МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ІВАНА ФРАНКА

Швед Олена Василівна

УДК 539.264+669.715/716:621.785

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У АМОРФНИХ ТА КРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Al–Ni–Hf(Zr), Al–V та Al–Fe–V(Nb)

01.04.13 – фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Мудрий Степан Іванович,
завідувач кафедри фізики металів
Львівського національного університету імені Івана Франка

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович,
завідувач кафедри фізики твердого тіла
Запорізького національного університету

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Попович Дмитро Іванович,
Інститут проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України,
завідувач відділу фізико-математичного моделювання
низьковимірних систем

Захист відбудеться "14" травня 2019 року о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розісланий "__" квітня 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сплави алюмінію із перехідними металами протягом тривалого часу залишаються у центрі уваги фізиків та матеріалознавців у зв'язку з тим, що виявляють низку цікавих фізичних явищ і постійно знаходять широке практичне застосування. Основною проблемою, яка пов'язана з фундаментальними знаннями про атомну будову та фізичні властивості є збільшення міцності алюмінієвих сплавів без втрати їхньої високої пластичності, що є важким завданням не лише для сплавів на основі алюмінію, але також і для будь-яких конструкційних матеріалів. Традиційними методами збільшення міцності алюмінієвих сплавів є легування їх іншими елементами і використання термічної обробки, але на сьогодні ці методи практично вичерпали свої можливості. Останнім часом можливості підвищення механічних параметрів алюмінієвих сплавів пов'язують з використанням методу швидкого охолодження, який завдяки реалізації процесу переходу розплаву у твердий стан в екстремально нерівноважних умовах дозволяє отримати структурні та фазові стани (зокрема аморфні, квазікристалічні і нанокристалічні) з унікальними фізичними властивостями. Абсолютно нові можливості відкривають квазікристалічні фази, які завдяки нехарактерному для традиційних рівноважних сплавів розташуванню атомів у ґратці із симетрією п'ятого або десятого порядку та уповільненню процесів дифузії можуть сприяти збереженню високого рівня міцності та твердості за високих температур. Особливо значний прогрес досягнуто, коли в алюмінієвій матриці присутні інші фази наномасштабного розміру. Таким чином, стає можливим формування нанокомпозитних систем, у яких алюмінієва матриця у кристалічному чи аморфному станах забезпечуватиме високу пластичність, а нанорозмірні фази різного складу і структури та різної термодинамічної стабільності – покращення інших механічних властивостей.

Для цілеспрямованого формування таких сплавів з прогнозованими властивостями важливо знати не лише фазовий склад, але і структурні зміни, які відбуватимуться при рівноважних та нерівноважних змінах температури та інших термодинамічних параметрів. Водночас в науковій літературі ще не існує однозначного тлумачення процесів фазоутворення, особливо за високонерівноважних умов твердннення розплавів. Тому вивчення структурних та фазових змін в конкретних алюмінієвих сплавах дасть можливість встановити закономірності протікання фізичних процесів, які дадуть змогу суттєво покращити властивості. У зв'язку з цим робота "Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах систем Al–Ni–Hf(Zr),

Al–V та Al–Fe–V(Nb)" направлена на вивчення таких процесів і сприятиме розв'язанню важливих фундаментальних і прикладних завдань фізики металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем: 1. «Трансформація структурно-фазових станів і властивості нанокластерних металевих та напівпровідникових систем під час фазових перетворень» (№ державної реєстрації 0113U003053, 2013 – 2014), 2. «Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (№ державної реєстрації 0115U003252, 2015 – 2016), 3. «Взаємозв'язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів» (№ державної реєстрації 0117U001232, 2017 – 2019).

Мета і завдання дослідження. Головною метою дисертаційної роботи є встановлення характеру структурних змін та фазових перетворень у швидко загартованих аморфних та кристалічних сплавах алюмінію з перехідними металами і вивчення взаємозв'язку цих змін з фізичними властивостями.

Для досягнення мети були поставлені такі основні наукові **завдання:**

1. Встановити структурні та фазові зміни при переходах із аморфного стану в нано- і мікрокристалічний у сплавах систем Al–Ni–Hf(Zr), Al–V, Al–Fe–V(Nb).
2. Отримати температурні залежності структурного та фазового складу в аморфних сплавах і дослідити структурні особливості нано-кристалізації та утворення квазікристалів.
3. Вивчити фізичні властивості досліджуваних сплавів та знайти їх взаємозв'язок з структурно-фазовим складом.

Об'єкт дослідження – Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах на основі алюмінію під впливом термічної обробки в нерівноважних умовах.

Предмет дослідження – Вплив швидкого гартування, відпалу та механічної обробки у атмосфері водню на фазово-структурний стан та фізичні властивості аморфних та дрібнокристалічних сплавів алюмінію з перехідними металами.

Методи досліджень. Сплави досліджуваних систем синтезовано методами швидкого гартування розплавів та електродугової плавки. Структуру одержаних аморфних та кристалічних сплавів досліджено методами:

Х–променевої дифракції, скануючої електронної мікроскопії та месбауерівської спектроскопії.

Фізичні властивості досліджували методами: вібромагнітометричним методом – намагніченість насичення, електроопір вимірювали чотириточковим методом та мікротвердість – методом Віккерса.

Наукова новизна роботи.

У дисертаційній роботі вперше:

1. Встановлено послідовність фазоутворення при кристалізації аморфних сплавів системи Al–Fe–Nb та структурні зміни в нанокристалічних фазах: метастабільній Al_6Fe та стабільній сполуці $Al_{13}Fe_4$, а також визначено умови формування нанокристалів у аморфній матриці.

2. Вперше показано, що у збагачених алюмінієм швидко загартованих сплавах системи Al–Fe–V утворюється двофазна квазікристалічна система з різними періодами квазіґраток, і при зростанні вмісту перехідного елемента зростає вміст квазікристалічної фази з більшим значенням параметра квазіґратки, що супроводжується значним збільшенням мікротвердості.

