первинної кристалізації (поверхонь ліквідуса) тернарних сполук і фаз на основі алюмінідів титану сильно прижаті до сторони Al–Ti.

Встановлено концентраційні залежності характеристик міцності для титан-алюмінідних сплавів систем Al–Nb–Ti і Al–Ta–Ti. Сплави на основі O-фази Ti_{2,17}Ta_{0,77}Al_{1,06} демонструють високі міцність і жароміцність при помітній пластичності: границя пружності на стиск понад 1000 МПа при 800 °C; при кімнатній температурі границя міцності на згин 1700–1800 МПа при пластичності 0,1–0,2% (рис. 10а і б).

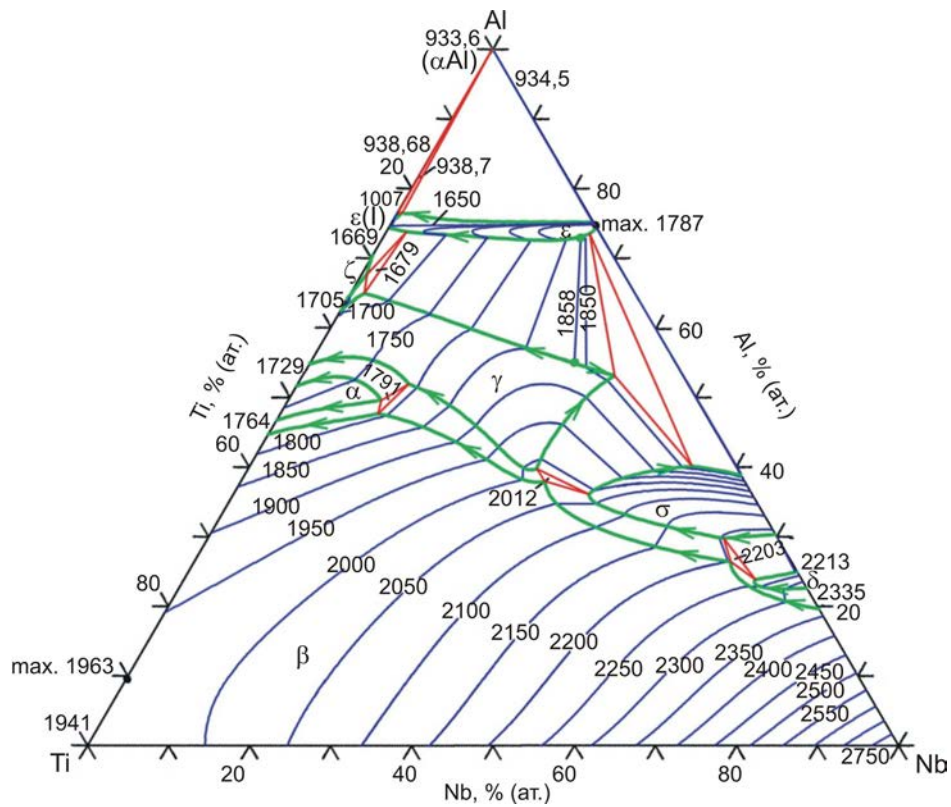


Рис. 4. Проекція поверхні солідуса системи Al-Nb-Ti, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в К)

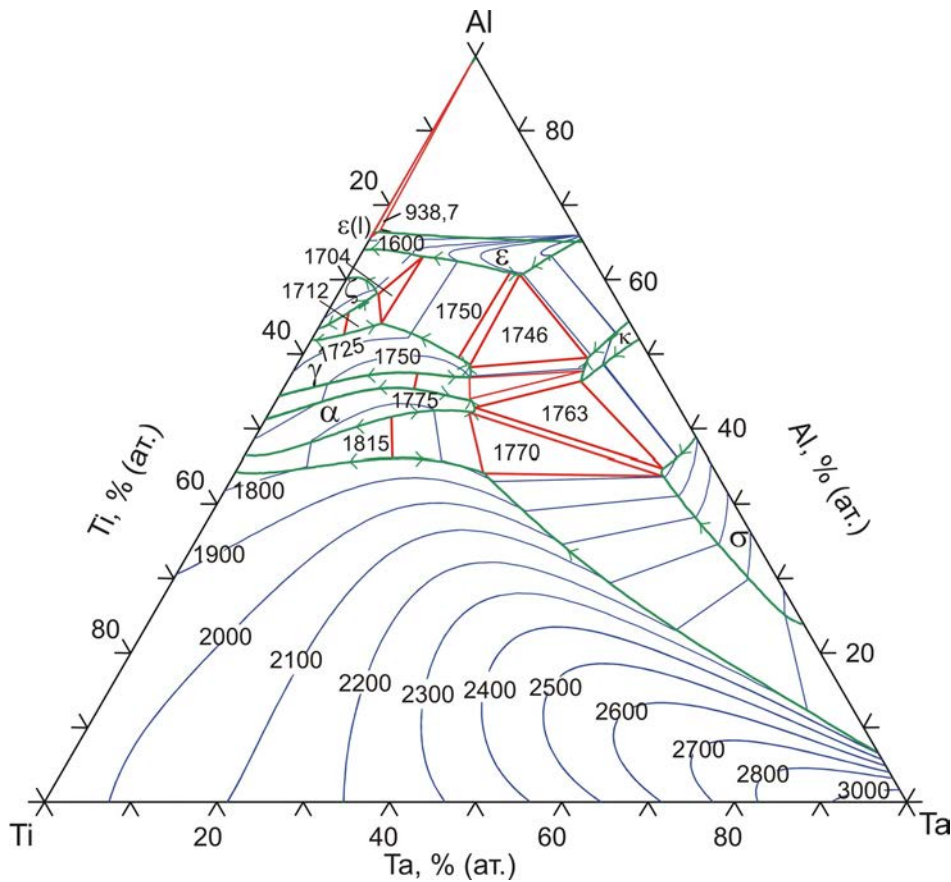


Рис. 5. Проекція поверхні солідуса системи Al-Ta-Ti, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в К)

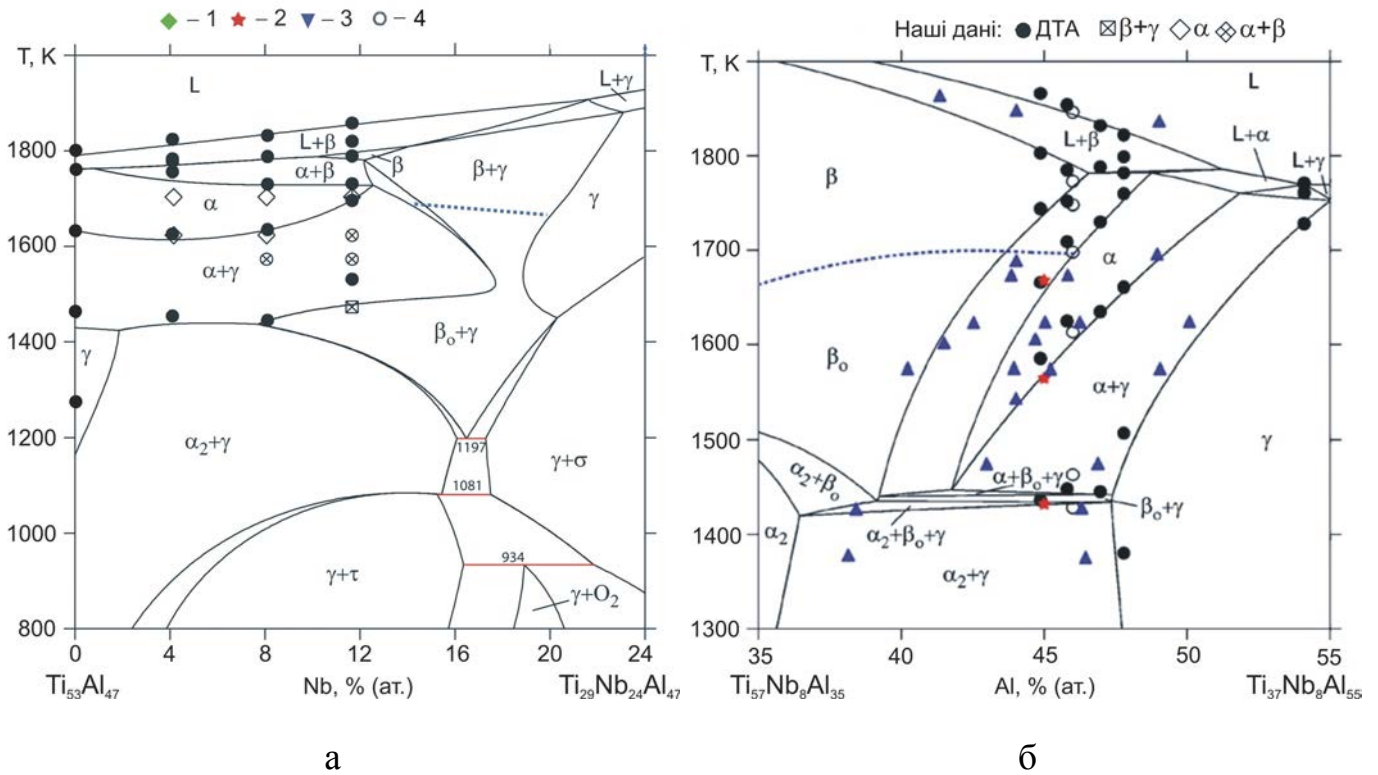


Рис. 6. Фрагменти політермічних перерізів діаграми стану системи Al–Nb–Ti: а – по ізоконцентраті 45 % (ат.) Al; б – по ізоконцентраті 8 % (ат.) Nb. Точкова лінія – упорядкування β/β_0 (A2/B2), пунктирна – положення границь фазових областей без урахування впливу цього упорядкування. Точки – експериментальні дані з літературних джерел (1–4) і власні результати

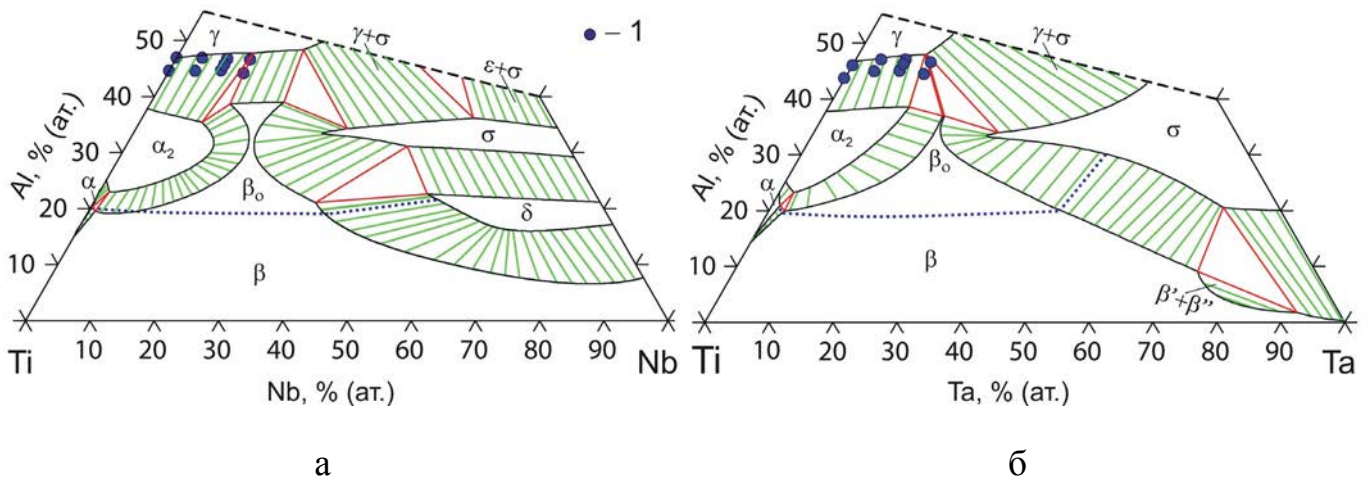


Рис. 7. Фрагменти ізотермічних перерізів при 1323 К (1050 °С) діаграм стану систем Al–Nb–Ti (а) і Al–Ta–Ti (б). 1 – склад досліджених сплавів

