

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

**ЗАЇКІНА Олександр Вікторівна**



УДК 541.1:669.017:[669'295'234+669.71'295'231]

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ  
Al–Ti–Pd ТА Al–Ti–Pt**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Київ – 2016**

Дисертацією є рукопис.

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

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

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, ст.н.с  
**Сокольський Володимир Еммануїлович,**  
Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка МОН України,  
провідн.н.с. кафедри фізичної хімії

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

Захист дисертації відбудеться “27” жовтня 2016 р. о <sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

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

Автореферат розісланий “ ” \_\_\_\_\_ 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02  
доктор хімічних наук, ст.н.с.

О. В. Дуднік

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

Завдяки вдалій комбінації хімічних, фізичних та механічних властивостей сплави, утворені алюмінієм з титаном та іншими *d*-металами, належать до провідних матеріалів сучасної техніки, від медицини до авто-, авіа- та аерокосмічних транспортних засобів. Одним з головних завдань матеріалознавства при розробці матеріалів для транспортних засобів є підвищення їх жароміцності (на даний момент верхня межа інтервалу робочих температур не перевищує 600 °С для кращих сплавів) при одночасному збереженні технологічності (пластичності при кімнатній температурі) та жаростійкості (в першу чергу стійкості до окиснення). Проблему жароміцності може бути вирішено шляхом створення багатокомпонентних інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів титану  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ ),  $TiAl$  ( $\gamma$ ) та  $TiAl_3$  ( $\epsilon$ ), які широко відомі як основа конструкційних жароміцних матеріалів. Для уникнення крихкості та підвищення жаростійкості матеріалів цього класу використовується комплексне легування титан-алюмінідних сплавів, зокрема, із застосуванням *d*-металів VIII групи, у тому числі платинових металів, які до того ж сприяють підвищенню корозійної стійкості сплавів. Згідно з даними робіт останніх років, сплави на основі систем  $Al-Ti-Pd(Pt)$  рекомендовано до використання при виготовленні деталей генераторів двигунів.

Науковою основою для розробки нових прогресивних сплавів різнобічного призначення та для формулювання пропозицій щодо технології їх отримання є уявлення про їх структуру та природу процесів, що протікають в сплавах при взаємодії компонентів в умовах кристалізації та(або) в твердому стані. Наявність даних щодо хімічного і фазового складу та структури сплавів, концентраційно-температурних інтервалів стабільності фаз та процесів їх утворення дають змогу цілеспрямовано обирати склад та умови термообробки матеріалів. Тому дана робота, що присвячена вивченню фазових рівноваг при субсолідусних і нижчих температурах та дослідженню характеру кристалізації сплавів потрібних систем, утворених алюмінієм, титаном та металами групи платини (платина, паладій), безсумнівно, є актуальною. Незважаючи на перспективність і важливість жароміцних сплавів алюмінідів з платиновим металом, характер взаємодії у системах, утворених цими компонентами, залишається недостатньо дослідженим. Обрані нами для дослідження потрібні системи  $Al-Ti-Pd$  ( $Pt$ ) належать до найменш вивчених і сучасний стан їх дослідженості не дає достатньої уяви про характер фізико-хімічної взаємодії в них. Результати експериментального дослідження, що одержані в цій роботі, несуть інформацію щодо процесів, які протікають в сплавах системи  $Al-Ti-Pd$  (область складів 0–50% (ат.)  $Pd$ ) та системи  $Al-Ti-Pt$  (область складів 0–50% (ат.)  $Pt$ ) при їх кристалізації, та фазових рівноваг при субсолідусних та більш низьких температурах, дозволяють заповнити цю прогалину.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням відомчої тематики в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 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 рр.); 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 3d- та 4d-металами і алюмінієм з бором, вуглецем, оловом, рідкісноземельними та іншими елементами як наукових засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів: композиційних на основі наноламініатів (MAX-фаз); титан-алюмінідів та інших металідів і багатокомпонентних твердих розчинів як конструкційних та функціональних матеріалів з особливими властивостями” (2016–2018 рр.). В рамках договору про науково-технічне співробітництво роботу виконували спільно з Інститутом мікроструктурних досліджень Дослідного центру в м. Юліху (Німеччина).

#### **Мета та задачі дослідження.**

**Метою** роботи є побудова діаграм стану потрійних систем Al–Ti–{Pd, Pt} в широкому температурному інтервалі при вмісті елементу платинової групи від 0 до 50% (ат.), базуючись на власних експериментальних даних, літературних відомостях про діаграми стану обмежуючих подвійних, а також потрійних систем.

#### **Задачі дослідження:**

- Вивчити та проаналізувати літературні дані про фазові рівноваги в обмежуючих подвійних та в потрійних системах.
- Експериментально дослідити фазовий склад та структуру литих і відпалених сплавів, визначити склад фаз, що знаходяться в рівновагах, встановити температури фазових перетворень.
- Побудувати проєкції поверхонь солідуса та ліквідуса, ізотермічні перерізи потрійних систем Al–AlPd(Pt)–TiPd(Pt)–Ti та представити фазові рівноваги за участю рідкої фази та фазові перетворення в сплавах у вигляді діаграм плавкості і реакційних схем за Шайлем.
- Виявити закономірності фазоутворення та будови діаграми стану систем Al–Ti–Pn, виявити особливості систем Al–Ti–Pd(Pt) в порівнянні із спорідненими.

**Об’єкт дослідження** – характер фізико-хімічної взаємодії компонентів в потрійних системах Al–Ti–Pd(Pt).

**Предмет дослідження** – фазові рівноваги у потрійних системах Al–AlPd(Pt)–TiPd(Pt)–Ti.

**Методи дослідження** – мікроструктурний аналіз (оптична, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія), локальний рентгеноспектральний аналіз, диференційний термічний аналіз, рентгенівський фазовий аналіз.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Вперше проведено систематичне дослідження фазових рівноваг в потрійних системах Al–Ti–Pn (Pd, Pt) в областях складів 0–50% (ат.) Pn (часткові системи Al–AlPd–TiPd–Ti та Al–AlPt–TiPt–Ti) та побудовано проекції поверхонь солідуса, ліквідуса, ізотермічні перерізи при 1100 °С для обох систем та при 930 °С для системи Al–AlPd–TiPd–Ti; результати дослідження способу кристалізації представлені у вигляді діаграм плавкості і реакційних схем за Шайлем.

Показано, що відомі з літератури потрійні фази  $\tau_1$  і  $\tau_3$  в обох системах кристалізуються з розплаву; фаза  $\tau_2$  в системі Al–AlPt–TiPt–Ti також із розплаву, в той час як в системі Al–AlPd–TiPd–Ti утворюється в твердому стані за перитектоїдною реакцією при температурі в інтервалі 1050–1100 °С.

В системі Al–AlPt–TiPt–Ti вперше знайдено, на додаток до трьох відомих, 8 потрійних сполук –  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  та  $\tau_{11}$ ; показано, що всі, за виключенням фази  $\tau_{10}$ , кристалізуються із розплаву. Встановлено спосіб їх утворення.

Ідентифіковано кристалічну структуру фаз  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  та  $\tau_6$ .

Встановлено, що в системі Al–AlPd–TiPd–Ti існує 11 чотирифазних нонваріантних рівноваг за участю рідини; 2 з яких мають конгруентний характер, 9 – інконгруентний. Найнижча температура чотирифазної нонваріантної рівноваги становить 630 °С, значення найвищої лежить в інтервалі від 1456 до 1425 °С.

В системі Al–AlPt–TiPt–Ti нараховується 31 чотирифазна нонваріантна рівновага, 13 з яких інконгруентного типу, решта – конгруентного. Ці рівноваги реалізуються в інтервалі температур від 660 до 1415 °С.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

Отримані дані про будову діаграм стану систем Al–Ti–{Pd, Pt} та структуру сплавів формують теоретичний фундамент, необхідний для розробки конструкційних та функціональних матеріалів із заданим комплексом властивостей. Вони дозволяють свідомо вибрати оптимальний вміст основних та легуючих компонентів і умови термообробки матеріалів. Ці дані поповнять бази даних з фазових рівноваг і довідникові видання та можуть бути використані як базові при дослідженнях систем більш високого рангу складності.

#### **Особистий внесок здобувача.**

Об'єкти дослідження обрано дисертантом разом з науковим керівником д.х.н., проф. Т. Я. Великановою.

Дисертантом виконано пошук та критичний аналіз літературних даних. Постановку задач та шляхи їх вирішення обговорено і сформульовано дисертантом разом з науковим керівником д.х.н., проф. Т. Я. Великановою та к.х.н., ст.н.с. В. Г. Хоружою.

Виправку сплавів, їх термообробку та підготовку зразків для досліджень виконано дисертантом самостійно. ДТА виконано разом із с.н.с. П. С. Марценюком та с.н.с. К. А. Мелешевичем; ЛРСА проведено разом із н.с. А. В. Самельюком (відділ 22 ІІМ НАНУ), д.х.н. Б. Грушко (Дослідницький центр, м. Юліх, Німеччина), а також

самостійно згідно консультацій останнього; зйомку рентгенограм – разом із пров. інж. Л. А. Думою (відділ 6 ІПМ НАНУ), інж. В. Райхертом (Дослідницький центр, м. Юліх, Німеччина), результати оброблені і інтерпретовані автором самостійно. Дослідження кристалічної структури також виконано на базі Університету Д. Бен-Гуріона за допомогою д.х.н. С. Самухи (м. Беер-Шева, Ізраїль).

Обробку первинних даних, аналіз сукупності одержаних результатів та побудову діаграм стану у вигляді проєкцій поверхонь ліквідуса та солідуса, діаграм плавкості, ізотермічних перерізів, реакційних схем, а також узагальнення даних (літературних і власних) про будову діаграм стану в гомологічних рядах виконано дисертантом самостійно та обговорено з науковим керівником.

### **Апробація роботи.**

Матеріали дисертації представлено на 9 вітчизняних та міжнародних конференціях: “Современное материаловедение: достижения и проблемы” (MMS-2005, 26–30 вересня 2005 року, Київ, Україна), XII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (28–31 травня 2006 року, Львів, Україна), Четвертій міжнародній конференції “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (18–22 вересня 2006 року, Жуківка, Велика Ялта, Автономна Республіка Крим, Україна), Восьмій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (21–23 травня 2007 року, Київ, Україна), X<sup>th</sup> International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (17–20 вересня 2007 року, Львів, Україна), Міжнародній конференції “HighMatTech-2007” (15–19 жовтня 2007 року, Київ, Україна), Дев’ятій Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (14–16 травня 2008 року, Київ, Україна), 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2008, 26–31 липня 2008 року, Дрезден, Німеччина), 3<sup>rd</sup> International conference “HighMatTech” (3–7 жовтня 2011 року, Київ, Україна).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 17 друкованих праць, з них 6 статей у рейтингових фахових журналах та 11 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел із 169 найменувань та 3 додатків. Роботу викладено на 222 сторінках, включаючи 141 сторінку тексту, 52 рисунка, 27 таблиць.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено особистий внесок дисертанта.