3. Виявлено, що збагачені алюмінієм швидко загартовані сплави систем Al–Ni–Hf(Zr) мають дрібнокристалічну будову. Вперше встановлено, що механічна обробка у водні псевдобінарних фаз Лавеса системи Al–Ni–Hf призводить до нанокристалізації та часткової аморфізації сплавів з появою феромагнітних властивостей, а наступна термообробка ініціює розпад сплавів на гідриди металів та нанокристалічний нікель без утворення гідридів фаз Лавеса.

4. Досліджено кристалічні структури окремих алюмінідів систем Al–Ni–Hf(Zr). Вперше виявлено існування значних областей гомогенності фаз на основі алюмінію, та наявність системі Al–Ni–Zr потрійної рівноваги $Zr_6Ni_8Al_{15}$ – AlNi – $ZrNi_xAl_{2-x}$ за 523 та 1073 K. Вперше встановлено, що фаза $Zr_6Ni_8Al_{15}$ евтектоїдно розпадається на AlNi і $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$).

5. Виявлено, що температурні залежності питомого електроопору усіх досліджуваних сполук апроксимуються моделлю Блоха–Грюнайзена–Мотта, а псевдобінарні фази Лавеса обох систем можуть виявляти надпровідність або Кондо ефект залежно від складу синтезованих сплавів.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати структурних досліджень та вимірювань фізичних властивостей нададуть важливу інформацію для цілеспрямованого синтезу нових сплавів алюмінію з перехідними металами для використання в авіаційній і ракетобудівній техніці, машинобудуванні та електрохімічній промисловості. Сплави на основі

псевдобінарних фаз Лавеса систем Al–Ni–Hf(Zr) можуть бути застосовані у водневій енергетиці як накопичувачі водню.

Апробація результатів дисертації. Про основні результати дисертаційної роботи доповідали на наукових конференціях та семінарах:

- First International Workshop "Actual problems of fundamental science" – APFS'2015**,** dedicated to 75 Anniversary of prof. Olekseyuk I.D. – May 30 - June 3, 2015, Lutsk, Lake "Svityaz", Ukraine
- The XXth international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv, Ukraine. – 12-15 September 2015
- Науково – технічна конференція "Мікро- та нано-неоднорідні матеріали: моделі та експеримент", Interpol`15 – 22-24 вересня, Львів, Україна
- Joint conferences of advanced materials and technologies FNMA'17 and PDS'17. – 25-29 September, 2017, Lviv&Yaremche, Ukraine
- IX Міжнародна наукова конференція РНАОПМ-2018 та ВПЛМШ-2018 – 1-5 червня, 2018, Луцьк, Україна
- 6th International conference "Nanotechnologies and Nanomaterials", NANO-2018 – 27-30 August, Kyiv, Ukraine.
- Joint conferences on advanced materials ad technologies FNMA'18 and PDS'18. – 1-8 September, 2018, Paralia Katerinis, Greece
- Фізика невпорядкованих систем – 16 жовтня, 2018, Львів, Україна

Особистий внесок автора. Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи проф. С.І. Мудрий. Наведені в роботі результати досліджень отримані автором в період з 2014 по 2018 рр.

Основні експериментальні результати, які наведені в роботі, автор отримала у співробітництві з науковим керівником та іншими співавторами. Автор брала участь у плануванні дослідження та виборі його методів. Вона самостійно опрацювала і систематизувала наукові літературні дані; дослідила структуру швидко загартованих сплавів і сполук методом Х–променевої дифракції; готувала зразки до вимірювань фізичних властивостей; здійснила поміри мікротвердості; одержала кристалічні зразки, здійснила Х–променевий фазовий аналіз та побудувала часткові ізотермічні перерізи діаграм стану; виконала основні розрахунки; сформулювала висновки. Інтерпретували та узагальнювали одержані результати спільно з науковим керівником д-ром фіз.–мат. наук, проф. С.І. Мудрим та канд. фіз.-мат. наук Ю.О. Куликом. Вимірювання месбауерівських спектрів здійснено д-ром фіз.-мат. наук, проф. В.О. Коцюбинським (Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ). Результати дослідження впливу водневої обробки обговорено з д-ром техн. наук І.І. Буликом (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів). Результати структурних досліджень сполук систем Al–Ni–Hf(Zr) обговорено під час стажування із д-ром хім. наук

О.Л. Сологуб (Інститут фізики твердого стану Технічного університету м. Відень, Австрія).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 14 працях, з них 7 статей у фахових журналах та 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку А. Робота містить 154 сторінки, зокрема, 20 таблиць, 50 рисунків та список використаних джерел із 130 бібліографічних посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання роботи, описано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено публікації на тему дисертації, відомості про апробацію результатів роботи та особистий внесок здобувача. Вказано структуру і обсяг дисертації.

У **першому розділі** здійснено огляд основних робіт з фізики аморфних і нанокристалічних металевих сплавів, розглянуто існуючі моделі структури АМС, особливості структуроутворення та механізми структурних змін, а також взаємозв’язок структурних станів із фізичними властивостями сплавів. Розглянуто особливості формування сплавів алюмінію з перехідними металами та можливості використання надшвидкого гартування як найперспективнішим методом нерівноважного фазоутворення, оскільки забезпечує реалізацію різних механізмів зміцнення. Аналіз відомих даних показує, що не існує єдиної моделі структури АМС і для опису структури сплаву необхідно враховувати структуру кристалічного стану та елементний склад сплаву. Проаналізовано сучасні погляди на процеси структуроутворення у загартованих сплавах типу Al–РПМ–ППМ (де РПМ – «ранній» та ППМ – «пізній» перехідний метал, є відповідно перехідними елементами IV-VI груп або VII-VIII груп). Здійснено аналіз рівноважних діаграм стану досліджуваних систем та структур відомих кристалічних сполук.

У **другому розділі** описано методики синтезу рівноважних та нерівноважних сплавів алюмінію. Синтез рівноважних кристалічних сплавів здійснювали методом електродугової плавки із наступним гомогенізувальним відпалом, а нерівноважних – методом спінінгування розплаву (товщина стрічки ~ 30 мкм; швидкість охолодження – 10^6 К/с). З метою вивчення нанокристалізації та аморфізації мікрокристалічних сплавів, синтезованих електродуговою плавкою, здійснювали високоенергетичний помел у водні та

термообробку. Структурні зміни у кристалічних та аморфних сплавах та основні структурні параметри, включаючи і розміри зерен та нанокристалітів, досліджували за допомогою Х–променевої дифракції. Вивчення елементного складу сплавів здійснювали методом скануючої електронної мікроскопії. Зміну структурного оточення атомів ^{57}Fe у процесі термообробки вивчали методом месбауерівської спектроскопії. Магнітні властивості сплавів досліджували вібромагнітометричним методом, електричні властивості – чотириточковим методом, а мікротвердість сплавів вимірювали методом Віккерса.