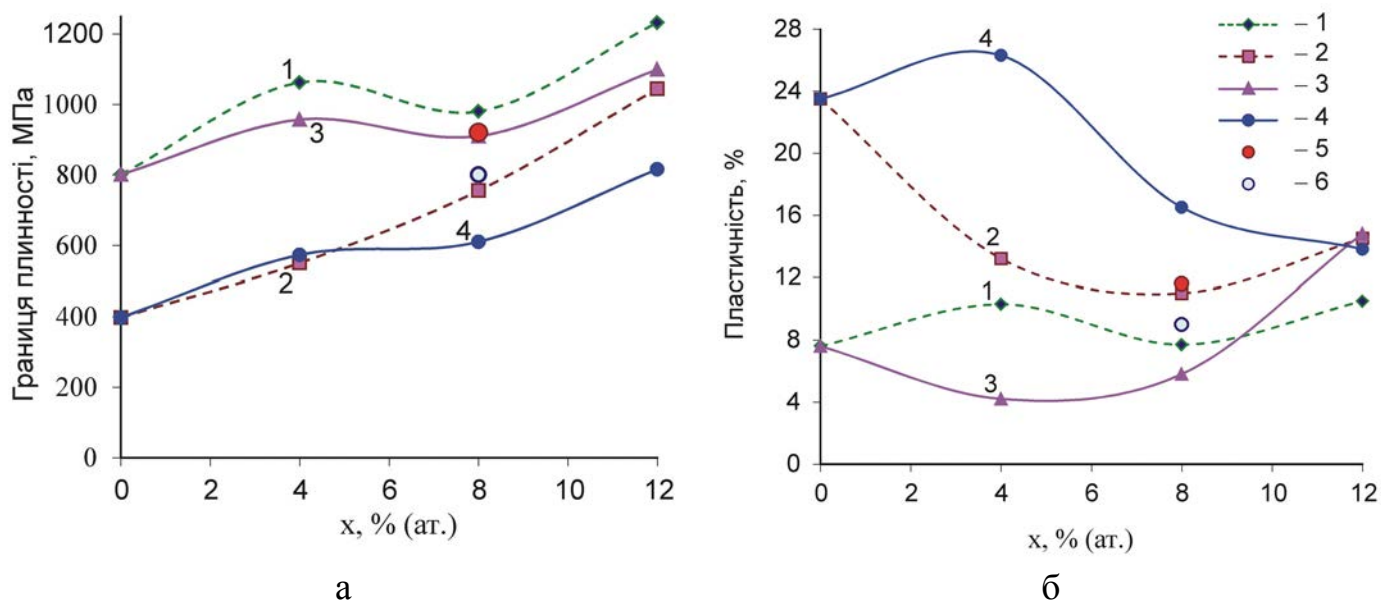


Рис. 10. Результати тестування на стиск при кімнатній температурі литих сплавів на основі γ -TiAl: межа плинності (а) та пластичність (б). 1 – $\text{Ti}_{55-x}\text{Nb}_x\text{Al}_{45}$, 2 – $\text{Ti}_{53-x}\text{Nb}_x\text{Al}_{47}$, 3 – $\text{Ti}_{53-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{47}$ та 4 – $\text{Ti}_{53-x}\text{Ta}_x\text{Al}_{47}$, де $x = 0, 4, 8, 12$; 5 і 6 – сплави $\text{Ti}_{46}\text{Nb}_8\text{Al}_{46}$ і $\text{Ti}_{46}\text{Ta}_8\text{Al}_{46}$, відповідно

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у потрійних системах В–Ti–X, де X – це Al, Si, Ge або Sn.

Для подвійної системи В–Ti і потрійної Al–В–Ti отримано нові термодинамічні описи оптимізацією термодинамічних параметрів методом CALPHAD на основі власних експериментальних результатів дослідження литих і відпалених сплавів методами РФА, металографії (SEM/EDS), ЯМР ізотопів ^{11}B , ДТА і пірометрії (метод Пірані-Альтертума), і великого масиву критично проаналізованих літературних даних. Досягнута достатня відповідність між термодинамічним розрахунком і експериментальними даними. Діаграма стану системи В–Ti представлена на [рис. 11](#). У системі Al–В–Ti тернарні сполуки не утворюються ([рис. 12](#)). У рівноважному стані взаємна розчинність боридів титану і алюмінію низька, але між диборидами TiB_2 та AlB_2 може утворюватися метастабільний неперервний ряд твердих розчинів.

Концентраційна залежність температур початку плавлення (солідуса) сплавів фазової області $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_y + (\text{TiB})$ має чіткий максимум при 1549°C (1822 K), який відповідає квазібінарній евтектиці $L_e \leftrightarrow \text{Ti}_{0,775}\text{Al}_{0,225}\text{B}_y + \text{TiB}$ ($y = 0,0035$). При подальшому зростанні вмісту алюмінію відбувається загальне падіння температур плавлення до 660°C (933 K) на стороні В–Al, яке переривається у двофазних областях $\gamma + \text{TiB}_2$ і $\epsilon + \text{TiB}_2$. При цьому спостерігається наближення ліній ліквідуса, які відповідають спільній кристалізації фаз на основі титану, алюмінідів титану і алюмінію із боридами титану, до сторони Al–Ti (зі зниженням вмісту бору у рідкій фазі від $6,3$ до $7 \cdot 10^{-12}$ % (ат.)).

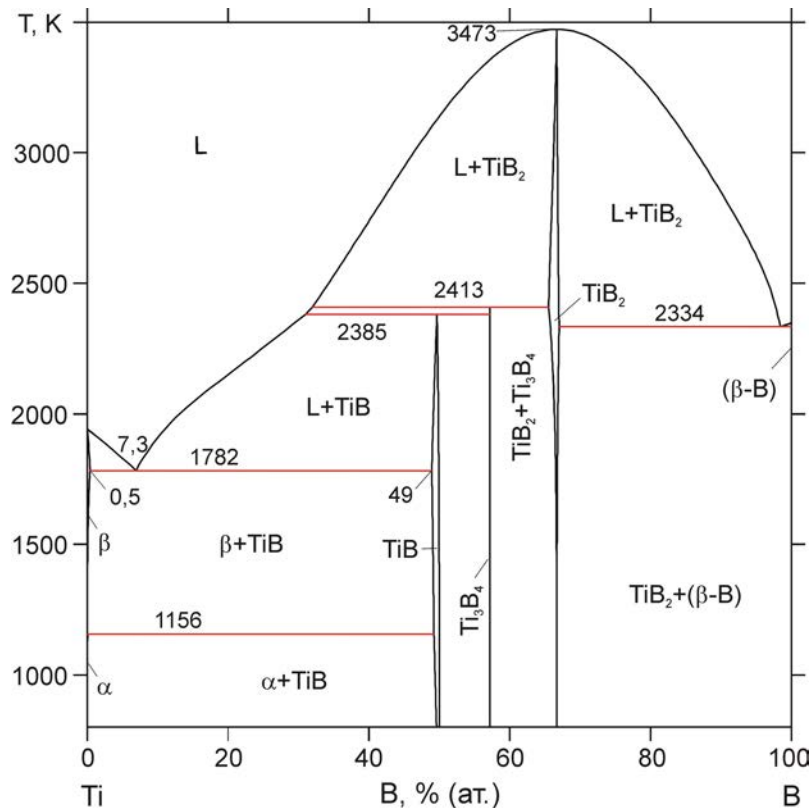


Рис. 11. Діаграма стану системи В–Ті, розрахована за нашим термодинамічним описом

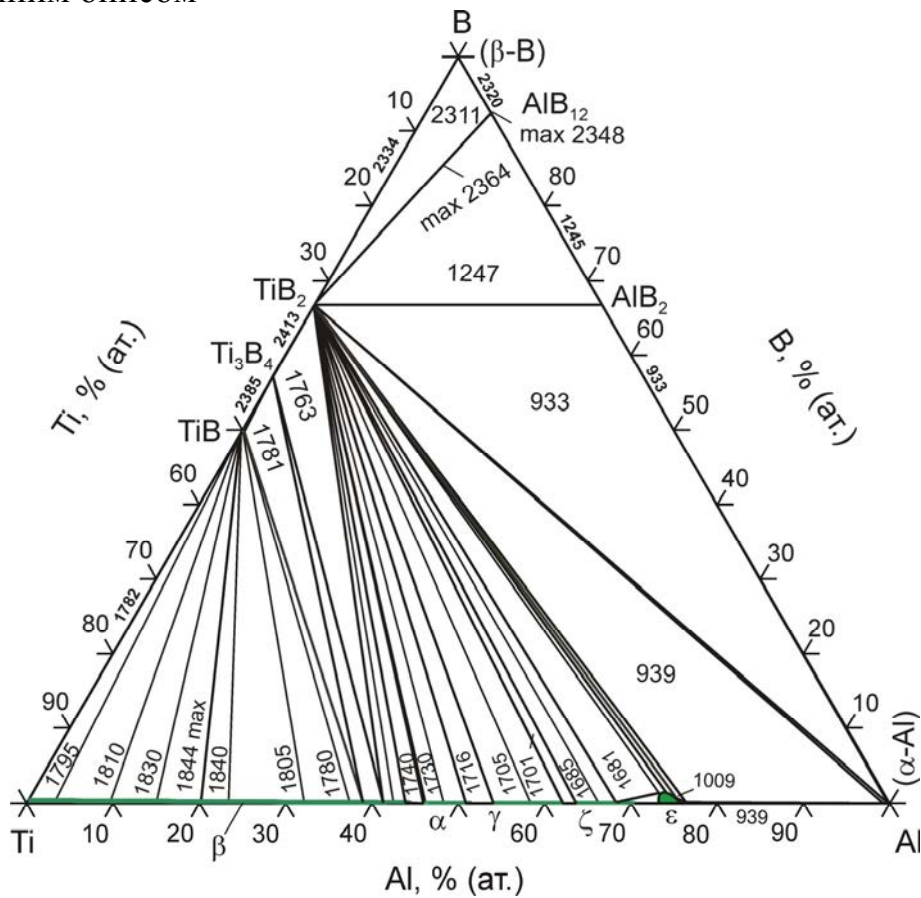


Рис. 12. Проекція поверхні солідуса системи Al–В–Ті, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в К)

Область двофазних рівноваг $Ti_{1-x}Al_xB_y + (TiB)$, у якій кристалізуються евтектичні сплави, широка – до ~ 31 % (ат.) Al при 7,5 % (ат.) B (табл. 1). Проте, концентраційна область можливого практичного використання обмежується вмістом алюмінію, трохи більше 10 % (ат.) Al, при якому у металічній матриці утворюється крихка α_2 -фаза – ~ 9 % (ат.) Al при 7,5 % (ат.) B. Додатки алюмінію до 23 % (ат.) мало впливають на структуру евтектики $Ti_{1-x}Al_xB_y + TiB$, дещо зменшуючи у ній вміст бору – на $\sim 0,2$ % (ат.) на коноді $Ti_{0,9}Al_{0,1}B_y - TiB$.

Розчинність бору в алюмінідах титану мала, за виключенням ϵ -фази на основі $TiAl_3$, у якій методом ЯМР ^{11}B визначено розчинність бору як $\sim 0,8$ % (ат.). Це узгоджується з даними ДТА, які свідчать про підвищення температури плавлення цієї сполуки у потрійній системі, відносно подвійної, на 8 K.