У **першому розділі** подано літературні дані про фізико-хімічні властивості компонентів, критично проаналізовано літературні відомості щодо будови діаграм стану систем Al–Ti–Pd, Al–Ti–Pt та обмежуючих подвійних систем Al–Ti, Al–Pd, Al–Pt, Ti–Pd і Ti–Pt. Вибрано коректні версії діаграм стану обмежуючих подвійних систем для використання їх при дослідженні потрійних систем.

Виявлено, що дані щодо будови діаграм стану потрійних систем Al–Ti–Pd та Al–Ti–Pt в літературі дуже обмежені. Існують лише відомості про фазові рівноваги

при 950 °С для обох систем в області складів, збіднених на платиновий метал, а також щодо кристалічної структури потрійних фаз  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$ .

Виходячи з цього, сформульовано мету та конкретні завдання дослідження, які наведені у вступі.

У **другому розділі** описано методи приготування сплавів – в електродуговій печі та шляхом індукційної плавки в магнітному полі (левітаційне плавлення), особливості подальшої термічної обробки, а також методи дослідження зразків сплавів: оптична металографія (ОМ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), локальний рентгеноспектральний (ЛРСА), рентгенівський фазовий (РФА) та диференційний термічний (ДТА) аналізи, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ). Як вихідні матеріали використали йодидний титан чистотою 99,98% (мас.), алюміній марки А-995 чистотою 99,995% (мас.), паладій 99,8% та платину чистотою 99,9% (мас.) (ГОСТ 19351-74). Враховуючи високу вартість паладію та платини, типова маса зливків була невеликою і складала 1–3 г, а маса зразків для подальших досліджень – 0,3–0,8 г.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг у частковій системі Al–AlPd–TiPd–Ti.

Система триангульована за перерізом TiPd–AlPd, неперервним рядом твердих розчинів між конгруентними ізоструктурними фазами TiPd та AlPd, зі структурою типу CsCl, так званої  $\beta_0$ -фази. На базі отриманих результатів вперше побудовано проекції поверхонь ліквідуса, солідуса, діаграму плавкості, ізотермічні перерізи при 1100 та 930 °С, а також схему реакцій для часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti.

На поверхні солідуса встановлено 11 трифазних областей:  $\beta_0 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle + \tau_3$ ,  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle + \tau_3 + \langle \text{TiAl} \rangle$ ,  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle + \langle \text{TiAl} \rangle$ ,  $\tau_3 + \langle \text{TiAl} \rangle + \tau_1$ ,  $\tau_1 + \langle \text{TiAl} \rangle + \langle \text{Ti}_2\text{Al}_5 \rangle$ ,  $\tau_1 + \langle \text{Ti}_2\text{Al}_5 \rangle + \langle \text{TiAl}_3 \rangle$ ,  $\tau_1 + \tau_3 + \beta_0$ ,  $\tau_1 + \beta_0 + \langle \text{Al}_3\text{Pd}_2 \rangle$ ,  $\tau_1 + \langle \text{Al}_3\text{Pd}_2 \rangle + \langle \text{TiAl}_3 \rangle$ ,  $\langle \text{TiAl}_3 \rangle + \langle \text{Al}_3\text{Pd}_2 \rangle + \varepsilon$  та  $\varepsilon + \langle \text{TiAl}_3 \rangle + \langle \text{Al} \rangle$  (рис.1). На лінійчастих поверхнях двофазних рівноваг  $\tau_3 + \beta_0$ ,  $\tau_1 + \beta_0$ ,  $\tau_3 + \langle \text{TiAl} \rangle$  на поверхні солідуса існують складки максимальних температур, які відповідають трифазним нонваріантним рівновагам конгруентного (квазібінарні евтектики) типу. Потрійні фази  $\tau_1$  та  $\tau_3$  співіснують з  $\beta_0$ -фазою, суттєво збагаченою алюмінієм. Останнє корегує з тим, що AlPd є більш термодинамічно стабільною фазою, ніж TiPd.

Поверхня ліквідуса складається з 11 полів первинної кристалізації фаз на основі потрійних фаз  $\tau_1$  та  $\tau_3$  і твердих розчинів на основі фаз, що утворюються в обмежувочих подвійних системах:  $\beta_0$ ,  $\langle \text{Al}_3\text{Pd}_2 \rangle$  ( $\delta$ ),  $\varepsilon$ ,  $\langle \text{TiAl} \rangle$  ( $\gamma$ ),  $\langle \text{Ti}_2\text{Al}_5 \rangle$  ( $\zeta$ ),  $\langle \text{TiAl}_3 \rangle$  ( $\epsilon$ ), та на основі компонентів  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $\langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $\langle \text{Al} \rangle$ . Більшу частину поверхні ліквідуса займають поля первинної кристалізації  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle$  та  $\beta_0$ -фази (рис. 2).

Діаграма плавкості демонструє існування 11 чотирифазних нонваріантних рівноваг за участю рідини, з яких 2 мають конгруентний характер, 9 – інконгруентний:  $L_{U1} + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Ti} \rangle + \gamma$ ,  $L_{P1} + \gamma + \zeta \rightleftharpoons \tau_1$ ,  $L_{U2} + \zeta \rightleftharpoons \epsilon + \tau_1$ ,  $L_{U3} + \gamma \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_3$ ,  $L_{U4} + \gamma \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Ti} \rangle + \tau_3$ ,  $L_{E1} \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_3 + \beta_0$ ,  $L_{E2} \rightleftharpoons \tau_3 + \beta_0 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $L_{U5} + \beta_0 \rightleftharpoons \tau_1 + \delta$ ,  $L_{U6} + \tau_1 \rightleftharpoons \epsilon + \delta$ ,  $L_{U7} + \delta \rightleftharpoons \epsilon + \varepsilon$ ,  $L_{U8} + \epsilon \rightleftharpoons \varepsilon + \langle \text{Al} \rangle$ . Найнижча температура чотирифазної нонваріантної рівноваги ( $U_8$ ) становить 630 °С, найвища ( $U_1$ ) знаходиться в інтервалі від 1456 до 1425 °С (рис. 3).

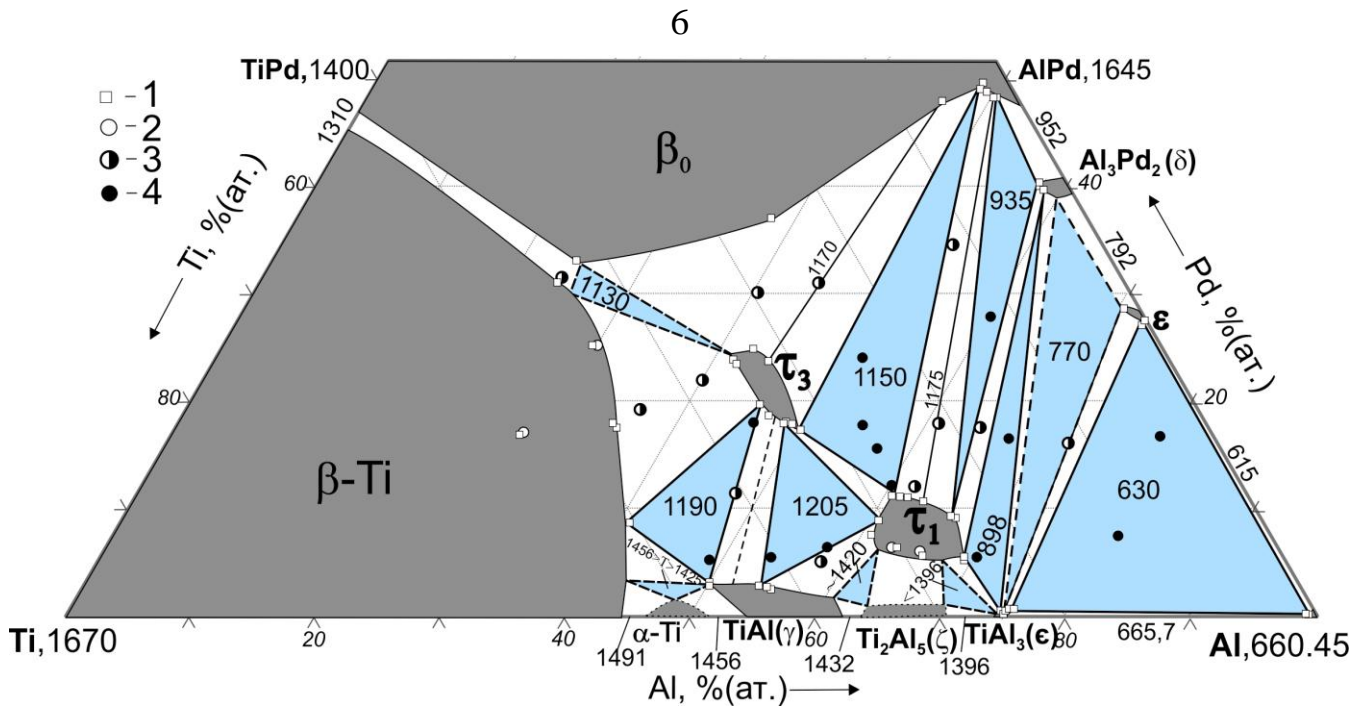


Рис. 1 – Проекція поверхні солідуса часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti: 1 – склад фаз за результатами ЛРСА; 2 – однофазні, 3 – двофазні, 4 – трифазні зразки; коноди (суцільними та пунктирною лінією) відображають вироджені конодні трикутники трифазних нонваріантних рівноваг. Температура тут і далі в °С

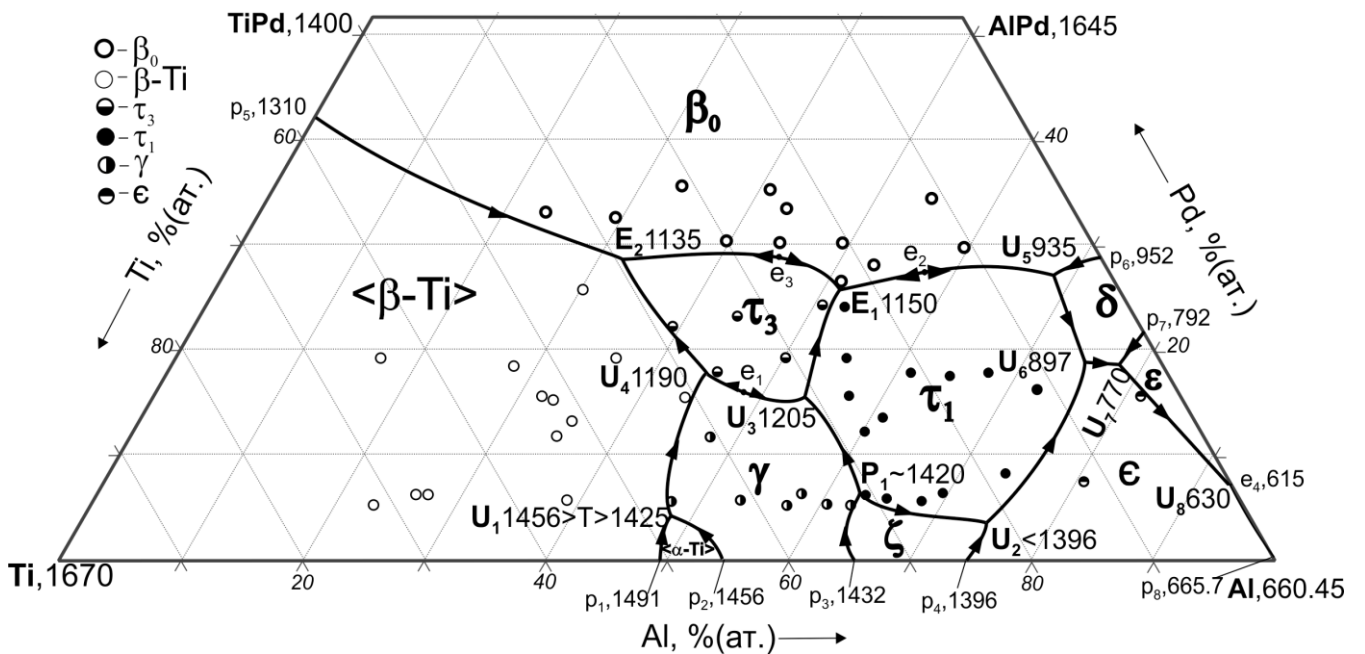


Рис. 2 – Проекція поверхні ліквідуса часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti: кружками позначено склад досліджених сплавів із областей первинної кристалізації фаз



