

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



ФАРТУШНА ЮЛІЯ ВІКТОРІВНА

УДК 544.344:669.017.1

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМ
ТИТАНУ І ЗАЛІЗА З *d*-МЕТАЛАМИ, *p*-ЕЛЕМЕНТАМИ І РЗМ

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ-2021

Дисертацією є сукупність наукових статей

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
Національної академії наук України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, ст.н.сп.
Буланова Марина Вадимівна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник

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

доктор хімічних наук, професор
Турчанін Михайло Анатолійович,
Донбаська державна машинобудівна академія,
проректор з наукової роботи

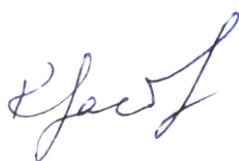
доктор хімічних наук, доцент
Роїк Олександр Сергійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
доцент кафедри фізичної хімії

Захист дисертації відбудеться «22» квітня 2021 р. об 11.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано «__» березня 2021 р.

ВО вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук



Красовський В. П.

ВСТУП

Актуальність теми. Титан є основою величезного класу матеріалів як конструкційного, так і функціонального призначення. На сьогоднішній день експлуатуються багато марок титанових сплавів. Проте, процес їх вдосконалення для задоволення нових вимог техніки триває: тестуються нові системи легування, оптимізуються режими термічної і термомеханічної обробки, формуються нові фазові склади і структурні складові. Розширюється і спектр застосувань сплавів. Якщо ще 30 років тому основну увагу дослідників було спрямовано на конструкційні, зокрема, жароміцні сплави для аерокосмічного комплексу, автомобілебудування, приладобудування та хімічної промисловості, то сьогодні фокус зміщується в напрямку медицини і функціональних матеріалів на основі інтерметалідів.

Так, покриття на основі системи Ti–Si–V–N фрезерних інструментів показали поліпшені трибологічні характеристики у порівнянні з традиційними покриттями при здатності протистояти важким умовам зносу, тертя, окиснення та корозії. Наноструктурований дисиліцид $Ti_{0,1}Cr_{0,9}Si_2$ показав високий коефіцієнт термоелектричної потужності, що робить його перспективним термоелектричним матеріалом для виробництва електроенергії. В системах Ti–ПМ–Si (ПМ = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) виявлено сплави, які містять квазікристалічні фази. Квазікристалічні фази, або їх апроксиманти, характеризуються високою твердістю, низькими значеннями коефіцієнта тертя, поверхневої енергії, теплопровідності тощо і тому становлять інтерес для багатьох промислових застосувань. Розробляються аморфні сплави систем Ti–Si, Ti–Zr–Si, Ti–Nb–Si і Ti–Zr–Nb–Si як біоматеріали для імплантації. β -сплави Ti–10Mo–1,25Si–xZr показали хорошу комбінацію високої міцності на стиск, опору текучості, гарної пластичності та низького модуля Юнга (23–32 ГПа), що дає підстави для його застосування при заміщенні кісткових тканин.

Однією з основних вимог до біомедичних сплавів для імплантації є значення модуля Юнга на рівні такого в кісткових тканинах. Ця вимога може бути виконана при додаванні олова до сплавів перехідних металів. Тому в останнє десятиліття зростає інтерес дослідників і розробників до системи Ti–Sn. Подвійні сплави на основі твердого розчину олова в титані придатні до застосування як матеріал зубних коронок. Багатокомпонентні сплави проявляють високу міцність при задовільній пластичності і прийнятному рівні модуля Юнга. Проте, система Ti–Sn цікава не тільки з точки зору медицини. Так, інтерметалід Ti_3Sn зазнає мартенситного перетворення поблизу 50 °C, має підвищену пластичність і аномально низький модуль Юнга (5 ГПа при кімнатній температурі) і, отже, цікавий як демпфуючий матеріал; евтектики за участю Ti_3Sn в потрійних системах є нанорозмірними і проявляють міцність до 2,5 ГПа при пластичності до 12,5 % при стисканні. Представляє фундаментальний інтерес інтерметалід Ti_5Sn_3 , в якому за методом проникнення можуть розчинятися елементи з відносно великими атомними розмірами з утворенням упорядкованих фаз Ti_5Sn_3M (M = Cu, Ni, Co, Ga тощо).

Особливий інтерес представляють фази Гейслера ($MnCu_2Al$, *cF16-Fm-3m*) та напів-Гейслера ($MgAgAs$, *cF12-F-43m*), які мають магнітні властивості навіть у випадках, коли їх компоненти не є феромагнетиками. Особливість будови сплавів напів-Гейслера Me'Me''X така, що залежно від електронної концентрації вони мають різні фізичні властивості: від металів до напівпровідників, від

парамагнетиків до магнітно-впорядкованих металічних фаз. Інтерметалічні напівпровідники (*p*-TiCoSb, *n*-ZrNiSn та *n*-TiNiSn) вигідно відрізняються від відомих термометричних матеріалів. В потрібних і складніших системах на основі системи Ti-Sn утворюються і інші потрібні сполуки.

Сплави на основі TiNi перспективні для застосування завдяки ефекту пам'яті форми. Ці сплави одночасно мають високу міцність, пластичність, корозійну та кавітаційну стійкість, демпфуючу здатність і біосумісність, тому їх широко використовують у різних галузях. Додавання до TiNi третього, четвертого і т.д. елементу (зокрема, олова, кремнію) дозволить спрямовано керувати рівнем експлуатаційних властивостей. Цікавим напрямком керування властивостями може бути створення композитів $Ti_3Sn+TiNi$, обидві фази яких зазнають мартенситних перетворень і володіють ефектом пам'яті форми, проте їх температури перетворення значно відрізняються.

Набули широкого поширення в останні роки і становлять інтерес як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору сполуки перехідних (ПМ, М) і рідкісноземельних (РЗМ, R) металів. Вони демонструють особливі магнітні властивості потрібні для виробництва постійних магнітів і знаходять широке застосування в ряді найважливіших галузей сучасної промисловості. Сполуки RM_2 (М = Fe, Co, Ni) володіють магнітно-м'якими властивостями, включаючи високу температуру Кюрі, високу намагніченість насичення, високу проникність і низьку коерцитивну силу. При цьому, особливу увагу привернули сполуки з легкими РЗМ – лантаном і церієм, адже вони є основою мішметалу, який є значно дешевшим, ніж чисті метали. Новими перспективними магнітними матеріалами є постійні магніти на основі RCo_5 , R_2Co_7 , R_2Co_{17} , які мають велику магнітну кристалографічну анізотропію і характеризуються рекордними значеннями коерцитивної сили. При цьому, магнітні характеристики можна підвищити шляхом незначного часткового заміщення кобальту залізом, марганцем, нікелем та іншими елементами, а також шляхом введення атомів водню, азоту або вуглецю. Крім того, сплави РЗМ з перехідними металами добре зарекомендували себе як сплави для зберігання водню.

Отже, системи Ti-*d*-метал- $\{Si, Sn\}$ і $\{Co, Ni, C\}$ -Fe-РЗМ та споріднені становлять практичний інтерес у широкому інтервалі концентрацій для створення матеріалів різного призначення. Однак, багато з цих систем не вивчені, або вивчені недостатньо. Способи і температури утворення проміжних фаз, а також фазові рівноваги в області кристалізації – плавлення не встановлені. Відтак, тема роботи є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках відомих тем: 0103U005196 “Дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем *d*-металів з бором, силіцієм та алюмінієм як основи жароміцних і жаростійких сплавів з керованою структурою” (2003–2005 pp.); 0100U006338 “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” (2006–2009 pp.); 0110U002347 “Дослідження

стабільності фаз і фазових перетворень у багатокомпонентних системах, утворених титаном, хромом, *d*-металами VIII групи із алюмінієм, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових легких жароміцних конструкційних сплавів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2010–2012 рр.); 0113U000310 “Діаграми стану та термодинаміка сплавів багатокомпонентних систем на основі титану, металів VIII групи та рідкісноземельних елементів як фізико-хімічний базис дизайну високоміцних складнолегованих сплавів, титан- і алюміній-матричних композитів та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2013–2015 рр.); 0116U003506 “Дослідження фізико-хімічної взаємодії та термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, утворених 3*d*- та 4*d*-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламінітів (MAX-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2016–2018 рр.); “Дослідження стабільності фаз і фазових перетворень у багатокомпонентних системах на основі 3*d*- і 4*d*-металів, термодинаміки сплавів подвійних і потрійних систем, утворених алюмінієм (оловом) з важкими РЗМ, та фізичних і фізико-механічних властивостей сплавів як фізико-хімічних засад розробки функціональних матеріалів з особливими властивостями та матеріалів для імплантів” (2019–21 рр., № 0119U100778); а також в рамках грантів № K2-2014-014; № 11.7971.2017/6.7; № K2-2018-010; № 18-73-10219; № K2-2019-003.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення концентраційно-температурних інтервалів стабільності фаз у потрійних системах Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe-РЗМ–{C, Co, Ni}, а також деяких подвійних, для розвитку фундаментальних засад створення сучасних матеріалів із заданим та керованим комплексом експлуатаційних характеристик.

Для досягнення мети було необхідно вирішити наступні задачі:

- Провести експертний аналіз опублікованих даних про фазові рівноваги в потрійних системах, що розглядаються, та обмежуючих подвійних, на основі чого оптимально спланувати експериментальне дослідження.

- Дослідити фазовий склад та структуру литих та відпалених сплавів, визначити склад фаз, що знаходяться в рівновагах, встановити температури фазових перетворень.

- Побудувати діаграми стану потрійних систем Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe-РЗМ–{C, Co, Ni} у вигляді проєкцій поверхонь солідусу та ліквідусу, діаграм плавкості, ізотермічних та політермічних перерізів, реакційних схем.

- Виконати термодинамічне моделювання системи Ti-Ni-Sn.

- Провести порівняльний аналіз будови діаграм стану вивчених систем зі спорідненими та виявити загальні закономірності будови їх діаграм стану. Зробити прогноз будови діаграм стану невивчених систем Fe-РЗМ-Co.

Об’єкт дослідження – характер фізико-хімічної взаємодії компонентів в потрійних системах Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe-РЗМ–{C, Co, Ni} та деяких подвійних.

Предмет дослідження – фазові рівноваги у потрійних системах Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–РЗМ–{C, Co, Ni} та деяких обмежувачих подвійних.

Методи дослідження– мікроструктурний аналіз (оптична (ОМ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)), локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА), диференційний термічний аналіз (ДТА), рентгенівський фазовий аналіз (РФА), CALPHAD-моделювання за допомогою пакету програм "ThermoCalc".

Наукова новизна отриманих результатів

1. Виконано експертну оцінку опублікованих даних щодо фазових співвідношень, термодинамічних властивостей сплавів, кристалічної структури фаз та питань щодо фізичних властивостей сплавів по системах Ti – *d*-метал IV-VIII групи – *p*-елемент (Si, Sn) та два *d*-метали підгрупи заліза – РЗМ (для п'яти систем – в межах міжнародної програми “Ternary Evaluation Program”), окреслено коло систем, дані по яких суперечливі або недостатні, на основі чого сплановано їх експериментальне дослідження.

2. Проведено експериментальне дослідження фазових рівноваг в шістнадцяти трикомпонентних системах Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–{La, Ce, Nd}–C і Fe–{La, Ce}–{Co, Ni} (для системи Ti–Ni–Sn – також термодинамічне моделювання) та деяких обмежувачих подвійних в широкому інтервалі концентрацій та температур. Побудовані діаграми стану вказаних систем представлені у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних та політермічних перерізів, реакційних схем.

3. Знайдено нові тернарні сполуки Ti_2Ni_2Sn та Ti_5GaSn_2 і подвійну Ce_5Ni_{19} , встановлено їх кристалічні структури, вперше визначено структуру відомої тернарної сполуки $Zr_5Co_6Sn_{18}$.

4. Виконано порівняльний аналіз будови діаграм стану систем Co–РЗМ та Co–Fe–РЗМ, на його основі зроблено прогноз будови діаграм стану невивчених систем та оцінено температури низки інваріантних рівноваг за участю розплавів.

5. Порівняно будову діаграм стану досліджених систем Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–{La, Ce, Nd}–C і Fe–{La, Ce}–{Mn, Co, Ni} між собою та зі спорідненими системами та проаналізовано кількість утворених в них потрійних сполук в залежності від термодинамічної стабільності бінарних фаз, розміру атомів *p*-елементів та акцепотної здатності *d*-металів.

Практична значимість роботи

Отримані дані про будову діаграм стану трикомпонентних систем Ti–{V, Zr, Co, Ni, Ga}–Sn, Zr–Co–Sn, Ti–{V, Cr}–Si, Fe–{La, Ce, Nd}–C і Fe–{La, Ce}–{Mn, Co, Ni}, структуру і властивості сплавів формують теоретичний фундамент, необхідний для розробки конструкційних і функціональних матеріалів із заданим і керованим комплексом властивостей. Вони дозволяють усвідомлено вибирати оптимальний вміст основних і легуючих компонентів та умови термообробки матеріалів. Отримані дані поповняють бази даних по фазовим рівновагам і можуть бути використані у довідкових виданнях. Отримані результати являють собою надійні дані про способи утворення фаз вивчених систем, про концентраційні і температурні інтервали їх існування, що є необхідним довідковим матеріалом для розробки методів синтезу однофазних полікристалічних і монокристалічних та

композиційних матеріалів з метою вивчення фізичних, хімічних властивостей і пошуку областей застосування нових матеріалів на їх основі.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети, вибір об'єктів дослідження та постановку задач проведено дисертантом разом з науковим консультантом, д.х.н., пров. наук. співроб. М. В. Булановою. Пошук та аналіз даних літератури, планування наукового експерименту виконано дисертантом самостійно. ДТА виконано разом із с.н.с. К. А. Мелешевичем (ІІМ НАНУ), ЛРСА – разом із н.с. А. В. Самелюком (ІІМ НАНУ), с.н.с. В. В. Чеверікінім (НІТУ МІСІС) та проф. Ж.-К. Теденаком (Університет м. Монпельє, Франція); зйомку рентгенограм – разом із пров. інж. Л. А. Думою і І. Б. Тіхоновою (ІІМ НАНУ) та PhD К. Ріхтером (Віденський Університет); термодинамічне моделювання виконано спільно з проф. Ж.-К. Теденаком (Університет м. Монпельє, Франція).

Обробку первинних даних, аналіз сукупності одержаних результатів та побудову діаграм стану у вигляді діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, схем реакцій, а також узагальнення даних (друкованих і власних) про будову діаграм стану виконано дисертантом самостійно і обговорено з науковим консультантом та співавторами статей.

Апробація роботи: Основні результати роботи були представлені та обговорені на наступних наукових конференціях: XII-th International seminar on physics and chemistry of solids (Lviv, 2006); Международная конференция ЭВТЕКТИКА VII (Днепропетровск, 2006); V Всеукраїнська конференція молодих учених та спеціалістів “Зварювання та споріднені технології” (Київ, 2009); 3-я Международная конференция “HighMatTech” (Киев, 2011); II-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений” (Киев, 2012); XII, XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2013, 2019); Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (Краматорск, 2013); XLII, XLIV, XLVI, XLVII, XLVIII International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry CALPHAD (San Sebastian, Spain, 2013; Loano, Italy, 2015; Saint-Malo, France, 2017; Querétaro, México, 2018, Singapore, Singapore, 2019); Актуальные проблемы современного естествознания. Международная научная конференция (Баку, Азербайджан, 2017); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві» (Краматорськ, 2019); XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020 (Moscow, Russia, 2020); 10 International scientific conference “Materials for use in extreme conditions” (Kiev, 2020).

За матеріалами дисертації опубліковано 45 друкованих праць, в тому числі 17 статей у рецензованих журналах 1-го та 2-го квартелю і 22 тези доповідей, представлених на міжнародних наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, трьох розділів, які представлені публікаціями автора, загального обговорення, висновків та списку цитованої літератури. Огляд літератури по кожній системі, опис експериментальних методик та отримані результати представлені в публікаціях автора. Роботу викладено на 518 сторінках, вона включає 182

рисунка та 116 таблиць. Список використаних літературних джерел містить 783 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання дослідження, сформульована наукова новизна, наукове і практичне значення роботи.

В **першому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у трикомпонентних системах Ti-{V,Cr}-Si і Ti-{Zr,V}-Sn у широкому діапазоні температур, включаючи інтервал плавлення–кристалізації. В розділі наведено також опубліковані результати експертного аналізу фазових співвідношень і супутніх питань у системах Ti-{V,Nb}-Si.

Система Ti-V-Si. На момент постановки роботи в літературі було опубліковано ізотермічний переріз системи Ti-V-Si при 800 °С, де встановлено наявність при цій температурі потрібної сполуки $Ti_xV_{1-x}Si$. Всю інформацію, опубліковану до 2010 р., експертно проаналізовано в цій роботі. Зроблено припущення, що тугоплавкі конгруентні сполуки Ti_5Si_3 і V_5Si_3 утворюють евтектику, яка є квазібінарною і триангулює систему. Пізніше це підтверджено нами експериментально. Координати евтектики визначені як 1955 °С та ~46 % (ат.) V¹. Підсистему Систему Ti-Ti₅Si₃-V₅Si₃-V досліджено в цій роботі в інтервалі плавлення-кристалізації і при 1300, 1200 та 900 °С. В рівновагах на поверхні солідусу системи (рис. 1) беруть участь фази (βTi,V) Ti₅Si₃, V₃Si та V₅Si₃. Температура солідусу в двофазній області Ti₅Si₃ + (βTi,V) має слабо виражені мінімум (1340 °С) і максимум (1460 °С) (рис. 2).

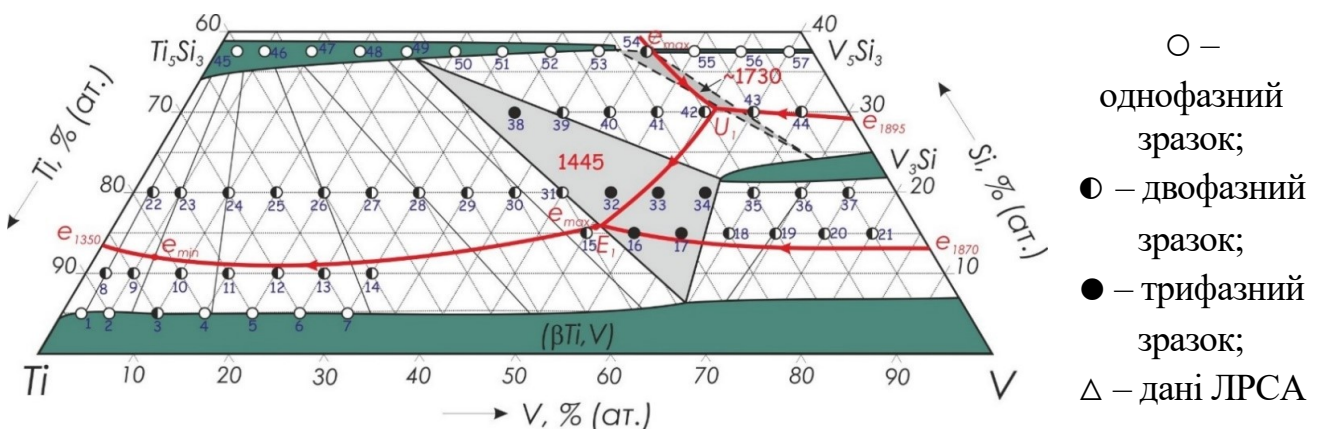


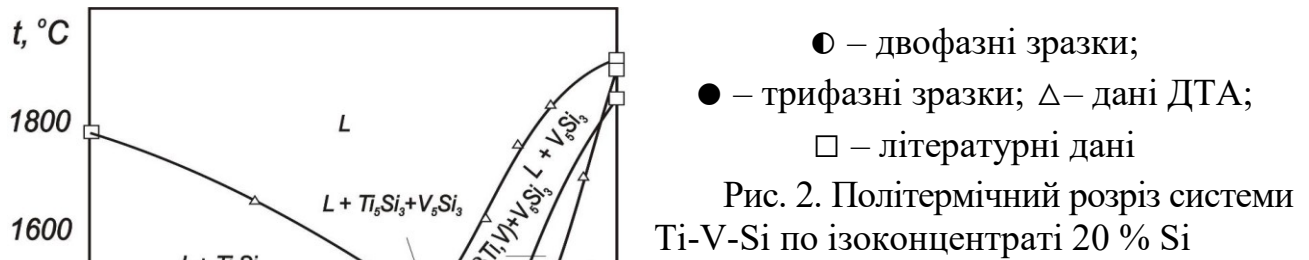
Рис. 1. Діаграма плавкості системи Ti-V-Si

За результатами дослідження сплавів, послідовно відпалених при 1300, 1200 та 900 °С протягом 30-60 годин при кожній температурі, побудовано ізотермічні перерізи системи при цих температурах. За характером вони подібні до поверхні солідус, однак, переріз при 900 °С відрізняється наявністю фази Ti₃Si та рівноваг за її участю.