Систему **B–Sn–Ti** експериментально досліджено в області $Ti - TiB - Ti_3Sn$, і на основі отриманих результатів вперше побудовано діаграму стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис. 13) та ліквідуса. У дослідженій концентраційній області ця система демонструє схожість із попередньою Al–B–Ti у тому, що існує широка двофазна область (Ti) + TiB (обмежена конодою $Ti_{\sim 0,86}Sn_{\sim 0,14}B_y - TiB$), у якій зберігається структура бінарної титан-боридної евтектики. Легування оловом, як і у випадку з алюмінієм, збільшує температуру плавлення двофазних евтектичних

Таблиця 1. Протяжність двофазної області (Ti) + (TiB) у потрійних системах B–Ti–X (X = Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo) при температурах солідуса

Система	Область кристалізації двофазних сплавів (Ti) + (TiB)		Межа двофазної області (Ti) + (TiB)	Трифазна область на межі з двофазною (Ti) + TiB	
	Крайня конода (Ti) - (TiB)	Максимальний вміст легуючих елементів (% (ат.)) при 7,5 % (ат.) B		Фазові складові трифазної області	Температура солідуса трифазної області, °C/K
Al–B–Ti	$Ti_{\sim 0,88}Al_{\sim 0,12}B_y - TiB^*$	~ 10	$Ti_{0,635}Al_{0,365}B_y - TiB$	(Ti) + TiB + Ti_3B_4	1571 / 1844
B–Si–Ti	$Ti_{0,98}Si_{0,02}B_y - TiB$	1,7	$Ti_{0,975}Si_{0,025}B_y - TiB$	(Ti) + TiB + Ti_6Si_2B	1325 / 1598
B–Ge–Ti	$Ti_{0,95}Ge_{0,05}B_y - TiB$	$\sim 4,5$	$Ti_{0,93}Ge_{0,07}B_y - TiB$	(Ti) + TiB + Ti_6Ge_2B	1340 / 1613
B–Sn–Ti	$Ti_{0,88}Sn_{0,12}B_y - TiB$	10	$Ti_{0,86}Sn_{0,14}B_y - TiB$	(Ti) + TiB + Ti_3Sn	1575 / 1848
B–Ti–V	$Ti_{0,41}V_{0,59}B_y - (Ti_{0,52}V_{0,48})B$	54	$Ti_{0,41}V_{0,59}B_y - (Ti_{0,52}V_{0,48})B$	(Ti, V) + (TiB) + (V_3B_2)	1445 / 1718
B–Nb–Ti	$Ti_{0,375}Nb_{0,625}B_{0,009} - (Ti_{0,54}Nb_{0,46})B$	58	$Ti_{0,375}Nb_{0,625}B_{0,009} - (Ti_{0,314}Nb_{0,686})B$	(Ti, Nb) + (TiB) + (NbB)	1790 / 2063
B–Mo–Ti	$Ti_{0,221}Mo_{0,779}B_{0,003} - (Ti_{0,50}Mo_{0,50})B_{0,98}$	70	$Ti_{0,221}Mo_{0,779}B_{0,003} - (Ti_{0,50}Mo_{0,50})B_{0,98}$	(Ti, Mo) + (TiB) + (MoB)	1900 / 2173

*Вміст алюмінію обмежений врахуванням утворення із α -фази крихкої α_2 .

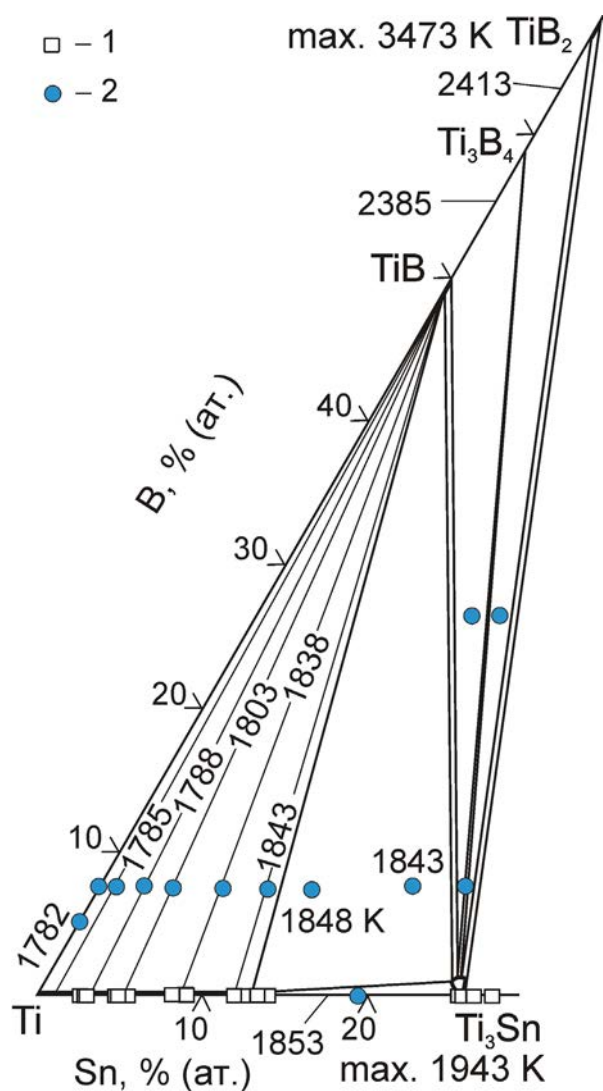


Рис. 13. Проекція поверхні солідуса системи B–Sn–Ti в області Ti–TiB₂–Ti₃Sn. 1 – дані ЛРСА, 2 – склад сплавів

сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{B}_y + \text{TiB}$ (до 1570 °C = 1840 K), мало впливаючи, однак, на температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення.

Системи **B–Si–Ti** і **B–Ge–Ti** досліджено в областях Ti–TiB₂–Ti₅Si₃ і Ti–TiB₂–Ti₅Ge₃. На основі отриманих експериментальних результатів побудовано діаграми стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис. 14a і б) та ліквідуса. Вперше знайдена тернарна фаза Ti₆Ge₂B і показано, що вона ізоструктурна Ti₆Si₂B, утворюється при температурі 1465 °C (1738 K) за перитектичною реакцією $L_p + \text{TiB} + (\text{Ti}_5\text{Ge}_3) \rightleftharpoons \text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{B}$. Підтверджено існування тернарної фази Ti₆Si₂B структурного типу Fe₂P (тернарний варіант Ni₆Si₂B або Zr₆CoGa₂) і встановлено, що вона кристалізується при 1365 °C (1638 K) за перитектичною реакцією $L_p + \text{TiB} + (\text{Ti}_5\text{Si}_3) \rightleftharpoons \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$. Високодисперсні титаноматричні трифазні евтектики $\text{Ti}_{0,965}\text{Si}_{0,035}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ і $\text{Ti}_{0,91}\text{Ge}_{0,09}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Ge}_3)$ складу $\text{Ti}_{85,5}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{3,0}$ і $\text{Ti}_{84}\text{Ge}_{14}\text{B}_2$, відповідно, кристалізуються в обох потрійних системах. Зміцнюючі фази мають форму сплюснених стержнів (стрічок) ~200 нм у перерізі (рис. 15): ~25 % Ti₆Si₂B і ~10 % (об.) (Ti₅Si₃).

Двофазні області титан-боридних сплавів (Ti) + TiB в обох системах вузькі, обмежені конодами $\text{Ti}_{0,975}\text{Si}_{0,025}\text{B}_y$ –TiB і $\text{Ti}_{0,935}\text{Ge}_{0,065}\text{B}_y$ –TiB. Однак, невеликі включення високодисперсних трифазних евтектик із Ti₆Si₂B або Ti₆Ge₂B спостерігаються в литих сплавах уже при 1,7 % (ат.) Si або 5,1 % (ат.) Ge при 7,5 % (ат.) B.

Дослідження методом ЯМР (сигнали від ізотопів ¹¹B) сплавів в областях Ti₅Si₃B_x + TiB₂ і Ti₅Si₃B_x + Ti₅Si₄ + TiB₂ після відпалу при 1850 °C 3 год показали, що сигнали від атомів бору, які знаходяться в кристалічних ґратках TiB₂ і Ti₅Si₃B_x (твердий розчин на основі Ti₅Si₃), добре розділяються ($\delta = 9 \pm 5$ і $\delta = 274 \pm 5$ ppm та $\Delta\nu = 18 \pm 1$ і $\Delta\nu = 14 \pm 1$ kHz відповідно), що можна використати для визначення розподілу бору між цими фазами. Склади силіцидної фази впровадження Ti₅Si₃B_x у відпалених сплавах, отримані за результатами ЯМР ¹¹B і ЛРСА (CEM/WDS), узгоджуються між собою. Вміст бору за даними ЯМР визначається з меншою

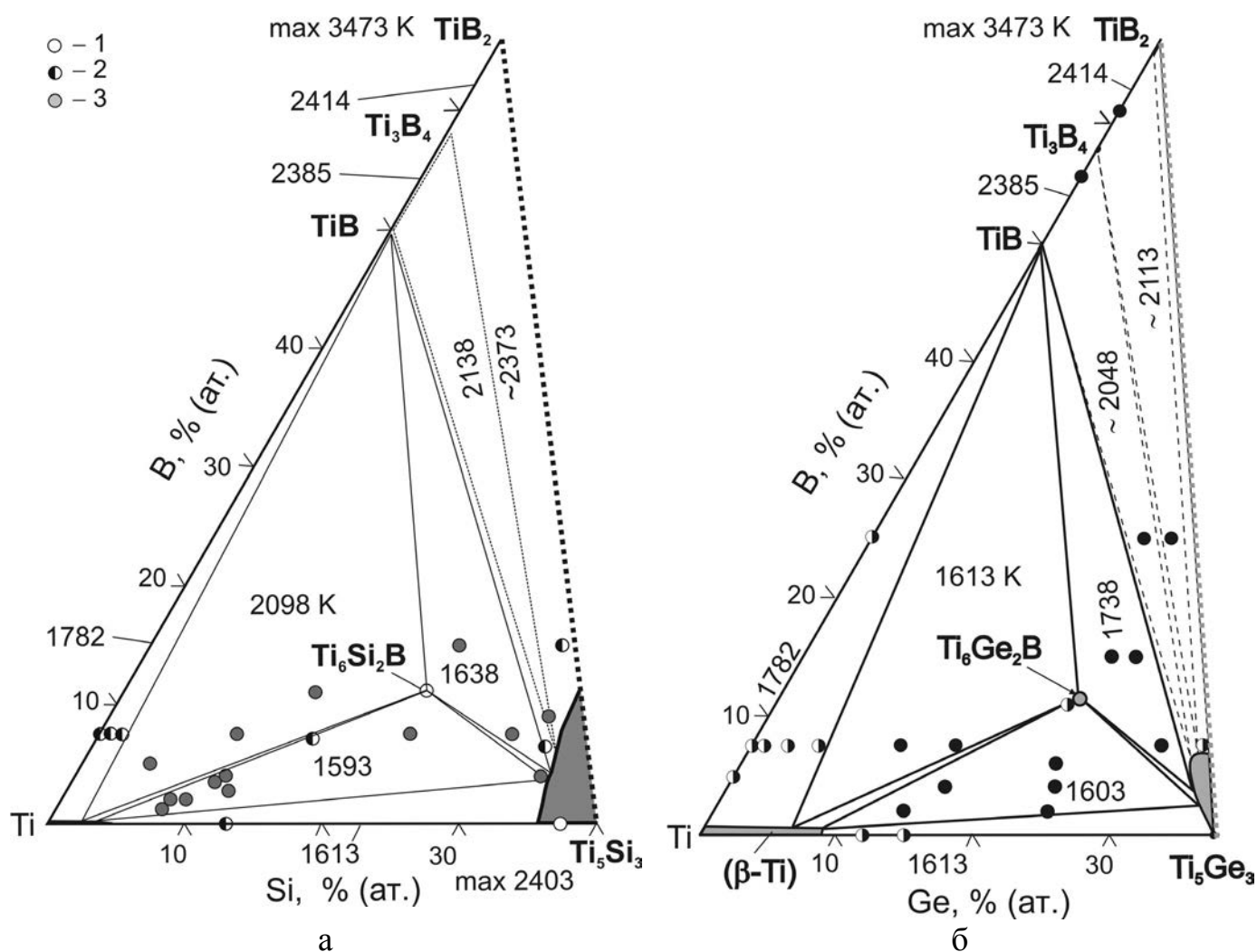


Рис. 14. Проекція поверхонь солідуса систем Ti–Si–B в області Ti–TiB₂–Ti₅Si₃ (а) і Ti–Ge–B в області Ti–TiB₂–Ti₅Ge₃ (б). 1–3 – склади одно-, дво- і трифазних сплавів, відпалених при субсолідусних температурах

похибкою, ніж за даними ЛРСА: 5 ± 1 порівняно із $5,5 \pm 3$ % (ат.), що вказує на ефективність методу ЯМР. На спектрах ЯМР ідентифіковано розмитий сигнал з $\delta = 150 \pm 30$ ppm ($\Delta\nu = 120 \pm 4$ kHz) від атомів бору, які не мають оточення із дальнім кристалографічним порядком.