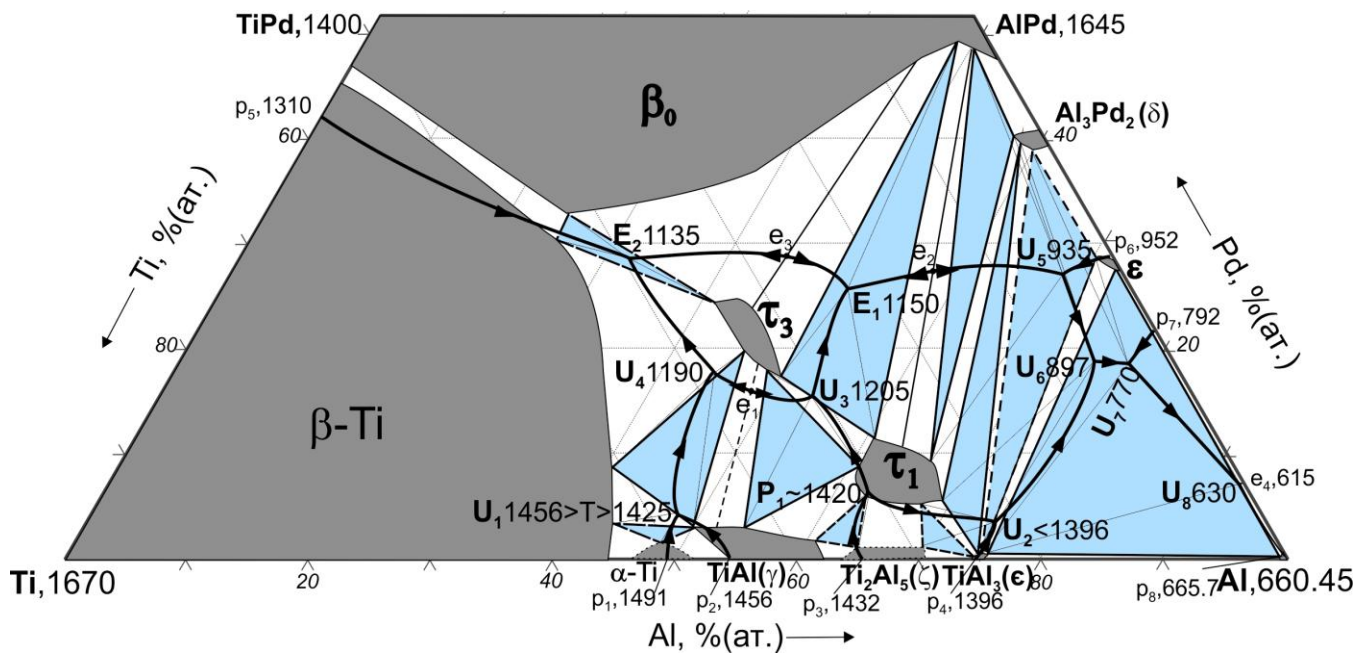


Рис. 3 – Діаграма плавкості часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti

За результатами дослідження сплавів, відпалених при 1100 та 930 °С, побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграми стану системи (рис. 4, 5). За характером рівноваг, в цілому, вони подібні до поверхні солідуса. Відмінність полягає у відсутності двофазної області  $\beta_0 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle$  і появи фаз  $\langle \text{Ti}_3\text{Al} \rangle$  і  $\langle \text{TiAl}_2 \rangle$ , та відповідних рівноваг за їх участі. При 930 °С фазові рівноваги в системі Al–Ti–Pd вивчались в області складів 0–50% (ат.) Pd при вмісті алюмінію від 30 до 100% (ат.). Особливістю взаємодії при цій температурі є утворення третьої потрійної фази  $\tau_2$ . Всі потрійні фази співіснують в рівновагах між собою та  $\beta_0$ -фазою:  $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ ,  $\tau_3 + \tau_2 + \beta_0$  та  $\tau_1 + \tau_2 + \beta_0$ .

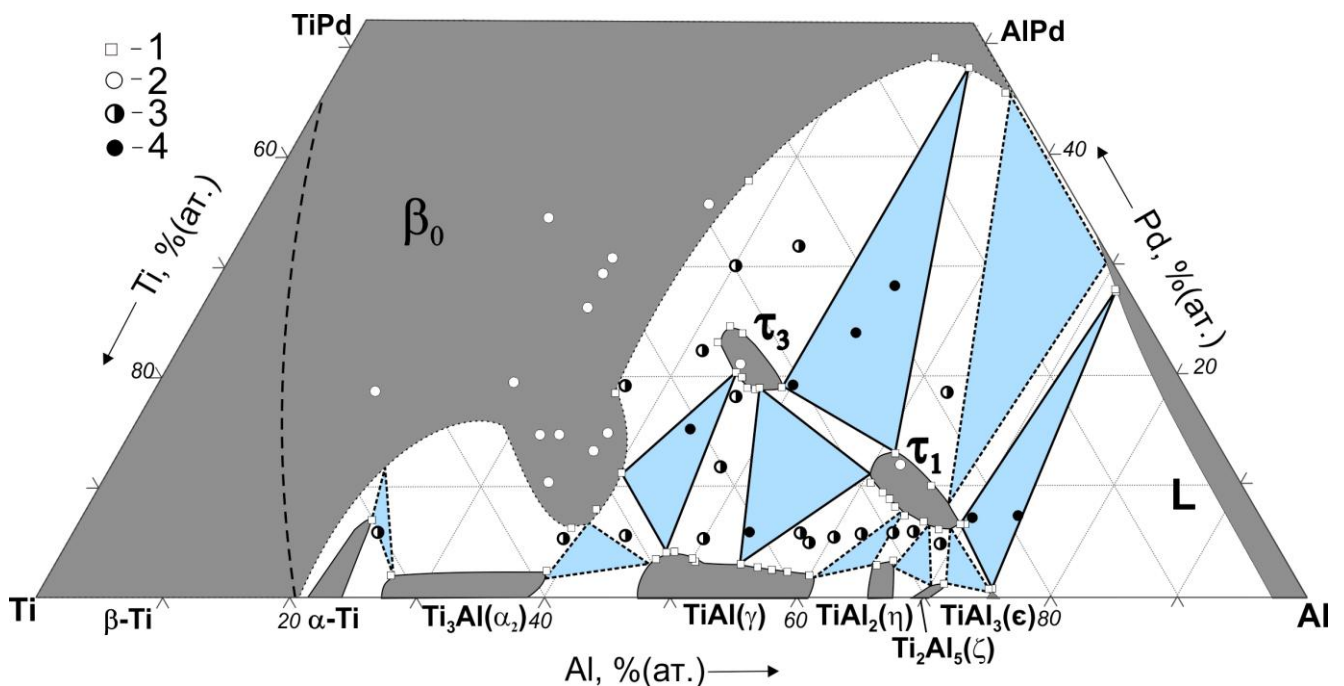


Рис. 4 – Ізотермічний переріз діаграми стану часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti при 1100 °С: 1 – склад фаз за результатами ЛРСА; 2 – однофазні, 3 – двофазні, 4 – трифазні зразки

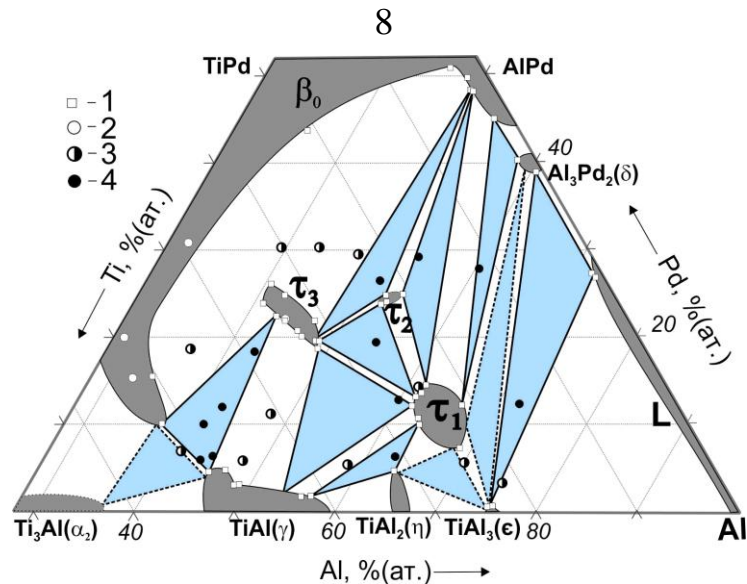


Рис. 5 – Ізотермічний переріз діаграми стану часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti при 930 °С (при вмісті алюмінію 30–100% (ат.)): 1 – склад фаз за результатами ЛРСА; 2 – однофазні, 3 – двофазні, 4 – трифазні зразки

Підтверджено існування відомих з літератури потрійних сполук  $\tau_1$  (типу  $\text{AuCu}_3$ ),  $\tau_3$  (типу  $\text{MgZn}_2$ ) в усьому дослідженому температурному діапазоні, тоді як фазу  $\tau_2$  (типу  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23+1}$ ) виявлено лише при 930 °С. Визначено, що фаза  $\tau_3$  кристалізується конгруентно з розплаву при температурі близько 1320 °С, а фаза  $\tau_1$  – інконгруентно (близько 1420 °С). Показано, що фаза  $\tau_2$  утворюється в твердому стані за перитектоїдною реакцією в інтервалі від 1050 до 1100 °С. Так, сплав, склад якого  $\text{Al}_{52,6}\text{Ti}_{23,3}\text{Pd}_{24,1}$  відповідає стехіометрії  $\tau_2$ -фази, в литому і відпаленому при 1100 °С стані є трифазним,  $\tau_1 + \tau_3 + \beta_0$ , за даними ЛРСА та РФА (рис. 6, а, б), а відпалений при 930 °С –  $\tau_2 + \tau_3 + \beta_0$  (рис. 6, в).