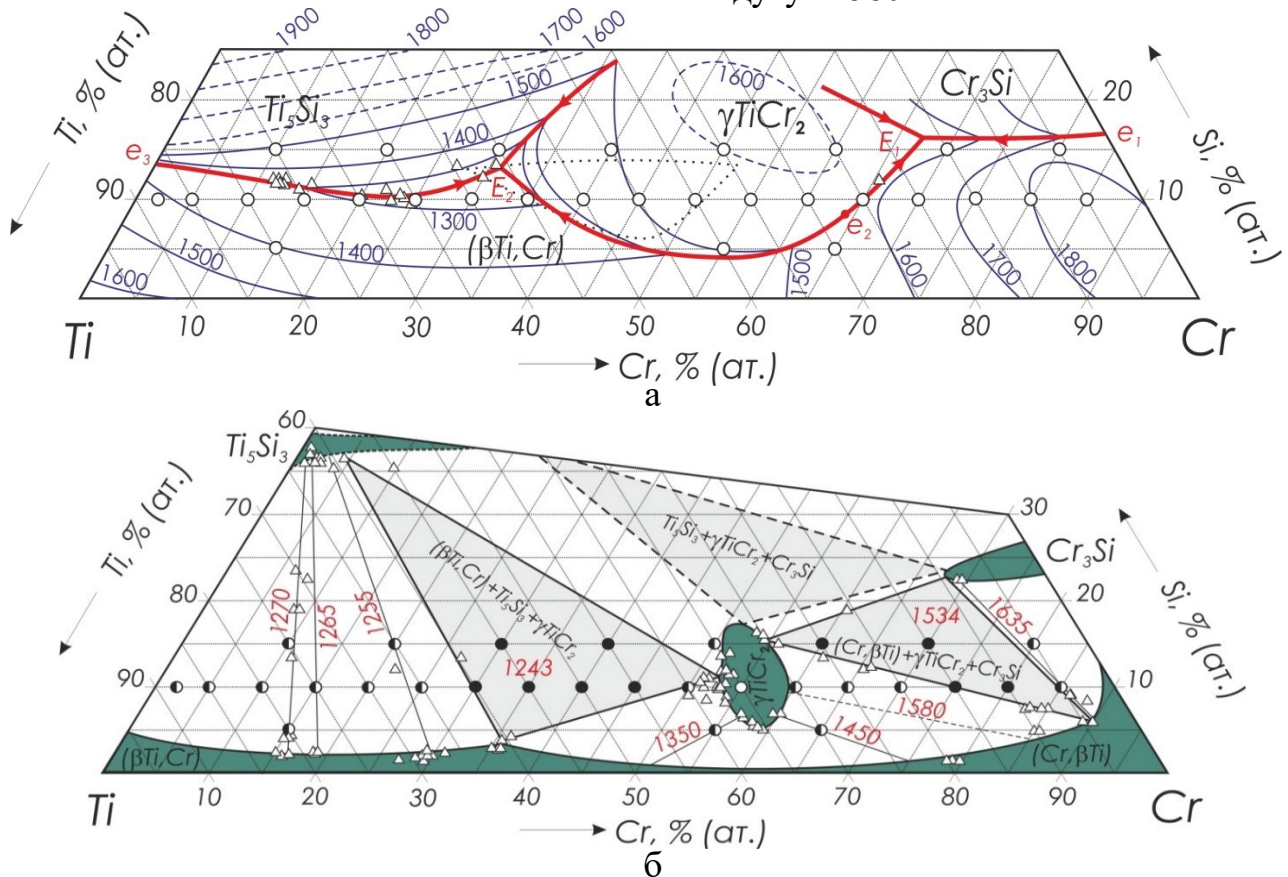
Система Ti-Cr-Si. На момент постановки роботи в літературі було опубліковано експериментально побудований ізотермічний переріз системи при 1000 °С та два термодинамічні описи, які за багатьма рисами суперечливі. В нашій

¹ Тут і далі концентрацію наведено у % (ат.).

роботі побудовано фрагменти проєкцій поверхонь ліквідусу, солідусу (рис. 3), діаграми плавкості і ізотермічних перерізів при 1450 та 1150 °С (рис. 4) і політермічні перерізи по ізоконцентрах 10Si та 50Ti.



При температурах солідусу чотири тверді фази беруть участь у рівновагах: (βTi,Cr) або (Cr,βTi) в залежності від складу, Ti₅Si₃, Cr₃Si та γTiCr₂. В області γTiCr₂ + (Cr,βTi) спостерігається максимум температури солідусу ~1580 °С.



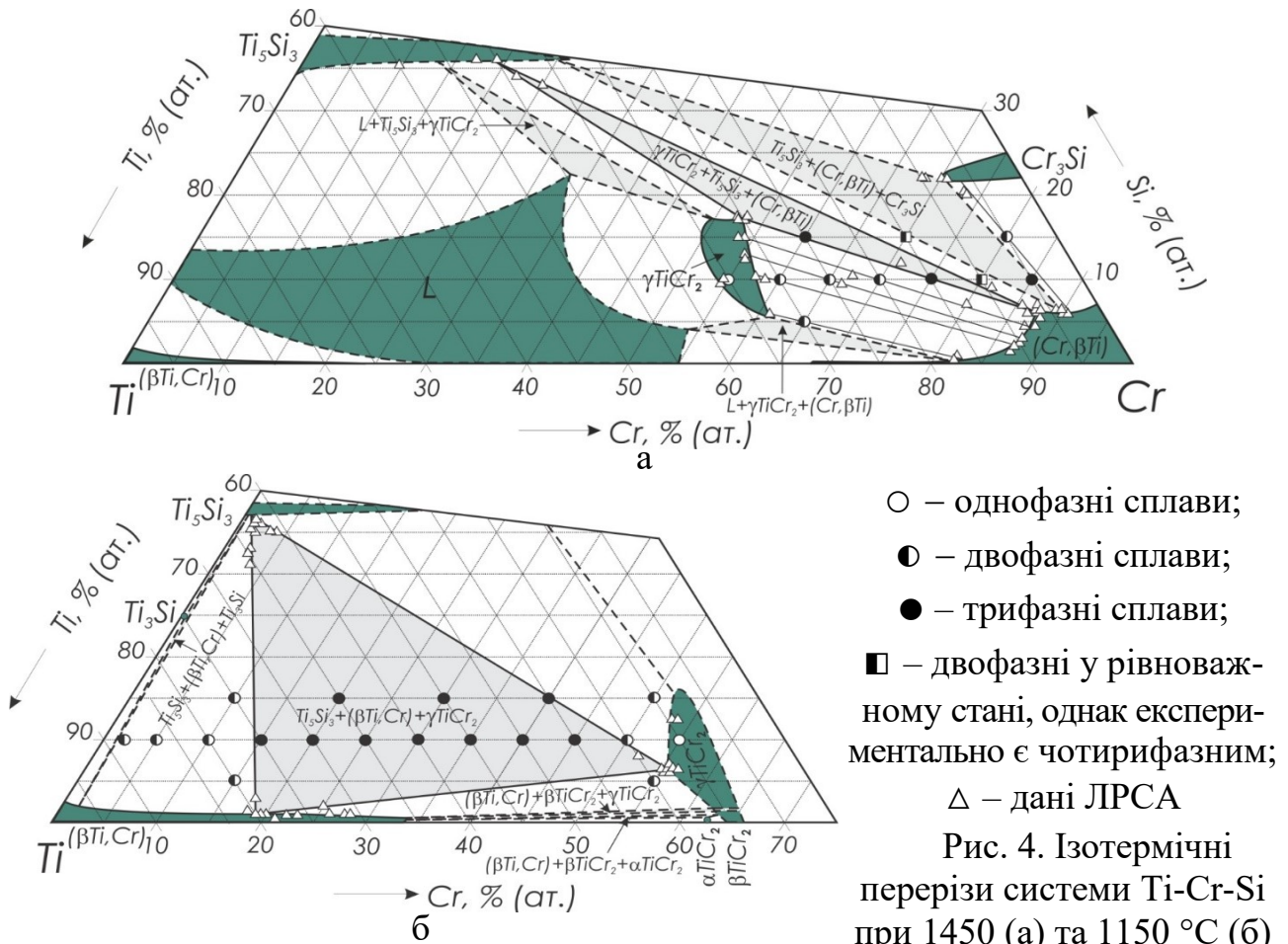
○ – склад зразків (на поверхні ліквідусу), однофазний зразок (на поверхні солідусу); ● – двофазний зразок; ● – трифазний зразок; Δ – дані ЛРСА

Рис. 3. Проекції поверхонь ліквідусу (а) та солідусу (б) системи Ti-Cr-Si (·· – область первинної кристалізації γTiCr₂ згідно термодинамічного опису 2012 р.)

Встановлено, кремній стабілізує фазу Лавеса, яка в бінарній системі Ti-Cr утворюється в твердому стані, а в потрійній знаходиться в рівновазі з рідиною і, більш того, плавиться конгруентно вище 1600 °С.

У дослідженій області концентрацій ізотермічний розріз системи при 1450 °С (рис. 4 а) суттєво відрізняється від проекції поверхні солідусу: (1) існують рівноваги з рідиною, (2) замість двох трифазних областей $Ti_5Si_3 + \gamma TiCr_2 + (\beta Ti, Cr)$ та $\gamma TiCr_2 + Cr_3Si + (Cr, \beta Ti)$ поверхні солідус при 1450 °С існують альтернативні області $Ti_5Si_3 + \gamma TiCr_2 + (Cr, \beta Ti)$ та $Ti_5Si_3 + Cr_3Si + (Cr, \beta Ti)$. Перетворення відбувається за реакцією перехідного типу $\gamma TiCr_2 + Cr_3Si \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + (Cr, \beta Ti)$ при 1495 °С.

Переріз 1150 °С (рис. 4 б) відрізняється від проекції поверхні солідусу (1) існуванням ще двох фаз Лавеса, $\beta TiCr_2$ (структурний тип $MgNi_2 - C36$) та $\alpha TiCr_2$ ($MgCu_2 - C15$); (2) присутністю сполуки Ti_3Si .



Система Ti-Nb-Si. По цій системі опубліковано багато експериментальних даних стосовно фазових співвідношень. Існують декілька термодинамічних описів системи. Ці дані дуже суперечливі і не дають повного бачення діаграми стану системи. Тому нами виконано експертну оцінку сукупності опублікованих даних. Результати можна сформулювати наступним чином:

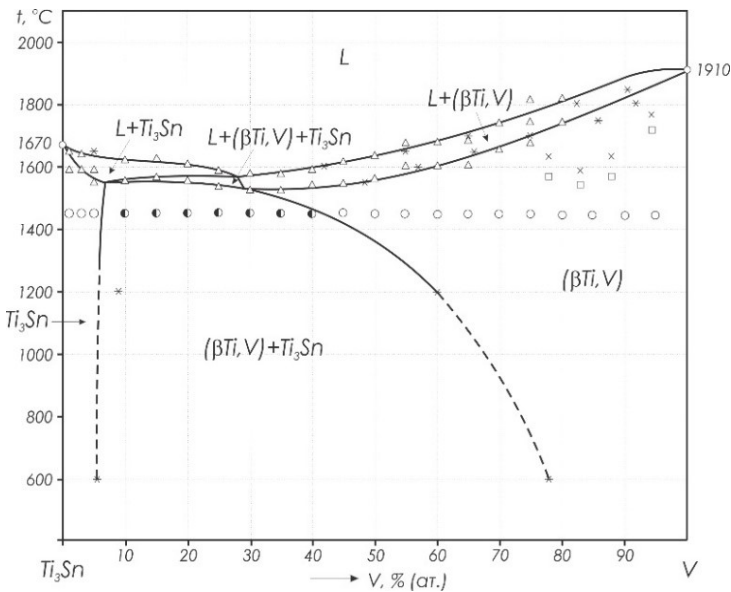
1. Розріз $TiSi_2-NbSi_2$ є квазібінарним перитектичного типу.
2. Розріз $Ti_5Si_3-Nb_5Si_3$ є квазібінарним або частково квазібінарним евтектичного типу в області плавлення-кристалізації.

Різними авторами опубліковано ізотермічні розрізи при кількох температурах. Результати узгоджуються лише якісно. Нами визначено результати, яким слід надавати перевагу, розрізи узгоджено через побудову низки вертикальних перерізів (рис. 5).

Рис. 5. Політермічний розріз системи Ti-Nb-Si по ізоконцентраті 15 % Si за результатами нашої експертної оцінки

Система Ti-V-Sn. Система Ti-V-Sn була вивчена декількома групами авторів. Побудовано часткові ізотермічні перерізи при 1200, 1100, 700 і 600 °C, часткові проекції поверхонь ліквідусу і солідусу, вертикальні розрізи.

Однак, усі дані базуються на застарілих версіях діаграм стану обмежуючих систем, дані різних авторів, а інколи і однієї групи авторів, суперечливі, зустрічаються неузгодженості із законами геометричної термодинаміки. Нами систему вивчено вздовж розрізу Ti_3Sn-V . Результати подані у вигляді політермічного розрізу Ti_3Sn-V (рис. 6) і фрагментів скорегованих поверхонь солідусу та ліквідусу.



Δ – дані ДТА при нагріві;

○ – однофазні сплави;

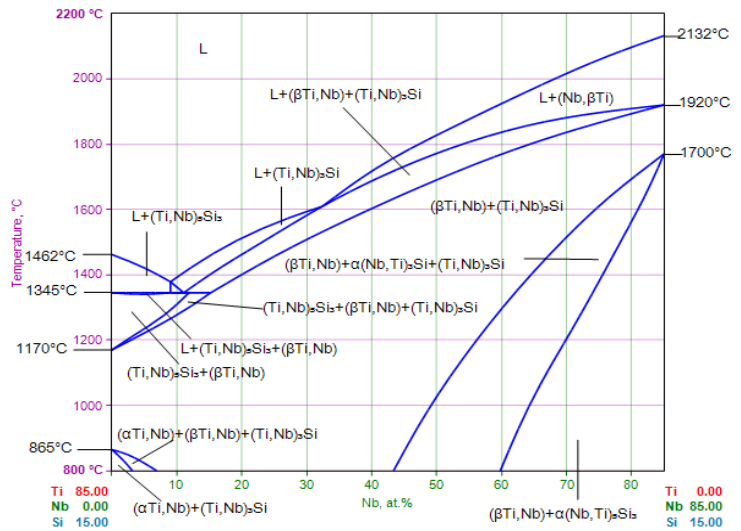
● – двофазні сплави;

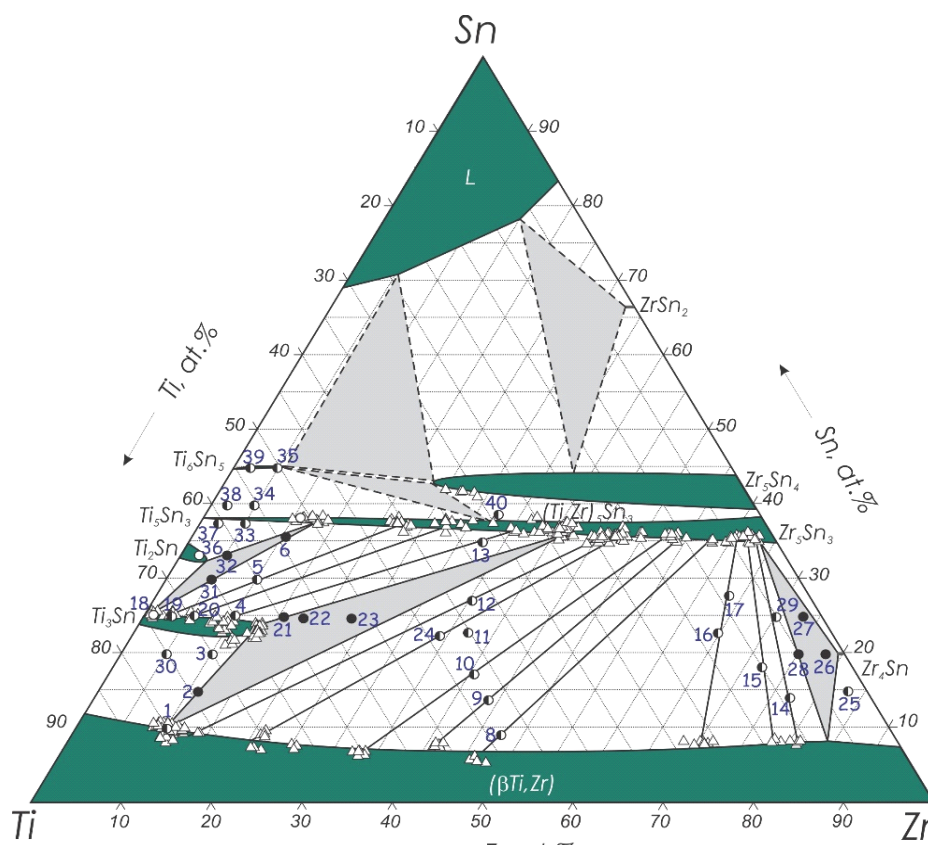
*, □, × – літературні дані

Рис. 6. Політермічний розріз Ti_3Sn-V системи Ti-V-Sn

Система Ti-Zr-Sn. Фазові рівноваги в системі Ti-Zr-Sn досліджено нами у всій області концентрацій. Побудовано проекції поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграму плавкості та ізотермічний переріз при 1000 °C (рис. 7).

Ізоstrukturні сполуки Ti_5Sn_3 і Zr_5Sn_{3+x} (структурний тип Mn_5Si_3 , *hP16-P63/mcm*) утворюють неперервний ряд твердих розчинів $(Ti,Zr)_5Sn_{3+x}$ при температурі солідусу та $(Ti,Zr)_5Sn_3$ при 1000 °C. Ця фаза поділяє систему на дві підсистеми і визначає характер фазових рівноваг у системі, співіснуючи з більшістю фаз обмежуючих подвійних систем. Підсистему $Ti-Ti_5Sn_3-Zr_5Sn_3-Zr$ експериментально вивчали багаторазово, є її термодинамічний опис. Опубліковано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу, діаграму плавкості та ізотермічні перерізи при кількох температурах в інтервалі 1400-200 °C. Необхідність вивчення системи в цьому інтервалі обумовлена кількома причинами: (1) залишалося суперечливим питання щодо положення вершини $(Ti,Zr)_5Sn_3$ трифазної області $Ti_3Sn + Ti_2Sn + (Ti,Zr)_5Sn_3$, а також вершин області $(βZr,βTi) + Zr_4Sn + (Zr,Ti)_5Sn_3$; (2) всі експериментальні роботи базувалися на застарілій версії системи Zr-Sn.