У **третьому розділі "Дослідження швидко загартованих сплавів систем Al–Fe–Nb(V)"** наведено результати структурних досліджень швидко загартованих сплавів систем Al–Fe–V та Al–Fe–Nb за різних складів та температур відпалювання.

Сплави системи Al–Fe–Nb. У вихідному стані загартовані сплави складів $Al_{93}Fe_4Nb_3$ та $Al_{90}Fe_7Nb_3$ мають аморфну структуру із характерним максимумом на дифрактограмах при кутах розсіяння 15-20° по 2Θ, який пов'язують із розсіюванням на структурних одиницях молекулярного типу із взаємно узгодженим розміщенням у сплаві. Перший пік спектрів Х–променевої дифракції реалізується при значенні $SR=5\pi/2$, що узгоджується із рівнянням Еренфеста:

$$R = \frac{7.73}{s_0}, \qquad (1)$$

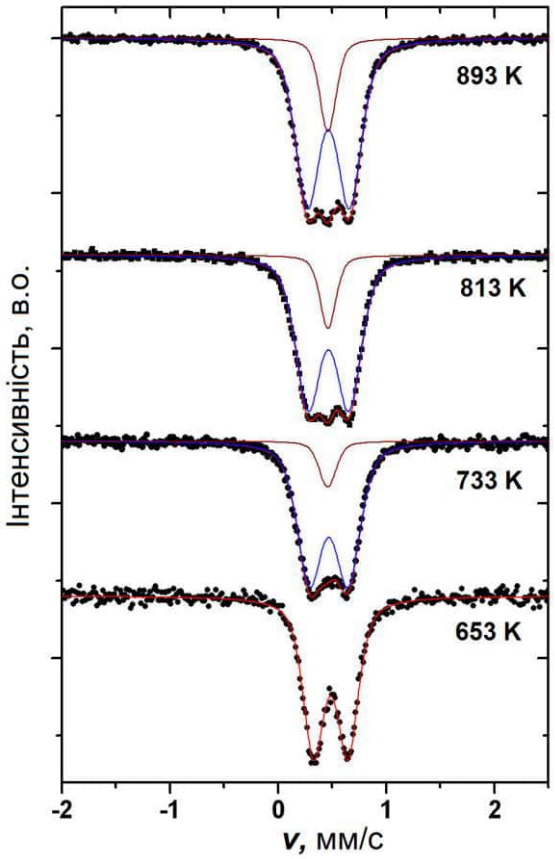


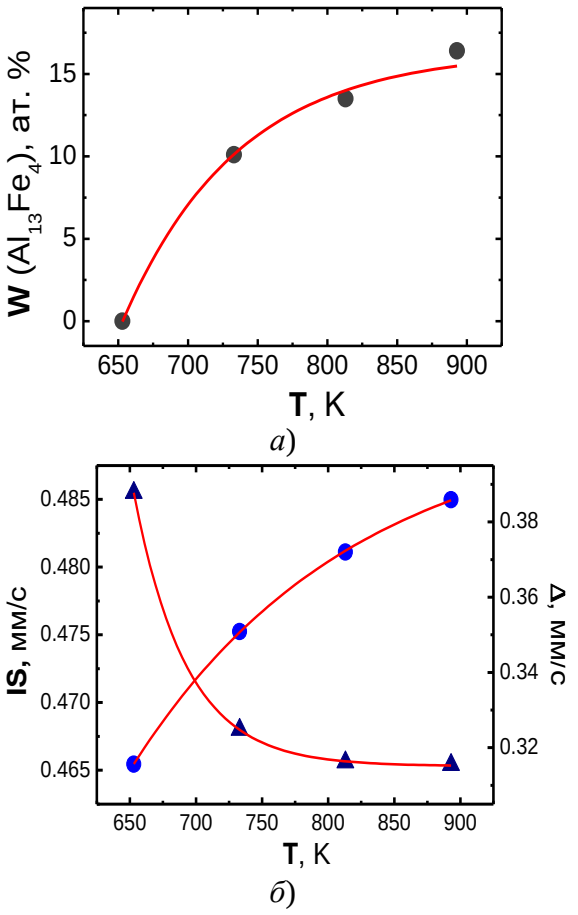
Рис. 1. Месбауерівські спектри сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ після термообробки за 653, 733, 813 та 893 K

яке пов'язує міжатомні віддалі з положенням першого максимуму s_0. Нагрівання сплавів до 438 K не викликає помітних структурних змін, а розраховані за формулою Еренфеста міжатомні відстані є майже незмінними (~0,26 нм) і близькі до відстаней у кристалічній сполуці Al_3Nb.

Аналіз змін магнітної мікроструктури сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ після відпалу при температурах 653, 733, 813 та 893 K (рис. 1) показує наявність тільки одного типу ближнього оточення ядер заліза за 653 K та появу нової магніто-впорядкованої фази за 733 K.

Відносний вміст нової фази зростає за експоненційним законом з підвищенням температури термообробки і для досліджуваного діапазону температур виходить на насичення при 650-660 K (рис.2*а*).

Водночас спостерігаються зміни магнітних параметрів фази (рис.2*б*). Зростання квадрупольного розщеплення відповідає збільшенню відхилення симетрії положень локалізації атомів заліза від сферично симетричної. Зменшення ізомерного зсуву відповідає збільшенню відносного вмісту *s*-електронів для атомів заліза цієї фази та росту густини електронного заряду на ядрі.