Визначено, що області гомогенності фаз  $\tau_1$  та  $\tau_3$  є протяжними у всьому дослідженому температурному інтервалі. Так, при субсолідусних температурах за вмістом титану/паладію для фази  $\tau_1$  вона становить близько 6% (ат.), за алюмінієм при цьому сягає 9% (ат.), а для фази  $\tau_3$  – близько 8% (ат.) за вмістом алюмінію/паладію та близько 4% (ат.) титану. При пониженні температури протяжність областей гомогенності суттєво не змінюється. На відміну від  $\tau_1$ - та  $\tau_3$ -фаз фаза  $\tau_2$  при 930 °С існує у вузькому концентраційному інтервалі  $\text{Al}_{53}\text{Ti}_{23}\text{Pd}_{24}$  –  $\text{Al}_{54}\text{Ti}_{21}\text{Pd}_{25}$ .

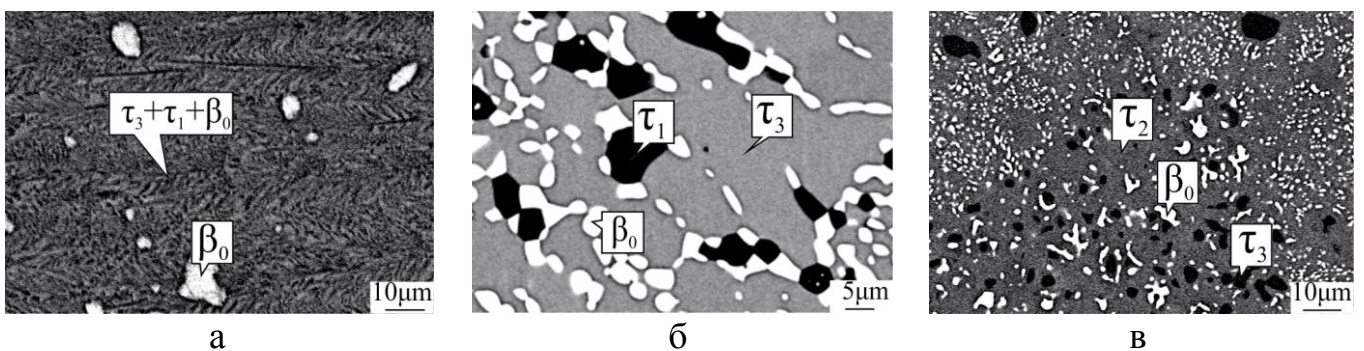


Рис. 6 – Мікроструктура сплаву складу  $\text{Al}_{52,6}\text{Ti}_{23,3}\text{Pd}_{24,1}$ , литого (а), відпаленого при 1100 °С (б), при 930 °С (в)

Протяжність областей гомогенності фаз на основі сполук обмежуючих подвійних систем, окрім  $\beta_0$ -фази та  $\beta$ -Ti, порівняно невелика. Так, розчинність паладію в подвійних фазах системи Al–Ti становить від 0,5% (ат.) для фази  $\langle \text{TiAl}_3 \rangle$  до 3% (ат.) для  $\langle \text{TiAl} \rangle$ . Розчинність титану в фазах обмежуючої системи Al–Pd не перевищує 2% (ат.)

Області гомогенності  $\beta_0$ -фази та  $\beta$ -Ti є дуже протяжними. За даними СЕМ/ЛРСА для сплава складу  $\text{Al}_{23,1}\text{Ti}_{44,5}\text{Pd}_{32,3}$ , відпаленого при субсолідусній температурі, існує вузьке двофазне поле  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle + \beta_0$ , в той час як при 1100 °С така область відсутня. Натомість існує неперервне поле твердих розчинів з ( $\beta$ ,  $\beta_0$ ), про що свідчить структура ряду однофазних сплавів із цієї області (рис. 4). Штрих-пунктирною лінією на рис. 4 показано можливу границю  $\beta/\beta_0$  переходу II роду.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження фазових рівноваг у частковій системі Al–AlPt–TiPt–Ti. Система триангульована за перерізом TiPt–AlPt, неперервним рядом твердих розчинів між конгруентними ізоструктурними фазами TiPt та AlPt, із структурою типу CsCl, так званої  $\beta_0$ -фази. На базі отриманих результатів вперше побудовано проекції поверхонь ліквідуса, солідуса, діаграму плавкості, ізотермічний переріз при 1100 °С, а також схему реакцій для часткової системи Al–AlPt–TiPt–Ti.

На поверхні солідуса існує 31 трифазна область:  $\tau_1 + \gamma + \zeta$ ,  $\tau_2 + \tau_4 + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_2 + \tau_3 + \tau_4$ ,  $\tau_4 + \langle \text{Al}_3\text{Pt}_2 \rangle + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_3 + \tau_4 + \tau_8$ ,  $\tau_4 + \tau_{11} + \beta_0$ ,  $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ ,  $\tau_1 + \tau_2 + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_1 + \zeta + \epsilon$ ,  $\tau_1 + \tau_3 + \gamma$ ,  $\tau_3 + \tau_6 + \tau_9$ ,  $\tau_3 + \tau_6 + \tau_8$ ,  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle + \tau_9 + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $\langle \alpha\text{-Ti} \rangle + \tau_3 + \gamma$ ,  $\tau_9 + \tau_3 + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $\tau_5 + \tau_6 + \tau_9$ ,  $\tau_5 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_4 + \langle \text{Al}_3\text{Pt}_2 \rangle + \beta_0$ ,  $\tau_4 + \tau_7 + \tau_{11}$ ,  $\tau_5 + \tau_9 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $\tau_4 + \tau_7 + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_5 + \tau_6 + \tau_8$ ,  $\tau_4 + \tau_5 + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_1 + \epsilon + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\tau_4 + \tau_5 + \tau_8$ ,  $\tau_{11} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle + \beta_0$ ,  $\tau_7 + \tau_{11} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle + \langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_8 \rangle + \epsilon$ ,  $\langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_8 \rangle + \langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_6 \rangle + \epsilon$ ,  $\langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_6 \rangle + \langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_5 \rangle + \epsilon$  та  $\epsilon + \langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_5 \rangle + \langle \text{Al} \rangle$ . На більшості лінійчастих поверхонь двофазних рівноваг існують складки максимальних температур солідусу, які відповідають трифазним нонваріантним рівновагам конгруентно та інконгруентного типу.

Поверхня ліквідуса представлена 23 полями первинної кристалізації фаз: на основі потрійних сполук  $\tau_1 - \tau_9$ ,  $\tau_{11}$ , твердих розчинів на основі подвійних фаз, що існують в обмежуючих подвійних системах:  $\beta_0$ ,  $\langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_3\text{Pt}_2 \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_8 \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_6 \rangle$ ,  $\langle \text{Al}_{21}\text{Pt}_5 \rangle$ ,  $\langle \text{TiAl} \rangle (\gamma)$ ,  $\langle \text{Ti}_2\text{Al}_5 \rangle (\zeta)$ ,  $\langle \text{TiAl}_3 \rangle (\epsilon)$  та первинних твердих розчинів на основі компонентів  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $\langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $\langle \text{Al} \rangle$  (рис. 7). Найбільш протяжними є поля первинної кристалізації твердих розчинів  $\langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $\langle \beta\text{-Ti} \rangle$  та  $\beta_0$  фаз. Серед потрійних фаз найбільш протяжними є поля кристалізації  $\tau_4$  та  $\tau_3$ , які кристалізуються конгруентно.

Відповідно до наведеної на рис. 9 діаграми плавкості в системі реалізується 31 чотирифазна нонваріантна рівновага за участю рідини, 18 з яких мають конгруентний характер, решта – інконгруентний; крім того існує 6 трифазних нонваріантних рівноваг інконгруентного типу, за якими утворюються потрійні сполуки:  $L_{p1} + \gamma + \zeta \rightleftharpoons \tau_1$ ,  $L_{p4,\text{max}} + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \tau_2$ ,  $L_{E1} \rightleftharpoons \tau_2 + \tau_4 + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $L_{E2} \rightleftharpoons \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$ ,  $L_{U1} + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \tau_4 + \langle \text{Al}_3\text{Pt}_2 \rangle$ ,  $L_{E3} \rightleftharpoons \tau_3 + \tau_4 + \tau_8$ ,  $L_{p7,\text{max}} + \beta_0 \rightleftharpoons \tau_{11}$ ,  $L_{E4} \rightleftharpoons \tau_4 + \tau_{11} + \beta_0$ ,  $L_{E5} \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ ,  $L_{E6} \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2 + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  $L_{U2} + \zeta \rightleftharpoons \tau_1 + \epsilon$ ,  $L_{p8,\text{max}} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \tau_5$ ,  $L_{E7} \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_3 + \gamma$ ,  $L_{p9,\text{max}} + \tau_3 \rightleftharpoons \tau_9$ ,  $L_{U3} + \tau_3 \rightleftharpoons \tau_6 + \tau_9$ ,  $L_{E8} \rightleftharpoons \tau_3 + \tau_6 + \tau_8$ ,  $L_{E9} \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Ti} \rangle + \tau_9 + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $L_{E10} \rightleftharpoons \langle \alpha\text{-Ti} \rangle + \tau_3 + \gamma$ ,  $L_{E11} \rightleftharpoons \tau_3 + \tau_9 + \langle \alpha\text{-Ti} \rangle$ ,  $L_{p10,\text{max}} + \tau_5 \rightleftharpoons \tau_6$ ,

$L_{U4} + \tau_6 \rightleftharpoons \tau_5 + \tau_9$ ,  $L_{U5} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \tau_5 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $L_{E12} \rightleftharpoons \tau_4 + \langle \text{Al}_3\text{Pt}_2 \rangle + \beta_0$ ,  $L_{p11, \text{max}} + \tau_{11} \rightleftharpoons \tau_7$ ,  $L_{E13} \rightleftharpoons \tau_4 + \tau_7 + \tau_{11}$ ,  
 $L_{E14} \rightleftharpoons \tau_5 + \tau_9 + \langle \beta\text{-Ti} \rangle$ ,  $L_{E15} \rightleftharpoons \tau_4 + \tau_7 + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $L_{E16} \rightleftharpoons \tau_5 + \tau_6 + \tau_8$ ,  $L_{U6} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \tau_4 + \tau_5$ ,  $L_{U7} + \tau_1 \rightleftharpoons \epsilon + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle$ ,  
 $L_{E17} \rightleftharpoons \tau_4 + \tau_5 + \tau_8$ ,  $L_{U8} + \beta_0 \rightleftharpoons \tau_{11} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $L_{E18} \rightleftharpoons \tau_7 + \tau_{11} + \langle \text{Ti}_3\text{Pt} \rangle$ ,  $L_{U9} + \langle \text{Al}_2\text{Pt} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{Al}_2\text{Pt}_8 \rangle + \epsilon$ ,  
 $L_{p2} + \langle \text{Al}_2\text{Pt}_8 \rangle + \epsilon \rightleftharpoons \langle \text{Al}_2\text{Pt}_6 \rangle$ ,  $L_{U10} + \langle \text{Al}_2\text{Pt}_6 \rangle \rightleftharpoons \langle \text{Al}_2\text{Pt}_5 \rangle + \epsilon$  та  $L_{U11} + \epsilon \rightleftharpoons \langle \text{Al}_2\text{Pt}_5 \rangle + \langle \text{Al} \rangle$ .