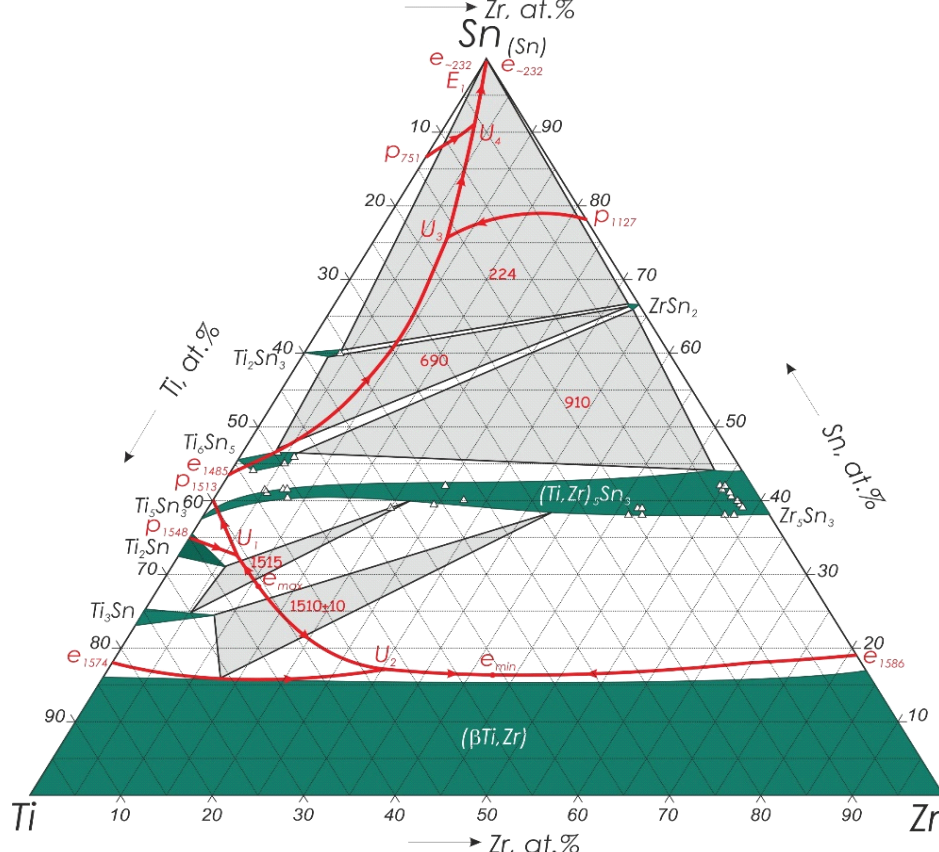




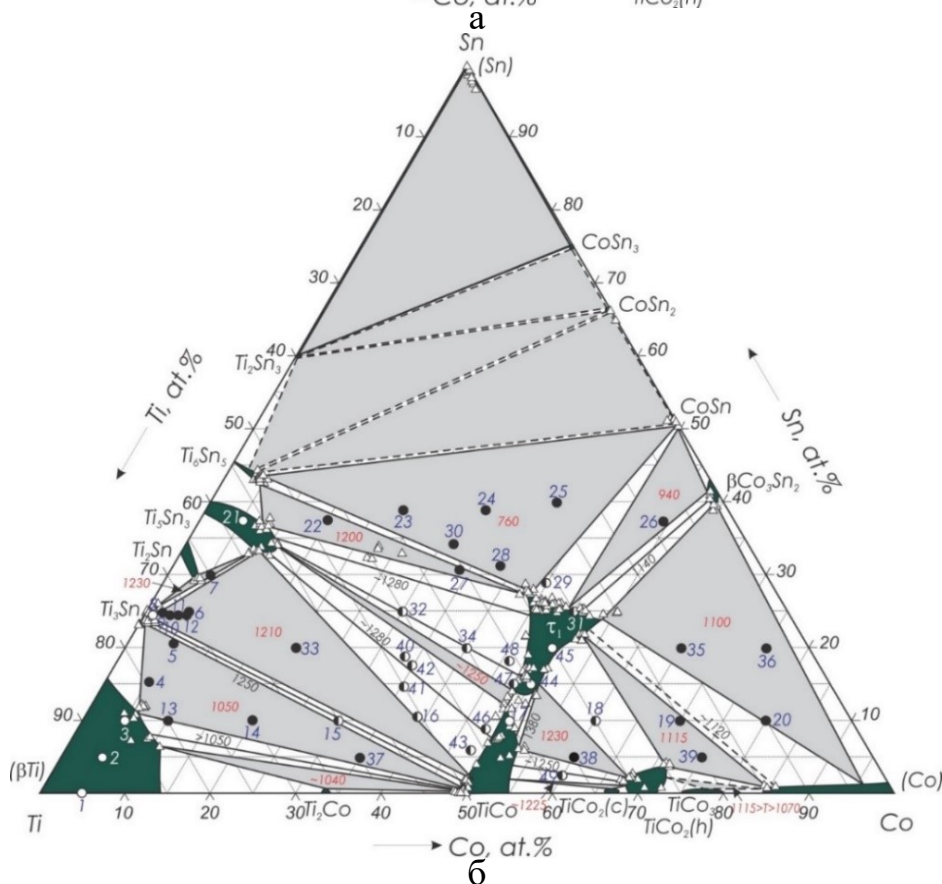
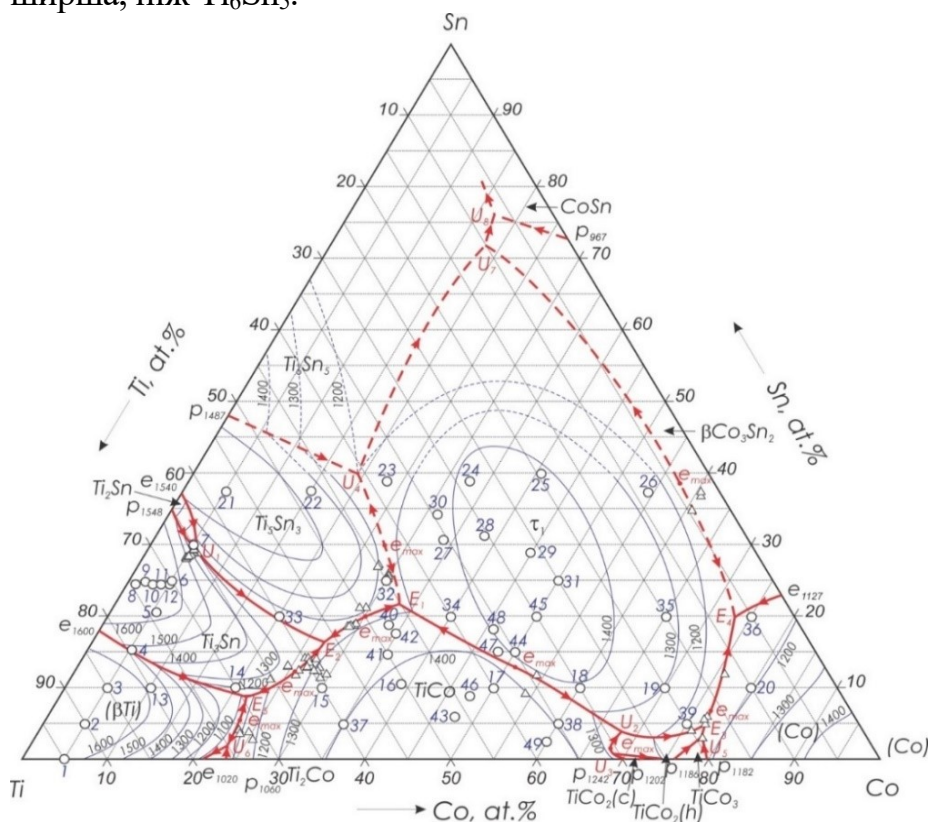
○ – однофазний зразок;
 ● – двофазний зразок;
 ● – трифазний зразок;
 Δ – дані ЛРСА

Рис. 7. Ізотермічний переріз системи Ti-Zr-Sn при 1000 °C

Ізотермічний переріз при 1000 °C за характером подібний до опублікованих розрізів при 1100, 900 та 200 °C, а від проекції поверхні солідусу та перерізу при 1400 °C відрізняється наявністю трифазної області $(\beta\text{Ti,Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn} + (\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_3$. Нами встановлено, що при зниженні температури рівноважна фаза $(\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_3$ збіднюється на цирконій від 20 при температурі солідусу до ~8 % Zr при 1000 °C.



нашими даними (рис. 8), область первинної кристалізації $(\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_{3+x}$ значно ширша, ніж Ti_6Sn_5 .



У другому розділі представлені результати дослідження фазових рівноваг у потрійних системах $\text{Ti}-\{\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}\}-\text{Sn}$ і $\text{Zr}-\text{Co}-\text{Sn}$.

Система $\text{Ti}-\text{Co}-\text{Sn}$. На момент постановки роботи експериментально вивчені фазові рівноваги в системі представлені в єдиній роботі, де наведено два часткові ізотермічні перерізи при 600 і 800 °С. Опубліковано також термодинамічний опис системи. Нами фазові рівноваги в системі вивчено у всій області складів та побудовано проекції поверхонь ліквідусу, солідусу (рис. 9) і діаграму плавкості.

○ – склад зразків (на поверхні ліквідусу),
однофазний зразок (на поверхні солідусу);

● – двофазний зразок,

● – трифазний зразок,

Δ – дані ЛРСА

Рис. 9. Проекція поверхні ліквідусу (а) і солідусу (б) системи $\text{Ti}-\text{Co}-\text{Sn}$

Серед описаних в літературі фаз Гейслера (TiCo_2Sn , τ_1 та TiCoSn , τ_2) лише τ_1 перебуває в рівновазі з рідиною (за результатами термодинамічного моделювання – обидві) і плавиться конгруентно при ~ 1470 °С. Сполука τ_1 має широку область

гомогенності. З боку олова вона тягнеться вздовж променю Co – 50Ti50Sn від 44 до 55 % Co в напрямку складу фази τ_2 . Збіднена на олово частина області тягнеться в напрямку сполуки TiCo до 13 % Sn. Така форма області гомогенності фази узгоджується зі спорідненістю кристалічної структури трьох фаз: τ_1 – $L2_1$, τ_1 – $C1_b$, TiCo – B2. Сполука TiCo розчиняє 12 % Sn, її область гомогенності витягнута в напрямку фази τ_1 .

Сполука τ_2 утворюється у твердому стані за перитектоїдною реакцією, що узгоджується зі стандартною ентальпією її утворення ($-13,4$ кДж / моль·ат.), яка є втричі меншою за абсолютною величиною, ніж для τ_1 . Температура її утворення вище 1000 °C. При температурі солідусу сполука Ti_5Sn_3 (Mn_5Si_3 , *hP16-P6₃/mcm*) розчиняє 11 % (ат.) Co, що відповідає складу впорядкованої фази Ti_5CoSn_3 (типу Hf_5CuSn_3 , *hP18-P6₃/mcm*). Вона утворюється при поступовому зайнятті атомами олова вакантних $2b$ -позицій в структурі типу Mn_5Si_3 до повної їх зайнятості в структурі типу Hf_5CuSn_3 . Структури евтектик системи Ti-Co-Sn дуже тонкі, деякі – нанорозмірні (рис. 10). Це робить їх перспективними для застосування, зокрема, як поглиначів водню.

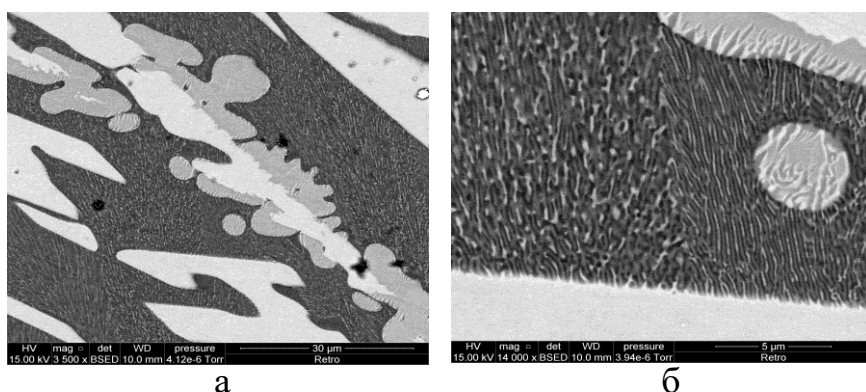


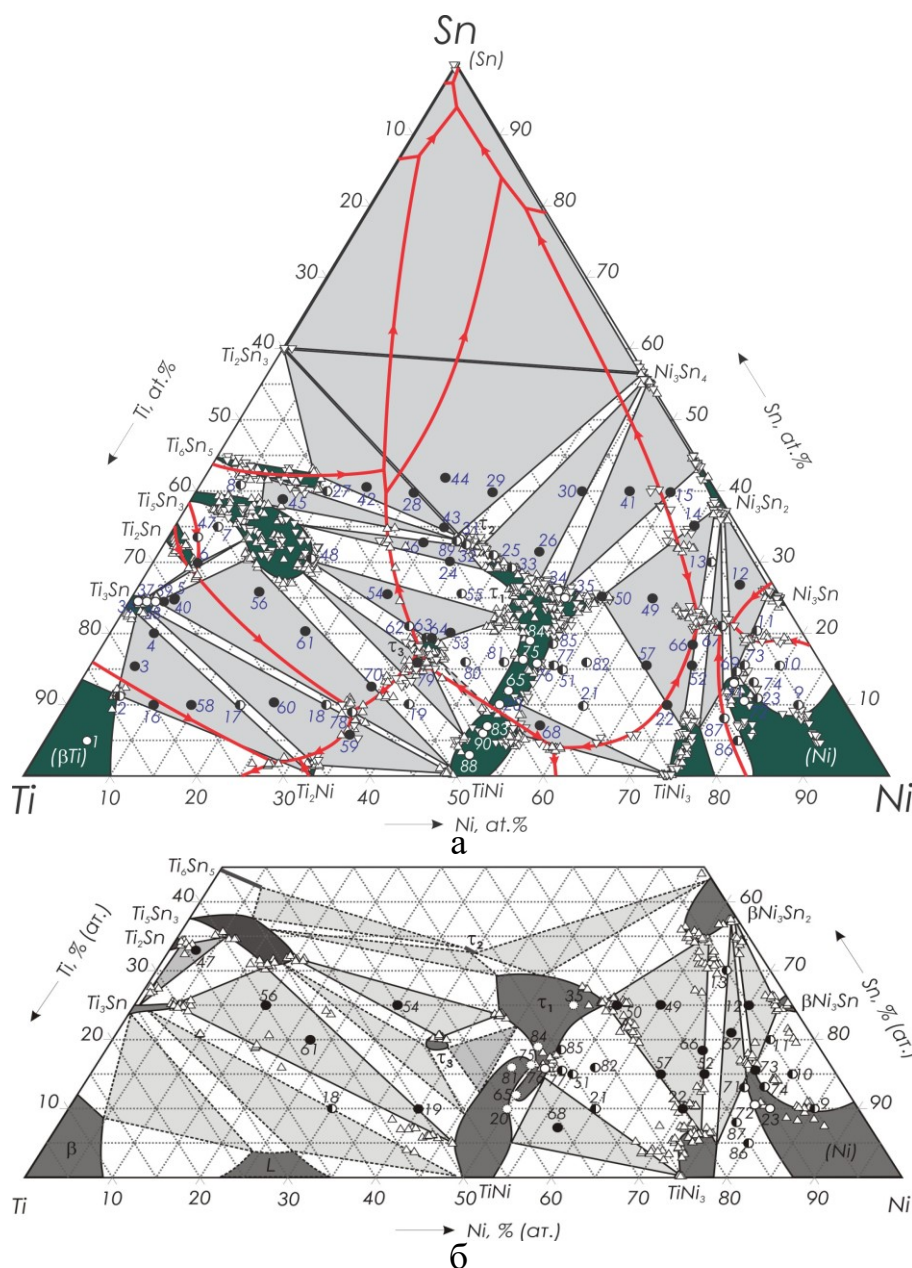
Рис. 10. Мікроструктура литого сплаву 60Ti-20Co-20Sn при збільшенні 3500 (а) та 14000 (б)

Система Ti-Ni-Sn. На момент постановки дослідження дані щодо будови діаграми стану системи обмежувались ізотермічним перерізом при 497 °C та квазібінарним розрізом TiNi-Ti₃Sn евтектичного типу. В цій роботі побудовано проєкції поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграму плавкості, ізотермічні перерізи при 1100 , 1050 , 900 та 500 °C (рис. 11).

Знайдено нову потрійну сполуку Ti_2Ni_2Sn , встановлено її кристалічну структуру як тетрагональну (U_2Pt_2Sn , *tP20-P4₂/mmm*, $a = 6,836$ (1), $c = 6,400$ (2) Å). Встановлено, що τ_1 плавиться конгруентно при 1500 °C, τ_2 і τ_3 утворюються за перитектичними реакціями. Отримані дані використано для термодинамічного опису системи (рис. 12). Результати моделювання досить добре узгоджуються з експериментальними даними.

Отже, в системах Ti-Co-Sn і Ti-Ni-Sn спостерігається впорядкування твердого розчину (Ti_5Sn_3) шляхом впровадження атомів Co і Ni в вакантні $2b$ позиції ґратки Ti_5Sn_3 до повного їх заповнення при упорядкованому складі.

Тому цікаво було проаналізувати конфігурацію областей гомогенності фаз між двома сполуками, одна з яких має незаповнені $2b$ позиції в ґратці (Ti_5Sn_3), друга – заповнені, що спостерігається в структурі типу Ti_5Ga_4 . Тому для дослідження обрано систему Ti-Ga-Sn.



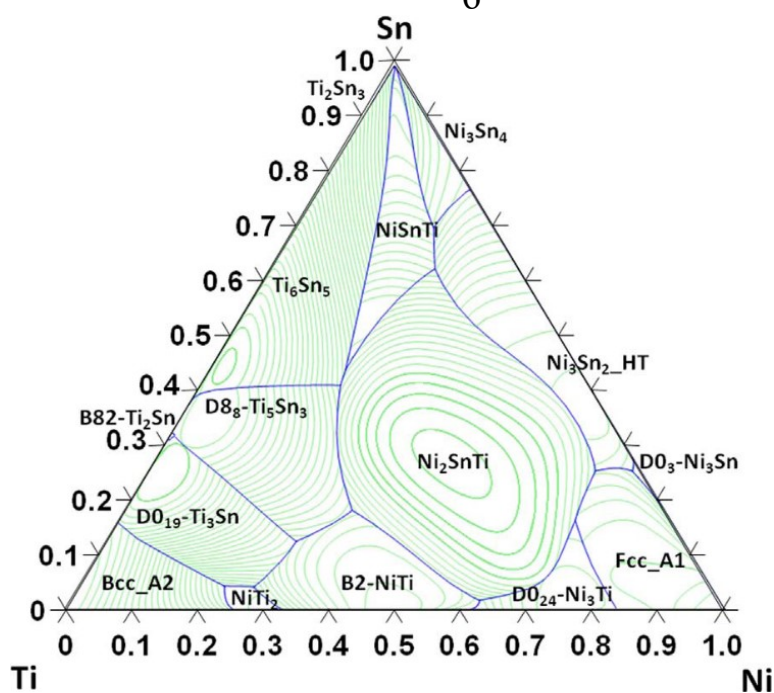
- – однофазний зразок,
- – двофазний зразок,
- – трифазний зразок,
- △ – дані ЛРСА

Рис. 11. Діаграма плавкості (а) і ізотермічний переріз при 1050 °С (б) системи Ti-Ni-Sn

Система Ti-Ga-Sn.

Крім вказаної особливості, система цікава тим, що в обмежуючих системах Ti-Sn та Ti-Ga утворюються фази однакового складу і структури. Між ними можна очікувати широких областей гомогенності, або неперервних рядів твердих розчинів, що дасть змогу керувати властивостями сплавів за рахунок зміни складу. Систему, однак, до нас зовсім не вивчали.

Рис. 12. Розрахована проекція поверхні ліквідусу системи Ti-Ni-Sn



Нами вперше побудовано фрагменти проекцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграми плавкості та ізотермічного перерізу при 1300 °С. Знайдено нову потрібну сполуку τ та встановлено її кристалічну структуру (типу Nb_5SiSn_2 , рис. 13, табл. 1). Фаза має широку область гомогенності (від 10 до ~23,5 % Ga при температурах солідусу),

яка розташована вздовж ізоконцентрати $\sim 62,5\text{Ti}$, відображаючи взаємне заміщення атомів Ga і Sn. При зниженні температури ширина області гомогенності зростає і при 1300°C тягнеться від 4,5 до 32 % Ga.

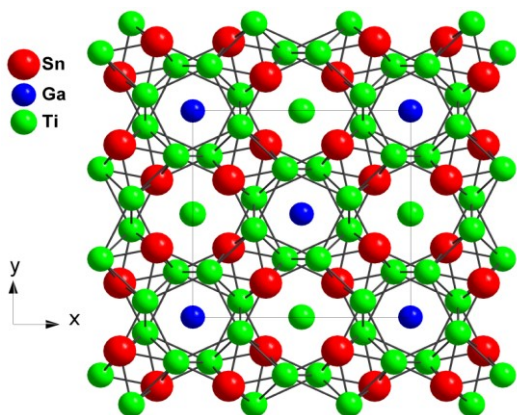
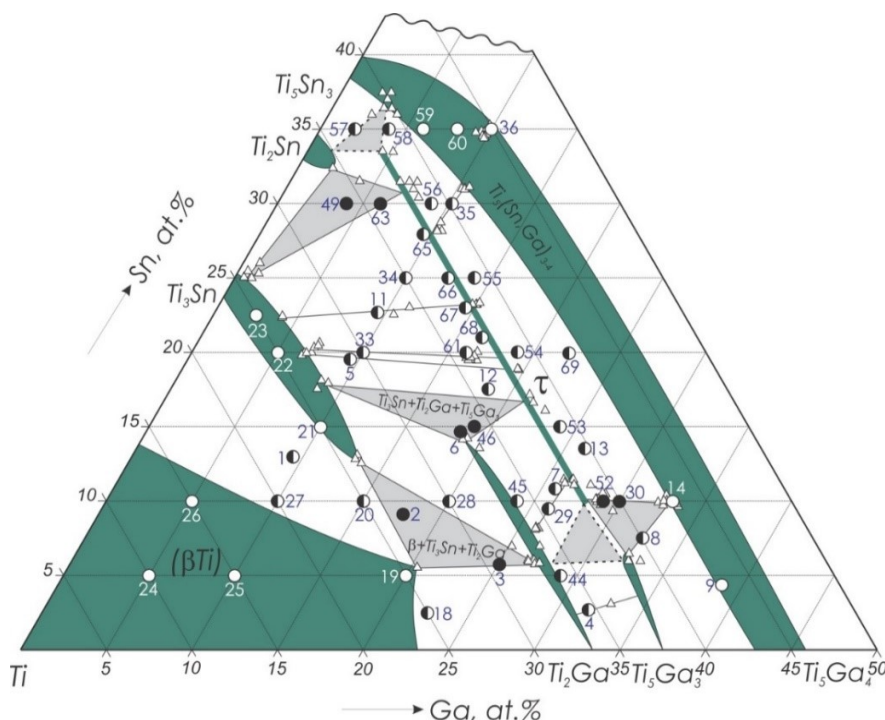


Рис. 13. Кристалічна структура потрійної сполуки Ti_5GaSn_2 [001]

Таблиця 1				
Параметри кристалічної ґратки сполуки $\text{Ti}_5\text{Sn}_2\text{Ga}$: $a = 10.597(3)$, $c = 5.226(2)$ Å. Зайнятість позицій = 1				
Атом	Позиція	x	y	z
Ga	4a	0	0	0,25
Sn	8h	0,16535	0,66535	0
Ti	4b	0	0,5	0,25
Ti	16k	0,07421	0,21672	0

Проведено DFT (програма VASP) розрахунок ентальпії утворення сполуки для двох можливих впорядкованих складів, Ti_5GaSn_2 і $\text{Ti}_5\text{Ga}_2\text{Sn}$. Показано, що останній склад термодинамічно неможливий, адже значення ентальпії утворення ($\sim -31,5$ кДж/моль·ат.) менш негативне, ніж для подвійних сполук вздовж розрізу (Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_3). Для складу Ti_5GaSn_2 це значення ($-40,9$ кДж/моль·ат.) є негативнішим, ніж для Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_3 . Сполука, відтак, має склад Ti_5GaSn_2 . Розраховані значення відносяться до 0 К.



○ – однофазні сплави;

◐ – двофазні сплави;

● – трифазні сплави;

Δ – дані ЛРСА

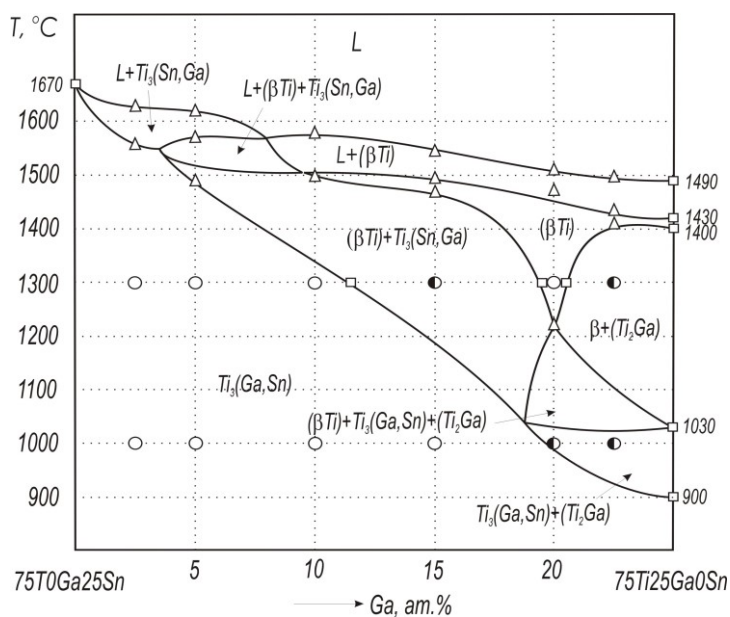
Рис.14. Ізотермічний переріз системи Ti-Ga-Sn при 1300°C

При температурах солідусу ізоструктурні сполуки Ti_2Sn та Ti_2Ga (Ni_2In , $hP6\text{-}P6_3/mmc$) утворюють неперервний ряд твердих розчинів, який вище 1300°C зазнає розшарування. Про

це свідчить побудований ізотермічний переріз системи при 1300°C (рис. 14).