а)

б)

Рис. 2. Температурні залежності відносного вмісту парамагнітного дублету фази $Al_{13}Fe_4$ (*а*) та надтонких параметрів месбауерівського спектра (*б*) сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$. Трикутники – ізомерний зсув, кола – квадрупольне розщеплення

Отримані результати можна пояснити в рамках наступної моделі. У процесі кристалізації аморфних фаз Al–Fe можлива конкуренція двох евтектик: Al + Al_6Fe та Al + $Al_{13}Fe_4$, причому високі швидкості охолодження сприяють кристалізації метастабільної фази Al_6Fe, яка при наступній термообробці може розпадатися на Al і $Al_{13}Fe_4$. Кристалічна структура інтерметаліду $Al_{13}Fe_4$ має вигляд близький до решітки Пенроуза ікосаедричних структур, у якій атоми феруму займають п’ять нееквівалентних положень. Перший шар складають атоми у 4 різних позиціях із схожим оточенням, а другий – атоми із унікальним майже сферично симетричним оточенням. Суперпозиція спектрів чотирьох положень першого шару відповідає квадрупольному дублету, який схожий до дублету метастабільної фази Al_6Fe, а другий шар є майже синглетом.

Результати дослідження сплавів методами високотемпературної Х–променевої дифракції (рис. 3) та скануючої електронної мікроскопії (рис. 4) підтверджують наші припущення. Із аналізу методом скануючої електронної мікроскопії зразка складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ помітно, що після відпалу за 653 K на фоні сірої аморфної матриці, з’являються вкраплення світло сірої фази (рис. 4*б,в*).

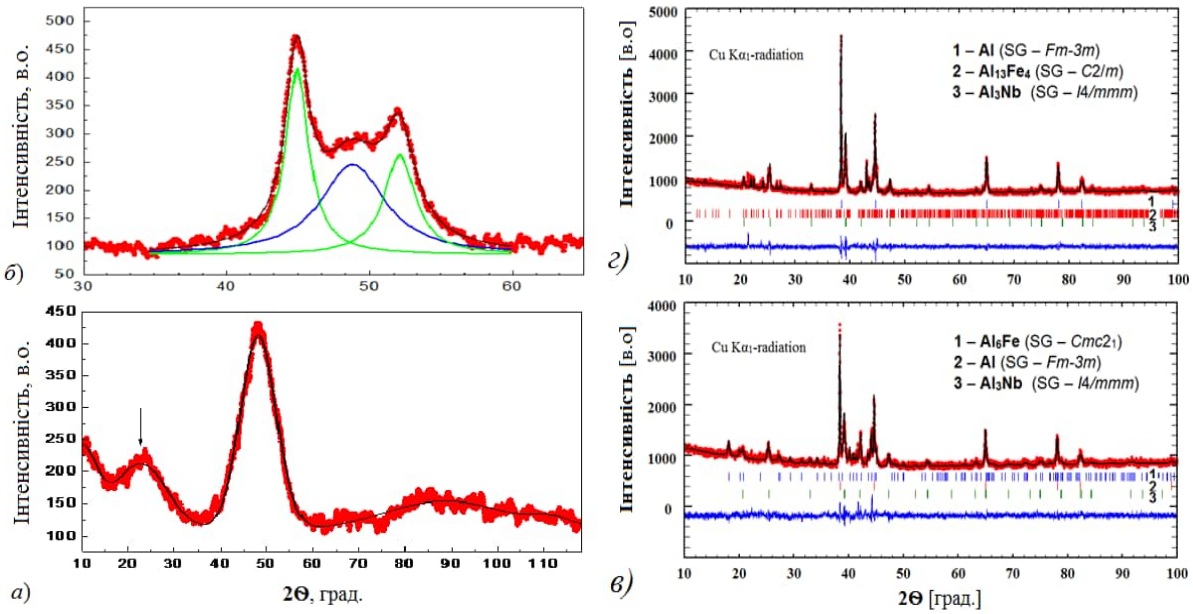
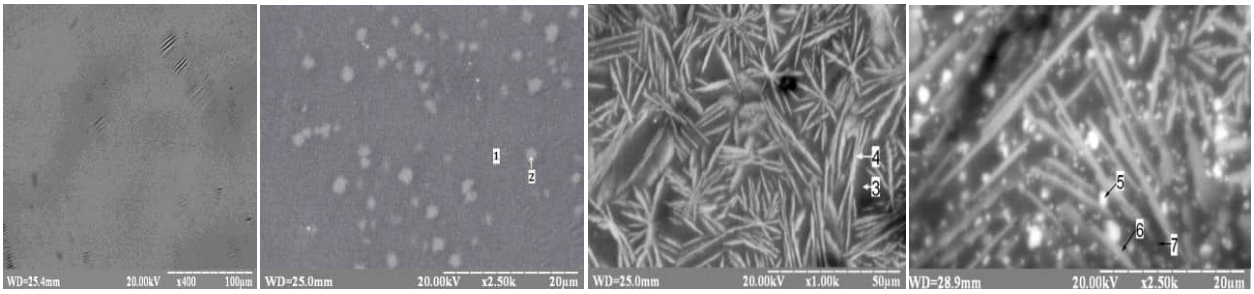


Рис. 3. Дифрактограми сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ у вихідному стані (*а*) та після відпалу за 578 К (*б*), 653 К (*в*) та 733 К (*г*), (Cu $K\alpha_1$–випромінювання)



а) *б*) *в*) *г*)

Рис. 4. – Морфологія литого сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ (*а*) та відпаленого за 653 К (*б*), 733 К (*в*), 893 К (*г*). Позначенням відповідають елементні склади: 1 – $Al_{88,2}Fe_{7,5}Nb_{4,3}$, 2 – $Al_{85,6}Fe_{10,2}Nb_{4,2}$, 3 – $Al_{95,5}Fe_{2,5}Nb_{2,0}$, 4 – $Al_{78}Fe_{22}$, 5 – $Al_{75,7}Nb_{24,3}$, 6 – $Al_{80,4}Fe_{18}Nb_{1,6}$, 7 – $Al_{94,7}Fe_{2,3}Nb_3$

Це, очевидно, вказує на кристалізацію фази із вищим вмістом перехідного металу. Елементний аналіз у світліших ділянках показує, що вміст алюмінію в утвореній фазі становить 85,6 ат. %, що є дуже близьким до вмісту у виявленій нами методом Х–променевої дифракції метастабільної фази Al_6Fe (85,7% Al). При подальшому підвищенні температури спостерігається перетворення фази у сполуку, яка відображається світлими голкоподібними утвореннями (4) на сірому фоні і за елементним вмістом близька до фази Al_3Fe. За максимальної температури відпалу (рис. 4*г*) розміри зерен фази закономірно зростають та, крім того, з'являється нова фаза (на рис. позначена 5), яка за складом близька до сполуки Al_3Nb.