Дослідження структури і властивостей сплавів із титан-боридною евтектикою (Ti) + TiB, легованою *p*-елементами (Al, Si, Ge і Sn), привели до висновку, що добавки цих елементів не змінюють специфічну евтектичну структуру титан-боридних двофазних (Ti) + TiB сплавів у широкому діапазоні вмісту алюмінію та олова і порівняно меншому вмісті кремнію та германію. Добавки зазначених *p*-елементів зменшують вміст бору в евтектиці на 1–2 % (ат.) і практично не розчиняються в бориді TiB, повністю концентруючись у металічній матриці двофазних сплавів (Ti) + TiB. Легуюча добавка кожного із *p*-елементів підвищує твердість і міцність титан-боридних потрійних сплавів у всьому дослідженому інтервалі температур, що (з огляду на попередній висновок) слід, головним чином, пов'язувати з твердорозчинним зміцненням титанової матриці. Вимірювання

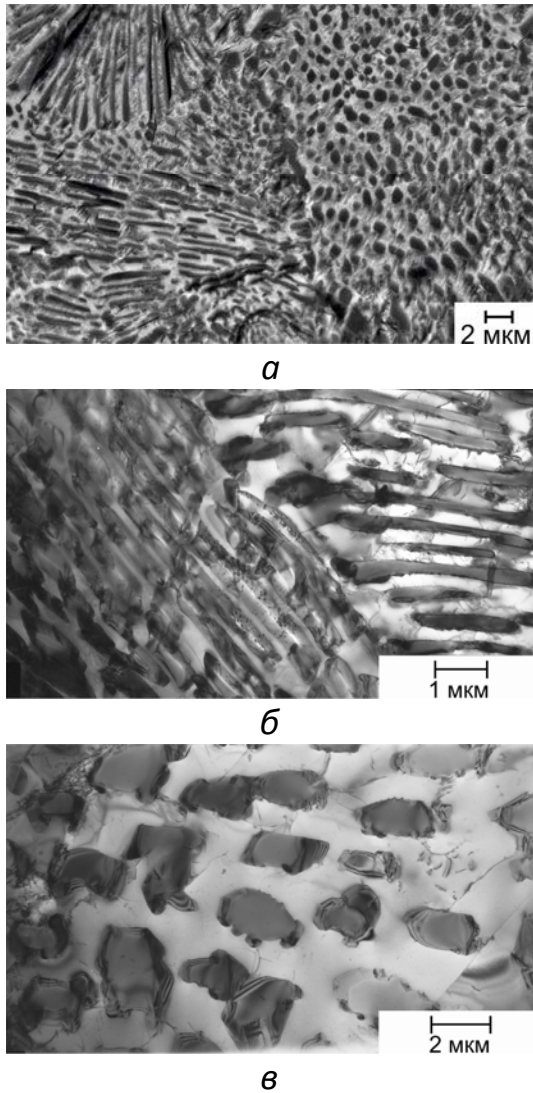


Рис. 15. Мікроструктура трифазної трикомпонентної евтектики $\text{Ti}_{0,965}\text{Si}_{0,035}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ в литих сплавах $\text{Ti}_{85,5}\text{Si}_{11,5}\text{B}_{3,0}$ – СЕМ (а) і $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{10,5}\text{B}_{3,5}$: б) стик евтектичних колоній (ТЕМ); в) поперечний переріз евтектичної колонії (ТЕМ)

тики $\text{Ti}_{0,965}\text{Si}_{0,035}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$, первинний борид титану. Температура початку різкого знеміцнення вище згаданих сплавів становить близько 600 °С. Високі характеристики міцності та жароміцності трикомпонентних сплавів системи В–Si–Ti ($\sigma_{02} = 896$ МПа для сплаву $\text{Ti}_{90,9}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{1,6}$, 917 МПа для сплаву $\text{Ti}_{88,2}\text{Si}_{9,5}\text{B}_{2,3}$, 1015 МПа для сплаву $\text{Ti}_{85,5}\text{Si}_{11,7}\text{B}_{3,0}$) при непоганій, як для такого класу матеріалів, пластичності (0,5–1 %), свідчить про перспективність розробки жароміцних сплавів на їх основі.

Трикомпонентні евтектичні сплави із трифазною евтектикою $\text{Ti}_{0,91}\text{Ge}_{0,09}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Ge}_3)$ за твердістю і міцністю на стиск (жароміцністю) значно

мікротвердості підтвердили цей висновок. Борид дає помітне підвищення твердості (на ~0,5–1 ГПа) і міцності (на ~0,4 ГПа) досліджених сплавів в інтервалі температур від кімнатної до температури початку різкого знеміцнення.

Температура початку різкого знеміцнення визначається тільки складом титанової матриці (її властивостями), присутність бориду на неї не впливає. Досліджені р-елементи (Al, Si, Ge, Sn) підвищують цю температуру на 100–150 °С.

Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів із трифазними евтектиками $\text{Ti}_{0,965}\text{Si}_{0,035}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Si}_3)$ і $\text{Ti}_{0,91}\text{Ge}_{0,09}\text{B}_y + \text{Ti}_6\text{Ge}_2\text{B} + (\text{Ti}_5\text{Ge}_3)$ виявили їх вищу твердість, міцність і жароміцність, порівняно із двофазними (Ti) + TiB. Так, твердість за Віккерсом литих доевтектичних трифазних сплавів $\text{Ti}_{90,9}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{1,6}$ та $\text{Ti}_{88,2}\text{Si}_{9,5}\text{B}_{2,3}$ при кімнатній температурі становить 2,4–2,9 та 2,8–3,4 ГПа, а твердість евтектичного трифазного сплаву 3,5–4,0 ГПа, що на 1 і 2 ГПа вище твердості бінарних титан-боридного і титан-силіцидного сплавів. Ще вища твердість відмічається для сплавів $\text{Ti}_{85,7}\text{Si}_{9,15}\text{B}_{5,15}$ і $\text{Ti}_{82,5}\text{Si}_{10}\text{B}_{7,5}$, які містять, крім трифазної евтек-

перевищують відповідні трикомпонентні титан-силіцидоборидні – для доєвтектичного сплаву $\text{Ti}_{88}\text{Ge}_{11}\text{B}_1$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ $\sigma_{02} = 408\text{ МПа}$, тоді як для доєвтектичних сплавів $\text{Ti}_{90,0}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{1,6}$ та $\text{Ti}_{88,2}\text{Si}_{9,5}\text{B}_{2,3}$ це 178 і 376 МПа, відповідно. Особливо високі значення міцності відмічаються для нерівноважного чотирифазного сплаву $\text{Ti}_{85}\text{Ge}_{10}\text{B}_5$, який містить ще й борид TiB , – 548 МПа при $700\text{ }^\circ\text{C}$ та 402 МПа при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Однак, титан-германідоборидні евтектичні сплави характеризуються набагато меншою пластичністю ($\sim 10\%$ на стиск), порівняно з титан-силіцидоборидними.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг, структури і властивостей металоборидних евтектичних сплавів потрійних систем B-Ti-dM (де dM – це V , Nb або Mo), а також подвійних B-Nb та B-Mo . Для цих подвійних систем і потрійних B-Nb-Ti та B-Mo-Ti методом CALPHAD отримано термодинамічні описи (для потрійних систем вперше) на основі масиву критично проаналізованих літературних даних і результатів систематичного дослідження фазових рівноваг та фазових перетворень у потрійних сплавах, які включають дослідження литих і відпалених сплавів методами РФА, металографії (SEM/WDX), ДТА і пірометрії (метод Пірані-Альтертума). Показано, що нові термодинамічні описи подвійних систем **B-Nb** та **B-Mo** краще за опубліковані раніше відтворюють наявні в літературі експериментальні дані по фазових рівновагах, фазових перетвореннях і термодинаміці фаз, а розраховані діаграми стану повністю узгоджуються із версіями, представленими у літературі за експериментальними даними.

Термодинамічним розрахунком вперше отримано діаграми стану потрійних систем **B-Nb-Ti** та **B-Mo-Ti** у повному концентраційному і широкому температурному інтервалах у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис.16 і 17), ліквідуса, ізотермічних та політермічних перерізів і схем реакцій, що проходять при кристалізації сплавів. У системах B-Nb-Ti та B-Mo-Ti не утворюються тернарні сполуки. Системи можна триангулювати частково, нижче температур солідуса, перерізами TiB-NbB і TiB-MoB . Встановлено, що між ізоструктурними диборидами утворюються неперервні ряди твердих розчинів $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{B}_2$ і $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{B}_2$. Спостерігається велика взаємна розчинність між моноборидами, які неізоструктурні. У боридах іншого складу розчинності третього компонента (другого металу) обмежені. Внаслідок цього існують широкі області двофазних рівноваг $(\text{Ti}, \text{Nb}) + (\text{TiB})$ та $(\text{Ti}, \text{Mo}) + (\text{TiB})$, у яких кристалізуються металоборидні евтектичні сплави: від сторони Ti-TiB до конод $\text{Ti}_{0,375}\text{Nb}_{0,625}\text{B}_{0,009}-(\text{Ti}_{0,314}\text{Nb}_{0,686})\text{B}$ та $\text{Ti}_{0,221}\text{Mo}_{0,779}\text{B}_{0,003}-(\text{Ti}_{0,50}\text{Mo}_{0,50})\text{B}_{0,98}$.

Систему **B-Ti-V** експериментально досліджено нами в області $\text{Ti-TiB}-(\text{Ti}_{\sim 0,5}\text{V}_{\sim 0,5})\text{B}-\text{Ti}_{\sim 40}\text{V}_{\sim 60}$ і на основі отриманих результатів вперше побудовано діаграму стану у вигляді проекцій поверхонь солідуса (рис.18) та ліквідуса. У дослідженій концентраційній області ця система демонструє схожість із B-Nb-Ti та

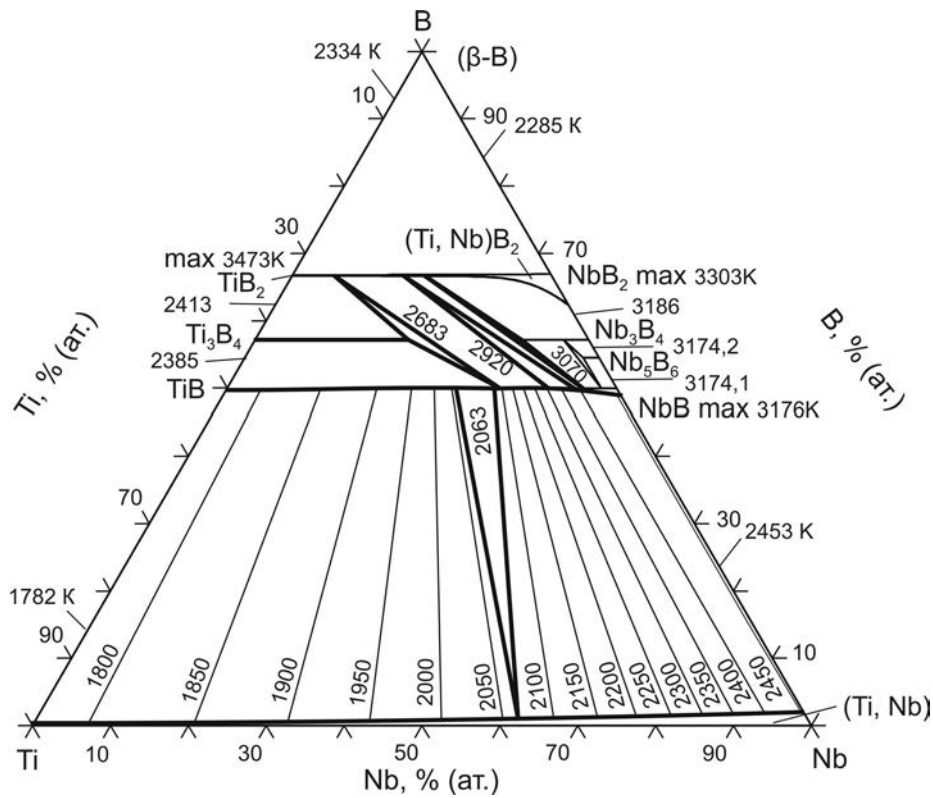


Рис. 16. Проекція поверхні солідуса системи B–Nb–Ti, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в K)