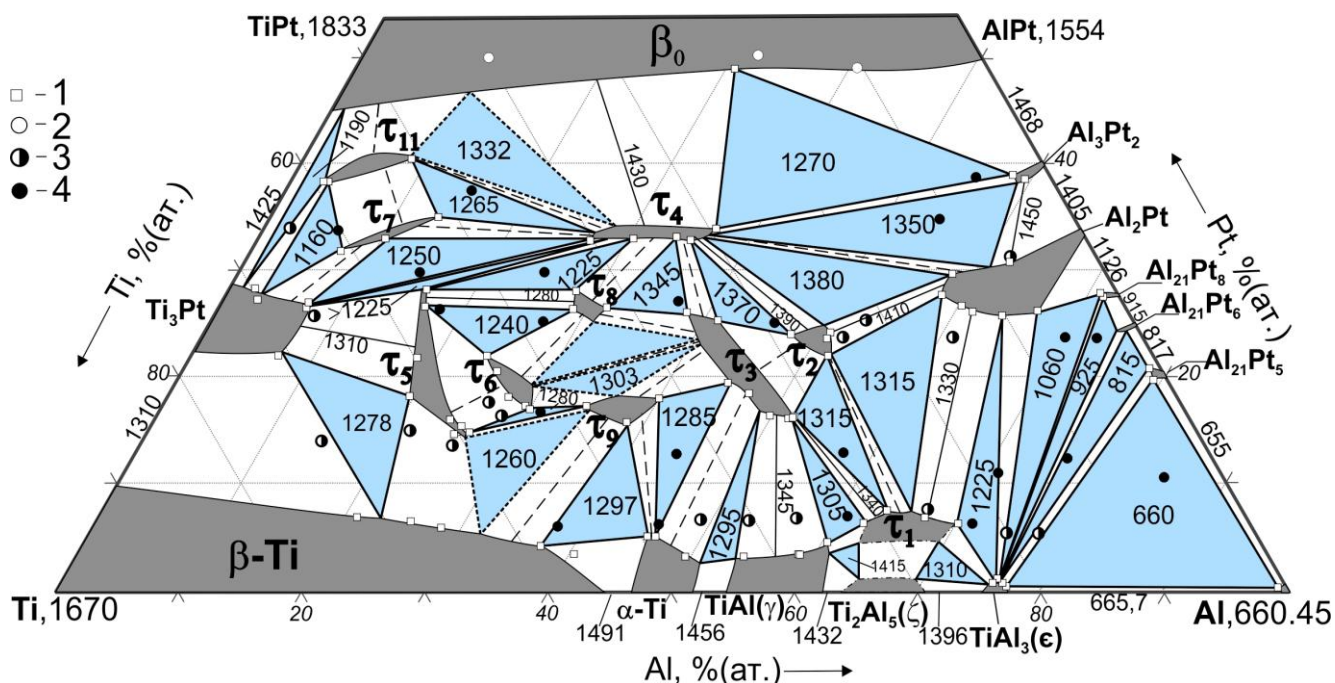


Рис. 7 – Проекція поверхні солідуса часткової системи Al–AlPt–TiPt–Ti: 1 – склад фаз за результатами ЛРСА, 2 – однофазні, 3 – двофазні, 4 – трифазні зразки; коноди (суцільними та пунктирними лініями) відображають вироджені конодні трикутники трифазних неваріантних рівноваг

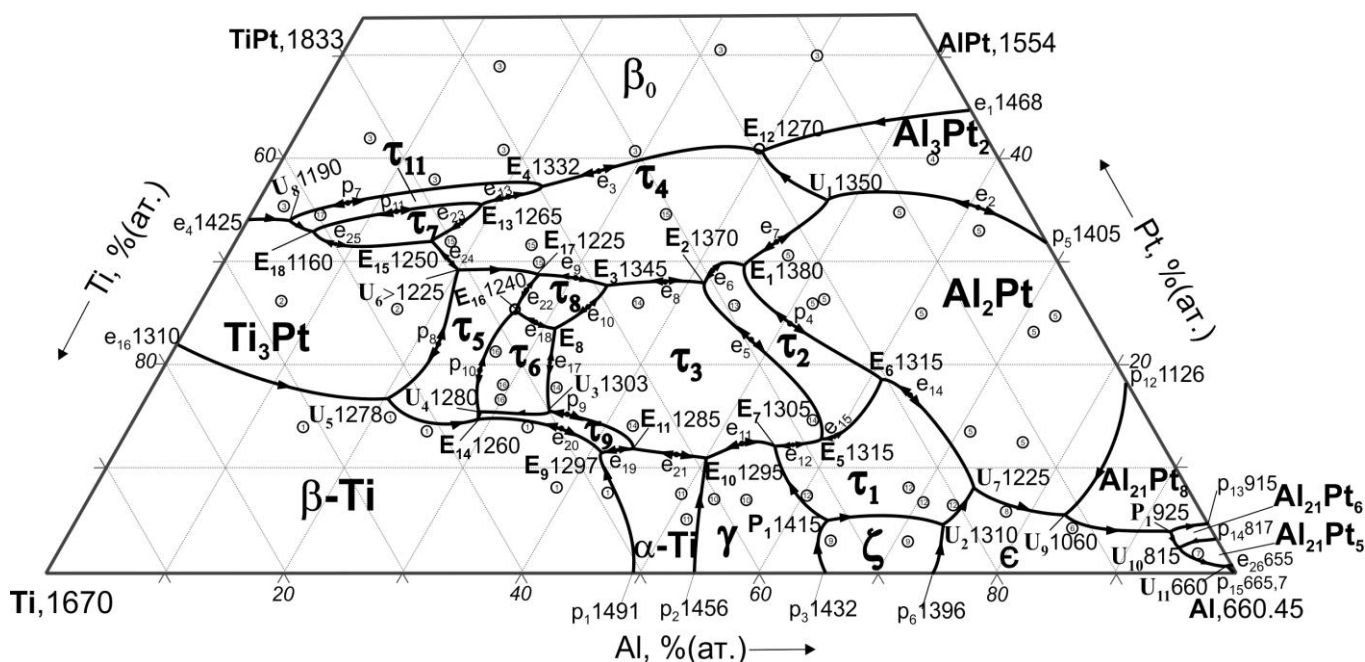


Рис. 8 – Проекція поверхні ліквідуса часткової системи Al–AlPt–TiPt–Ti: кружками показано склад досліджених сплавів із областей первинної кристалізації фаз

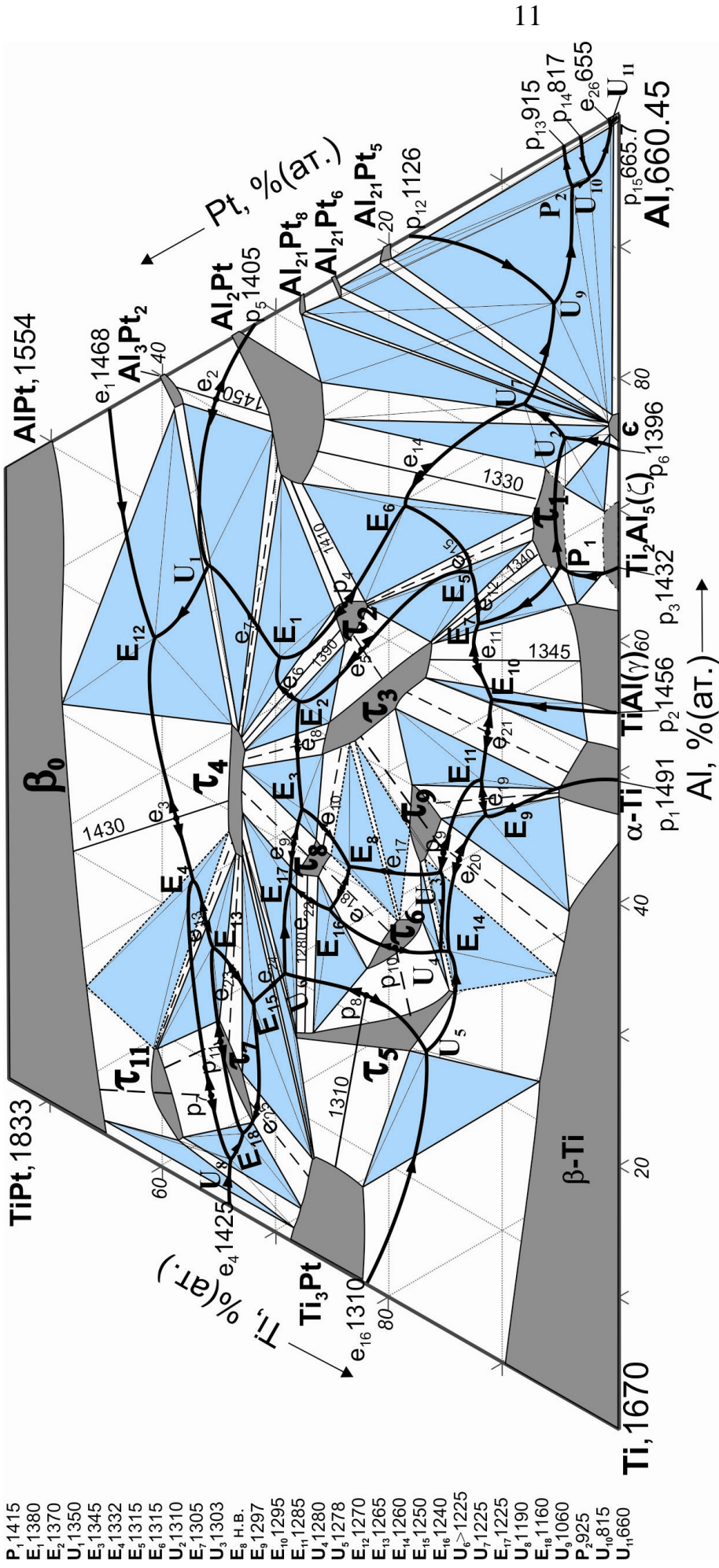


Рис. 9 – Діаграма плавкості часкової системи Al–AlPt–TiPt–Ti

Найвища температура, яка відповідає чотирифазній нонваріантній рівнозі інконгруентного типу ( $P_1$ ), становить 1415 °С, найнижча ( $U_{11}$ ) - 660 °С.