Отже, згідно із даними відбувається тристадійне перетворення. Перша стадія відповідає частковій нанокристалізації алюмінію у аморфній матриці, друга – кристалізації трьох фаз: $Al+Al_3Nb+Al_6Fe$, а третя – розпаду метастабільної фази на $Al+Al_{13}Fe_4$. Ключовим фактором, що впливає на перетворення є присутність атомів Nb, які можуть підвищувати здатність до склоутворення сплавів завдяки стабілізації ікосаедричних кластерів на основі системи Al–Fe.

Сплави Al-Fe-V, Al-V. Загартовані сплави $Al_{91}V_9$ і $Al_{90}V_{10}$ одержано кристалічними, причому їх фазовий склад не відповідає рівноважній діаграмі стану. Дифрактометрично нами були зафіксовані відбиття від кристалічних ґраток трьох фаз – Al, Al_3V (структурний тип Al_3Ti) та $Al_{21}V_2$ (структурний тип $Al_{21}V_2$), хоча за діаграмою стану сплав повинен містити $Al_{21}V_2$ та $Al_{45}V_7$. Це пояснюється тим, що внаслідок гартування розплаву при високих швидкостях охолодження високотемпературна фаза Al_3V не встигає розпастися.

Дифрактограми потрійних сплавів істотно відрізнюються від дифрактограм подвійних. У сплаві $Al_{94}V_4Fe_2$, який містить мінімальну сумарний вміст перехідних металів, з'являються інтенсивні лінії від ґратки ікосаедричної i_1-фази з параметром квазіґратки a_q = 1,785 нм. Індексація ліній здійснювалась за допомогою чисел (*N*, *M*), а міжплощинні віддалі визначали з виразу:

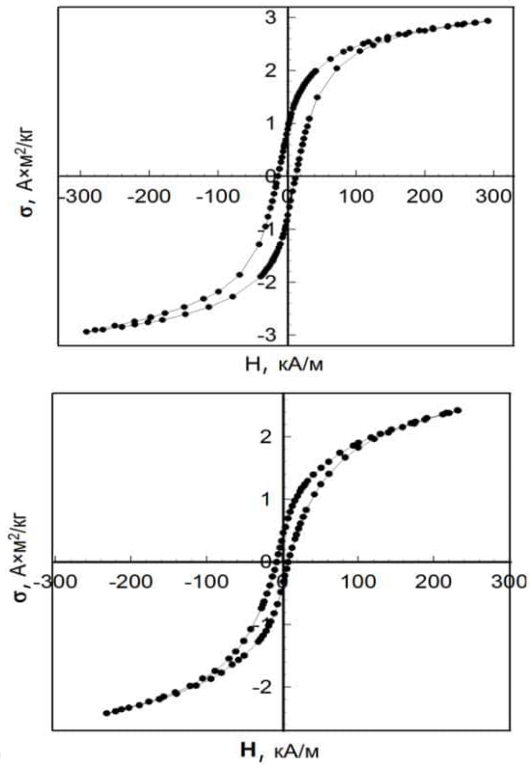
$$d/n = a_q/\sqrt{N+M\tau}, \qquad (2)$$

де $\tau = \left(\sqrt{5}+1\right)/2$ – золотий перетин. Зсув ліній відбиття від ґратки ікосаедричної фази та значно нижчий параметр квазіґратки, одержаний для сплаву $Al_{94}V_2Fe_4$ (1,755 нм), дали підставу вважати, що у системі існують дві ікосаедричні фази. Сплави із вищим вмістом перехідних металів – $Al_{91}V_6Fe_3$ і $Al_{88}V_8Fe_4$ – містять три фази: Al, i_1-фазу з параметром a_q = 1,785 нм та аморфну фазу. Формування аморфного стану при певному хімічному складі може бути обумовленим конкуренцією двох квазікристалічних фаз з різним параметром квазіґраток. Треба зазначити, що сумарне зростання вмісту ПМ в сплаві (при збереженні відношення кількості заліза до кількості ванадію, як 1 : 2) практично не впливає на параметр квазіґратки i_1-фази, що також вказує на правильність висунутого припущення про одночасне співіснування двох квазікристалічних фаз в сплаві $Al_{94}V_4Fe_2$.

Інтегральна мікротвердість сплавів суттєво залежить від хімічного складу зразків. Порівняно із подвійними сплавами (700-1000 МПа), вона суттєво підвищується у потрійних (до максимального 3000 МПа) внаслідок утворення квазікристалів. При зростанні сумарного вмісту перехідних металів мікротвердість сплавів монотонно зростає. Слід відзначити також, що підвищення вмісту аморфної фази впливає на мікротвердість більш ефективно.

У четвертому розділі наведено результати дослідження особливостей структуроутворення сплавів Al–Ni–Hf(Zr) в умовах швидкого гартування, рівноважної кристалізації за різних температур відпалу та механічної обробки під тиском водню. Показано, що збагачені алюмінієм сплави одержані методом швидкого гартування мають кристалічну структуру, а за фазовим складом відповідають рівновагам відомих із літературних даних діаграм стану. Зокрема, у нерівноважних сплавах одержано фази: Al, $NiAl_3$, $ZrAl_3$ або $HfAl_3$, відповідно. Тут $ZrAl_3$ та $HfAl_3$ – метастабільні фази структурного типу $AuCu_3$.