Сполуки Ti_3Sn та Ti_3Ga також ізоструктурні (структура типу Ni_3Sn). Однак, Ti_3Sn плавиться конгруентно при 1670°C , а Ti_3Ga утворюється в твердому стані при 1030°C . Розчинність галію в Ti_3Sn при температурах солідусу становить близько 5

%, при 1300 °C – 13,5 %, тобто збільшується зі зниженням температури. При 1030 °C між сполуками існує неперервний ряд твердих розчинів (рис. 15).



Ізостехіометричні сполуки Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_3 не є ізоstrukturними. Сполука Ti_5Ga_3 має структуру типу W_5Si_3 , сполука $Ti_5Sn_3 - Mn_5Si_3$.

○ – однофазні сплави;

● – двофазні сплави;

△ – дані ДТА;

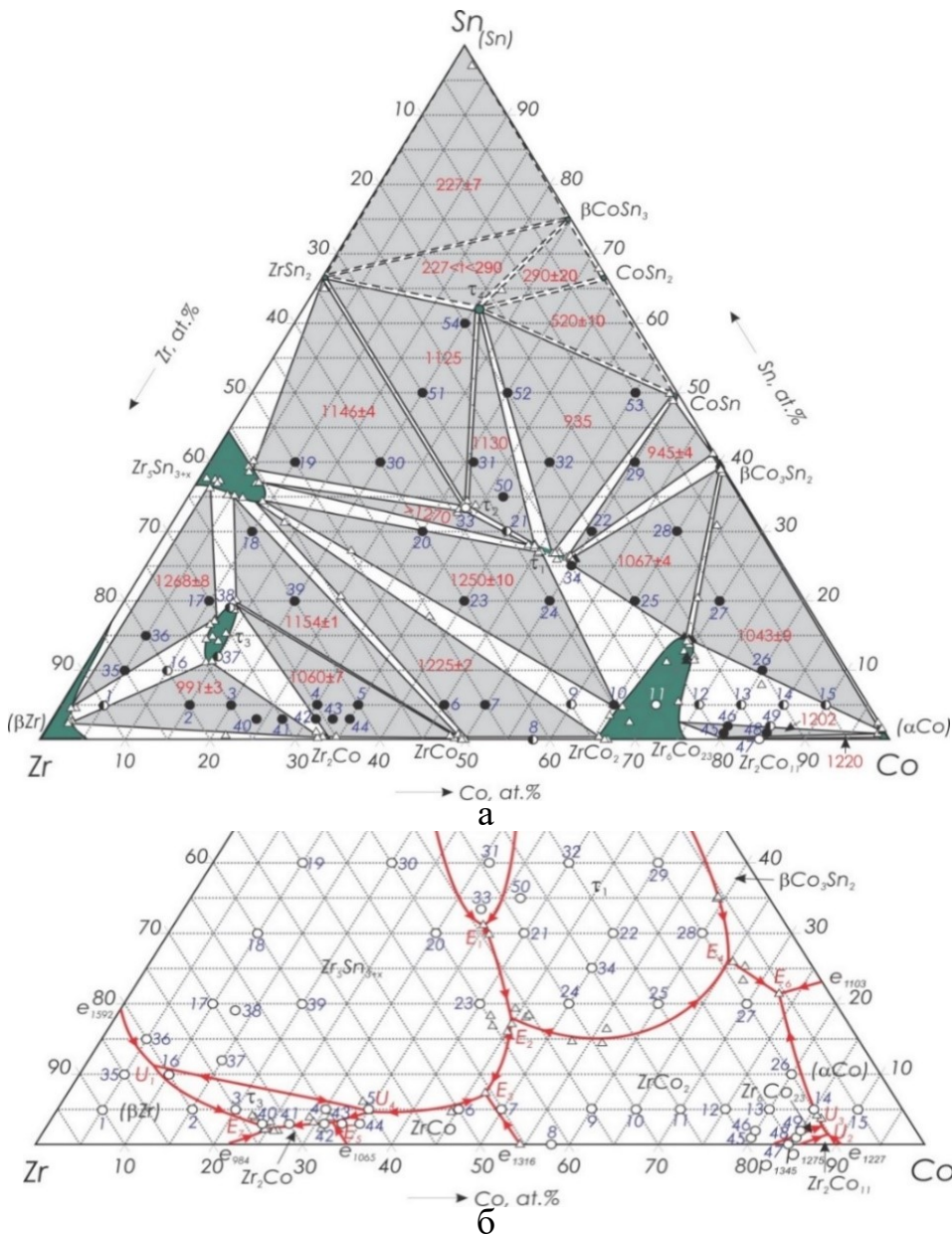
□ – температури перетворень в бінарних системах та границі фазових областей при 1300 °C

Рис. 15. Політермічний розріз системи Ti-Sn-Ga по ізоконцентраті 75 % Ti

Сполуки Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_4 (*hP16-P6₃/mcm* і *hP18-P6₃/mcm*, відповідно) утворюють неперервний ряд твердих розчинів як при температурах солідусу, так і при 1300 °C. До впорядкування (Ti_5Sn_3) при складі Ti_5GaSn_3 (структура типу Hf_5CuSn_3) область гомогенності утворюється шляхом зайняття атомами Ga вакантних 2b-позиції ґратки Ti_5Sn_3 . Додавання атомів Ga до Ti_5GaSn_3 призводить до заміщення ними атомів Sn в позиціях 6g. Структура типу Hf_5CuSn_3 , таким чином, з одного боку є заповненим варіантом структури типу Mn_5Si_3 , з іншого – впорядкованим варіантом структури типу Ti_5Ga_4 . Отже, фаза $Ti_5(Sn,Ga)_{3-4}$ є одночасно фазою впровадження (до $< \sim 12$ % Ga) і заміщення ($> \sim 12$ % Ga). Це відображується в конфігурації області гомогенності (рис.14), яка до ~ 12 % Ga відхиляється від ізоконцентрату 62,5 % Ti до ізоконцентрату $\sim 55,6$ % Ti, далі розташована вздовж останньої, і проявляється в концентраційній залежності періодів ґратки, які на ділянці проникнення зростають, на ділянці заміщення – зменшуються.

Система Zr-Co-Sn. До початку цієї роботи в літературі було опубліковано ізотермічний переріз системи при 500 °C. В нашій роботі побудовано проекції поверхонь солідусу, ліквідусу (рис. 16) та діаграму плавкості.

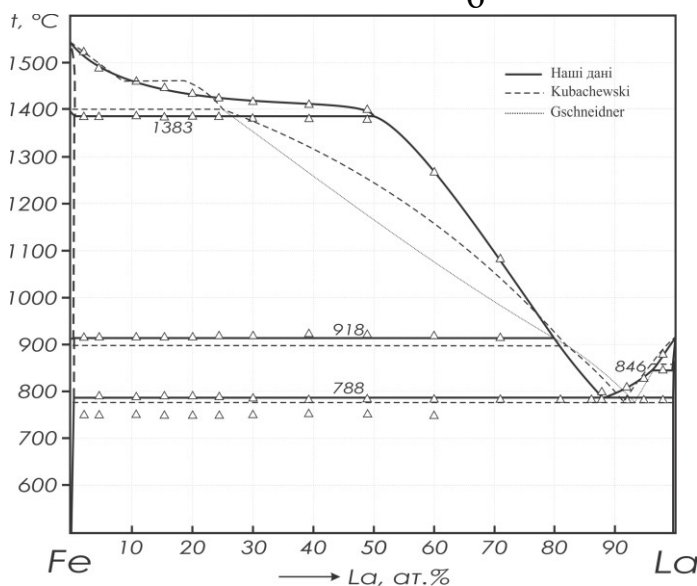
Показано, що $ZrCo_2Sn$ (τ_1 , $AlCu_2Mn$, *Fm-3m*) має область гомогенності, яка тягнеться вздовж променю 50Zr50Sn-Co від 43,5 до 50 % Co. Область гомогенності $ZrCoSn$ (τ_2 , $AlNiZr$, *P-62m*) не перевищує 1 %. Обидві сполуки плавляться конгруентно: τ_1 при 1470 °C, τ_2 – при 1340 °C. Згідно з літературними даними, при 500 °C сполука $Zr_6Co_{1,65}Sn_{1,35}$ (τ_3 , Fe_2P , *P-62m*) має постійний склад. Нами показано, що на поверхні солідусу τ_3 має область гомогенності (рис. 16 а). При цьому склад $Zr_6Co_{1,65}Sn_{1,35}$ не потрапляє в її межі. Сполука утворюється за інваріантним трифазним перетворенням $l + Zr_5Sn_{3+x} \rightarrow \tau_3$ близько 1300 °C. Встановлено кристалічну структуру сполуки $Zr_5Co_6Sn_{18}$ (τ_4) ($Tb_5Rh_6Sn_{17}$, *cF116-Fm-3m*, $a = 13,376(6)$ Å), область її гомогенності не перевищує 1 %.



- – склад зразку (на поверхні ліквідусу), однофазний зразок (на поверхні солідусу);
- – двофазний зразок;
- – трифазний зразок;
- Δ – дані ЛРСА

Рис. 16. Проекція поверхні солідусу (а) і ліквідусу (б) системи Zr-Co-Sn

Серед бінарних сполук фаза Лавеса $ZrCo_2$ має найширшу область гомогенності і розчиняє до 14,5 % Sn. Значну область гомогенності демонструє і фаза Zr_5Sn_{3+x} , розчинність Co в якій досягає 9 %.



У третьому розділі наведені результати дослідження фазових рівноваг у восьми трикомпонентних системах Fe-{La, Ce}-C і Fe-{La, Ce, Nd}-{Co, Ni} у всій області концентрацій в широкому діапазоні температур, включаючи інтервал плавлення-кристалізації, а також обмежувачих системах {Fe,Co,Ni}-La.

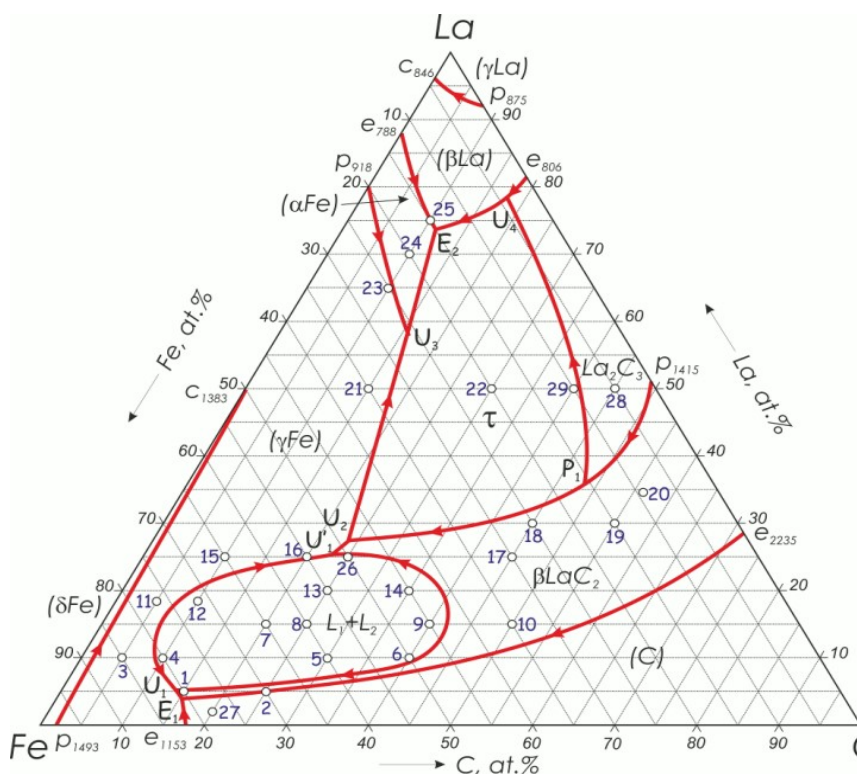
Δ – дані ДТА при нагріванні

Рис. 17. Діаграма стану системи La-Fe

Система Fe-La. На момент постановки роботи була обмежена і суперечлива інформація щодо діаграми стану системи La-Fe. Побудована нами діаграма стану

(рис. 17) принципово відрізняється від запропонованої в літературі. Наявність сполук, як і розшарування в рідкій фазі, нами не підтверджено. Система відноситься до простого евтектичного типу з координатами евтектики 788°C і $88\% \text{La}$.

Характерна форма кривої ліквідусу свідчить про можливість розшарування рідини в метастабільному стані і про можливість стабілізації її домішками. Цей висновок підтверджено при дослідженні системи La-Fe-C.



○ – склад зразків

Рис. 18. Проекція поверхні ліквідусу системи La-Fe-C за результатами даної роботи

Система La-Fe-C. По системі Fe-La-C на момент дослідження було опубліковано лише ізотермічний пере-різ при 400°C .

В цій роботі за результатами дослідження сплавів 27 складів побудовано проекції поверхонь ліквідусу (рис. 18) і солідусу системи у всій

області концентрацій. Найбільш цікавими особливостями системи є наявність замкнутого купола розшарування розплаву $L_1 + L_2$ (рис. 18) та утворення потрійної сполуки $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ (τ) (власний структурний тип, $hP24-P6_3/m$). Вона утворюється за перитектичною реакцією $L + (\beta\text{LaC}_2) + (\text{La}_2\text{C}_3) \rightleftharpoons \tau$ при 1250°C .

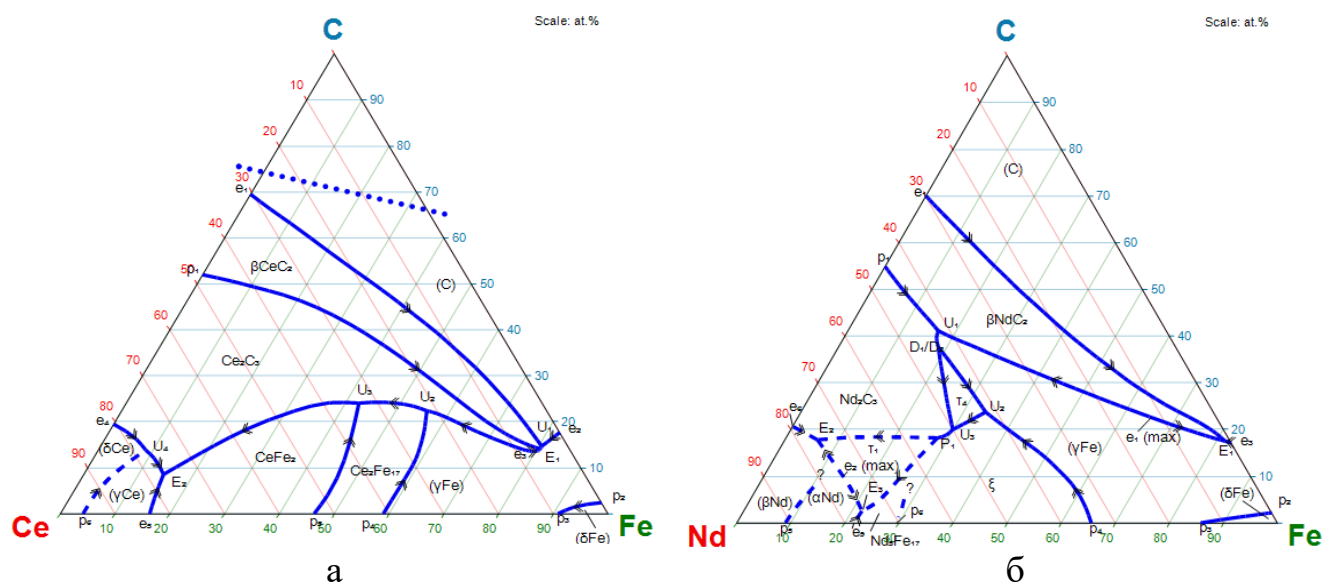
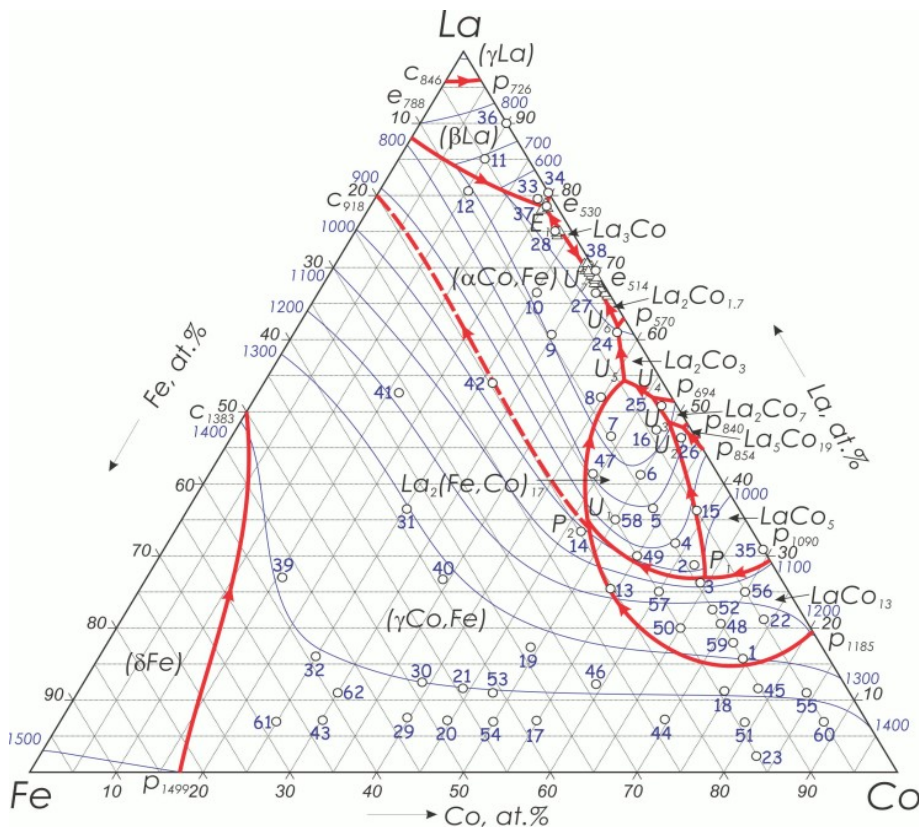


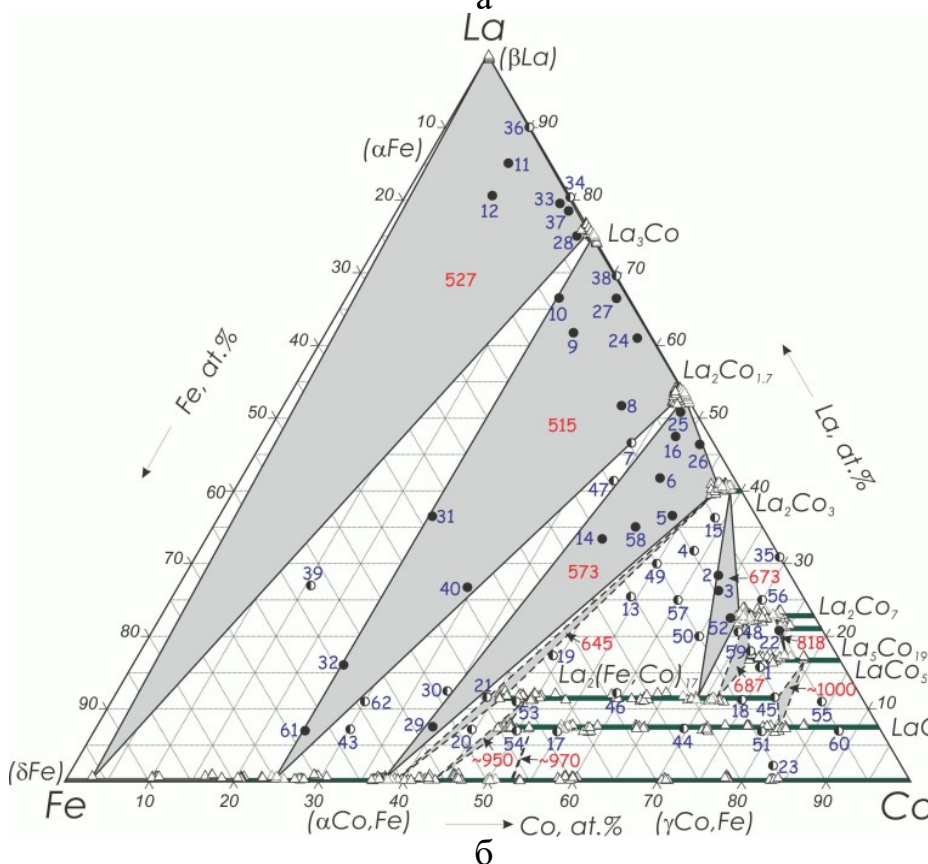
Рис. 19. Проекції поверхонь ліквідусу систем Ce-Fe-C (а) і Nd-Fe-C (б) за результатами нашої експертної оцінки



- – склад зразків
(на поверхні
ліквідусу),
однофазний зразок
(на поверхні
солідусу);
- ◐ – двофазний
зразок,
- – трифазний
зразок,
- Δ – дані ЛРСА

Рис. 20.