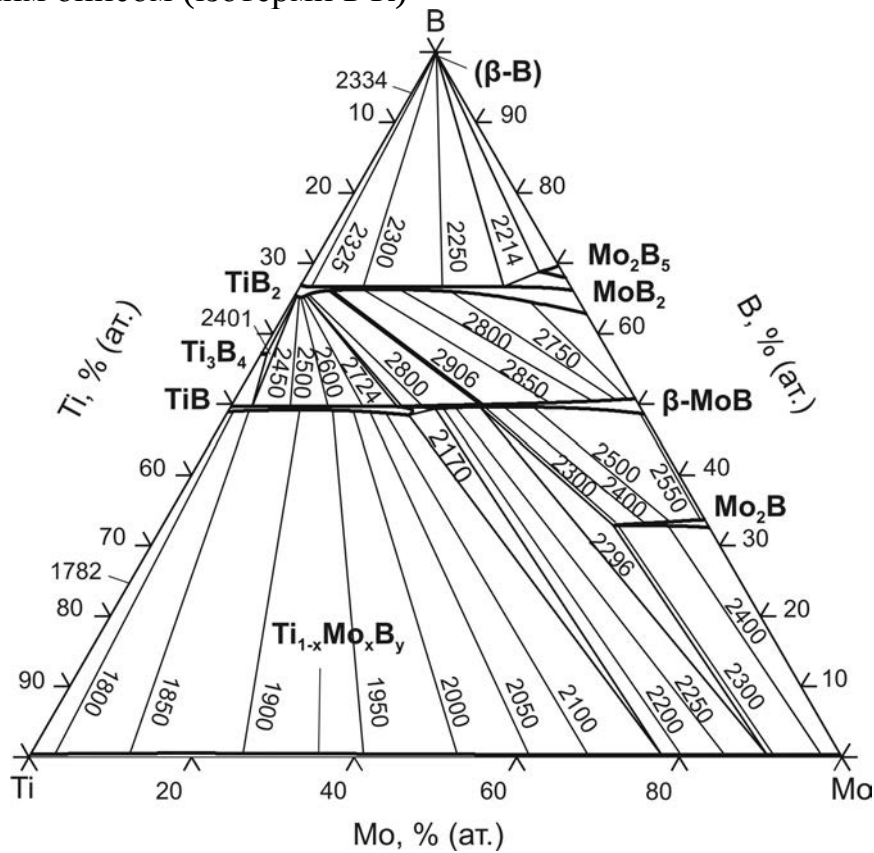


Рис. 17. Проекція поверхні солідуса системи B–Mo–Ti, розрахована за нашим термодинамічним описом (ізотерми в K)

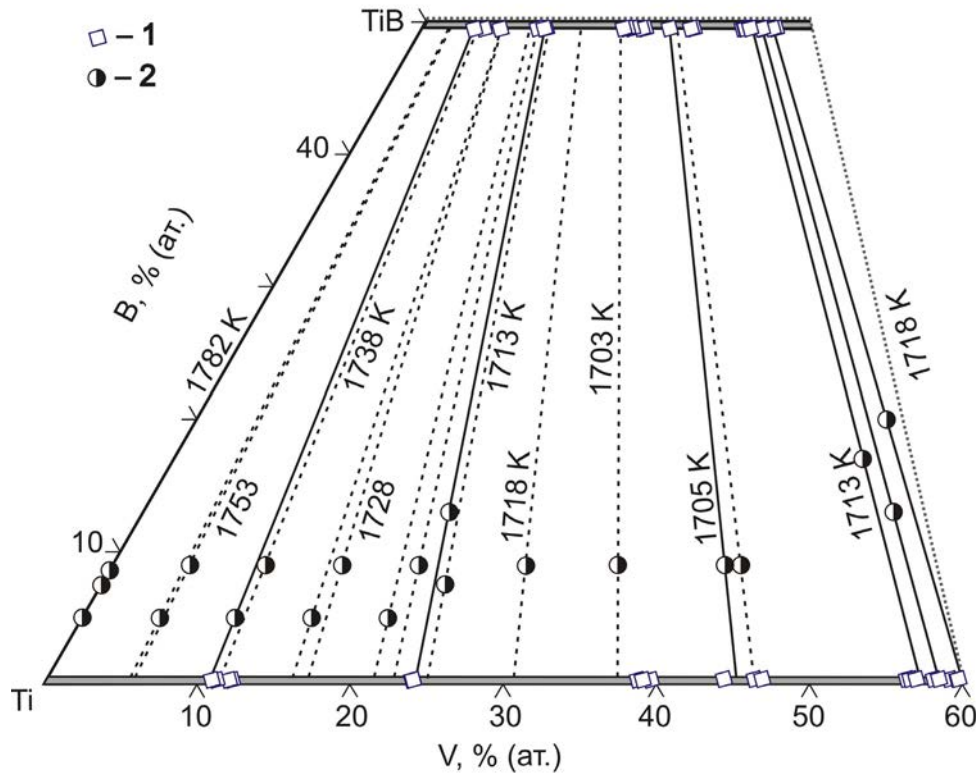


Рис. 18. Проекція поверхні солідуса системи B–Ti–V в області Ti–TiB–(Ti_{0.5}V_{0.5})B–Ti₆₀V₄₀. 1 – дані ЛРСА, 2 – склад сплавів

B–Mo–Ti у тому, що існує широка двофазна область (Ti, V) + (TiB) (обмежена конодою Ti_{0.41}V_{0.59}B_y–(Ti_{0.52}V_{0.48})B), у якій зберігається структура бінарної титан-боридної евтектики (див. табл. 1).

Дослідження структури і властивостей сплавів із титан-боридною евтектикою (Ti) + (TiB) показали, що при збільшенні вмісту ванадію, ніобію або молібдену у двофазних сплавах (Ti, dM) + (TiB) специфічна евтектична структура титан-боридних двофазних сплавів практично не змінюється. Добавки досліджених *d*-металів збільшують вміст бору в евтектиці на 1–2 % (ат.) (від ~9 до ~11 % (об.)) і вони співрозмірно розподіляються між металічною матрицею і боридом на основі TiB. При цьому знижується температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення, як і в подвійних системах Ti–V, Nb–Ti та Mo–Ti, і відбувається перехід структури металічної матриці від ГЦУ α до ОЦК β (стабілізація β -фази) через багатофазний стан при ~5–~20 % (ат.) V або Nb. Температури плавлення сплавів підвищуються від сторони Ti–TiB до Nb–NbV та Mo–MoB, а в областях диборидів (Ti_{1-x}Nb_x)B₂ і (Ti_{1-x}Mo_x)B₂ навпаки – знижуються при збільшенні вмісту ніобію або молібдену. Температура початку плавлення потрібних сплавів системи B–Ti–V нижча, ніж подвійних Ti–V та B–Ti, і найнижча 1430 °C відповідає квазібінарній евтектичній рівновазі $L_e \leftrightarrow \text{Ti}_{0.63}\text{V}_{0.37}\text{B}_y + (\text{Ti}_{0.74}\text{V}_{0.26})\text{B}$.

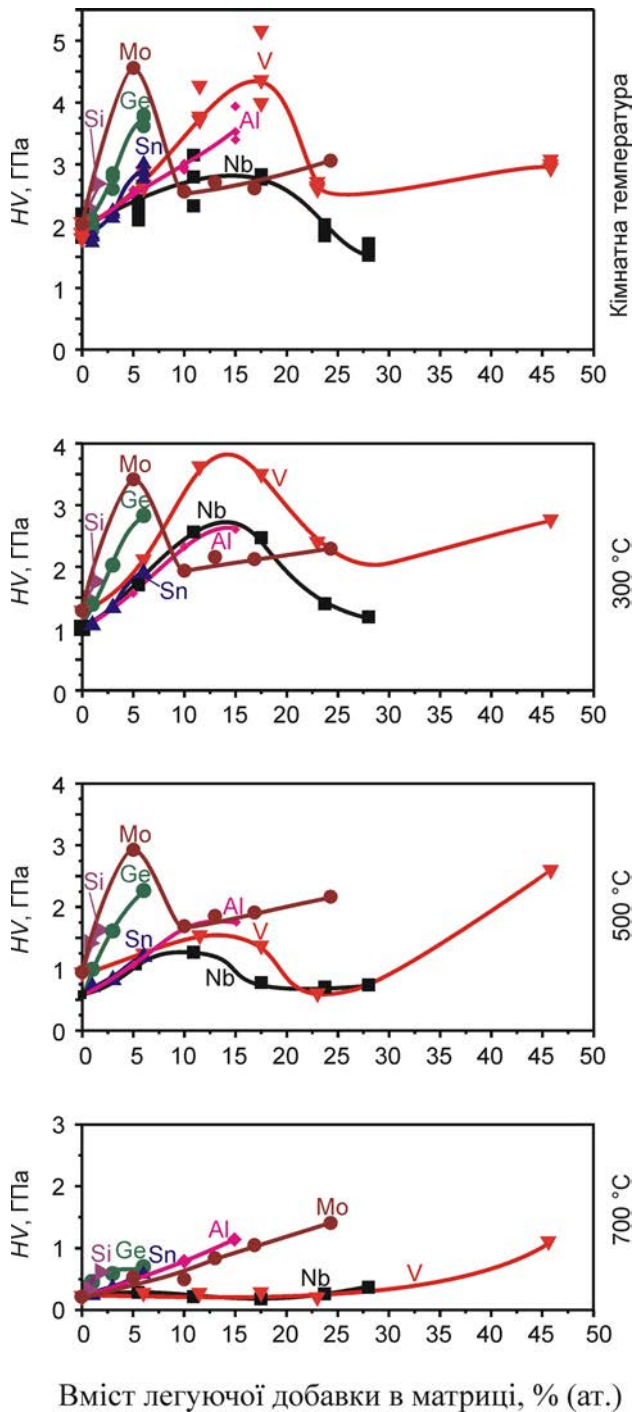


Рис. 19. Вплив легування на твердість сплавів систем В–Ті–Х при вмісті бору 7,5 % (ат.), де Х – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, при кімнатній температурі, 300, 500 і 700 °С (573, 773 і 973 К)

області із багатофазною матрицею і потім зростає на ~200 °С в області із стабілізованою β -матрицею, а p -елементи її підвищують до ~600–650 °С (870–920 К).

У шостому розділі обговорюються особливості будови діаграм стану потрійних систем Al–Ті–dM_{V–VI} і В–Ті–dM, де dM – d-метали V-ої і VI-ої груп

Легування титан-боридних сплавів такими d -металами як ванадій, ніобій і молібден підвищує їх твердість і міцність в інтервалі температур від кімнатної до температури початку різкого знеміцнення (рис. 19). На концентраційних залежностях мікротвердості, твердості і міцності при температурах до 400 °С включно спостерігаються максимуми в областях із багатофазною матрицею ($\beta + (\text{TiB}) + \alpha + \alpha'' + \omega$) при ~15 % V та 10,7 % (ат.) Nb (вміст бору 7,5 % (ат.)) і при $[\text{Mo}]/([\text{Mo}] + [\text{Ti}]) = \sim 0,05$ (вміст металів у % (ат.)); подальше збільшення вмісту вивчених d -металів дає мінімуми в області практично повної стабілізації β -матриці і наступний ріст. Встановлено, що на концентраційних залежностях міцності і пластичності на стиск максимальна міцність відповідає мінімальній (практично нульовій) пластичності.