Для дослідження здатності до аморфізації під впливом водню сплавів систем Al–Ni–Hf(Zr) обрано склади, що відповідають псевдобінарним фазам Лавеса. Вони можуть забезпечувати велику водневу ємність завдяки особливостям своєї структури та є перспективними водневими акумуляторами. Попередньо сплавлені в електродуговій печі зразки загальною масою кожного 9г піддавали обробці у водні методами високоенергетичного помелу та гідрогенування – диспропорціонування – десорбції – рекомбінації (ГДДР). Наслідком ГДДР була гомогенізація зразків. Методом високоенергетичного помелу (під тиском водню 3 атм.) сплавів, що відповідають складам псевдобінарних фаз Лавеса $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$, $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ та $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, вдалося досягти їхньої часткової аморфізації. Наслідком обробки було різке розширення дифракційних максимумів від 0,1° по 2Θ у литих сплавах до 1°, що пов’язано із здрібненням розмірів зерен, які, як ми вважаємо, співпадають із областями когерентного розсіювання (ОКР). Так, розміри ОКР, розраховані із даних Х–променевої дифракції, становили ~100 нм у литих сплавах, а у наводнених – 10 нм.

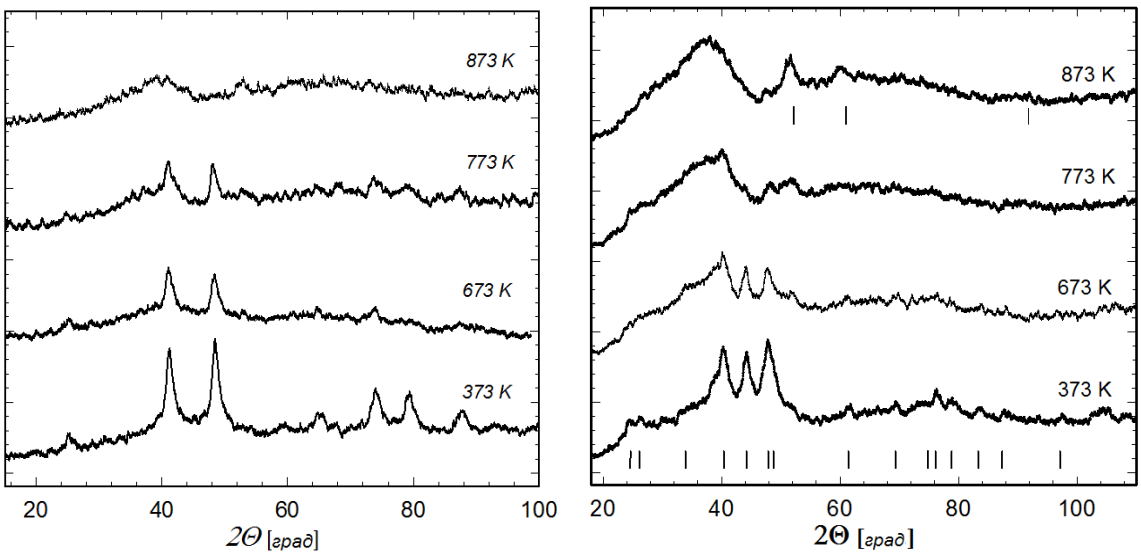


а)

б)

Рис. 5. Петлі гістерезису наводнених сплавів: $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (*а*) та $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (*б*). Коерцитивні сили рівні 12,8 та 7,4 кА/м, відповідно

Мікронапруження розмелених сплавів різко зростають порівняно із вихідними. За результатами досліджень морфології розмелених сплавів методом скануючої електронної мікроскопії виявлено, що вихідні матеріали здрібнюються на високодисперсні порошки, об’єднані у грубі об’єднання



а) *б)*

Рис. 6. Дифрактограми зразків $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (*а*) та $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (*б*) у процесі термообробки в інтервалі від 373 до 873 K

частинок з розмірами ≥100 мкм. Окремі частинки мають лускоподібну форму з шириною ≈2 мкм і товщиною ≥150 нм. Ще одним наслідком високоенергетичного помелу у водні була поява феромагнітних властивостей сплавів фаз Лавеса системи Al–Ni–Hf, що може бути пов'язана зі зміною електронної структури сплавів. Двом сплавам властиві вузькі петлі гістерезису (рис. 5) із намагніченістю насичення 3,4 А×м^2/кг для $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (СТ – $MgZn_2$) та 3,5 А×м^2/кг у випадку фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (СТ – $MgCu_2$). Аналіз форми кривих намагніченості насичення на прикладі сплаву $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (рис. 7) показує, що у процесі термообробки в межах від кімнатної температури до 1073 K відбуваються два типи перетворень.

Зростання намагніченості насичення при підвищенні температури може бути викликане процесом кристалізації деякої частини аморфного зразка, а різкий спад намагніченості насичення пов'язаний із феромагнітно-парамагнітними перетвореннями фаз у сплавах.

Високотемпературна Х–променева дифракція (рис. 6*а*) показує здрібнення кристалітів у сплавах, що виявляється у зниженні інтенсивності рефлексів і їх розширенні, а після

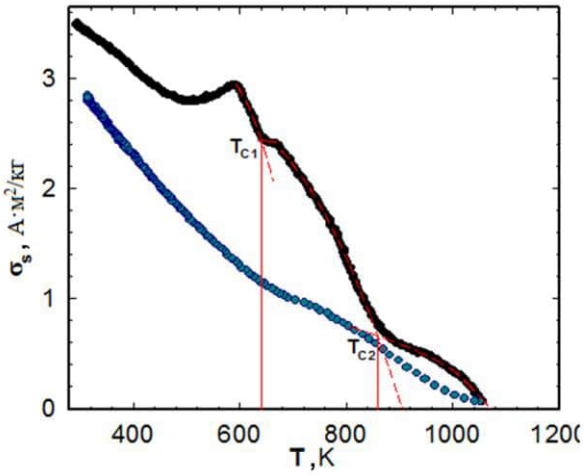
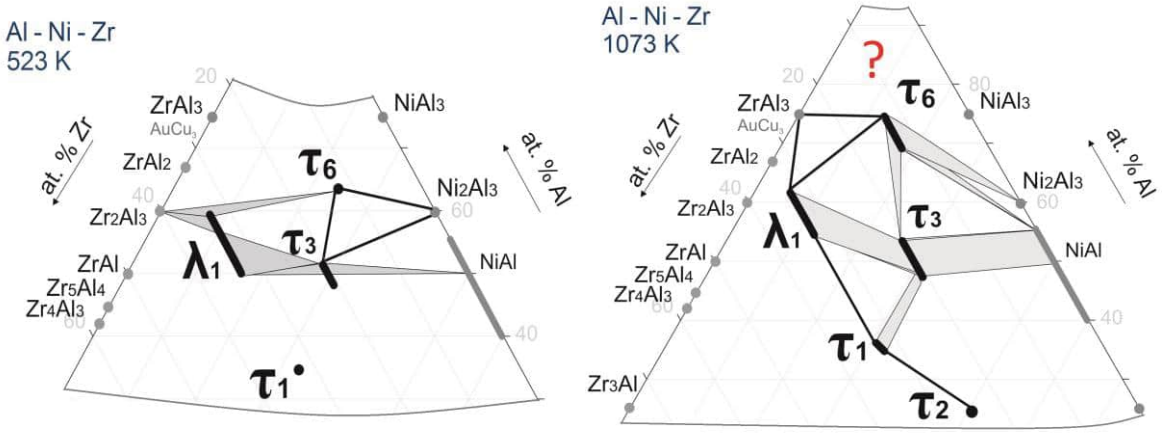