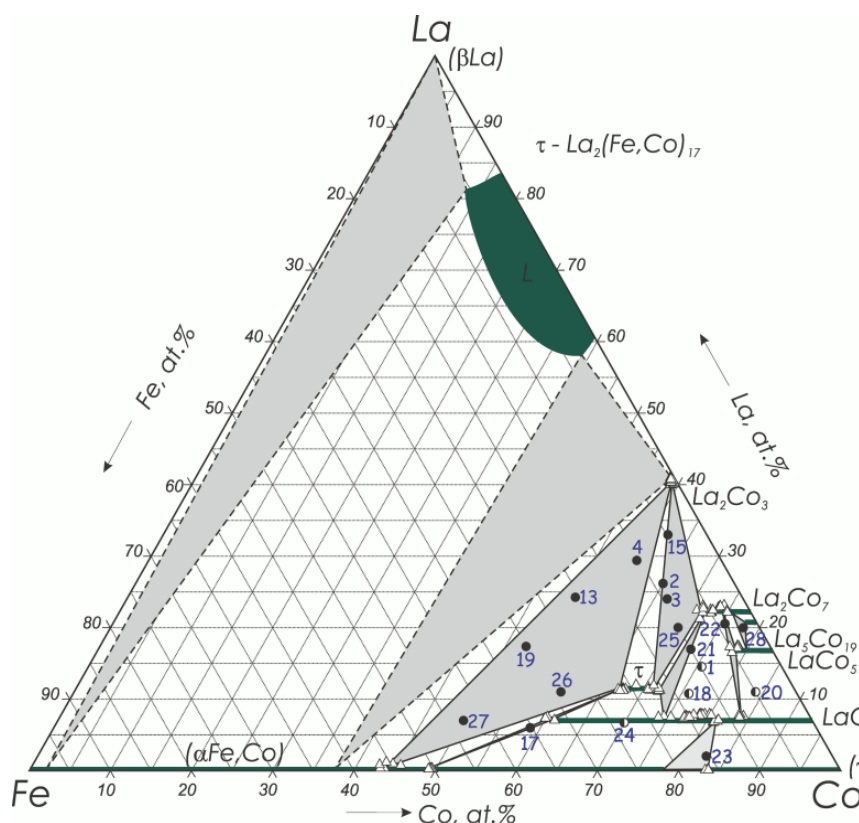
Проекції поверхонь
ліквідусу (а) і
солідусу (б) системи
Fe-Co-La



Системи Се-Fe-C і Fe-Nd-C. Для цих систем нами виконано експертну оцінку опублікованих даних по фазових рівновагах і супутніх питаннях. Відсутність розширення розплавів (рис. 19), на відміну від системи La-Fe-C, підтверджує висновок про те, що власне форма кривої ліквідусу подвійної системи La-Fe визначає появу області незмішуваності в рідкому стані в потрібній системі La-Fe-C.

Система La-Fe-Co. В обмежувчій системі La-Co усунено суперечності в опублікованих даних щодо температури шести інваріантних рівноваг та уточнено склад кількох евтектик. Літературні щодо фазових рівноваг в системі La-Fe-C обмежуються однією роботою, в якій представлено фрагменти ізотермічних перерізів при 800 °C і 400 °C. В цій роботі побудовано проекції поверхонь ліквідусу і

солідусу (рис. 20), ізотермічні перерізи при 600 (рис. 21) і 500 °C та політермічні перерізи (рис. 22).



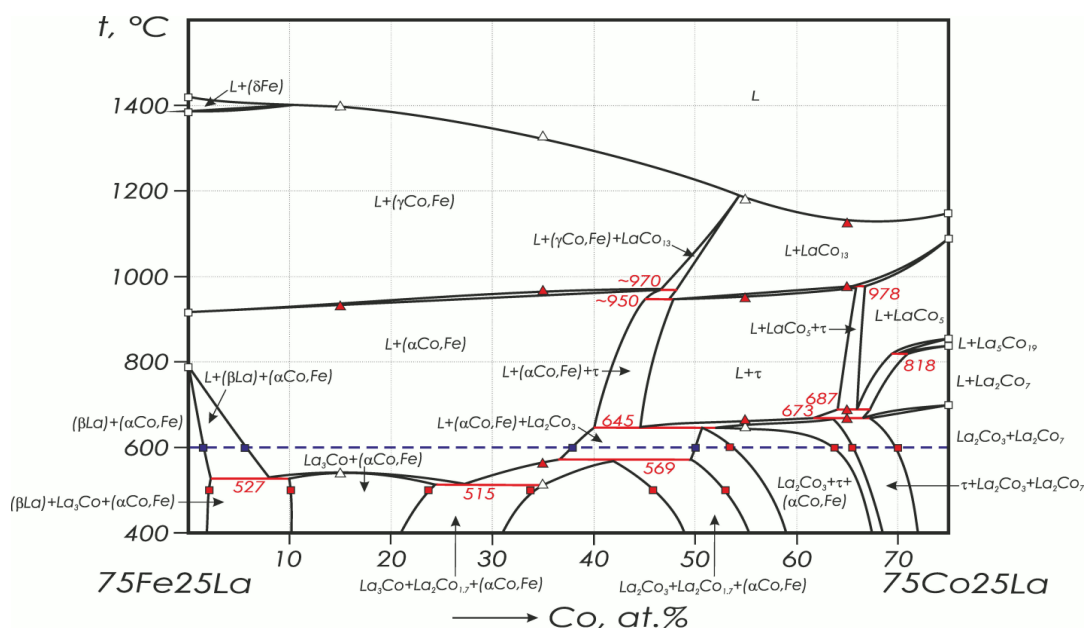
● – двофазний зразок,

● – трифазний зразок,

Δ – дані ЛРСА

Рис. 21. Ізотермічний переріз системи Fe-La-Co при 600 °C

Показано, що потрібна сполука $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ) ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R-3m$) має широку область гомогенності, яка розташована вздовж ізоконцентрати ~ 11 , а не 15 % La, як повідомляється в літературі, і тягнеться від 46 до ~ 78 % Co.



Δ – дані

ДТА;

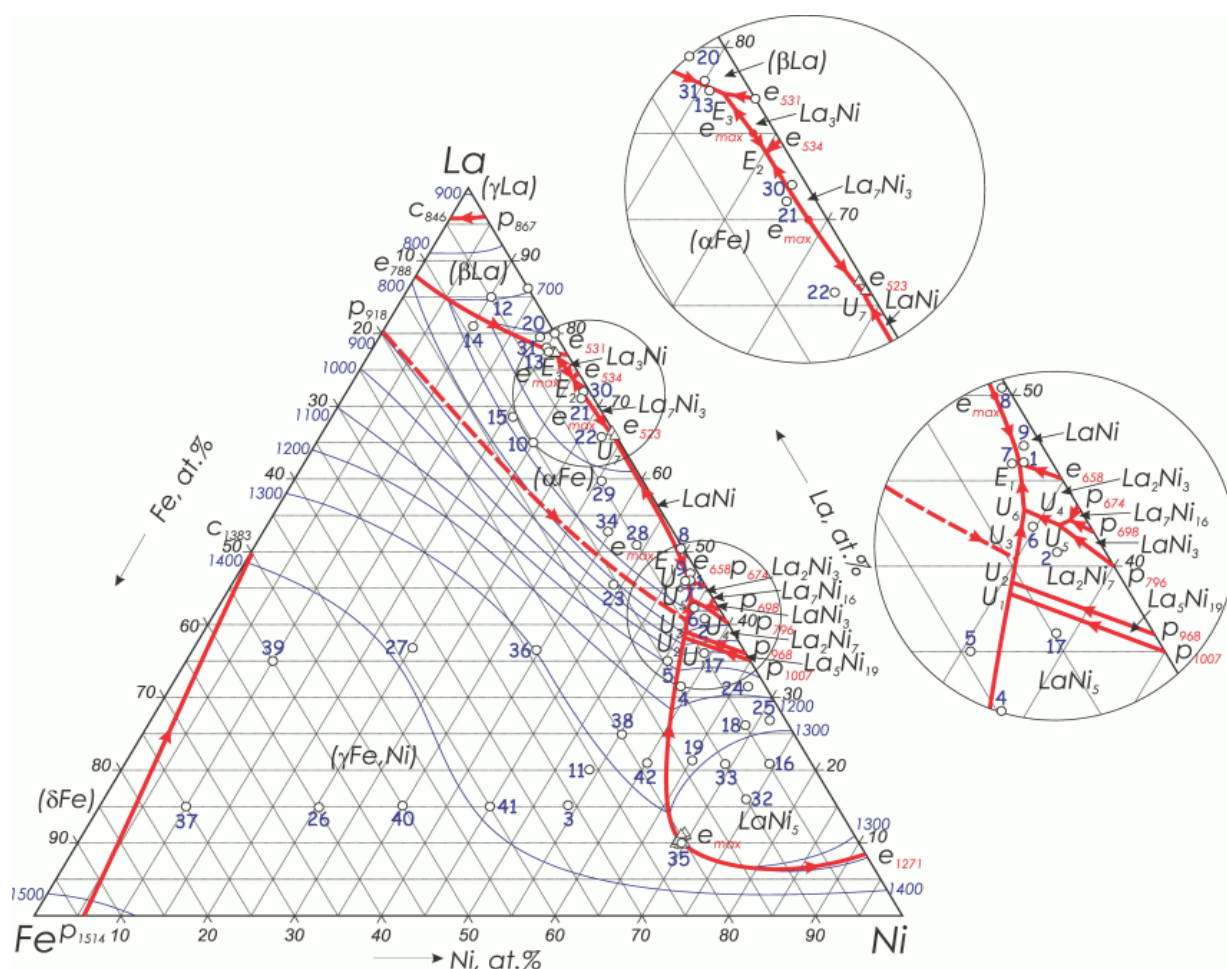
□ – літературні дані

Рис. 22. Політермічний розріз системи La-Fe-Co по ізоконцентраті 25 % La

Встановлено, що сполука утворюється за перитектичною реакцією при 978 °C. Серед бінарних сполук Co_{13}La має найширшу область гомогенності і розчиняє 43,3 % Fe.

Ізотермічний переріз системи при 600 °C (рис. 21) в області ~ 40 -100 % Co характеризується співіснуванням τ -фази з більшістю фаз системи.

В області концентрацій до < 60 % існує широка двофазна область $L + (\alpha\text{Fe,Co})$. При 500 °C в цій області існують трифазні області $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\beta\text{La}) + \text{CoLa}_3$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{CoLa}_3 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ та $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{Co}_3\text{La}_2 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$.



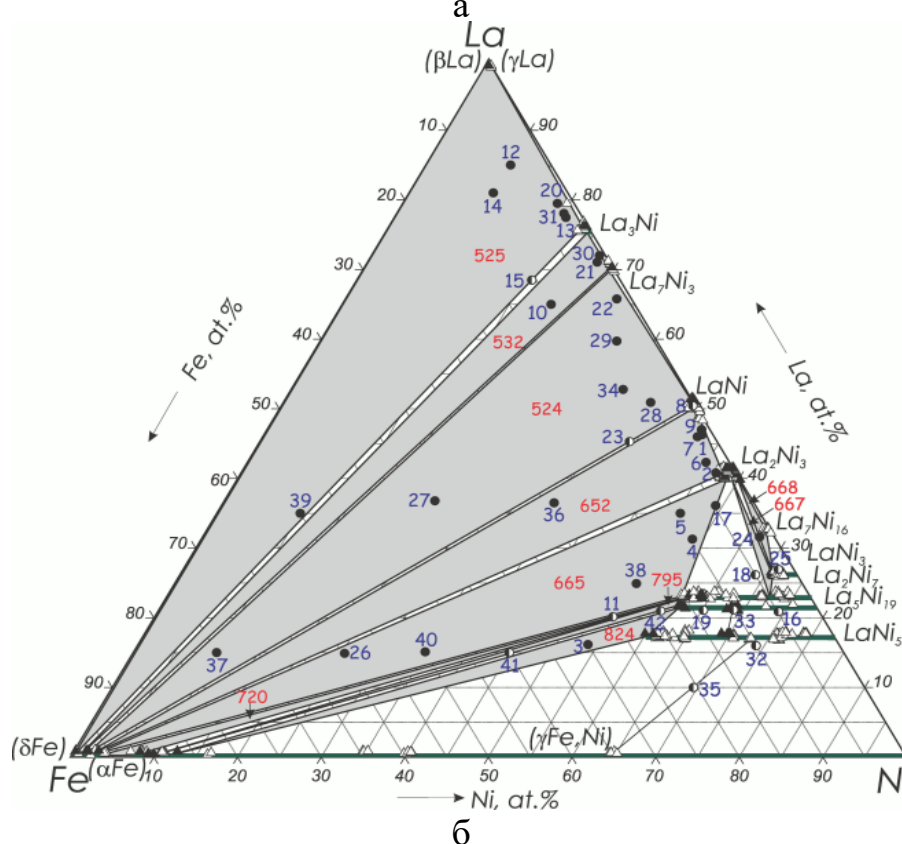
○ – склад зразків;

● – двофазний зразок,

● – трифазний зразок,

Δ, ▲ – дані ЛРСА

Рис. 23. Проекції поверхонь ліквідусу (а) і солідусу (б) системи Fe-Ni-La



б

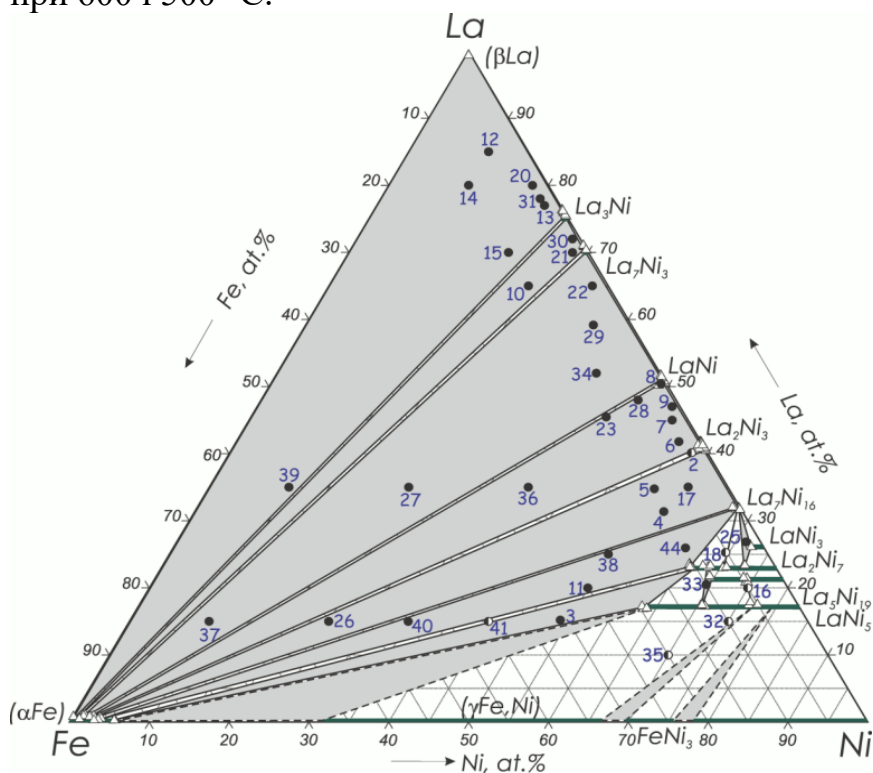
Система La-Fe-Ni.

В літературі існує кілька суперечливих версій діаграми стану системи La-Ni. Тому в цій роботі визначено температуру рівноваг та уточнено склад евтектик.

Існування фази $\text{La}_4\text{Ni}_{17}$ не підтверджено. Показано, що фаза LaNi_5 має область гомогенності.

По системі La-Fe-Ni на початок роботи були опубліковані ізотермічні перерізи при 550 °C і 400 °C, а також політермічний переріз по ізоконцентраті 16,7 % La. Сполуку $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ в цих роботах не спостерігали. В одній публікації сповіщається про існування потрібної сполуки $\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{La}$, яку в решті робіт не спостерігали. В цій роботі побудовано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу (рис. 23), діаграму плавкості системи, реакційну схему, ізотермічні перерізи при 750, 600 і 500 °C (рис. 24) та політермічні перерізи. Бінарні сполуки LaNi_5 , $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ і La_2Ni_7 мають найширші області гомогенності при температурах солідусу і розчиняють 21, 10 і 15 % Fe відповідно. Трифазні області поверхні солідусу (рис. 23 б) є результатом чотирифазних інваріантних рівноваг, трьох евтектичного типу і семи U-типу. Характер рівноваг при 750 °C в багатій нікелем області подібний до такого на поверхні солідусу. В багатій на лантан області присутня рідка фаза і чотири трифазні області за її участю.

Ізотермічні перерізи при 600 і 500 °C (рис. 24) відрізняються від поверхні солідусу і перерізу при 750 °C кількома рисами: (1) замість двох трифазних областей $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$ і $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$, при 600 і 500 °C існують області $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_5$ і $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$; (2) рівновага $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$ на поверхні солідусу змінюється на альтернативну $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_7\text{Ni}_{16}$ при 600 і 500 °C.



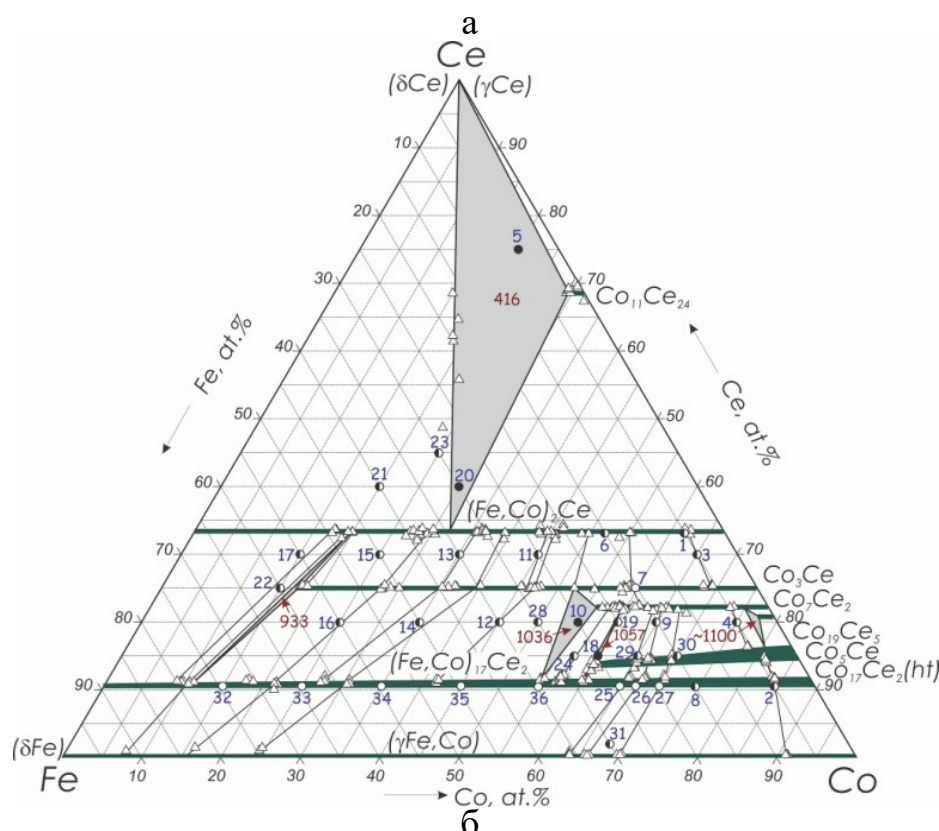
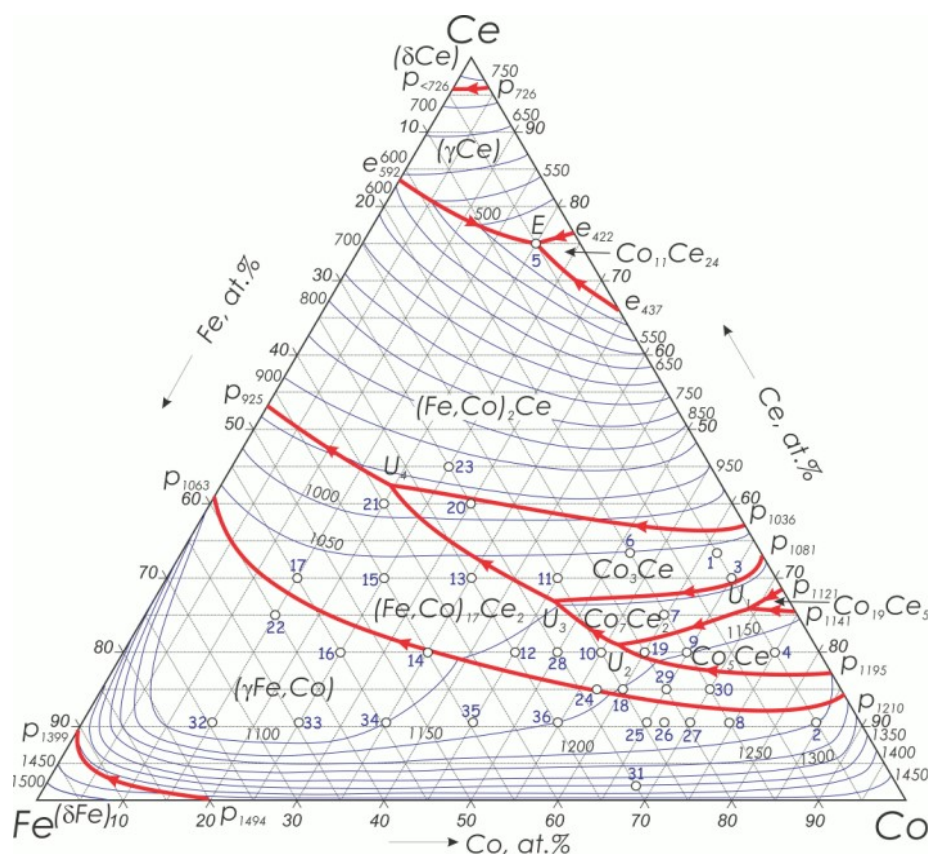
- – двофазний зразок,
- – трифазний зразок,
- △ – дані ЛРСА

Рис. 24. Ізотермічний переріз системи Fe-La-Ni при 500 °C

У багатій на лантан області при 600 °C присутня рідка фаза і дві трифазні області за її участю. При 500 °C рідка фаза відсутня, але з'являється фаза FeNi_3 і дві трифазні області за її участю: $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{FeNi}_3 + \text{LaNi}_5$ і $\text{FeNi}_3 + (\text{Ni}) + \text{LaNi}_5$.