Температури початку різкого знеміцнення, яка відповідає початку превалювання процесів дифузії над іншими механізмами деформації, визначена за зломом на температурних залежностях твердості HV в координатах $\ln(HV) - 1/T$ (термоактиваційний аналіз). В евтектичних сплавах систем В–Nb–Ті та В–Ті–V ця температура знижується до мінімальних значень ~440 °С при збільшенні вмісту ванадію та ніобію до 15–20 % (ат.) при 7,5 % (ат.) В (багатофазна область $\beta + (\text{TiB}) + \alpha + \alpha'' + \omega$), а потім, в області із стабілізованою β -матрицею, спостерігається ріст (рис. 20). Для сплавів із молібденом ця температура практично не змінюється в

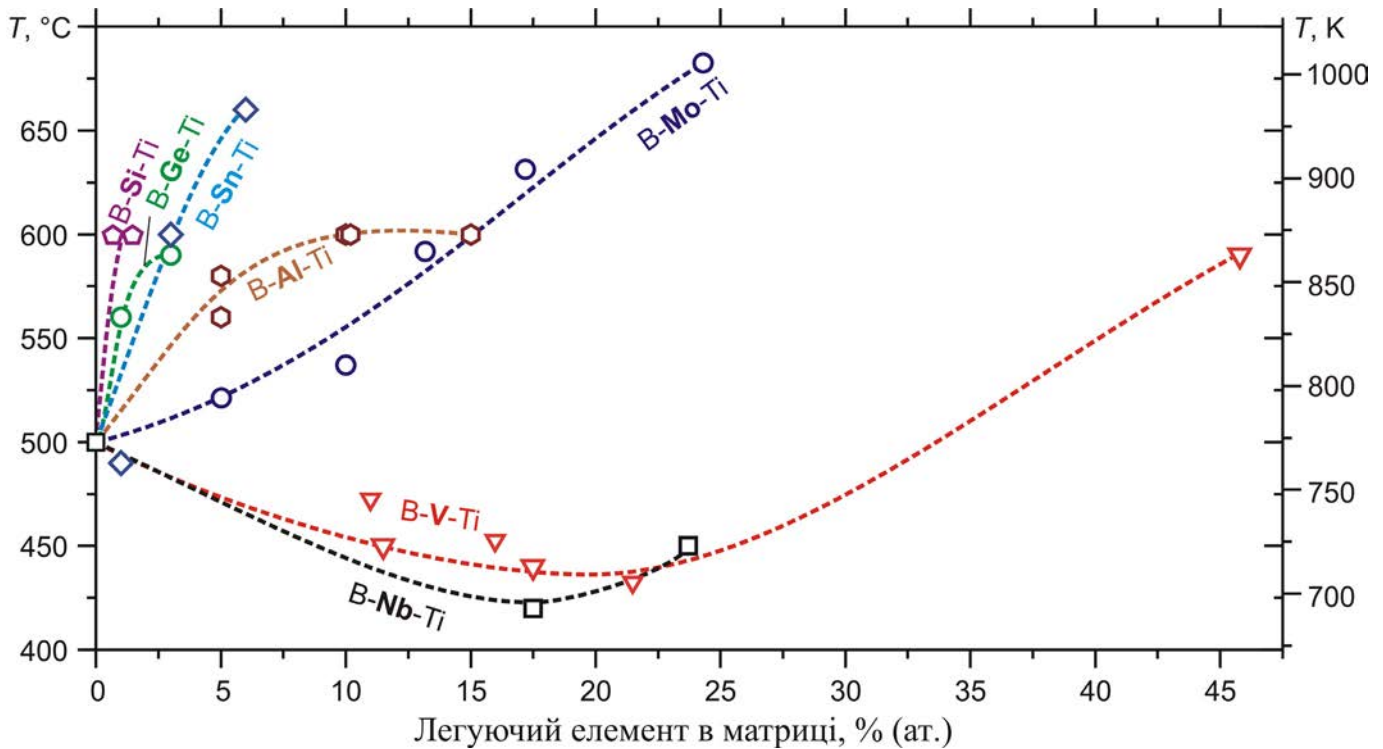


Рис. 20. Вплив легування на температуру початку різкого знеміцнення титан-боридних сплавів B-Ti-X, де X – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo

Періодичної системи елементів, за власними і літературними даними. На додачу до систем, розглянутих в розд. 1–5, у цьому розділі наводяться літературні дані по системах Al-V-Ti, Al-Mo-Ti, B-Ta-Ti і B-Ti-W. Для систем Al-Cr і Al-Cr-Ti нами проведено термодинамічне моделювання і розраховано діаграми стану. Для системи Al-Cr-Ti побудована проекція поверхні солідуса на основі результатів критичної оцінки літературних даних.

Для систем Al-Ti-dM_{V-VI} характерні широкі області гомогенності β-фази Ti_{1-x-y}dM_xAl_y, яка розпадається при зниженні температури, і велика розчинність d-металів у алюмінідах титану α, α₂-TiAl₃, γ-TiAl і ε-TiAl₃.

Здатність до ізоморфного заміщення атомів титану і алюмінію атомами інших вказаних d-металів, про що свідчать діаграми стану систем Al-Ti-dM, відкриває широкі можливості для впливу легуючими металічними компонентами на властивості сплавів на основі системи Al-Ti через вплив на властивості металічних фаз і, через вплив на температури та інші параметри фазових переходів у твердому стані, на морфологію і, відповідно, фізико-механічні властивості.

Аналіз діаграм стану систем B-Ti-dM_{V-VI} виявив такі їх особливості:

- тернарні сполуки відсутні; фазові рівноваги визначаються термодинамічною конкуренцією диборидних і моноборидних фаз;
- існують неперервні ряди твердих розчинів між ізоструктурними диборидами (Ti_{1-x}dM_x)B₂ внаслідок сприятливого розмірного фактору;

- спостерігається велика взаємна розчинність між моноборидами вказаних d-металів і TiB, які не ізоструктурні (що є наслідком здатності до ізоморфного заміщення відповідних металів);
- існують широкі двофазні метало-боридні області $Ti_{1-x}dM_xB_y + (Ti_{1-x}dM_x)B$, що є важливим для розробки *in situ* композитів на основі евтектичних сплавів.

ВИСНОВКИ

1. Вперше систематизовані і класифіковані всі можливі види інваріантних реакцій (рівноваг), що можуть мати місце при комбінуванні (взаємодії) моноваріантних перетворень, частина яких неперервні (другого чи більш високого роду), у подвійних і потрійних системах (перетині відповідних границь фазових областей на діаграмах стану). Показано, що можливе існування всього 30 видів інваріантних перетворень (із неперервними перетвореннями і без них): шість конгруентних, 12 інконгруентних і 12 вироджених. Запропоновано спосіб їх запису в реакційних схемах за Шайлем. Використання цих результатів для побудови повних реакційних схем за Шайлем дає змогу перевірити повноту і взаємоузгодженість отриманого комплексу моноваріантних та інваріантних реакцій (фазових об'ємів та ізотермічних площин) і повністю описати всі можливі інваріантні рівноваги у досліджених системах, як показано на прикладі систем Al–Fe і Al–Fe–Ta.

2. Вперше на основі власних експериментальних даних побудовано діаграми стану потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–Ta–Ti, Al–C–Ti, Al–B–Ti, B–Nb–Ti та B–Mo–Ti при високих температурах у всьому концентраційному інтервалі, включаючи області плавлення/кристалізації, а для систем B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti та B–Ti–V – діаграми стану у багатих на титан областях. Суттєво уточнені діаграми стану потрійних систем Al–Nb–Ti та Al–Cr–Ti і обмежуючих подвійних Al–Ti, Al–Nb, Al–Ta, Al–Cr, B–Ti, B–Nb, B–Mo та Fe–Ta.

3. Вперше знайдено тернарні сполуки $O-Ti_{2,17}Ta_{0,77}Al_{1,06}$ (ізоструктурна та близька за властивостями до $O-Ti_2NbAl$) і Ti_6Ge_2B : встановлена їх структура (структурні типи $NaHg$ та Fe_2P , відповідно) і температурно-концентраційні області стабільності, виміряно фізико-механічні властивості та оцінено можливості їх застосування. Вперше знайдені тернарна сполука Ti_6Ge_2B і високодисперсна трифазна евтектика $(Ti_{0,91}Ge_{0,09}) + Ti_6Ge_2B + (Ti_5Ge_3)$ складу $Ti_{84}Ge_{14}B_2$ перспективні для розробки нових жароміцних матеріалів, аналогічних до сплавів на основі евтектики $(Ti_{0,965}Si_{0,035}) + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3)$.

4. Використовуючи метод CALPHAD, вперше отримано термодинамічні описи потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–C–Ti, B–Nb–Ti та B–Mo–Ti і суттєво їх уточнено для потрійних та подвійних систем Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–Cr–Ti, Al–B–Ti, Al–Ti, Al–Nb, Al–Ta, Al–Cr, B–Ti, B–Nb, B–Mo та Fe–Ta. Нові термодинамічні описи адекватно відтворюють наявні експериментальні дані по фазових рівновагах, фазових перетвореннях та термодинамічних властивостях і будуть використані для систем вищого порядку та для моделювання технологічних параметрів виготовлення сплавів (процесів їх кристалізації, термообробки та ін.).

5. Дослідження евтектичних сплавів потрійних систем, які містять бор, виявили, що *p*-елементи алюміній, кремній, германій та олово практично не розчиняються в бориді, а *d*-елементи ванадій, ніобій та молібден співрозмірно перерозподіляються між фазами на основі титану та монобориду, при цьому зберігається характерна структура евтектики (Ti) + TiB. Знайдено, що досліджені *p*-елементи підвищують твердість (отже, і міцність) сплавів на основі титан-боридної двофазної евтектики в інтервалі температур від кімнатної до 800–900 °C (1070–1170 K), тоді як *d*-метали та боридне зміцнення діють тільки до температури початку різкого знеміцнення.

6. Показано, що температура початку різкого знеміцнення евтектичних сплавів (титаноматричних *in-situ* композитів) визначається виключно складом титанової матриці: досліджені *p*-елементи та молібден підвищують її на ~100–200 °C, в той час як ванадій і ніобій її знижують на ~60 °C, а присутність бориду практично не впливає. Загалом температури початку різкого знеміцнення досліджених евтектичних сплавів досягають рівня ~650 °C (~920 K).

7. Встановлено, що литі сплави на основі γ -TiAl систем Al–Nb–Ti і Al–Ta–Ti зберігають високу міцність при температурі 750 °C (1020 K). Проведені дослідження і побудовані діаграми стану показали, що невеликі зміни складу сплавів у області $\gamma + \alpha_2$ суттєво впливають на структуру, температури фазових перетворень і фізико-механічні властивості, що слід враховувати в ході оптимізації складу і технологічних процесів отримання сучасних матеріалів цього типу.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Witusiewicz V. T. Phase equilibria in binary and ternary systems with chemical and magnetic ordering / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, T. Ya. Velikanova // J. Phase Equi. Diffus. – 2011. – Vol. 32, No. 4. – P. 329–349 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз наукових публікацій, обговорення способів відображення неперервних перетворень в діаграмах стану і в реакційних схемах, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

2. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Al–Ta system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, J. Zollinger, V. M. Petyukh, O. S. Fomichov, V. M. Voblikov, S. Rex // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18. – P. 92–106 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

3. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the binary Fe–Ta system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, V. M. Voblikov, O. S. Fomichov, V. M. Petyukh, S. Rex // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19, No.7. – P. 1059–1075 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення*

результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

4. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al–Fe–Ta system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, V. M. Voblikov, N. I. Tsyganenko, O. S. Fomichov, M. V. Karpets, V. M. Petyukh, T. Ya. Velikanova // J. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 48. – P. 377–412 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

5. Witusiewicz V. T. The Al–B–Nb–Ti system. III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 465, Nos. 1–2. – P. 64–77 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

6. Witusiewicz V. T. The Al–B–Nb–Ti system. IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 472, Nos. 1–2. – P. 133–161 (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

7. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al–Ta–Ti system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, V. M. Voblikov, O. S. Fomichov, V. M. Petyukh, S. Rex // Intermetallics. – 2011 – Vol. 19. – P. 234–259 (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

8. Witusiewicz V. T. Thermodynamic description of the Al–C–Ti system / V. T. Witusiewicz, B. Hallstedt, **A. A. Bondar**, U. Hecht, S. V. Sleptsov, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 623. – P. 480–496 (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

9. Слепцов С. В. Спільна кристалізація МАХ-фаз у системі Ti–Al–C / С. В. Слепцов, **A. А. Бондар**, В. Т. Вітусевич, У. Хехт, Б. Халлстедт, В. М. Петюх, О. І. Довбенко, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2015. – № 7–8. – С. 111–124 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

10. **Бондар А. А.** Структура та властивості титан-алюмінідних сплавів, легованих ніобієм і танталом / А. А. Бондар, В. Т. Вітусевич, У. Хехт, В. М. Вобліков,

Н. І. Циганенко, Я. І. Євич, Ю. М. Подрезов, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2011. – № 7–8. – С. 25–45 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

11. Witusiewicz V. T. The Al–B–Nb–Ti system. I. Re-assessment of the Constituent Binary Systems B–Nb and B–Ti on the Basis of New Experimental Data / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 448. – P. 185–194 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

12. Witusiewicz V. T. The Al–B–Nb–Ti system. V. Thermodynamic description of the ternary system Al–B–Ti / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, J. Zollinger, L. V. Artyukh, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 474, Nos. 1–2. – P. 86–104 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

13. Bilous O. O. Effects of boron on the structure and mechanical properties of Ti–6Al and Ti–6Al–4V / O. O. Bilous, L. V. Artyukh, **A. A. Bondar**, T. Ya. Velikanova, M. P. Burka, M. P. Brodnikovskiy, O. S. Fomichov, N. I. Tsyganenko, S. O. Firstov // Mat. Sci. Eng. A. – 2005. – Vol. A402. – P. 76–83 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

14. Bilobrov Y. M. Boron solubility in silicide Ti_5Si_3 // Y. M. Bilobrov, V. V. Trachevskii, **A. A. Bondar**, T. Ya. Velikanova, L. V. Artyukh, V. Y. Pashchenko, V. B. Soboliev // J. Phase Equi. Diffus. – 2014. – Vol. 35, No. 4. – P. 406–412 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

15. Борисов Д. Б. Титан-боридні евтектичні матеріали: Фазові рівноваги у багатій титаном області потрійної системи Ti–Ge–B / Д. Б. Борисов, Л. В. Артюх, **A. A. Bondar**, П. С. Марценюк, А. В. Самелюк, Н. І. Циганенко, О. С. Фомічов, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2007. – № 3–4. – С. 62–71 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

16. **Bondar A. A.** Titanium–boride eutectic materials: Phase equilibria and properties of alloys in the Ti-rich portion of the Ti–Sn–B system / **A. A. Bondar**, T. Ya. Velikanova, D. B. Borysov, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, M. P. Burka, O. S. Fomichov, N. I. Tsyganenko, S. O. Firstov // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 400, Nos. 1–2. – P. 202–208 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні*

дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).