Рис. 7. Температурні залежності намагніченості насичення наводненого сплаву $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (чорні точки – нагрівання, сині – охолодження)

відпалу за 873K спостерігається повна аморфізація сплавів. За температури 673 K при 52° *2Θ* у обох зразках зафіксовано появу нового рефлексу, який вказує на початок процесу кристалізації. За аналізом аморфно-кристалічної структури охолодженого зразка вказує на те, що цей максимум є рефлексом нанокристалічного нікелю. Очевидно, що із його кристалізацією і пов'язане зростання намагніченості насичення поблизу 600 K (рис. 7). Перший спад кривої є точкою Кюрі нікелю T_{C1}, а T_{C2} – температура Кюрі фази Лавеса. Основний дифузний максимум на дифрактограмах є суперпозицією дифракційних піків гідридних фаз HfH_2 та AlH_3. Положення напливу на основному максимумі (s=20,1 $нм^{-1}$) задовільно корелює з положенням найінтенсивнішої лінії гідриду алюмінію AlH_3. Можна відзначити деяке зміщення максимуму в бік більших кутів розсіяння, що вказує на зменшення найімовірнішої міжатомної відстані. Можливою причиною вказаної зміни є заміщення деякої частини атомів Al на атоми Ni, тобто формування аморфного гідриду $Al(Ni)H_3$. Отже, поєднання механічної обробки у водні із наступною термообробкою сплавів ініціює у фазах Лавеса системи Al–Ni–Hf наступні перетворення:

$$HfNi_xAl_{2-x} \xrightarrow{помел+H_2} HfNi_xAl_{2-x\ (ам.+нанокр.)} \xrightarrow{НТ} Ni+HfH_2+Al(Ni)H_3$$

Фазові рівноваги у збагаченій алюмінієм ділянці діаграм стану за 523 та 1073 K. З метою вивчення рівноважних станів сплавів синтезовано 40 сплавів у області 40-90 ат.% Al. Фазовий аналіз методом Х–променевої дифракції дав змогу встановити невідому раніше потрійну рівновагу фаз: $Zr_6Ni_8Al_{15}$ (τ_3),



а) *б*)

Рис. 8. Часткові ізотермічні перерізи у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr за 523 K (*а*) та 1073 K (*б*). Позначення на рисунку відповідають таким сполукам: τ_1 – ZrNiAl; τ_2 – $ZrNi_2Al$; τ_3 – $Zr_6Ni_8Al_{15}$; τ_6 – $ZrNi_2Al_5$; λ_1 – кубічна фаза Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$

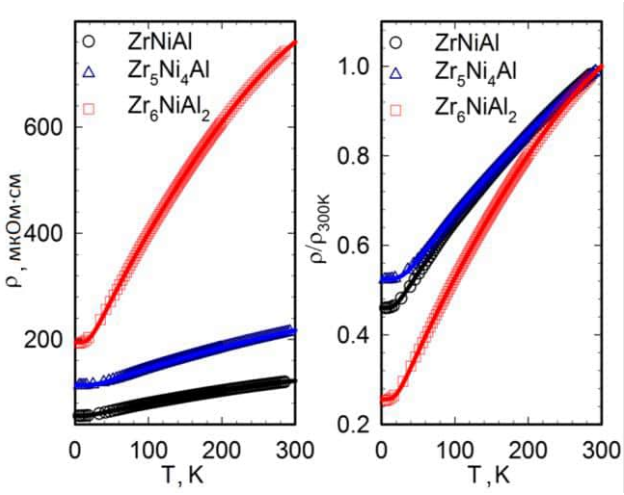
$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ (λ_1) та NiAl. Такий фазовий склад спостерігали у зразках складів $Zr_{20,7\text{-}22,4}Ni_{27,6\text{-}24,3}Al_{51,7}$ за температур відпалу 523 та 1073 K (рис. 8). Окрім того фаза τ_3 в складі різних сплавів характеризується різними значеннями параметра ґратки у межах від 1,2023 до 1,2083 нм, які добре корелюють із зміною заповнення позиції Ni. При частковому заповненні цієї позиції атомами Al параметр елементарної комірки зростає до максимального значення за вмісту алюмінію у сплаві ~54 ат.%. Отже, можемо стверджувати, що сполука існує в межах значної області гомогенності, подібної до області гомогенності фази λ_1.

Сплав складу $Zr_{20,7}Ni_{27,6}Al_{51,7}$, що відповідає точковому вмісту сполуки τ_3 демонструє різку зміну вмісту фаз при зниженні температури відпалу. Якщо головною за 1073 K очікувано була τ_3 (65%), другою $ZrNi_xAl_{2-x}$ (28%), а третьою NiAl – 7%, то після відпалу за 523 K головною фазою стає фаза Лавеса (77% $ZrNi_xAl_{2-x}$: 19 NiAl : 4 $Zr_6Ni_8Al_{15}$). Очевидно, це свідчить про евтектоїдний розпад фази τ_3 за реакцією:

$$Zr_6Ni_8Al_{15} \rightarrow NiAl + ZrNi_xAl_{2-x}.$$

У п'ятому розділі наведено результати дослідження електроопору та кристалічних структур сполук систем Al–Ni–Zr(Hf).