Вперше побудовано ізотермічний переріз при температурі 1100 °С (рис. 10). Загалом характер фазових рівноваг подібний до існуючого на поверхні солідуса, за виключенням рівноваг за участю фаз  $\tau_{10}$  та  $\tau_{11}$ . Перша з них не стабільна на поверхні солідуса; друга –  $\tau_{11}$ , є фазою на основі сполуки  $Ti_4Pt_3$ , стабілізованою розчинним алюмінієм до температур, вищих за температуру її утворення в подвійній системі. При пониженні температури значна зміна концентраційних меж областей гомогенності фаз  $\tau_2$  та  $\tau_3$  також впливає на характер рівноваг. Так, якщо при субсолідусній температурі в рівновагах з фазами  $\langle TiAl \rangle$  і  $\tau_9$  співіснує фаза  $\tau_3$ , а також існує трифазна область  $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ , то при 1100 °С в рівновагах з фазами  $\langle TiAl \rangle$  і  $\tau_9$  вже співіснує  $\tau_2$  фаза, а трифазна площа  $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3$  відсутня. Відмінність фазових рівноваг, що відображена на ізотермічному перерізі, зумовлена також появою фаз  $\langle Ti_3Al \rangle$  і  $\langle TiAl_2 \rangle$  та відповідних рівноваг за їх участі. Характерно, що при цій температурі фази  $\tau_5$ ,  $\tau_6$  та  $\tau_9$  співіснують у рівновагах з фазами на основі подвійних сполук обмежуючої системи  $Ti-Al$ , та не співіснують між собою, тоді як при субсолідусній температурі фаза  $\tau_6$  не вступає в вищезгадані рівноваги, натомість існує трифазна область  $\tau_5 + \tau_6 + \tau_9$ .

Встановлено, що відомі з літератури потрійні фази  $\tau_1$  (типу  $AuCu_3$ ),  $\tau_2$  (типу  $Th_6Mn_{23+1}$ ) та  $\tau_3$  (типу  $MgZn_2$ ) стабільні як при субсолідусній температурі, так і при 1100 °С. Визначено, що фаза  $\tau_3$  кристалізується з розплаву конгруентно, а фази  $\tau_2$  та  $\tau_1$  – інконгруентно. Вперше встановлено існування потрійних стабільних фаз  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$  та  $\tau_9$  у всьому дослідженому температурному діапазоні.

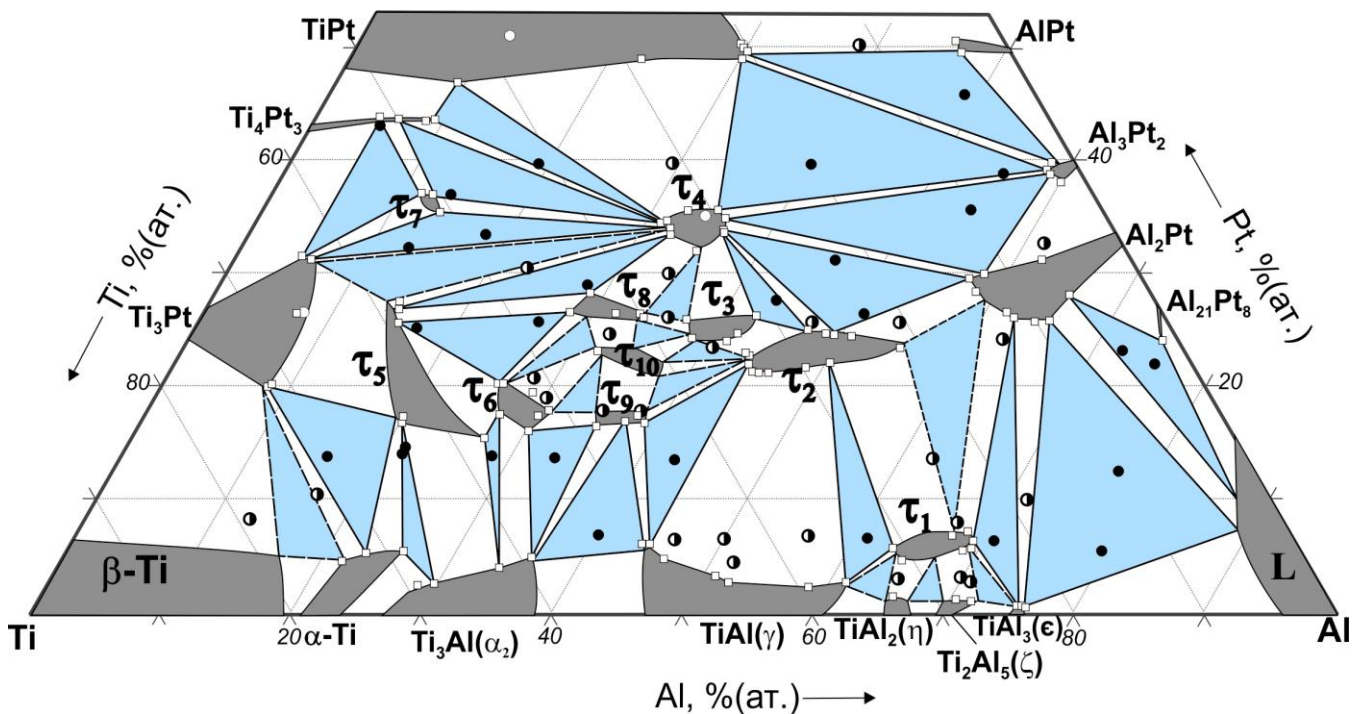


Рис. 10 – Ізотермічний переріз діаграми стану часткової системи  $Al-AIPt-TiPt-Ti$  при температурі 1100 °С: 1 – склад фаз за результатами ЛРСА, 2 – однофазні; 3 – двофазні, 4 – трифазні зразки

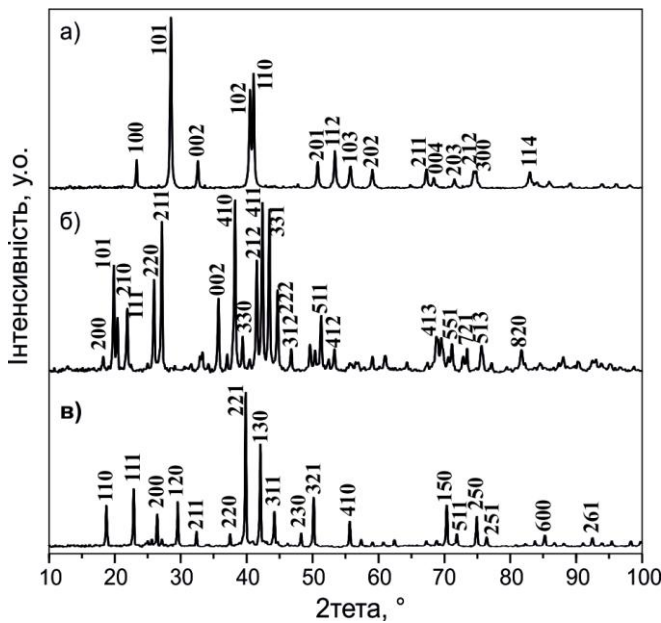


Рис. 11 – Порошкові дифрактограми (Cu  $K_{\alpha 1}$ ) фаз:  
 (а)  $\tau_4$  складу AlTiPt; 1100 °C/290 год;  
 (б)  $\tau_5$  складу Al<sub>15</sub>Ti<sub>60</sub>Pt<sub>25</sub>, 1100 °C/136,5 год;  
 (в)  $\tau_6$  складу Al<sub>28</sub>Ti<sub>54</sub>Pt<sub>18</sub>, 1100 °C/143 год;  
 (індекси Міллера наведено для найбільш інтенсивних відбиттів)

області гомогенності фази  $\tau_3$  досягає 13% (ат.) і 10% (ат.) за платиною, для  $\tau_5$  – 10 та 14% (ат.), відповідно.

Протяжність областей гомогенності більшості фаз з пониженням температури суттєво не змінюються. Проте  $\tau_7$ -фаза при 1100 °C має вузьку область гомогенності, яка лежить у концентраційному інтервалі Al<sub>11,8</sub>Ti<sub>50,9</sub>Pt<sub>37,3</sub> – Al<sub>12,8</sub>Ti<sub>51,6</sub>Pt<sub>35,6</sub>. Крім того, область гомогенності  $\tau_3$ -фази при переході від субсолідусних температур до 1100 °C помітно звужується за рахунок зменшення вмісту платини вздовж ізоконцентрати 32–34% (ат.) титану, а для фази  $\tau_2$  – навпаки, суттєво розширюється вздовж ізоконцентрати 24% (ат.) платини.

Нижня за вмістом платини межа області гомогенності  $\beta_0$ -фази лежить приблизно на рівні 45% (ат.) (зі сторони системи Ti–Pt). Протяжність областей гомогенності інших фаз на основі сполук, які існують в обмежуючих подвійних системах, лежить в межах від 0,5 до 30% (ат.). Так, розчинність платини в подвійних фазах системи Al–Ti сягає 5,5% (ат.) для фаз  $\langle\alpha\text{-Ti}\rangle$  та  $\langle\text{TiAl}\rangle$  і становить лише 0,5% (ат.) для фази  $\langle\text{TiAl}_3\rangle$ . Розчинність титану в фазах обмежуючої системи Al–Pt не перевищує 3% (ат.) для всіх фаз за винятком  $\langle\text{Al}_2\text{Pt}\rangle$ , для якої вона сягає 14% (ат.). У фазі на основі подвійної сполуки Ti<sub>3</sub>Pt розчинність алюмінію у дослідженому температурному діапазоні становить близько 8% (ат.). При температурі 1100 °C вміст алюмінію в твердому розчині на основі TiPt ( $\beta_0$ ) сягає 30% (ат.). Сумісна розчинність титану та платини в алюмінії менша за 1% (ат.), а розчинність платини в  $\beta$ -Ti зменшується із зростанням вмісту алюмінію в сплавах.

Крім зазначених, при субсолідусній температурі існує як самостійна потрійна фаза ( $\tau_{11}$ ) фаза Ti<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>, стабілізована розчинним алюмінієм; при 1100 °C знайдена нова потрійна сполука  $\tau_{10}$ .

Визначено, що фази  $\tau_4$  та  $\tau_8$  кристалізуються із розплаву, а  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_9$  та  $\tau_{11}$  – інконгруентно. Вперше ідентифіковано структуру фаз  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  та  $\tau_6$ . Визначено, що їх кристалічні ґратки відповідають структурним типам ZrBeSi, FeCr та Au<sub>4</sub>Al, відповідно (рис. 11).