Система Ce-Co-Fe. Літературні дані по фазових рівновагах в системі на момент початку дослідження обмежувались однією роботою 1959 року, в якій представлені фрагменти проекції поверхні ліквідусу і ізотермічного перерізу при 450 °C, які базуються на застарілих версіях діаграм стану обмежуючих бінарних систем.

В цій роботі систему вивчено на сплавах 46 складів у всій області концентрацій, побудовано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу (рис. 25), діаграму плавкості, реакційну схему в області присутності рідини та ізотермічний переріз при 900 °C (рис. 26).



Потрійних сполук не виявлено. Встановлено, що ізостехіометричні сполуки $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ і $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$) та фази Лавеса Fe_2Ce і Co_2Ce (MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) утворюють неперервні ряди твердих розчинів $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ та $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$.

Ізотермічний переріз при 900 °C (рис. 26) відрізняється від поверхні солідусу (1) зменшенням розчинності третього компонента в кожній з фаз; (2) появою фази (αFe) і, відповідно, трифазної області (αFe) + (αCo) + $(\text{Fe,Co})_{17}\text{Ce}_2$; (3) присутністю широкої області рідкої фази в церієвому куті.

○ – склад зразків на поверхні ліквідусу та однофазний зразок на поверхні солідусу;

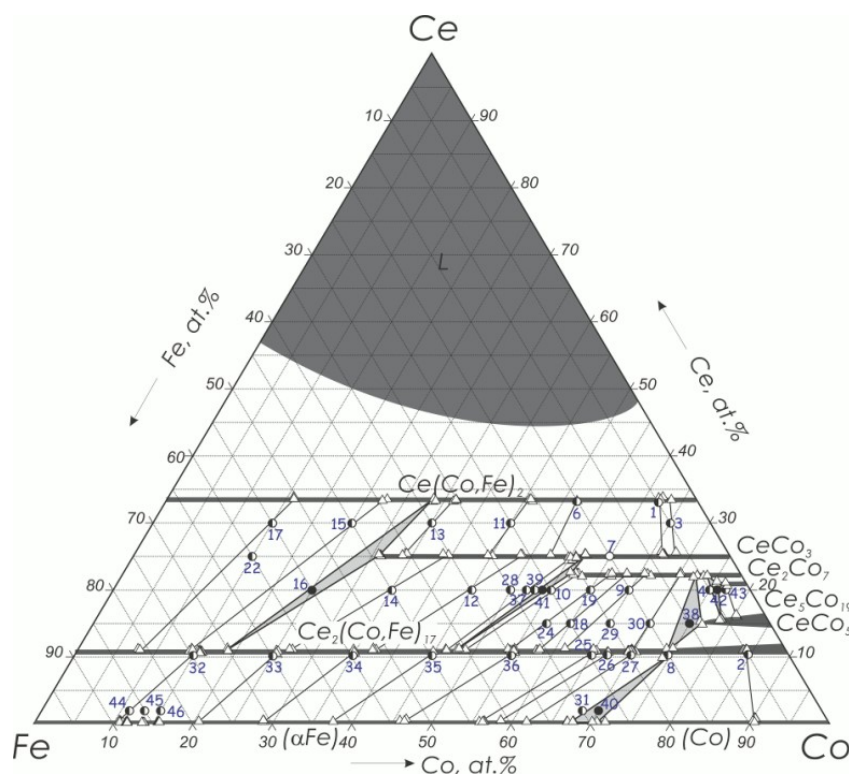
● – двофазний зразок,

● – трифазний зразок,

Δ – дані ЛРСА

Рис. 25. Проекції поверхонь ліквідусу (а) та солідусу (б) системи Ce-Co-Fe

Система Fe-Ce-Ni. В обмежувчій системі Ce-Ni нами вперше знайдено нову бінарну сполуку $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ та визначено її кристалічну структуру як ромбоєдричну (структурний тип $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$, $hR72-R-3m$, $a=4,924(1)$, $c=48,418(5)\text{\AA}$, рис. 27).



○ – однофазний зразок;

◐ – двофазний зразок,

● – трифазний зразок,

△ – дані ЛРСА

Рис. 26. Ізотермічний переріз системи Ce-Co-Fe при 900 °C

Встановлено, що сполука $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ утворюється за перитектичною реакцією при 1123 °C (рис. 28).

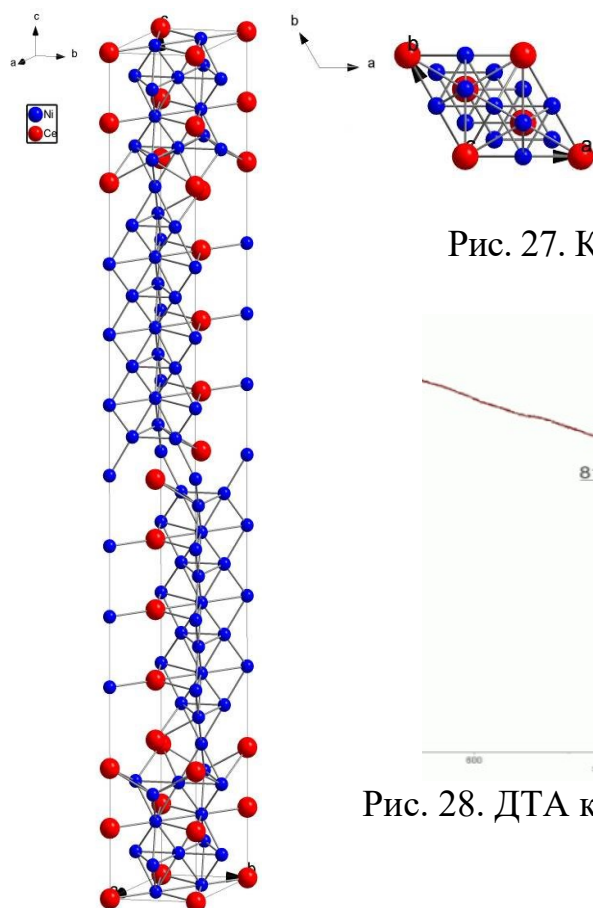


Рис. 27. Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$

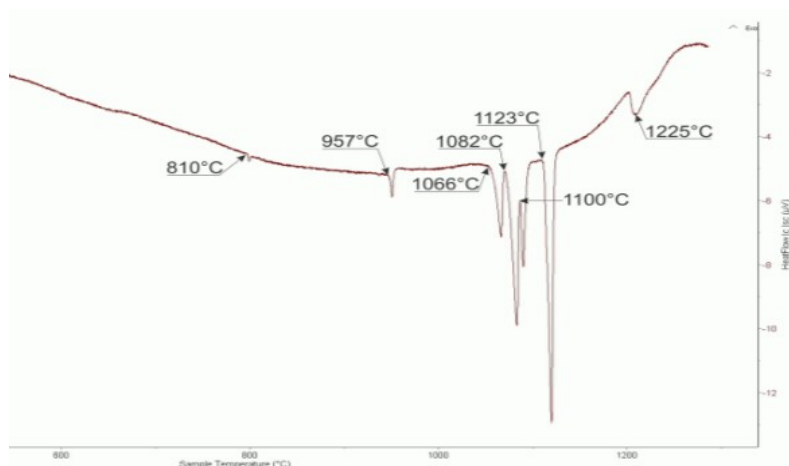
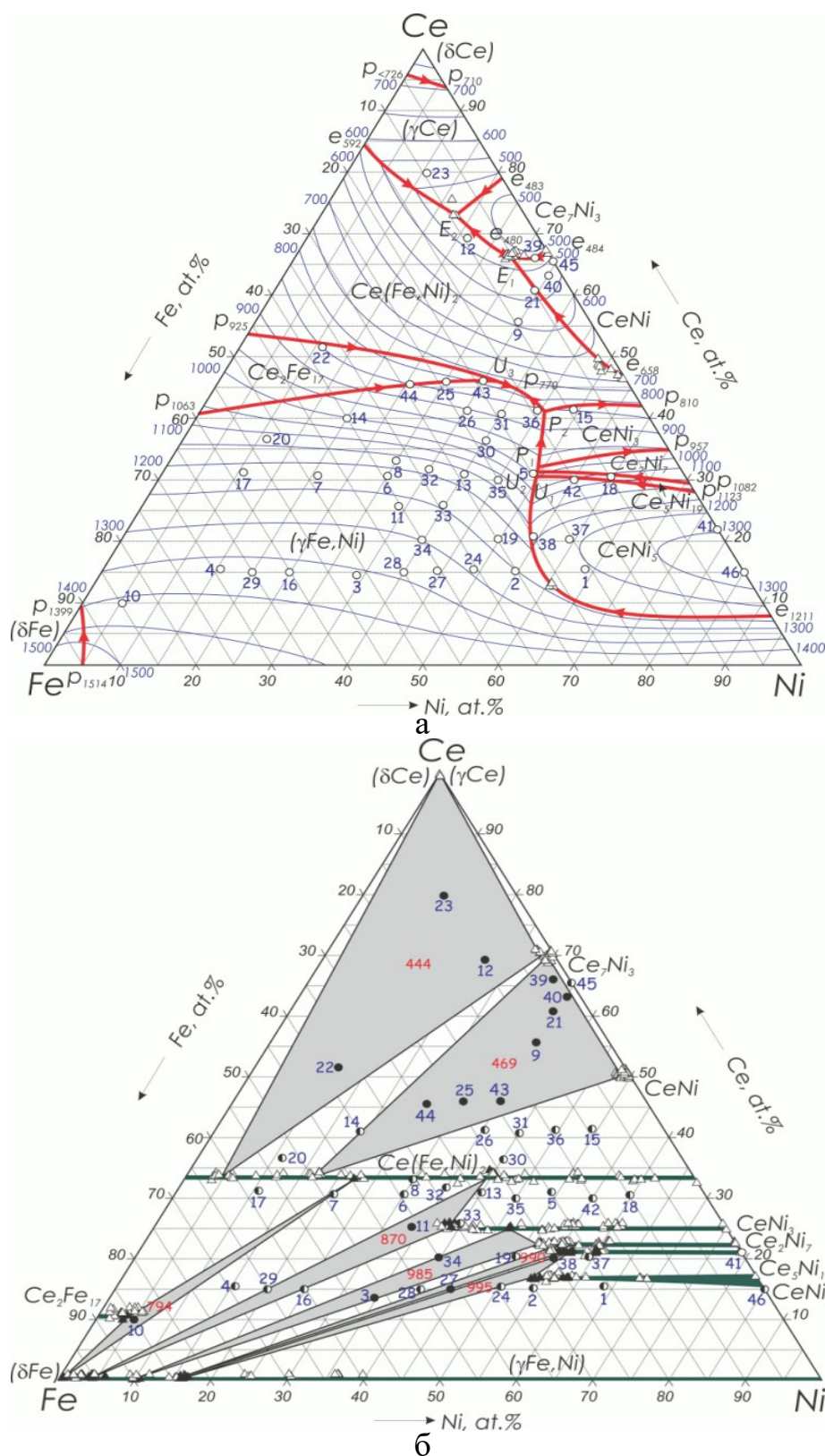


Рис. 28. ДТА крива нагріву литого сплаву складу $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$

По системі Ce-Fe-Ni в літературі опубліковано єдину роботу, де представлено фрагмент ізотермічного перерізу при 750 °C на підставі дослідження 5 сплавів. Нами систему вивчено на сплавах 43 складів і побудовано проекції поверхонь ліквідусу і солідусу (рис. 29), діаграму плавкості, реакційну схему та ізотермічні перерізи при 950 і 750 °C (рис. 30).



○ – склад зразків;
 ● – двофазний зразок,
 ● – трифазний зразок,
 Δ – дані ЛРСА

Рис. 29. Проекції поверхонь ліквідусу (а) та солідусу (б) системи Ce-Ni-Fe

Ізоstrukturні фази Лавеса Fe_2Ce і Ni_2Ce (тип MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) утворюють неперервний ряд твердих розчинів $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Fe})_2$ при температурах солідусу і при 750°C . Сполуки CeNi_3 , CeNi_5 , $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ і Ce_2Ni_7 мають значні області гомогенності.

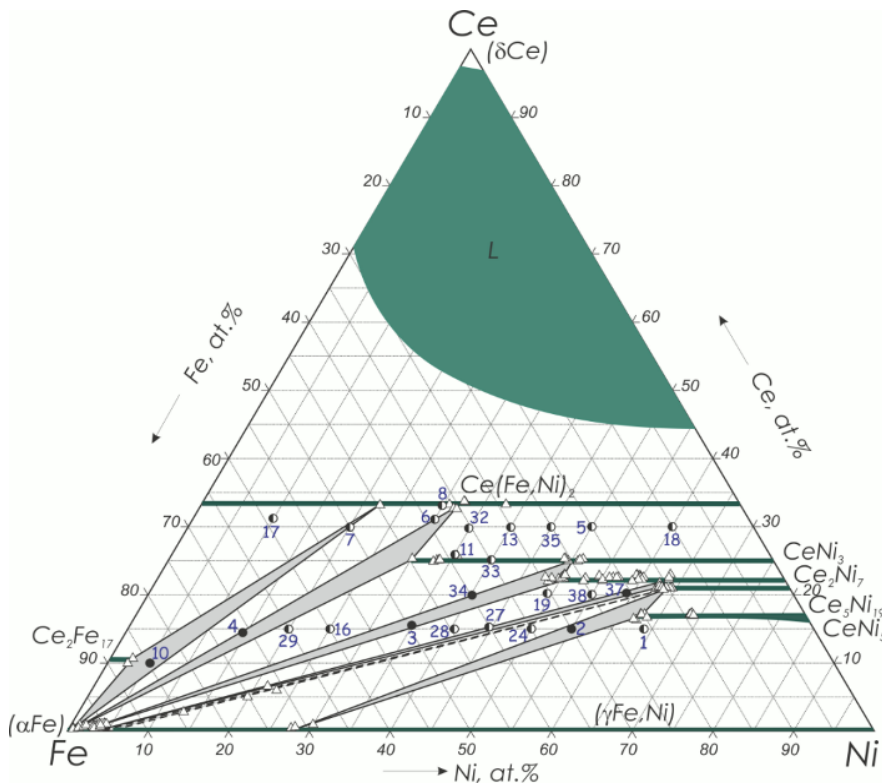
На поверхні солідусу (рис. 29 б) присутні сім трифазних областей, які є результатом перебігу чотирифазних інваріантних реакцій, двох евтектичних, двох перитектичних і трьох перехідного типу.

У двофазній області $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ поверхні солідусу спостерігається мінімум температури при 770°C , в

області $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ – максимум при 480°C .

Ізотермічний переріз при 950°C відрізняється від поверхні солідусу відсутністю фази Лавеса $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$, яка утворюється при нижчій температурі, та наявністю рідкої фази і рівноваг за її участю. При 750°C (рис. 30) з'являється (αFe) фаза і, відповідно, трифазна область за її участю $(\alpha\text{Fe}) + (\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$.

Система Fe-Mn-Ce. По цій системі нами виконано експертну оцінку сукупності опублікованих даних. Результати можна сформулювати так:



- – двофазний зразок,
- – трифазний зразок,
- Δ – дані ЛРСА

Рис. 30. Ізотермічний переріз системи Ce-Ni-Fe при 750 °C

1. В системі існують дві потрійні сполуки $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ (τ_1 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$) і $\text{Fe}_5\text{Mn}_7\text{Ce}$ (τ_2 , ThMn_{12} , $tI26-I4/mmm$), які утворюються за перитектичними реакціями $L + (\gamma\text{Fe,Mn}) + \text{Fe}_2\text{Ce} \rightleftharpoons \tau_1$ і $L + (\gamma\text{Fe,Mn}) + \tau_1 \rightleftharpoons \tau_2$ при

974 і 953 °C відповідно (рис. 31 а) і мають широкі області гомогенності (рис. 31 б).

2. Область гомогенності τ_1 тягнеться уздовж ізоконцентрати 10,5 % Ce від 20 до 36 % Mn при температурах солідусу. Область гомогенності τ_2 тягнеться уздовж ізоконцентрати 8 % Ce від 35 до 78 % Mn.

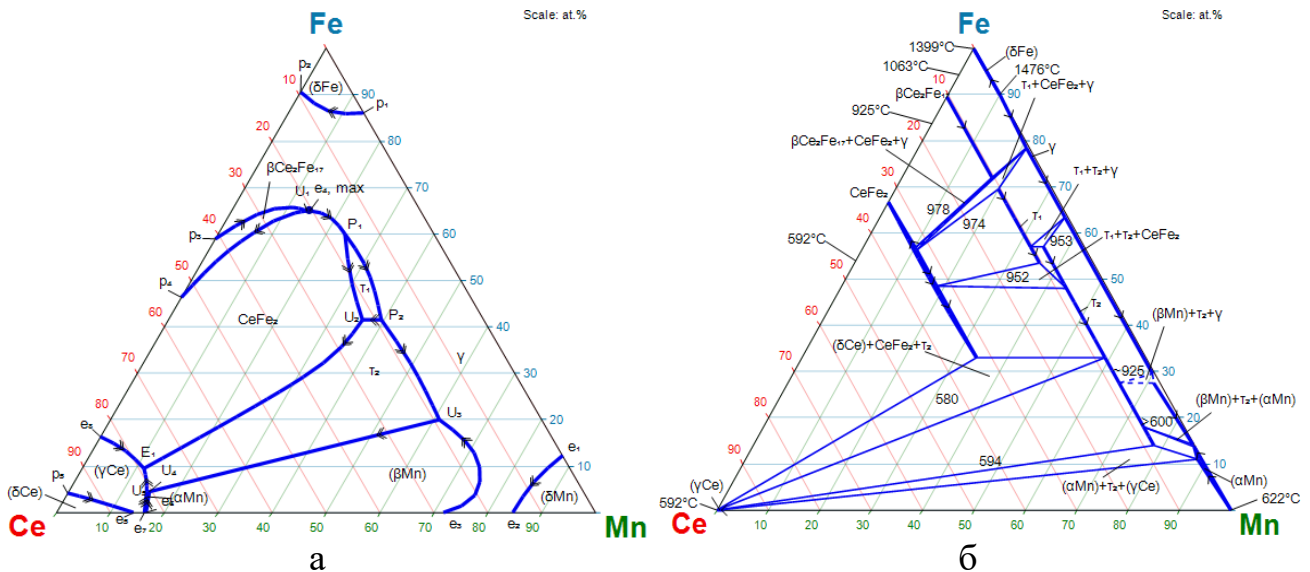
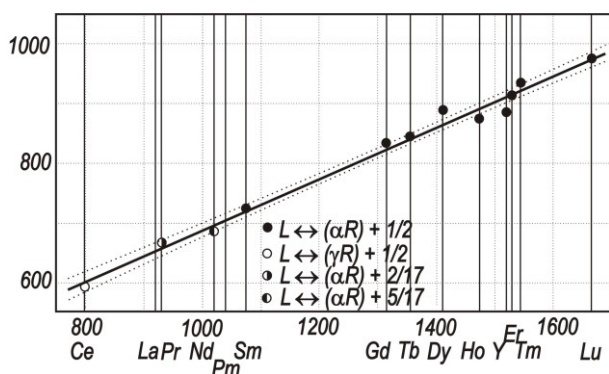


Рис. 31. Проекції поверхонь ліквідусу (а) і солідусу (б) системи Fe-Mn-Ce за результатами нашої експертної оцінки

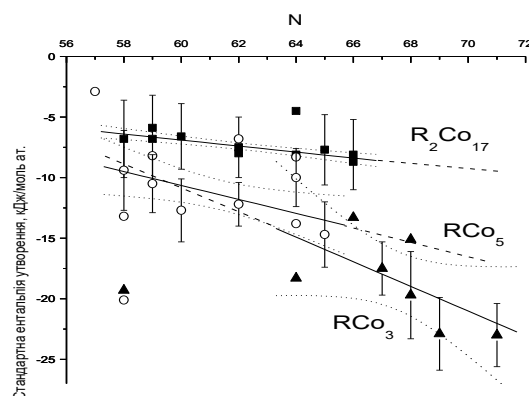
Слід відзначити, що в системі Mn-Ce подвійні сполуки відсутні, на відміну від решти систем Mn-РЗМ. Потрійні сполуки τ_1 і τ_2 мають вміст церію і структуру такі, як подвійні сполуки в системах Mn-РЗМ. Тому можна зробити припущення, що в системі Mn-Ce можливі метастабільні сполуки з таким же вмістом церію, як в і сполуках τ_1 і τ_2 , а залізо їх стабілізує. Сполуки τ_1 і τ_2 , таким чином, можна розглядати як стабільні продовження у потрійну систему метастабільних подвійних фаз.

Прогноз діаграм стану невивчених систем РЗМ-Fe-Co. Закономірна зміна фізико-хімічних та кристалохімічних властивостей РЗМ, їх сплавів та сполук вздовж лантаноїдного ряду дає змогу зробити прогноз будови діаграм стану невивчених систем, оцінити температури інваріантних рівноваг та відсутніх термодинамічних властивостей фаз, визначити надійність наявних даних. Для оцінки температури і термодинамічних властивостей зазвичай використовують їх кореляцію з порядковим номером РЗМ. В 90-ті роки в ІІМ НАНУ для оцінки температур було запропоновано використовувати лінійні кореляції «температура рівноваги – температура плавлення РЗМ», високу прогножуючу здатність яких показано на системах РЗМ-{Si, Ge, Sn}.

В цій роботі такий аналіз застосовано для потрійних систем Fe-Co-РЗМ і обмежуючих подвійних. Оцінено температури інваріантних рівноваг у недосліджених системах {Fe, Co} – {Рm, Тm} та запропоновано відповідні діаграми стану, а також визначено надійні значення стандартних ентальпій утворення інтерметалідів трьох складів у системах Co-РЗМ. Приклади лінійних кореляцій показано на рис. 32.