17. Циганенко Н. І. Вплив легування р-елементами (Al, Si, Ge, Si) і цирконієм на структуру та властивості титан-боридних евтектичних сплавів / Н. І. Циганенко, **А. А. Бондар**, О. О. Білоус, Л. В. Артюх, С. Ю. Артюх, В. М. Вобліков, Д. Г. Вербило, Т. Я. Великанова, С. О. Фірстов // Порошковая металлургия. – 2011. – № 7–8. – С. 133–156 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

18. Artyukh L. V. Titanium-boride eutectic materials: Phase equilibria and constitution of alloys in the Ti-rich portion of the Ti–V–B system / L. V. Artyukh, D. B. Borysov, **A. A. Bondar**, P. S. Martsenyuk, N. I. Tsyganenko, T. Ya. Velikanova // High Temp. Mat. Pr. – Isr. – 2006. – Vol. 25, Nos. 1–2. – P. 75–82 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

19. Witusiewicz V. T. The Al–B–Nb–Ti system. II. Thermodynamic Description of the Constituent Ternary System B–Nb–Ti / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, S. Rex, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 456. – P. 143–150 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

20. Борисов Д. Б. Титан-боридні евтектичні матеріали: Структура сплавів та фазові рівноваги в системі Ti–Nb–B / Д. Б. Борисов, Л. В. Артюх, **А. А. Бондар**, П. С. Марценюк, А. В. Самелюк, Н. І. Циганенко, О. С. Фомічов, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2007. – № 1–2. – С. 72–87 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

21. Witusiewicz V. T. Thermodynamic Modeling of the Ternary B–Mo–Ti System with Refined B–Mo Description / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, O. A. Potazhevska, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 655. – P. 336–352 (*Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

22. Потажевська О. А. Структура сплавів системи B–Mo–Ti та фазові рівноваги в області плавлення-кристалізації / О. А. Потажевська, **А. А. Бондар**, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соколов, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2014. – № 3–4. – С. 135–150 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

23. Bilous O. O. Titanium-boride eutectic materials: Effects of vanadium and niobium on high-temperature strength / O. O. Bilous, N. I. Tsyganenko, M. P. Burka,

D. B. Borysov, **A. A. Bondar**, S. O. Firstov // High Temp. Mat. Pr. – Isr. – 2006. – Vol. 25, Nos. 1–2. – P. 83–96 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

24. Witusiewicz V. T. Thermodynamic re-modelling of the ternary Al–Cr–Ti system with refined Al–Cr description / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, T. Ya. Velikanova // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 644. – P. 939–958 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, вибір складів сплавів; експериментальні дослідження; обробка та узагальнення результатів експериментальних робіт та термодинамічного моделювання; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

25. **Bondar A.** Aluminium-boron-titanium / **A. Bondar** // Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, (New Series) Group IV: Physical Chemistry / Ed. W. Martensen. – Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT / ed. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. – Vol. 11A1. – P. 80–101 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

26. **Bondar A.** Boron-Silicon-Titanium / **A. Bondar**, T. Velikanova, G. Effenberg // Ibid, 2010. – Vol. 11E2. – P. 179–193 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

27. **Bondar A.** Boron-niobium-titanium / **A. Bondar** // Ibid, 2010. – Vol. 11E2. – P. 109–126 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

28. **Bondar A.** Boron-Chromium-Titanium / **A. Bondar**, O. Dovbenko, V. Ivanchenko, A. Kozlov // Ibid, 2009. – Vol. 11E1. – P. 485–493 (*Особистий внесок здобувача: пошук і аналіз літературних даних, обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

29. Velikanova T. Ya. Titanium–boride composites: Influence of alloying on constitution and properties of titanium-boride eutectic alloys / T. Ya. Velikanova, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, S. O. Firstov, D. B. Miracle // Metallic Materials with High Structural Efficiency / ed. by O. N. Senkov, D. B. Miracle, S. O. Firstov. – Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 259–268 (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

30. Левицкий Н. И. Физико-механические свойства сплавов системы Ti–Si–В электронно-лучевой гарниссажной плавки / Н. И. Левицкий, Т. В. Лапшук, Е. А. Матвиец, О. А. Белоус, **A. A. Bondar**, Я. И. Евич, Н. И. Цыганенко // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 54–61 (*Особистий внесок здобувача: експериментальні дослідження; обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

31. Борисов Д. Б. Фазові рівноваги у системі Ti–Ge–B в області існування тернарної фази Ti_6Ge_2B / Д. Б. Борисов, О. С. Фомічов, **А. А. Бондар**, Н. І. Циганенко, Л. В. Артюх, Т. Я. Великанова // Современные проблемы физического материаловедения. Сер. «Физико-химические основы технологии порошковых материалов» / отв. ред. В. В. Скороход и др.; Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2005. – Вып. 14. – С. 42–46 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

32. Потажевська О. А. Структура та властивості металоборидних евтектичних сплавів систем Ti–Mo–B та Nb–Mo–B / О. А. Потажевська, **А. А. Бондар**, О. О. Білоус, Н. І. Циганенко, С. Ю. Артюх // Современные проблемы физического материаловедения: сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др.; Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 2015. – Вып. 24. – С. 38–49 (*Особистий внесок здобувача: вибір складів сплавів; експериментальні дослідження, обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*).

Тези доповідей:

1. Bilous O. O. The influence of the alloying by boron on the structure and mechanical characteristics of Ti–6Al–4V and Ti–6Al as-cast alloys / O. O. Bilous, L. V. Artyukh, **A. A. Bondar**, M. P. Brodnikovsky, M. P. Burka, N. I. Tsyganenko, T. Ya. Velikanova // Phase Diagrams In Materials Science: Sixth International School-Conference, 14–20 Oct. 2001: abstr. – Kyiv (Ukraine), 2001. – P. 32.

2. Velikanova T. Ya. Alloy constitution and properties of the Ti–Nb–B alloys rich in titanium / T. Ya. Velikanova, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, **A. A. Bondar**, D. B. Borysov, M. P. Burka, A. S. Firstov, P. S. Martsenyuk, N. I. Tsyganenko // 14 International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, 9–14 June 2002: abstr. – St. Petersburg (Russia), 2002. – P. 88.

3. Velikanova T. Ya. Phase equilibria in Ti corners of ternary and quaternary Ti–B–M and Ti–B–M'–M'' systems / T. Ya. Velikanova, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, D. B. Borysov, M. P. Burka, O. I. Dovbenko, P. S. Martsenyuk, T. A. Shapoval, N. I. Tsyganenko, A. S. Firstov, D. Miracle // VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: international conf., 25–28 Sept. 2002: abstr. – Lviv (Ukraine), 2002. – P. 54.

4. Velikanova T. Ya. Alloy phase diagrams in the Ti corners of ternary and quaternary titanium-boride systems as a base for development of in-situ metal-matrix composites / T. Ya. Velikanova, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, A. S. Firstov, D. Miracle // Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges: international conf., 4–8 Nov. 2002: abstr. – Kyiv (Ukraine), 2002. – P. 100.

5. Artyukh L. V. Phase equilibria in the ternary system $\tilde{Al}Ti$ –B and high-temperature strength of alloys / L. V. Artyukh, O. O. Bilous, **A. A. Bondar**, D. B. Borysov, M. P. Burka, P. S. Martsenyuk, N. I. Tsyganenko, T. A. Shapoval // ibid. – P. 102.

6. Velikanova T. Ya. Mechanical properties of the composites in-situ based on titanium-boride eutectic / T. Ya. Velikanova, O. O. Bilous, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, A. S. Firstov, D. Miracle // *ibid.* – P. 437.

7. **Bondar A. A.** Phase Equilibria in the Ti-Rich Portion of the Ti–Ge–B System / **A. A. Bondar**, T. Ya. Velikanova, D. B. Borysov, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, M. P. Burka, N. I. Tsyganenko, O. S. Fomichov // 15th International Symposium on Boron, Borides and Materials: international conf., August 2005: abstr. – Hamburg (Germany), 2005. – P. 89.

8. Borysov D. B. A new ternary phase Ti_6Ge_2B in the Ti–Ge–B system / D. B. Borysov, O. S. Fomichov, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, N. I. Tsyganenko, T. Ya. Velikanova // IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: international conf., 20–24 Sept. 2005: abstr. – Lviv (Ukraine), 2005. – P. 88.

9. Борисов Д. Б. Діаграма стану та властивості сплавів системи титан–бор–олово / Д. Б. Борисов, **A. A. Бондар**, Л. В. Артюх, О. О. Білоус, П. П. Бурка, Н. І. Циганенко, А. В. Самелюк, П. С. Марценюк, О. Я. Фомічов, Т. Я. Великанова // Современное материаловедение: достижения и проблемы: международная конференция, 26–30 сентября 2005 г: тезисы докл. – Киев (Украина), 2005. – С. 126–127.

10. Velikanova T. Phase equilibria in the Ti-rich alloys of the Ti–Ge–B system / T. Velikanova, **A. Bondar**, D. Borisov, O. Bilous, N. Tsyganenko // Program & Abstract: CALPHAD XXXV Conference: international conf., 7–12 May, 2006: abstr. – Haifa, Le Meridien Hotel (Israel), 2006. – P. 50.

11. **Bondar A. A.** Titanium-boride eutectic materials: Phase diagrams and properties / **A. A. Bondar**, T. Ya. Velikanova // Program & Abstract: E-MRS 2006 Fall Meeting Warsaw Institute of Technology: international conf., 4–8 Sept., 2006: abstr. – Warsaw (Poland), 2006. – P. 193.

12. Белоус О. А. Механические свойства эвтектического титанового сплава с силицидо-боридным упрочнением / О. А. Белоус, **A. A. Бондар**, М. П. Бурка, Ю. Н. Подрезов, С. А. Фирстов, Н. И. Цыганенко // HighMatTech-2007: международная конференция, 15–19 октября 2007 г: тезисы докл. – Киев (Украина), 2007. – С. 127.

13. Артюх Л. В. Фазовые равновесия в области Ti–TiB₂–Ti₅Si₃ тройной системы Ti–Si–B / Л. В. Артюх, **A. A. Бондар**, П. С. Марценюк, А. В. Самелюк, А. С. Фомичев, Н. И. Цыганенко, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 128.

14. Borysov D. B. Ti-Matrix Composites Based on the Titanium-Boride Eutectic / D. B. Borysov, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, O. O. Bilous, N. I. Tsyganenko, T. Ya. Velikanova // 16th International Symposium on Boron, Borides and Materials: international conf., September 2008: abstr. – Matsue, Shimane (Japan), 2008. – P. 67.