Області гомогенності потрійних фаз при субсолідусних температурах є досить обмеженими для фаз  $\tau_2$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_8$  та  $\tau_9$ , не більше 6% (ат.) за вмістом алюмінію та титану; більш протяжні для  $\tau_1$ -,  $\tau_4$ -,  $\tau_7$ - та  $\tau_{11}$ -фаз (вони досягають майже 10% (ат.)), та найбільш протяжні для фаз  $\tau_3$  та  $\tau_5$ . Так, за вмістом алюмінію протяжність

У п'ятому розділі проведено порівняльний аналіз сукупності отриманих нами і відомих з літератури даних про діаграми стану систем, утворених Ti з Al і d-металом VIII групи. Із 9 систем Ti–Al–dM<sup>VIII</sup> тільки дві, Ti–Al–Os та Ti–Al–Ir, практично не досліджені до останніх часів і є лише відомості про утворення в них фаз  $\tau_1$  та  $\tau_2$  зі структурним типом AuCu<sub>3</sub> та Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>, відповідно, ізоструктурних таким в усіх інших системах. Саме в утворенні потрійних сполук  $\tau_1$  та  $\tau_2$  полягає подібність у фізико-хімічній взаємодії компонентів для групи систем, що розглядаються. Потрійна сполука  $\tau_3$  типу MgZn<sub>2</sub> (фаза Лавеса) утворюється лише в системах з металами підгрупи нікелю (Ni, Pd, Pt). Крім того, в системах з нікелем і платиною існують (додатково до згаданих  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ) потрійні сполуки з хімічним складом і структурою, властивими лише для кожної з них (2 і 8, для системи Ti–Al–Ni та Ti–Al–Pt, відповідно). Отже, кількість потрійних сполук зростає як в періодах зі зростанням атомного номера dM<sup>VIII</sup> (що відповідає зростанню  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}$  / атом dM<sup>VIII</sup>), так і в підгрупах ( $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}$  / атом dM<sup>VIII</sup> залишається незмінним). Важливо зауважити, що відмінність атомних радіусів dM<sup>VIII</sup> невелика (лежить в межах 10%), а розміри  $r_{dM^{VIII}}$  мають тенденцію до зменшення в періодах для 3dM<sup>VIII</sup> і до збільшення для 4dM<sup>VIII</sup> та 5dM<sup>VIII</sup>. Таким чином, не існує безпосередньої кореляції спроможності до фазоутворення в потрійних системах ні з числом зовнішніх s,d-електронів, ні з атомним радіусом dM<sup>VIII</sup>. Проте запропоновано певний критерій, сприятливий для утворення потрійних сполук зі структурою типу AuCu<sub>3</sub> ( $\tau_1$ ) та Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> ( $\tau_2$ ), а саме значення  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}} / r_{dM^{VIII}}$  ( $r_M$  взято за Гольдшмідтом), що лежить в межах  $7 \pm 1$ , в той час як структура типу MgZn<sub>2</sub> ( $\tau_3$ ) реалізується лише при досягненні значення  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}} / r_{dM^{VIII}} = 7,2$ . Приймаючи до уваги те, що для Co це значення дорівнює 7,2, є вірогідним утворення фази того ж структурного типу в малодослідженій області діаграми стану Ti–Al–Co. Такий підхід є можливим лише для даної групи систем, де два компоненти (Ti та Al) є однаковими для всіх, а отже і їх атомні характеристики є незмінними, а змінними є лише атомні характеристики dM<sup>VIII</sup>. Пов'язати утворення в системах з нікелем та платиною структур, додаткових до згаданих  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , виходячи лише із металохімічних характеристик dM<sup>VIII</sup>, виявилось неможливим. Особливо важко пояснити велику чисельність потрійних сполук в системі Al–Ti–Pt. Якщо головною причиною є наявність 5d-метала, то виникає питання про можливу кількість потрійних сполук також у малодосліджених системах з 5dM<sup>VIII</sup> Ti–Al–Os(Ir). І надійну відповідь на нього можна отримати лише шляхом експериментального дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів в цих системах.

Результати експериментальних досліджень цієї роботи являють собою нову довідкову інформацію, що суттєво доповнює існуючі відомості про діаграми стану потрійних металічних систем.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально побудовано діаграми стану систем Al–Ti–Pd та Al–Ti–Pt в областях Al–AlPd–TiPd–Ti та Al–AlPt–TiPt–Ti, відповідно. Результати представлені у вигляді проекцій поверхонь солідуса та ліквідуса,



діаграм плавкості, ізотермічних перерізів при 1100 °С для обох систем, а також при 930 °С для системи Al–Ti–Pd і реакційних схем за Шайлем.

2. Підтверджено існування в обох системах відомих з літератури трьох потрійних фаз -  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$  зі структурою типу  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23+1}$  та  $\text{MgZn}_2$ , відповідно. Показано, що в системі Al–AlPt–TiPt–Ti фаза  $\tau_2$  кристалізується із рідини, тоді як в системі Al–AlPd–TiPd–Ti вона утворюється в твердому стані при температурі, що лежить в інтервалі значень 1050–1100 °С.
3. В системі Al–AlPt–TiPt–Ti на додаток до трьох згаданих вперше знайдено ще 8 потрійних сполук –  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  та  $\tau_{11}$ ; всі вони, окрім фази  $\tau_{10}$ , кристалізуються із розплаву. Встановлено реакції їх утворення.
4. Ідентифіковано кристалічну структуру сполук  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  та  $\tau_6$ . Встановлено, що структурний тип їх кристалічних ґраток –  $\text{ZrBeSi}$ ,  $\text{FeCr}$  та  $\text{Au}_4\text{Al}$ , відповідно.
5. Поверхня ліквідуса системи з паладієм представлена 11 полями первинної кристалізації потрійних сполук та твердих розчинів на основі подвійних сполук, що утворюються в обмежуючих подвійних системах, та компонентів, тоді як в системі з платиною їх кількість становить 23.
6. Встановлено, що в системі Al–AlPd–TiPd–Ti існує 11 чотирифазних нонваріантних рівноваг за участю рідини, 2 з яких мають конгруентний характер, 9 – інконгруентний. Найнижчою температурою початку плавлення є температура чотирифазної нонваріантної рівноваги інконгруентного типу, яка становить 630 °С; значення найвищої знаходиться в інтервалі від 1456 до 1425 °С. В системі Al–AlPt–TiPt–Ti нонваріантних чотирифазних рівноваг за участю рідини нараховується 31, 13 з яких інконгруентного типу, решта – конгруентного. Ці рівноваги реалізуються в інтервалі температур від 660 до 1415 °С.
7. Визначено, що в обох системах при субсолідусних температурах утворюється неперервний ряд твердих розчинів між ізоструктурними фазами TiPd(Pt) та AlPd(Pt), із структурою типу CsCl, так званої  $\beta_0$ -фази.
8. Визначено розчинність третього компоненту в подвійних фазах, що існують в обмежуючих системах при субсолідусних температурах та при 1100 і 930 °С. Встановлено, що на поверхні солідуса в системі з паладієм розчинність платиного металу в алюмінідах титану зменшується при зменшенні вмісту титану і збільшенні алюмінію від 3% (ат.) (в  $\langle\text{TiAl}\rangle$  в рівновагах з  $\tau_3$ ) до <0,5% (ат.) (в  $\langle\text{TiAl}_3\rangle$  в рівновагах з  $\langle\text{Al}\rangle$ ); а в системі з платиною від ~5% (ат.) (в  $\langle\text{TiAl}\rangle$  в рівновагах з  $\tau_9$ ) до менше за 0,5% (ат.) (в  $\langle\text{TiAl}_3\rangle$  в рівновагах з  $\langle\text{Al}\rangle$ ). Розчинність алюмінію в  $\langle\text{Ti}_3\text{Pt}\rangle$  сягає 8% (ат.), розчинність титану в  $\langle\text{Al}_2\text{Pt}\rangle$  становить 14% (ат.), а в інших алюмінідах Pd та Pt не перевищує 2–3% (ат.). Розчинність третього компоненту від температури змінюється несуттєво.
9. Методом послідовного порівняння (враховуючи місце третього компоненту в періодичній системі елементів) будови діаграм стану систем Ti–Al–dM<sup>VIII</sup> з Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, за літературними даними, та з Pd та Pt, за власними даними, проаналізовано закономірності фізико-хімічної взаємодії компонентів в цих системах. Виявлено, що в усіх системах утворюються потрійні сполуки  $\tau_1$  та  $\tau_2$  структурного типу  $\text{AuCu}_3$  та  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ , відповідно, що відповідає

співвідношенню  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}/r(at.dM^{VIII}) = 7 \pm 1$ . Фаза  $\tau_3$  зі структурою типу  $MgZn_2$ , утворюється лише в системах з металами підгрупи нікелю (Ni, Pd, Pt), для яких  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}/r(at.dM^{VIII}) = 7,2$ . Прогнозується утворення потрійної сполуки  $\tau_3$  в системі Ti–Al–Co. Зважаючи на неочікувано велику кількість потрійних сполук в системі Ti–Al–Pt порівняно з іншими розглянутими спорідненими системами, складно прогнозувати будову маловивчених систем Al–Ti–Os та Al–Ti–Ir, які також містять  $5dM$  (Os, Ir). Тому для з'ясування будови їх діаграм стану необхідні експериментальні дослідження.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті

1. **Zaikina O.** X-ray powder diffraction data for new ternary phases in the Al–Ti–Pt system/ O. Zaikina, D. Pavlyuchkov, V. Khorujaya, T. Velikanova // Powder Diffraction. – 2008. – Vol. 23, № 4. – P. 360–362.

*(Особистий внесок дисертанта: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу; участь в обробці даних та обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).*

2. **Zaikina O. V.** Investigation of the Al–Ti–Pd alloy system at 930 and 1100 °C / O. V. Zaikina, V. G. Khorujaya, D. Pavlyuchkov, B. Grushko, T. Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 1. – P. 43–51.

*(Особистий внесок дисертанта: виплавка і термообробка сплавів; підготовка металографічних шліфів і участь у дослідженнях на скануючому електронному мікроскопі; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу, обробка дифракційних даних; участь в обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).*

3. **Заїкіна О. В.** Будова сплавів та діаграма фазових рівноваг системи Al–Ti–Pd. I. Поверхня солідусу системи Al–Ti–Pd в області Al–AlPd–TiPd–Ti/ **О. В. Заїкіна**, В. Г. Хоружа, К. Є. Корнієнко, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия.– 2011. – № 7/8. – С. 46–59.

*(Особистий внесок дисертанта: виплавка і термообробка сплавів; підготовка металографічних шліфів і участь у дослідженнях на скануючому електронному мікроскопі; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу, обробка дифракційних даних; участь в обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).*

4. **Заїкіна О. В.** Будова сплавів та діаграма фазових рівноваг системи Al–Ti–Pd. I. Поверхня ліквідусу та діаграма плавкості системи Al–Ti–Pd в області Al–AlPd–TiPd–Ti/ **О. В. Заїкіна**, В. Г. Хоружа, К. Є. Корнієнко, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия.– 2012. – № 7/8. – С. 110–123.

*(Особистий внесок дисертанта: Виплавка і термообробка сплавів; підготовка металографічних шліфів і участь у дослідженнях на скануючому електронному мікроскопі, обладнаному локальним рентгеноспектральним аналізатором; підготовка зразків для рентгенівського фазового аналізу, обробка дифракційних даних; участь в обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).*

5. **Zaikina O. V.** Investigation of the Al–Ti–Pt alloy system at 1100 °C / O. V. Zaikina, V. G. Khorujaya, D. Pavlyuchkov, B. Grushko, T. Ya. Velikanova // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 28. – P. 7565–7571.

*(Особистий внесок дисертанта: виплавка і термообробка сплавів; підготовка металографічних шліфів і дослідження на скануючому електронному мікроскопі; обговорення результатів, участь в написанні статті).*

6. Samuha S. Crystal structures of the Al–Ti–Pt  $\tau_5$  and  $\tau_6$  phases solved by zonal precession electron diffraction/ S. Samuha, D. Pavlyuchkov, **O. V. Zaikina**, B. Grushko, L. Meshi // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 621. – P. 47–52.