а



б

Рис. 32. Залежність температури евтектики за участю РЗМ в системах Fe-РЗМ від температури плавлення РЗМ (а) і стандартних ентальпій утворення інтерметалідів R_2Co_{17} , RCo_5 і RCo_3 від атомного номера РЗМ (б)

Наявна в літературі обмежена інформація про характер фазових рівноваг в потрійних системах Fe-Co-РЗМ разом із результатами цієї роботи дозволили виявити загальні закономірності будови діаграм стану цих систем:

1. В системах R-Fe-Co потрійні сполуки відсутні (виняток - $La_2(Fe,Co)_{17}$).
2. Складнішу будову мають діаграми стану систем РЗМ церієвої підгрупи.
3. Більшість бінарних систем {Fe, Co}-РЗМ характеризується наявністю сполук M_2R , M_3R і $M_{17}R_2$ (М – Fe, Co). В обох рядах систем сполуки кожного складу ізоструктурні і утворюють неперервні ряди твердих розчинів. Сполуки складу $M_{23}R_6$ утворюються лише залізом, тому в потрійних системах фази на її основі мають обмежену розчинність.
4. Розчинність заліза в сполуках кобальту зростає від сполук Co_3R до Co_2R . Розчинність заліза в сполуках кобальту з більшим вмістом РЗМ незначна.
5. Температури інваріантних рівноваг, в яких беруть участь фази однакового складу і структури, монотонно змінюються в залежності від температури плавлення

РЗМ.

На основі цих закономірностей спрогнозовано характер поверхонь солідусу систем Fe-Co-РЗМ. Температури найбільш типових інваріантних чотирифазних рівноваг за участю рідини оцінено з лінійних кореляцій «температура рівноваги – температура плавлення РЗМ». Побудовані таким чином проєкції поверхонь солідусу систем легких РЗМ та гадолінію показано на рис. 33, відповідні проєкції поверхонь ліквідусу – на рис. 34.

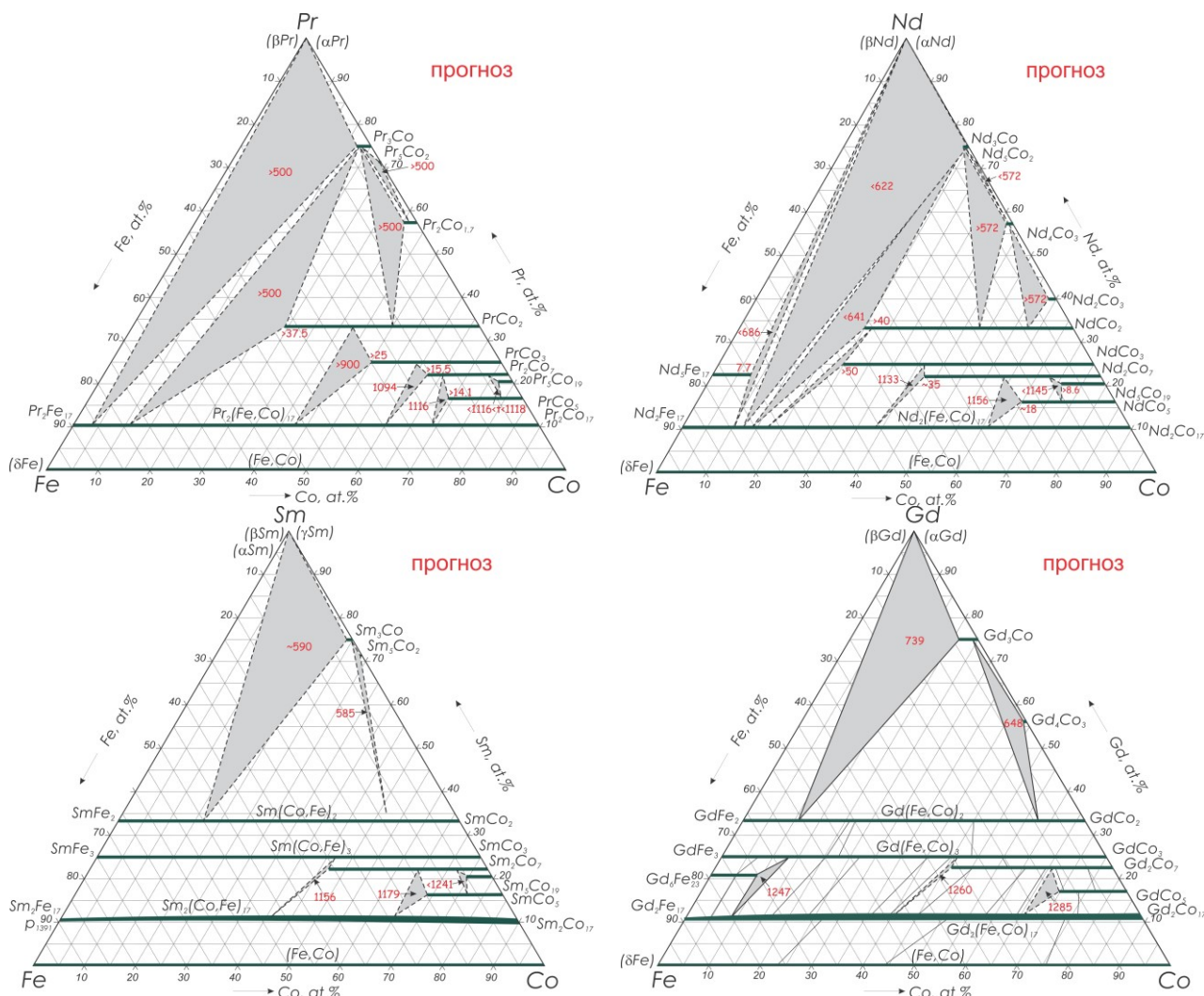


Рис. 33. Прогноз будови проєкцій поверхонь солідусу деяких систем R-Fe-Co

У четвертому розділі проведено порівняльний аналіз досліджених і споріднених систем. Всі досліджені системи поділено на дві групи: (1) системи з протяжними областями гомогенності (або неперервними рядами твердих розчинів) фаз на основі бінарних сполук, які визначають характер діаграм стану; (2) системи з потрійними сполуками. В системах групи (1) різні автори також спостерігали сполуки, які також мають протяжні області гомогенності вздовж ізоконцентрат, які відповідають складам подвійних сполук. Зроблено припущення, що не всі вони є дійсно потрійними сполуками, а можуть бути стабільними продовженнями метастабільних при температурах солідусу фаз на основі подвійних сполук. Це питання більш детально обговорено в тексті дисертації. Зроблено висновок про необхідність дослідження таких систем при кількох температурах для перевірки

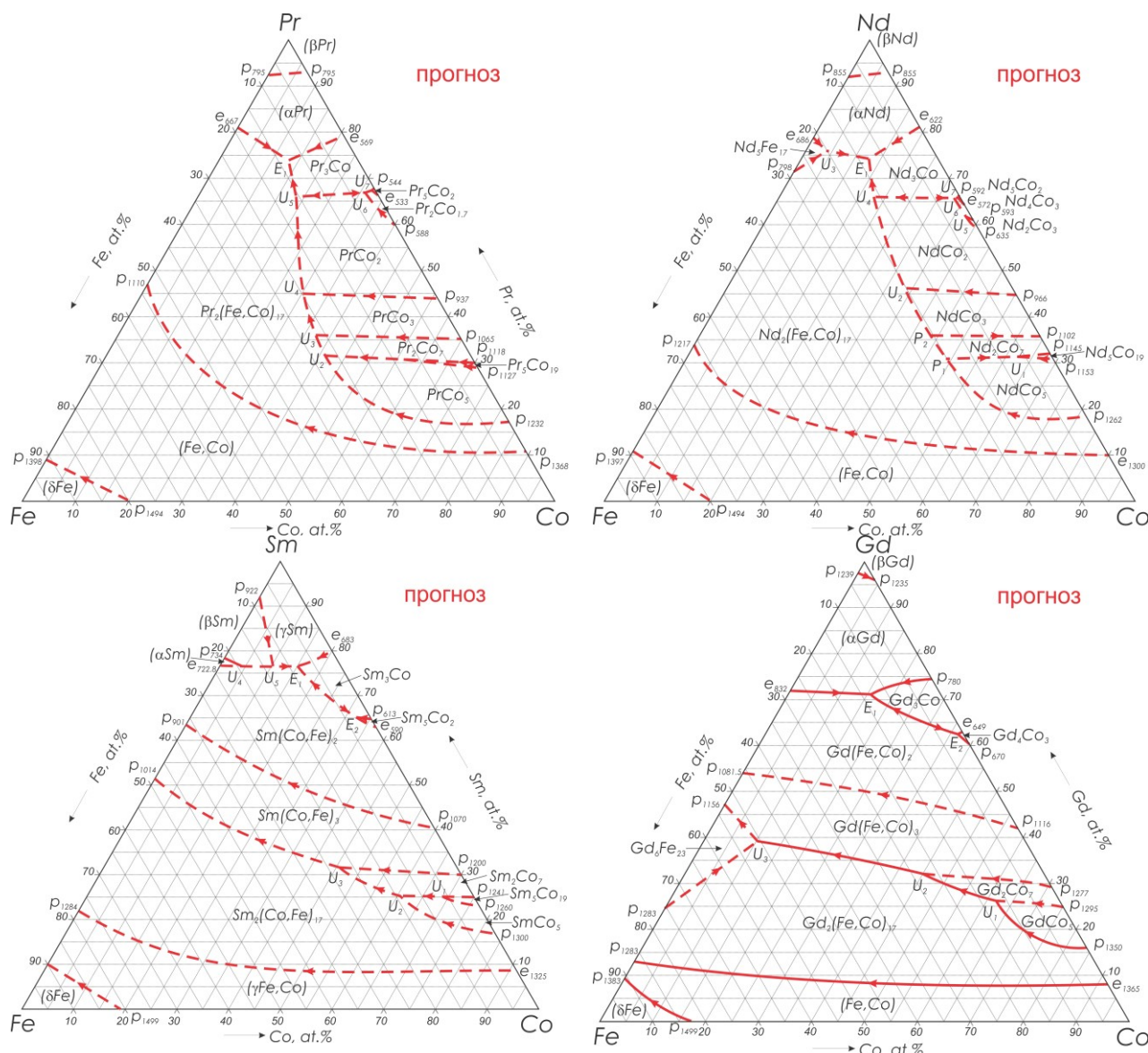


Рис. 34. Прогноз будови проекцій поверхонь ліквідусу деяких систем R-Fe-Co

зробленого припущення. Типовою рисою систем групи (1) є відсутність подвійних сполук в одній з обмежуючих систем, групи (2) – утворення подвійних сполук у всіх обмежуючих системах. Серед досліджених систем до першої групи відносяться системи $\text{Ti} - \text{M}^{\text{IV-VI}} - \{\text{Si}, \text{Sn}\}$, Ti-Sn-Ga , $\text{Fe-M}^{\text{VIII}}\text{-PЗМ}$, до другої – системи $\text{Ti} - \text{M}^{\text{VIII}} - \text{Sn}$, Zr-Co-Sn .

В системах групи (2) найбільш стабільні подвійні інтерметаліди значною мірою визначають характер фазових рівноваг у потрійних системах. Проте, широкої протяжності областей гомогенності цих фаз вздовж ізоконцентрат p -елементу не спостерігається. Далі для порівняння розглянуто також системи з марганцем і міддю. Суттєва різниця металохімічних характеристик трьох компонентів систем $\text{Ti} - \text{M} - \text{Sn}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), очевидно, призводить до утворення потрійних сполук.

Кількість потрійних сполук в системах Ti-M-Si значно більша, ніж в системах Ti-M-Sn , що обумовлюється вищим значенням електронегативності кремнію, ніж олова ($\chi_{\text{Sn}} = 1,72$, $\chi_{\text{Si}} = 1,82$ за Олредом-Роховим), а також розмірним фактором. Найбільша кількість потрійних сполук утворюється в системах кобальту і нікелю, найменше – в системах заліза і міді. Це корелює з

посиленням акцепторної здатності металів від марганцю до кобальту / нікелю і різке зменшення до міді і, відповідно, із кількістю валентних електронів (рис. 35). Залежність має параболічну форму з максимумом, який приходить на системи кобальту та нікелю.

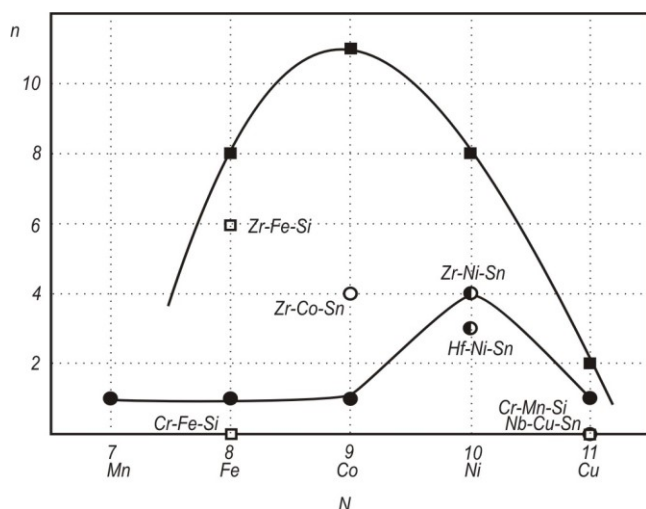


Рис. 35. Залежність кількості потрійних сполук (n) у системах Ti – M'' – {Si, Sn} від кількості валентних електронів (N) металу M'': ● – системи Ti – M'' – Sn, ■ – системи Ti – M'' – Si, ○ – системи M' – M'' – Sn, □ – системи M' – M'' – Si, ○ – дані кількох систем накладаються. M' = M^{IV-VI}, M'' = M^{VII-VIII, Ib}. Криві відносяться до систем титану.

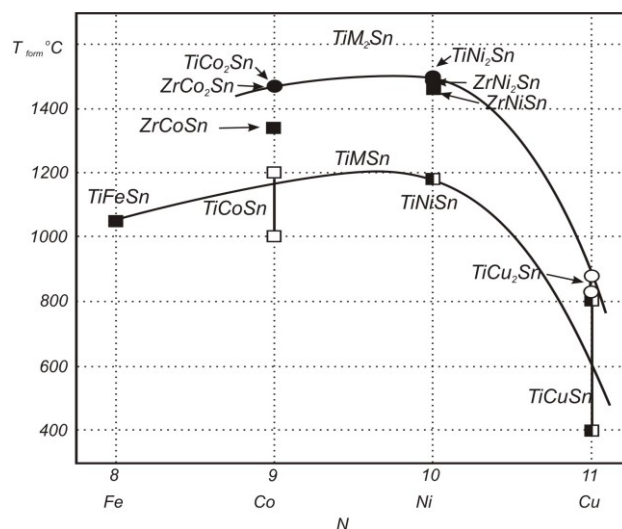


Рис. 36. Залежність температури утворення фаз Гайслера (T_{form}) у системах Ti – M'' – Sn від кількості валентних електронів (N) металу M'': ● та ■ – TiM''₂Sn та TiM''Sn, конгруентне плавлення; □ – TiM''Sn, інконгруентне плавлення; ○ та □ – TiM''₂Sn та TiM''Sn, утворення в твердому стані. Дві точки, зв'язані вертикальною прямою – температура утворення знаходиться між цими значеннями. M' = M^{IV-VI}, M'' = M^{VII-VIII, Ib}. Криві відносяться до систем титану.

Найбільш типовими потрійними сполуками в системах M^{IV-VI} – M^{VII-VIII, Ib} – Sn і Ti – M^{VII-VIII, Ib} – Sn зокрема, є фази Гайслера M'M''₂Sn (M' = M^{IV-VI}, M'' = M^{VII-VIII, Ib}, для систем титану – TiM''₂Sn, Н) та напів-Гайслера M'M''Sn (для систем титану – TiM''Sn, НН). Температура утворення цих сполук також має параболічну залежність від кількості валентних електронів металу M^{VII-VIII, Ib} (рис. 36). Видно, що температура утворення фаз Н вища, ніж фаз НН. Це пов'язане із впорядкованістю і заповненістю кристалографічних позицій в структурі фаз Н, тоді як структура фаз НН є фазою віднімання по відношенню до Н. Найвищі температури утворення притаманні фазам, що містять кобальт і нікель. Зміна способу утворення фаз Гайслера (Н) та напів-Гайслера (НН) від кількості валентних електронів носять протилежний характер. Так, фази TiM₂Sn з кобальтом і нікелем плаваються конгруентно, з міддю – утворюється в твердому стані. Фази TiMSn навпаки, з кобальтом утворюється в твердому стані, з нікелем і міддю – за участю рідини за перитектичною реакцією. Конгруентний спосіб утворення TiFeSn потребує експериментальної перевірки. Для порівняння на рис. 36 наведено дані по

системах Zr-Co-Sn та Zr-Ni-Sn. Для обох систем фази H і HH плавляться конгруентно, на відміну від систем титану. Для решти систем $M^{IV-VI}-M^{VII-VIII}, Ib-Sn$ інформація щодо способів і температур утворення фаз Гейслера відсутня.

ВИСНОВКИ

1. В результаті вивчення фазових рівноваг в шістнадцяти трикомпонентних системах Ti-{V, Zr, Co, Ni, Ga}-Sn, Zr-Co-Sn, Ti-{V, Cr}-Si, Fe-{La, Ce, Nd}-C і Fe-{La, Ce}-{Mn, Co, Ni} побудовано діаграми стану цих систем у вигляді проекцій поверхонь ліквідусу, солідусу, діаграм плавкості, ізотермічних і політермічних перерізів, реакційних схем. Уточнено температури і склад евтектик в трьох двокомпонентних системах {Fe,Co,Ni}-La і запропоновано нові варіанти діаграм стану.

2. Наявність сполук і розшарування рідини в системі Fe-La не підтвердилося. Система відноситься до простого евтектичного типу з формою кривої ліквідусу, яка обумовлює можливість розшарування розплаву в метастабільному стані або стабілізації його домішками. Цей висновок підтверджено в системі Fe-La-C, де утворюється замкнутий купол незмішуваності. На відміну, додавання вуглецю до систем Fe-Ce, Fe-Nd, з типовою формою ліквідусу, не призводить до розшарування розплавів у потрійних системах.

3. Знайдено нові подвійну і потрійні сполуки Ce_5Ni_{19} , Ti_5GaSn_2 та Ti_2Ni_2Sn і встановлено їх кристалічну структуру: Ce_5Ni_{19} – ромбодрична (структурний тип Ce_5Co_{19} , $hR72-R-3m$), Ti_5GaSn_2 – тетрагональна (типу Nb_5SiSn_2 , $tI32-I4/mcm$), Ti_2Ni_2Sn – тетрагональна (U_2Pt_2Sn , $tP20-P4_2/mnm$). Визначено кристалічну структуру відомої потрійної сполуки $Zr_5Co_6Sn_{18}$ (структурний тип $Tb_5Rh_6Sn_{17}$, $F116-Fm-3m$). Визначено періоди ґратки цих сполук.

4. Встановлено характер і температуру утворення нової подвійної і всіх потрійних сполук. Показано, що сполуки $TiCo_2Sn$, $TiNi_2Sn$, $ZrCo_2Sn$, $ZrCoSn$ плавляться конгруентно при 1470, 1500, 1470, 1340 °C, відповідно; Ce_5Ni_{19} , Ti_5GaSn_2 , $Zr_6Co_{1.65}Sn_{1.35}$, $Zr_5Co_6Sn_{18}$, $TiNiSn$, Ti_2Ni_2Sn , $(Co,Fe)_{17}La_2$, $La_{3.67}FeC_6$, $Fe_{11}Mn_6Ce_2$ і Fe_5Mn_7Ce утворюються за перитектичними реакціями при 1123, ~1500, 1268, 1130, ~1180, 1200, 978, 1250, 974 і 953 °C, відповідно; $TiCoSn$ утворюється в твердому стані вище 1000 °C. Встановлено конфігурацію областей гомогенності фаз на основі потрійних сполук.

5. Встановлено, що кремній значно стабілізує фазу Лавеса $TiCr_2$, яка у подвійній системі утворюється в твердому стані, в потрійній системі рідиною плавиться конгруентно.

6. Встановлено, що фаза на основі неперервного ряду твердих розчинів між Ti_5Sn_3 і Ti_5Ga_4 ($Ti_5(Sn,Ga)_{3-4}$) при вмісті галію до ~12 % (ат.) є фазою впровадження, при більшому вмісті галію – фазою заміщення.

7. Проаналізовано будову діаграм стану подвійних систем Fe-РЗМ і Co-РЗМ. Показано, що вони змінюються закономірно вздовж ряду РЗМ. Сформульовано основні закономірності будови діаграм стану кожного ряду. За наявністю і кількістю конгруентних сполук, які визначають конфігурацію кривих ліквідусу, системи кожного ряду поділено на 6 груп. Із використанням лінійних кореляцій між температурами однотипних інваріантних рівноваг та атомним

номером або температурою плавлення РЗМ оцінено температури рівноваг за участю фаз Рm і Тm, а також виявлено ненадійні дані по інших системах.

8. На основі лінійних кореляцій стандартних ентальпій утворення інтерметалідів R_2Co_{17} , RCO_5 , RCO_3 з порядковим номером РЗМ серед великої кількості опублікованих значень зі значним розкидом визначено їх надійніші величини і оцінено значення для інтерметалідів тих РЗМ, для яких такі дані відсутні.

9. Встановлено основні закономірності будови діаграм стану систем Fe-Co-РЗМ, на основі яких зроблено прогноз будови діаграм стану невивчених систем ряду. Із застосуванням лінійних кореляцій температури інваріантних рівноваг з температурою плавлення РЗМ оцінено температуру найбільш типових рівноваг у недосліджених системах.

10. Всі досліджені системи поділено на два типи за слабкою або помітною потрійною взаємодією компонентів, що проявляється у відсутності або утворенні потрійних сполук. До систем першого типу відносяться $Ti-M^{IV-VI}$ - p -елемент, Fe- $M^{VII,VIII}$ -РЗМ та Ti-Sn-Ga, до другої – системи $Ti-M^{VIII}$ -Sn, Zr-Co-Sn.