15. Velikanova T. Ya. Phase Equilibria at High Temperature in the Ti–TiB₂–Ti₅X₃ (X = Si, Ge) Regions of the Ti–Si–B(Ge) Ternary Systems / T. Ya. Velikanova, **A. A. Bondar**, L. V. Artyukh, O. O. Bilous // Calphad XXXVII: international conf., June 2008: abstr. – Helsinki University of Technology, Saariselkä (Finland), 2008. – P. 88.

16. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al–Ta–Ti system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, J. Zollinger, V. M. Petyukh, V. M. Voblikov, T. Ya. Velikanova // *Ibid.* – P. 56.

17. Bondar A. A. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the ternary B–Si–Ti system / **A. A. Bondar**, V. T. Witusiewicz, U. Hecht, V. Yu. Pashchenko, L. Sturz, J. Zollinger, O. S. Fomichov, S. Yu. Artyukh, T. Ya. Velikanova // *Ibid.* – P. 176.

18. Білоус О. О. Фізико-механічні властивості евтектичних сплавів системи Ti–Si–B / О. О. Білоус, **A. A. Бондар**, С. Ю. Артюх, М. П. Бурка, В. М. Вобліков, Я. І. Євич, Н. І. Циганенко // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: междуна. науч.-техн. конф., 8–11 сентября 2009: тезисы докл. – Краматорск, 2009. – С. 35–36.

19. **Бондар А. А.** Жароміцні ливарні сплави на основі систем Ti–B–X / **A. А. Бондар**, О. О. Білоус, Л. В. Артюх, Ю. М. Подрезов, М. І. Левицький, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 36–37.

20. Пащенко В. Ю. Дослідження фазових рівноваг між силіцидами та боридами титану / В. Ю. Пащенко, **A. А. Бондар**, В. Б. Соболев, Ю. М. Білобров, В. В. Трачевський, Л. В. Артюх, В. М. Петюх, О. С. Фомічов, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 159–160.

21. Witusiewicz V. T. Experimental study and CALPHAD modeling of the Al–Fe–Ta system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, V. M. Voblikov, N. I. Tsyganenko, O. S. Fomichov, V. M. Petyukh, S. Rex // Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys (TOFA 2010): international conf., 12–16 Sept. 2010: abstr. – Porto (Portugal), 2010. – Vol. 1. – P. 63.

22. Потажевська О. А. Фазові рівноваги в системі Ti–Mo–B при субсолідусних температурах / О. А. Потажевська, **A. А. Бондар**, Л. А. Дума, В. М. Петюх // HighMatTech.: 3-я междунар. конф., 3–7 октября 2011 г.: тезисы докл. – Киев (Украина), 2011. – С. 114.

23. Белоус О. А. Влияние легирования *p*-элементами и цирконием на физико-химические и физико-механические характеристики титан-силицидо-боридных сплавов / О. А. Белоус, **A. А. Бондар**, Л. В. Артюх, Н. И. Цыганенко, Н. И. Левицкий, Я. И. Евич // Там же. – С. 132.

24. **Бондар А. А.** Титан-алюмінідні матеріали: діаграми стану ключових систем, структура та властивості сплавів / **A. А. Бондар**, В. Т. Вітусевич, У. Хехт, Ю. М. Подрезов, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 135.

25. Witusiewicz V. T. Experimental study and thermodynamic remodeling of the ternary Ti–Al–C system / V. T. Witusiewicz, **A. A. Bondar**, U. Hecht, S. V. Sleptsov, B. Hallstedt // Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys (TOFA 2012): international conf., 23–28 Sept. 2012: abstr. – Pula (Croatia), 2012. – P. 32.

26. Слепцов С. В. Фазовые равновесия при субсолидусных температурах в сплавах системы Ti–Al–C / С. В. Слепцов, **A. А. Бондар**, В. Т. Витусевич, У. Хехт, Б. Халлстедт, В. М. Петюх, В. М. Вобликов, Н. И. Цыганенко, Т. Я. Великанова // Материаловедение тугоплавких соединений: III-я Международная Самсоновская конференция, 23–25 мая 2012 г.: тезисы докл. – Киев (Украина), 2012. – С. 46.

27. Потажевська О. А. Фазові рівноваги в системі B–Mo–Ti в області плавлення сплавів із вмістом бору до 50 ат. % / О. А. Потажевська, **A. А. Бондар**, Л. А. Дума, В. М. Петюх, В. Б. Соболев, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 95.

28. Sleptsov S. V. Phase equilibria at subsolidus temperatures in the Ti–Al–C system up to 50 at.% carbon / S. V. Sleptsov, **A. A. Bondar**, V. T. Witusiewicz, U. Hecht, B.

Hallstedt, V. M. Petyukh, V. M. Voblikov, N. I. Tsyganenko, T. Ya. Velikanova // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: international conf., 22–26 Sept. 2013: abstr. – Lviv (Ukraine), 2013. – P. 59.

29. Слепцов С. В. Фазовые равновесия в системе Ti–Al–C в области до 50 % (ат.) углерода при субсолидусных температурах / С. В. Слепцов, **А. А. Бондар**, В. Т. Витусевич, У. Хехт, Б. Халлстедт, В. М. Петюх, В. М. Вобликов, Н. И. Цыганенко, Т. Я. Великанова // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: IV междун. науч.-техн. конф., 30 сент.–4 окт. 2013 г.: тезисы докл. – Краматорск, 2013. – С. 201–202.

30. Потажевська О. А. Структура та властивості метал-боридних сплавів перерізу $Ti_{93}B_7 - Mo_{77,5}B_{22,5}$ в системі В–Мо–Ті / О. А. Потажевська, **А. А. Бондар**, Л. А. Дума, В. Б. Соболев // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: V междун. науч.-техн. конф., 21–25 сент. 2015 г.: тезисы докл. – Краматорск: ДГМА, 2015. – С. 134–135.

31. Слепцов С.В. Идентификация МАХ-фаз в сплавах системы Ti–Al–C / С. В. Слепцов, **А. А. Бондар**, В. Т. Витусевич, У. Хехт, Б. Халлстедт, П. П. Левченко, А. И. Довбенко, Т. Я. Великанова // Там же. – С. 144–145.

АНОТАЦІЯ

Бондар А. А. Діаграми стану систем, утворених *d*-металами з *p*-елементами III-ої та IV-ої груп, як наукова основа розробки матеріалів з високою питомою міцністю в широкому температурному інтервалі. – Рукопис.

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

Дисертація присвячена побудові діаграм стану потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–Ti–X, де X – Nb, Ta, Cr або C, і B–Ti–Z, де Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb або Mo, а також ряду обмежуючих подвійних систем. Для потрійних систем Al–Fe–Ta, Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–Cr–Ti, Al–C–Ti, Al–B–Ti, B–Nb–Ti та B–Mo–Ti і подвійних Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Ta, B–Ti, B–Nb та Fe–Ta встановлено параметри фазових рівноваг та характер фазових перетворень у недостатньо досліджених температурно-концентраційних областях. Для цих систем, а також для Al–Cr та B–Mo, створено термодинамічні описи методом CALPHAD на основі критично проаналізованих експериментальних результатів і розраховано діаграми стану. Системи B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti і B–Ti–V досліджені в титанових кутах і для цих областей побудовано діаграми стану. Запропоновано спосіб представлення інваріантних реакцій (рівноваг) за участю неперервних перетворень (хімічних або магнітних упорядкувань) в реакційних схемах за Шайлем. Обговорено особливості будови діаграм стану потрійних систем Al–Ti–dM_{V–VI} і B–Ti–dM, де dM – d-метали V-ої і VI-ої груп, важливих з точки зору використання в розробці легких жароміцних сплавів.

Ключові слова: титан, алюмінід, борид, евтектика, матриця, діаграма стану, солідус, ліквідус, ізотермічний переріз, політермічний переріз, твердість, міцність, температура початку різкого знеміцнення

АННОТАЦИЯ

Бондар А. А. Диаграммы состояния систем, образованных *d*-металлами с *p*-элементами III-ой и IV-ой групп, как научная основа разработки материалов с высокой удельной прочностью в широком температурном интервале. – Рукопись.

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

Диссертация посвящена исследованию тройных систем Al–Fe–Ta, Al–Ti–X, где X – Nb, Ta, Cr или C (в которых образуются важные для практического использования алюминидные фазы), и систем B–Ti–Z, где Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb или Mo (в которых образуются титан-боридные и другие эвтектики), а также ряда ограничивающих двойных систем. Литые и отожженные при субсолидусных и более низких температурах сплавы указанных систем исследованы комплексом методов физико-химического анализа (рентгеновский фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с локальным рентгеноспектральным анализом и EBSD, дифференциальный термический анализ, пирометрическое измерение температур начала плавления методом Пирани-Альтертума, ЯМР изотопов ^{11}B и калориметрия), а также исследован ряд физико-механических свойств.

Для двойных систем Al–Ta и Fe–Ta и тройных Al–Fe–Ta, Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–Cr–Ti, Al–B–Ti, B–Nb–Ti и B–Mo–Ti установлены параметры фазовых равновесий и характер фазовых превращений в недостаточно исследованных температурно-концентрационных областях; на основе полученных экспериментальных результатов и критически проанализированных литературных данных разработаны термодинамические модели (метод CALPHAD) и термодинамическим расчетом построены диаграммы состояния. Для систем Al–Cr–Ti, Al–Ti, Al–Nb, Al–Ta, B–Ti и B–Nb проведено ключевые эксперименты и для них, а также для Al–Cr и B–Mo, на основе критически проанализированных литературных данных и полученных экспериментальных результатов созданы термодинамические описания и рассчитаны диаграммы состояния. Системы B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti и B–Ti–V исследованы в титановых углах и для этих областей построены диаграммы состояния.

Систематизированы и классифицированы все возможные виды неинвариантных реакций (равновесий), которые могут реализоваться при комбинировании (взаимодействии) моновариантных превращений, часть которых (или все) непрерывные второго или более высокого рода (химические и/или магнитные упорядочения), в двойных и тройных системах (пересечении соответствующих границ фазовых областей на диаграммах состояния) и предложено способ их записи в реакционных схемах Шайля.

Для систем B–Ti–Z, где Z – Al, Si, Ge, Sn, V, Nb или Mo, исследовано влияние указанных *p*-элементов и *d*-металлов на структуру, твердость, прочность и температуру начала резкого разупрочнения двухфазных эвтектических сплавов (Ti) + (TiB).

Ключевые слова: титан, алюминид, борид, эвтектика, матрица, диаграмма состояния, солидус, ликвидус, изотермический разрез, политермический разрез, твердость, прочность, температура начала резкого разупрочнения

SUMMARY

Bondar A .A. – Phase diagrams of systems formed by d-metals with p-elements of III and IV groups as a scientific basis for development of materials with high specific strength in a wide temperature range. – Manuscript.

The Doctor of Science thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kiev, 2016.

The thesis is devoted to construction of phase diagrams of ternary systems Al–Fe–Ta, Al–Ti–*X*, where *X* is Nb, Ta, Cr, or C, and B–Ti–*Z*, where *Z* is Al, Si, Ge, Sn, V, Nb, or Mo, as well as a number of binary boundary systems. Parameters of phase equilibria and characteristics of phase transformations in insufficiently studied regions of ternary systems Al–Fe–Ta, Al–Nb–Ti, Al–Ta–Ti, Al–Cr–Ti, Al–C–Ti, Al–B–Ti, B–Nb–Ti, and B–Mo–Ti and binary Al–Ti, Al–Ta, Al–Nb, Al–Ta, B–Ti, B–Nb and Fe–Ta ones. For these systems and also for Al–Cr and B–Mo ones, thermodynamic descriptions were elaborated by using a CALPHAD approach on the basis of assessed experimental data, and phase diagrams were calculated. Systems B–Si–Ti, B–Ge–Ti, B–Sn–Ti, and B–Ti–V were studied in the Ti corners, and phase diagrams were constructed for these regions. Modes of presentation in a reaction scheme after Scheil were proposed for invariant reactions with the participation of continuous transformations (chemical and magnetic orderings). Some mechanical properties are examined and discussed.

Keywords: titanium, aluminide, boride, eutectic, matrix, phase diagram, solidus, liquidus, isothermal section, isopleth, hardness, strength, incipient temperature of sharp softening

Підписано до друку 10.11.2016 р. Формат 60x90/16

Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9.

Наклад 100 прим. Замовлення № 285

Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”

04053, м. Київ, вул. Артема, 26А

Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16

<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net