*(Особистий внесок дисертанта: виплавка і термообробка сплавів; підготовка зразків для дослідження; обговорення результатів і участь в написанні статті).*

#### Тези доповідей

7. Хоружая В. Г. Фазовый состав сплавов при субсолидусных температурах в алюминиевом угле системы Al–Ti–Pd / В. Г. Хоружая, **А. В. Заикина**, К. Е. Корниенко, П. С. Марценюк // Международная конференция “Современное материаловедение: достижения и проблемы” (MMS–2005), 26–30 сентября 2005 года: тезисы докл. – г. Киев, Украина, 2005. – С. 129.

8. Khorujaya V. G. Phase Equilibria at Subsolidus Temperatures in the Ti–TiPd–AlPd–Al Partial System / V. G. Khorujaya, **A. V. Zaikina**, K. Ye. Korniyenko, P. S. Martsenyuk // XII-th international seminar on physics and chemistry of solids, 28–31 May 2006: abstr. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 114.

9. Хоружая В. Г. Фазовые равновесия при кристаллизации сплавов в частичной системе Ti–TiPd–AlPd–Al / В. Г. Хоружая, **А. В. Заикина**, К. Е. Корниенко, П. С. Марценюк // Четвертая международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий”, 18–22 сентября 2006 года: тезисы докл. – г. Жуковка, Автономная Республика Крым, Украина, 2006. – С. 311.

10. **Заїкіна О. В.** Поверхня ліквідус часткової системи Al–AlPd–TiPd–Ti / О. В. Заїкіна, В. Г. Хоружа, К. Є. Корнієнко, П. С. Марценюк // Восьма Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 21–23 травня 2007 року: тези доп. – м. Київ, Україна, 2007. – С. 106.

11. **Zaikina O. V.** Phase Composition of As-Cast Alloys in the Ti–TiPt–AlPt–Al Partial System / O. V. Zaikina, V. G. Khorujaya, K. Ye. Korniyenko, P. S. Martsenyuk // Collected Abstracts of the X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 17–20 September 2007 – Lviv, Ukraine, 2007. – P. 41.

12. **Заикина А. В.** Фазовые равновесия в частичной системе Al–AlPd–TiPd–Ti при 600 °C / А. В. Заикина, В. Г. Хоружая, К. Е. Корниенко, П. С. Марценюк // Международная конференция “HighMatTech-2007”, 15–19 октября 2007 года: тезисы докл. – г. Киев, Украина, 2007. – С. 126.

13. **Заикина А. В.** Изотермическое сечение системы Ti–Al–Pd в области составов 0–50% Pd при температуре 1100 °C / О. В. Заикина, В. Г. Хоружая // Дев’ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 14–16 травня 2008 року: тези доп. – м. Київ, Україна, 2008. – С. 119.

14. **Zaikina A. V.** Al–Ti–Pd Alloy Phase Diagram: Isothermal Sections at 930 °C and 1100 °C / A. V. Zaikina, V. G. Khorujaya, K. Ye. Korniyenko, D. V. Pavlyuchkov, B. Grushko, T. Ya. Velikanova // SCTE 2008. 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 26–31 July 2008: Book of Abstracts. – Dresden, Germany, 2008. – P. 249.
15. **Zaikina A. V.** Phase Equilibria in the Ti–TiPt–AlPt–Al Partial System at Subsolidus Temperatures / A. V. Zaikina, V. G. Khorujaya, K. Ye. Korniyenko, D. V. Pavlyuchkov, T. Ya. Velikanova // SCTE 2008. 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 26–31 July 2008: Book of Abstracts. – Dresden, Germany, 2008. – P. 250.
16. Velikanova T. Ya. Phase Equilibria in the Ternary Al–Ti–Based Systems with Platinum Metals / T. Ya. Velikanova V. G. Khorujaya, K. Ye. Korniyenko, D. V. Pavlyuchkov, **A. V. Zaikina** // SCTE 2008. 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 26–31 July 2008: Book of Abstracts. – Dresden, Germany, 2008. – P. 349.
17. **Заїкина А. В.** Диаграммы состояния систем Al–Ti–Pd (Pt) в области 0–50% ат. Pn / А. В. Заїкина, В. Г Хоружая, К. Е. Корниенко, П. С. Марценюк // 3-я Международная конференция “HighMatTech-2011”, 3–7 октября 2011 года: тезисы докл. – г. Киев, Украина, 2011. – С. 12

#### АНОТАЦІЯ

Заїкіна О. В. Фазові рівноваги в потрійних системах Al–Ti–Pd та Al–Ti–Pt. – Рукопис.

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

Комплексом методів фізико-хімічного аналізу досліджено фазові рівноваги в потрійних системах Al–Ti–Pd та Al–Ti–Pt в області складів від 0 до 50% (ат.) Pn при високих температурах. Вперше побудовано проєкції поверхонь солідуса та ліквідуса, діаграми плавкості та реакційні схеми за Шайлем, ізотермічні перерізи при 1100 °C для обох систем, а також при 930 °C для системи Al–Ti–Pd.

Підтверджено існування в обох системах відомих з літератури трьох потрійних фаз –  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  та  $\tau_3$ . В системі Al–AlPt–TiPt–Ti вперше, на додаток до трьох уже відомих, знайдено вісім потрійних сполук:  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  та  $\tau_{11}$ . Всі вищезгадані фази кристалізуються за участю рідини, лише фази  $\tau_{10}$  та  $\tau_2$  (в системі Al–Ti–Pd) утворюються в твердому стані. Встановлено реакції утворення потрійних фаз. Вперше ідентифіковано структуру фаз  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  та  $\tau_6$ .

Проведено порівняльний аналіз власних експериментальних та літературних даних стосовно особливостей фазоутворення в системах Al–Ti–dM<sup>VIII</sup> (де dM<sup>VIII</sup> = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

**Ключові слова:** діаграма стану, ліквідус, солідус, діаграма плавкості, реакційна схема, ізотермічний переріз, алюміній, титан, dM<sup>VIII</sup> метали, метали платинової групи, потрійні фази.

## АННОТАЦИЯ

Заикина А. В. Фазовые равновесия в тройных системах Al–Ti–Pd и Al–Ti–Pt. – Рукопись.

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

Комплексом методов физико-химического анализа исследованы фазовые равновесия в тройных системах Al–Ti–Pd и Al–Ti–Pt в области составов от 0 до 50% (ат.) Pn при высоких температурах. Впервые построены проекции поверхностей солидуса и ликвидуса, диаграммы плавкости и реакционные схемы за Шайлем, изотермические сечения при температуре 1100 °С для обеих систем, а также при 930 °С для системы Al–Ti–Pd.

Подтверждено существование в обеих системах известных из литературы трех тройных фаз –  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ . Установлено, что фаза  $\tau_2$  в системе Al–AlPt–TiPt–Ti образуется с участием жидкости, тогда как в системе Al–AlPd–TiPd–Ti она образуется в твердом состоянии в интервале температур 1050–1100 °С. В системе Al–AlPt–TiPt–Ti, в добавление к вышеуказанным фазам, впервые найдено восемь тройных соединений:  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  и  $\tau_{11}$ .

Фаза  $\tau_{11}$  является фазой на основе  $Ti_4Pt_3$ , стабилизированная растворимым алюминием до температур выше температуры ее образования в двойной системе и при субсолидусных температурах существует как самостоятельная тройная фаза.

Фаза  $\tau_{10}$ , образуется в твердом состоянии, остальные – с участием жидкости. Определены реакции образования тройных фаз. Идентифицирована структура фаз  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  и  $\tau_6$  – структурный тип кристаллических решеток соединений - ZrBeSi, FeCr и  $Au_4Al$ , соответственно.

Установлено, что в системе Al–AlPd–TiPd–Ti существует 11 четырехфазных инвариантных реакций с участием жидкости, 2 из которых конгруэнтного типа, 9 – инконгруэнтного. Самая низкая температура четырехфазного инвариантного равновесия составляет 630 °С, значение самой высокой лежит в интервале от 1456 до 1425 °С. В системе Al–AlPt–TiPt–Ti инвариантных четырехфазных равновесий насчитывается 31, 13 из которых имеют инконгруэнтный характер, остальные – конгруэнтный. Эти равновесия реализуются в интервале температур от 660 до 1415 °С.

Проведен сравнительный анализ собственных экспериментальных и литературных данных об особенностях фазообразования в системах Al–Ti–dM<sup>VIII</sup> (где M<sup>VIII</sup> = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Определено, что во всех системах образуются тройные соединения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  структурного типа  $AuCu_3$  та  $Th_6Mn_{23}$ , соответственно, что отвечает соотношению  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}/r(at.dM^{VIII}) = 7 \pm 1$ . Фаза  $\tau_3$  со структурой типа  $MgZn_2$ , образуется только в системах с металлами подгруппы никеля (Ni, Pd, Pt), для которых  $\Sigma e(s,d)_{dM^{VIII}}/r(at.dM^{VIII}) = 7,2$ . Прогнозируется образование фазы со структурой типа  $MgZn_2$  и в системе Al–Ti–Co, так как значение  $\Sigma e(s,d)_{Co}/r(at.Co) = 7,2$ .

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, ликвидус, солидус, диаграмма плавкости, реакционная схема, изотермический сечение, алюминий, титан, dM<sup>VIII</sup> металлы, металлы платиновой группы, тройные фазы.

## SUMMARY

**O. V. Zaikina. Phase equilibria in the Al–Ti–Pd and Al–Ti–Pt ternary systems.– Manuscript.**

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

Phase equilibria of the Al–Ti–Pd and Al–Ti–Pt systems were investigated by methods of physico-chemical analysis in the compositional range between 0 and 50 at.% Pn (Pn–Pd,Pt) at a wide range of temperatures. The solidus and the liquidus projections, the melting diagrams and the corresponding reaction schemes as well as isothermal sections at 1100 °C for both systems and at 930 °C for the Al–Ti–Pd system were constructed for the very first time. The existence of the  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  known from literature were confirmed for both Al–Ti–Pd and Al–Ti–Pt systems. In the Pt-low region of the Al–Ti–Pt system the existence of eight ternary compounds  $\tau_4$ ,  $\tau_5$ ,  $\tau_6$ ,  $\tau_7$ ,  $\tau_8$ ,  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  та  $\tau_{11}$  were revealed for the first time. All the above mentioned phases are crystallized from liquid, only the  $\tau_{10}$  and  $\tau_2$  (of the Al–Ti–Pd system) phases are formed in solid state. The corresponding temperatures and ways of crystallization were determined. The crystal structures of the  $\tau_4$ ,  $\tau_5$  were  $\tau_6$  were determined by a combination of the crystal structure solution methods. A comparative analysis of own experimental data and those from literature was carried out in order to define peculiarities of the phase formation in the Al–Ti–M<sup>VIIIb</sup> (M<sup>VIIIb</sup> = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir) systems.

**Key words:** phase diagram, solidus, liquidus, melting diagram, reaction scheme, isothermal section, aluminium, titanium, dM<sup>VIII</sup> platinum metals, ternary phase.