11. Системам першої групи характерні широкі області гомогенності фаз на основі подвійних сполук (за умови ізоструктурності подвійних фаз двох обмежуючих систем – неперервні ряди твердих розчинів), які розташовані вздовж ізоконцентрат p -елементів ($Ti-M^{IV-VI}$ - p -елемент), титану (Ti-Sn-Ga), РЗМ (Fe- $M^{VII,VIII}$ -РЗМ).

12. Показано, що максимальна кількість потрійних сполук у системах $Ti-M^{VII,VIII,lb}$ -{Si,Sn} приходить на системи з кобальтом і нікелем, що узгоджується з кількістю валентних електронів. Кількість сполук у системах з кремнієм більша, ніж з оловом, що пояснюється більшою різницею металохімічних властивостей металів і кремнію, ніж металів і олова. Показано, що температура утворення фаз Гейслера параболічно залежить від кількості валентних електронів і проявляє максимум для систем кобальту і нікелю.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Bulanova M. Contribution to the Ti-V-Sn System / M. Bulanova, **I. Fartushna**, K. Meleshevich, Yu. Podrezov // J. Phase Equilibria and Diffusion – 2012. – Vol. 33, No. 4. – P. 276-287. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q2**.

2. **Fartushna I.** Stability of the $D8m-Ti_5Sn_2Ga$ compound. Experimental determinations and first principle calculations / I. Fartushna, M. Bulanova, C. Colinet, J.-C. Tedenac // J. Chemical Thermodynamics. – Vol. 78. – 2014. – P. 269–277. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q1**.

3. **Fartushna Iu.** Phase equilibria in the crystallization interval in the Ti-Co-Sn system at above 50 at.% Ti / Iu. Fartushna, M. Bulanova, R. M. Ayrar, J. C. Tedenac, N. Zhudenko, K. Meleshevich, Yu. Romanenko // J. Alloys Compds. – 2016. –

Vol. 673. – P. 433–440. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q1**.

4. Berche A. Calphad assessment of the Ni-Sn-Ti system / A. Berche, J. C. Tedenac, **J. Fartushna**, P. Jund // CALPHAD – 2016. – Vol. 54. – P. 67-75. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, обговорення результатів; участь у написанні тексту статті*). – **Q1**.

5. **Fartushna I.** Phase transformations and phase equilibria in the Co-Sn-Ti system in the crystallization interval / **I. Fartushna**, M. Bulanova, R. M. Ayrat, J. C. Tedenac, K. Meleshevich // Journal of Solid State Chemistry – 2016. – Vol. 244. – P. 93-99. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q2**.

6. Bulanova M. Isothermal section of the Ti-Ga-Sn system at 1300°C / M. Bulanova, J.-C. Tedenac, **I. Fartushna**, R. M. Ayrat, A. Samelyuk, S. Fedirko // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 695. – P. 3648-3654. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q1**.

7. Bulanova M. Phase equilibria in the Cr-Si-Ti system below 40 at.% Si / M. Bulanova, J. C. Tedenac, **I. Fartushna**, K. Meleshevich, K. Darmostuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 785. – P. 897-910. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q1**.

8. **Fartushna I.** Investigation of phase equilibria in the Ce-Co-Fe system during solidification / **I. Fartushna**, M. Mardani, A. Khvan, E. Donkor, V. Cheverikin, A. Kondratiev, A. Dinsdale // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 735. – P. 1682-1693. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

9. **Fartushna I.** Phase equilibria in the Ce-Co-Fe-system at 900°C / **I. Fartushna**, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, D. Ivanov, A. Kondratiev, A. Dinsdale // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 765. – P. 644-649. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

10. Mardani M. Experimental investigation of phase transformations in the La-Fe and La-Fe-C systems / M. Mardani, **I. Fartushna**, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Dinsdale // CALPHAD. – 2019. – V. 65. – P. 370-384. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

11. Mardani M. Experimental investigation of phase transformation in Ce-Fe-Ni system / M. Mardani, **I. Fartushna**, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Dinsdale // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.781. – P. 524-540. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

12. **Fartushna I.** Experimental investigation of phase equilibria in the Ce-Fe-Ni system at 950 and 750°C / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, M. Gorshenkov, A. Dinsdale // Calphad. – 2019. – V. 64. – P. 284-291. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

13. Bulanova M. Solidus Surface of Zr-Co-Sn System / M. Bulanova, **I. Fartushna**, A. Samelyuk, K. Meleshevich, I. Tikhonova, J. C. Tedenac // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2020. – Vol. 41. – P. 329–346. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q2**.

14. Tedenac J. C. Evidence of an Ordered Ternary Phase in the Section Ni-Ti₅Sn₃ of the Ternary Ti-Ni-Sn: Crystal Structure and Phase Stability / J. C. Tedenac, P. G. Yot, M. Bulanova, **J. Fartushna**, C. Colinet // Solid State Sciences. – 2020. – Vol. 109. – P.106349. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних; обговорення результатів; участь у написанні тексту статті*). – **Q2**.

15. **Fartushna I.** Experimental Investigation of Fe-Co-La System: Liquidus and Solidus Projections / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Kondratiev // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2020. – Vol. 41. – P. 418–442. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовки ілюстрацій*). – **Q2**.

16. **Fartushna I.** Experimental investigation of phase equilibria in the Co-Fe-La system at 600 and 500°C / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, A Kondratiev // CALPHAD. – 2020. – Vol. 70. – P. 101794. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

17. **Fartushna I.** Phase transformations and phase equilibria in the La-Ni and La-Ni-Fe systems. Part 1: Liquidus & Solidus projections / I. Fartushna, M. Mardani, I. Bajenova, A. Khvan, V. Cheverikin, K. W. Richter, A. Kondratiev // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 845. – P. 156356. (*Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; написання тексту статті та підготовка ілюстрацій*). – **Q1**.

18. Буланова М. В. Фазовые равновесия и механические свойства эвтектических сплавов системы Ti-V-Si в титановом угле / М. В. Буланова, Ю. Н. Подрезов, **Ю. В. Фартушна**, Е. Ю. Юров, К. А. Мелешевич // Теория и

практика металургії. – 2006. – № 4-5. – С. 6-7. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних і вибір складів сплавів; експериментальне дослідження; обробка та обговорення результатів; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

19. Bulanova M. Silicon – Titanium – Vanadium / M. Bulanova, **J. Fartushna** // Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. – 2010. – Vol. 11E3. – P. 625-635. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

20. Bulanova M. Niobium – Silicon – Titanium / M. Bulanova, **I. Fartushna** // Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. – 2010. – Vol. 11E3. – P. 505-522.19. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних; участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

21. Voskov A. C-Fe-Nd Ternary Phase Diagram Evaluation / A. Voskov, A. Watson, **J. Fartushna** // MSI Eureka, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International, Stuttgart (2015). ID: 10.23660.1.3. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

22. **Fartushna I.** C-Ce-Fe Ternary Phase Diagram Evaluation / I. Fartushna, A. Watson // MSI Eureka, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International, Stuttgart (2016). ID: 10.12806.1.0. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, обговорення результатів, написання тексту статті та підготовка ілюстрацій).*

23. Cheverikin V. Ce-Fe-Mn Ternary Phase Diagram Evaluation / V. Cheverikin, **I. Fartushna**, A. Watson // MSI Eureka, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International, Stuttgart (2017). – ID: 10.10150.1.8. *(Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літературних даних, обговорення результатів, участь у написанні тексту статті та підготовки ілюстрацій).*

Тези доповідей

24. Bulanova M. Phase equilibria in Ti-rich corner of the Ti-V-Si system at crystallization and 1200°C and mechanical properties of compositions / M. Bulanova, Yu. Podrezov, K. Meleshevich, **Yu. Fartushna**, E. Yurov // XII-th international seminar on physics and chemistry of solids, Lviv, Ukraine, 2006. – P. 110. – постер.

25. Бобырь С. А. Фазовые равновесия и механические свойства сплавов системы Ti-Sn-Ga / С. А. Бобырь, **Ю. В. Фартушная** // V Всеукраїнська конференція молодих учених та спеціалістів “Зварювання та споріднені технології” – Київ, Україна, 2009. – С. 187. – усна доповідь.

26. Буланова М. В. Системы Ti-Sn-X (X = Zr, V, Al): структура и свойства / М. В. Буланова, **Ю. В. Фартушна**, Ж. К. Теденак, Ю. Н. Подрезов, А. В. Котко // 3-я Международная конференция “HighMatTech” – Киев, Украина, 2011. – С. 157. – постер.

27. **Фартушная Ю. В.** Термодинамические свойства сплавов и диаграмма состояния тройной системы Ni-Sn-Ti / Ю. В. Фартушная, М. В. Буланова,

В. С. Судацова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин // II-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений” – Киев, Украина, 2012. – С. 41. – постер.

28. Bulanova M. V. Isothermal section of the Ti-Ga-Sn system at 1300°C / M. V. Bulanova, **I. V. Fartushna**, K. A. Meleshevich, A. V. Samelyuk, J.-C. Tedenac // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds – Lviv, Ukraine, 2013. – P. 52. – постер.

29. Bulanova M. V. Isothermal sections of the Ti-Ni-Sn system at 1050 and 900°C / M. V. Bulanova, **I. V. Fartushna**, K. A. Meleshevich, A. V. Samelyuk, J.-C. Tedenac // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds – Lviv, Ukraine, 2013. – P. 53. – постер.

30. Tedenac J.-C. Phase stability in titanium based ternary systems. An example: Ni-Sn-Ti. Experimental study, first principle calculations and Calphad modelling / J.-C. Tedenac, V. Gandova, A. Berche, P. Jund, C. Colinet, **I. Fartushna**, M. Bulanova // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds – Lviv, Ukraine, 2013. – P. 8. – усна доповідь.

31. Буланова М. В. Изотермическое сечение системы Ti-Ga-Sn при 1300°C / М. В. Буланова, Ж.-К. Теденак, **Ю. В. Фартушна**, К. А. Мелешевич, А. В. Самелюк // Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» – Краматорск, Украина, 2013. – С. 50-52. – постер.

32. Буланова М. В. Изотермическое сечение системы Ti-Ni-Sn при 1050°C / М. В. Буланова, Ж.-К. Теденак, **Ю. В. Фартушна**, К. А. Мелешевич, А. В. Самелюк // Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» – Краматорск, Украина, 2013. – С. 52-54. – постер.

33. Tedenac J.-C. Phase stability in the ternary system Ga-Sn-Ti. First principle calculations and experimental study / J.-C. Tedenac, C. Colinet, **Yu. Fartushna**, M. Bulanova // CALPHAD XLII – San Sebastian, Spain, 2013. – усна доповідь.

34. Khvan A. V. Thermodynamic assessments and experimental investigations of the Fe-Ce-C and Fe-La-C systems / A. V. Khvan, **I. Fartushna**, A. T. Dinsdale // CALPHAD XLIV – Loano, Italy, 2015. – P. 109. – усна доповідь.

35. **Fartushna I.** Experimental Investigation of the Fe-Co-Ce System / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Dinsdale // CALPHAD XLVI – Saint-Malo, France, 2017. – P. 150. – постер.

36. Mardani M. Experimental study on the Fe-C-La system / M. Mardani, **I. Fartushna**, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Dinsdale // CALPHAD XLVI – Saint-Malo, France, 2017. – P. 165. – постер.

37. Буланова М. В. Фазовые равновесия в системах Ti-Sn-Ga и Ti-Sn-Co / М. В. Буланова, **Ю. В. Фартушна**, Ж. К. Теденак // International scientific conference “Actual problems of the modern nature sciences” – Баку, Азербайджан, 2017. – P. 31-33. – усна доповідь.

38. Mardani M. An experimental study on thermodynamic properties and phase diagram of Ce-Ni-Fe System / M. Mardani, **I. Fartushna**, A. Khvan, V. Cheverikin,

A. Dinsdale // CALPHAD XLVII – Juriquilla, Querétaro, México, 2018. – P. 47. – усна доповідь.

39. **Fartushna I.** Experimental study of the phase equilibria in the Co-Fe-La system / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin, A. Dinsdale // CALPHAD XLVII – Singapore, Singapore, 2019. – P. 62. – усна доповідь.

40. Буланова М. В., Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе Zr-Co-Sn / М. В. Буланова, **Ю. В. Фартушна**, К. А. Мелешевич, А. В. Самелюк // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві», Краматорськ, Україна, 2019. – P. 46-47. – постер.

41. Bulanova M. V. Phase equilibria in the ternary Zr-Co-Sn system / M. V. Bulanova, **I. V. Fartushna**, K. Meleshevich // XIV international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, 2019. – P. 68. – постер.

42. **Fartushna I.** Phase equilibria in the La-Ni-Fe system at solidification / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020), Moscow, Russia, 2020. – P. 63. – on-line.

43. **Fartushna I.** Phase equilibria in the La-Ni-Fe system at 500, 600 and 750°C / I. Fartushna, M. Mardani, A. Khvan, V. Cheverikin // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020), Moscow, Russia, 2020. – P. 64. – on-line.

44. **Фартушна Ю.** Фазові рівноваги в системі Ti-V-Si / Ю. Фартушна, М. Буланова, А. Самелюк, Ж.-К. Теденак, К. Мелешевич // International scientific conference, materials for use in extreme conditions – 10, Kiev, Ukraine, 2020. – P. 222-224. – on-line.

45. **Fartushna Iu.** Phase equilibria in the Ti-Zr-Sn system / Iu. Fartushna, M. Bulanova, J. C. Tedenac, K. Meleshevich // International scientific conference, materials for use in extreme conditions – 10, Kiev, Ukraine, 2020. – P. 218-221. – on-line.

АНОТАЦІЯ

Фартушна Ю.В. Фазові рівноваги, структура і властивості сплавів систем титану і заліза з *d*-металами, *p*-елементами і РЗМ. – Кваліфікаційна наукова праця за сукупністю статей.

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, 2021.

Дисертація присвячена побудові діаграм стану потрійних систем Ti-{V, Zr, Co, Ni, Ga}-Sn, Zr-Co-Sn, Ti-{V, Cr}-Si, Fe-РЗМ-{C, Co, Ni}, а також деяких подвійних у широкому концентраційному і температурному інтервалах. Виконано термодинамічний опис системи Ti-Ni-Sn. Розраховано ентальпію утворення потрійних сполук Ti_5GaSn_2 , $TiNi_2Sn$, $TiNi_2Sn$, Ti_2Ni_2Sn та Ti_5NiSn_3 . Знайдені нові сполуки Se_5Ni_{19} , Ti_5GaSn_2 та Ti_2Ni_2Sn і встановлено їх кристалічну структуру. Вперше визначено кристалічну структуру сполуки $Zr_5Co_6Sn_{18}$. Проведено порівняльний аналіз будови діаграм стану вивчених систем зі спорідненими та

виявлено загальні закономірності будови діаграм стану цих систем. Зроблено прогноз будови діаграм стану невивчених систем Fe-РЗМ-Co.

Ключові слова: титан, залізо, перехідні метали, рідкісноземельні метали, діаграма стану, ліквідус, солідус, ізотермічний переріз, політермічний переріз.

АННОТАЦИЯ

Фартушная Ю.В. Фазовые равновесия, структура и свойства сплавов систем титана и железа с d-металлами, p-элементами и РЗМ. Квалификационная научная работа по совокупности.

Диссертация на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена построению диаграмм состояния тройных систем Ti-{V, Zr, Co, Ni, Ga}-Sn, Zr-Co-Sn, Ti-{V, Cr}-Si, Fe-РЗМ-{C, Co, Ni}, а также некоторых двойных в широком концентрационном и температурном интервалах. Проведено термодинамическое описание системы Ti-Ni-Sn. Рассчитаны энтальпии образования тройных соединений Ti_5GaSn_2 , $TiNi_2Sn$, $TiNiSn$, Ti_2Ni_2Sn и Ti_5NiSn_3 . Найдены новые соединения Ce_5Ni_{19} , Ti_5GaSn_2 и Ti_2Ni_2Sn и установлена их кристаллическая структура. Впервые определена кристаллическая структура соединения $Zr_5Co_6Sn_{18}$. Проведен сравнительный анализ строения диаграмм состояния изученных систем с родственными и выявлены общие закономерности строения диаграмм состояния этих систем. Сделан прогноз строения диаграмм состояния неизученных систем Fe-РЗМ-Co.

Ключевые слова: титан, железо, переходные металлы, редкоземельные металлы, диаграма состояния, ликвидус, солидус, изотермический сечение, политермические сечение.

SUMMARY

Fartushna I. Phase equilibria, structure and properties of alloys of titanium and iron systems with d-metals, p-elements and REM. – Qualifying scientific work as collection of scientific manuscripts.

The Doctor of Science thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. I.M. Francevich Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the construction of phase diagrams of ternary systems Ti-{V, Zr, Co, Ni, Ga}-Sn, Zr-Co-Sn, Ti-{V, Cr}-Si, Fe-R-{C, Co, Ni} and some boundary binaries in wide concentration and temperature ranges.

The intermetallic compounds and miscibility gap in liquid phase in the La-Fe system were not confirmed. Most remarkable feature of La-Fe-C system involves isolated miscibility gap in liquid phase $L_1 + L_2$ and formation of ternary compound $La_{3,67}FeC_6$ (τ) ($La_{3,67}FeC_6$, $hP24-P6_3/m$). It is shown that τ is formed by peritectic reaction at 1250 °C. An expert evaluation of the published data on phase equilibria was performed for Fe-Ce-C and Fe-Nd-C systems. The absence of a miscibility gap in liquid phase, in contrast to La-Fe-C system, confirms the conclusion that the shape of liquidus curve of La-Fe system determines the appearance of a miscibility gap in La-Fe-C system.

A new binary compound Ce_5Ni_{19} was found. Its crystal structure was determined (Ce_5Co_{19} , $hR72-R-3m$). Ce_5Ni_{19} is formed by a peritectic reaction at 1123 °C. New ternary

compounds Ti_5GaSn_2 (Nb_5SiSn_2 , $tI32-I4/mcm$) and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($\text{U}_2\text{Pt}_2\text{Sn}$, $tP20-P4_2/mnm$) were found and their crystal structure was established. The crystal structure of the ternary compound $\text{Zr}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ was determined for the first time. The thermodynamic description of the Ti-Ni-Sn system is carried out. The enthalpies of formation of ternary compounds Ti_5GaSn_2 , TiNi_2Sn , TiNiSn , $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ and Ti_5NiSn_3 have been calculated. It is shown that ternary compound $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ) ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R-3m$) is formed by peritectic reaction at 978 °C and has a wide homogeneity range from 46 to ~78 % Co at solidus temperature.

It was found that compounds $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ and Laves phases Fe_2Ce and Co_2Ce continuous solid solutions $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ and $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$. The Laves phases Fe_2Ce and Ni_2Ce also form a continuous solid solution $\text{Ce}(\text{Ni,Fe})_2$.

An expert evaluation of the published data on phase equilibria was performed for the Fe-Mn-Ce system. There are two ternary compounds $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ (τ_1) ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$) and $\text{Fe}_5\text{Mn}_7\text{Ce}$ (τ_2) (ThMn_{12} , $tI26-I4/mmm$), which are formed by peritectic reactions and have wide homogeneity regions.

A comparative analysis of the studied and related systems was performed. All systems are divided into two groups: systems with weak ternary interaction and systems with strong or middleternary interaction. Systems with weak interaction are formed by binary systems, in one of which binary compounds are not formed. In all boundary binary systems that form a ternary system with a strong ternary interaction, binary compounds are formed. The first group includes systems $\text{Ti}-\text{M}^{\text{IV-VI}}-p\text{-element}$, $\text{Fe}-\text{M}^{\text{VIII}}-\text{R}$ and Ti-Sn-Ga , Fe-Mn-Ce , the second – systems $\text{Ti}-\text{M}^{\text{VIII}}-\text{Sn}$, Zr-Co-Sn , Fe-P3M-C .

A prediction of the phase diagrams of unstudied Fe-R-Co systems is made.

The systems $\text{Ti}-\text{M}^{\text{VII-VIII}}-\text{Sn}$ and Zr-Co-Sn are characterized by a noticeable ternary interaction and, consequently, the formation of ternary compounds, because in all boundary binary systems compounds are formed. The number of ternary compounds in the $\text{Ti}-\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}-\text{Si}$ systems is much higher than in the $\text{Ti}-\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}-\text{Sn}$ systems. The largest number of ternary compounds is formed in systems of cobalt and nickel, the least – in systems of iron and copper. This represents the increase of energy of binary interaction in systems from manganese to cobalt / nickel and a sharp decrease to copper, which correlates with number of valence electrons of metal $\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}$.

The most typical ternary compounds in the $\text{M}^{\text{IV-VI}}-\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}-\text{Sn}$ and $\text{Ti}-\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}-\text{Sn}$ systems are Heusler phases $\text{M}_1\text{M}_2\text{Sn}$ (for titanium systems – TiM_2Sn , half-Heusler phase, HH) and $\text{M}_1\text{M}_2\text{Sn}$ (for titanium systems – TiM_2Sn , Heusler phase, H). The temperature formation of these compounds also has a parabolic dependence on number of valence electrons of metal $\text{M}^{\text{VII-VIII, Ib}}$. The temperature formation of H phases is higher than HH phases. This is due to order and occupation of crystallographic positions in structure of H phases, while structure of HH phases is subtraction phase with respect to H. Changing method of formation of Heusler (H) and half-Heusler (HH) phases from number of valence electrons are opposite. Thus, the TiM_2Sn phases with cobalt and nickel melt congruently, with copper – is formed in the solid state. TiM_2Sn phases on the contrary, with cobalt are formed in the solid state, with nickel and copper – by peritectic reaction.

Keywords: titanium, iron, transition metals, rare earth metals, phase diagram, liquidus, solidus, isothermal section, vertical section.

Підписано до друку 17.03.2021 р. Формат 60х90/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9.
Наклад 100 прим. Замовлення № 306
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
03056, м. Київ, вул. Політехнічна, 35
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.kiev.ua>. E-mail printcentr@ukr.net