Температурні залежності питомого електроопору сполук Zr_5Ni_4Al, ZrNiAl, Zr_6NiAl_2 (рис. 9) та $HfNi_2Al$ у температурному інтервалі від 300 до 4 K демонструють властиве металам зростання при підвищенні температури із характерною кривизною близько 100 K, яка може бути викликана розсіюванням електронів провідності на *d*-електронах перехідних металів на рівні Фермі. Такого типу температурні залежності апроксимовані моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта:



а) *б)*

Рис. 9. Температурні залежності питомого електричного опору сполук системи Al–Ni–Zr (*а*), ті самі дані подані у вигляді залежності у ρ_0/ρ_{300K} (*б*). Точки – експериментальні дані, лінії – апроксимація експериментальних даних моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта

$$\rho_{B-G} = \rho_0 + C\frac{T^5}{\theta_D{}^6}\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^5}{(e^x-1)(1-e^{-x})}dx - AT^3 \quad , \qquad (3)$$

де ρ_0 – залишковий опір зразка за 0 K, другий член рівняння враховує вклад розсіювання електронів провідності на акустичних фононах, $-AT^3$ – терм Мотта,

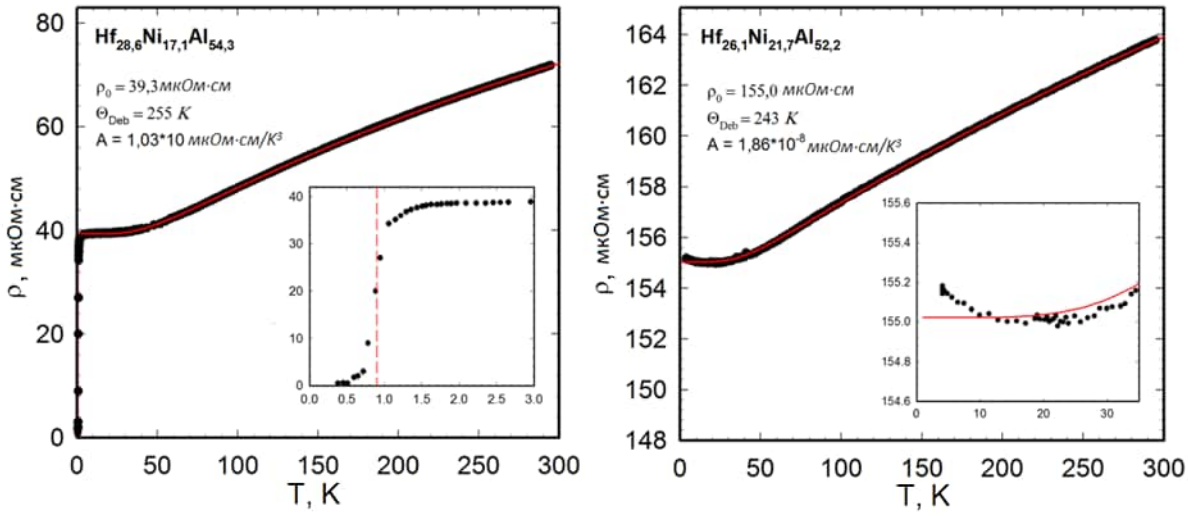
доданий з метою врахування *s-d* розсіювання. Із даних апроксимації визначені характеристичні параметри: температура Дебая, залишковий опір та коефіцієнт Мотта.

Порівняно із іншими сплавами температурна залежність питомого електроопору сполуки Zr_6NiAl_2 показує його вищі значення та різкіше зростання із підвищенням температури, що в свою чергу, сприяє вищому значенню параметра залишкового опору *RRR* (residual resistivity ratio). В даному випадку воно рівне 3,9 і вказує на більшу впорядкованість структури порівняно із іншими сполуками. Відсутність аномальних змін на кривих електроопору усіх трьох сполук вказує на відсутність фазових переходів.

Уточнення кристалічних структур сполук ZrNiAl, HfNiAl, Zr_6NiAl_2 та Hf_6NiAl_2 методом порошкової дифракції встановило їх належність до СТ ZrNiAl та β_1–K_2UF_6. Ці структури є спорідненими до структурного типу Fe_2P.

Про існування сполук Zr_6NiAl_2 та Hf_6NiAl_2 було повідомлено майже сорок років тому з даних Х–променевої дифракції монокристалів. Проте, досі в літературі не було жодних повідомлень про координати атомів та розподіл атомів по правильних системах точок обох сполук. В результаті наших розрахунків структур, використовуючи координати атомів сполуки Zr_6FeAl_2, ми виявили часткові заповнення позицій. Структури були уточнені до низьких факторів розбіжності.

Електроопір кубічних фаз Лавеса $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$), досліджений для серії зразків різних складів (рис. 10) демонструє різну низькотемпературну поведінку, що проявляється у надпровідності чи Кондо



а) *б)*

Рис. 10. Температурні залежності питомого електричного опору сплавів фази Лавеса за різних розрахованих складів: $HfNi_{0,7}Al_{1,3}$ (*а*) та $HfNi_{0,3}Al_{1,7}$ (*б*).

ефекті залежно від заповнення позиції Cu атомами Ni та Al. Сплави із меншим розрахованим вмістом нікелю у кристалічній сполуці характеризуються незначним зростанням опору при наближенні температури до нуля, яке може бути викликане антиферомагнітною спіновою взаємодією електронів провідності із електронами домішкових атомів нікелю у сплаві. Вище значення електроопору сплаву $HfNi_{0,3}Al_{1,7}$ (рис. 10*б*) також свідчить про наявність домішок у сплаві. Вперше виявлено надпровідний перехід псевдо бінарних кубічних фаз Лавеса при збагачених алюмінієм складах фаз: $HfNi_{0,7}Al_{1,3}$ за 0,9 K та $ZrNi_{0,25}Al_{1,75}$ за 1,5 K.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що збагачені алюмінієм (≥90 ат.% Al) швидко загартовані сплави системи Al–Fe–Nb, є аморфними, та при нагріванні кристалізуються з утворенням метастабільної сполуки Al_6Fe, яка при досягненні температури 733 K перетворюється у термодинамічно стабільну фазу $Al_{13}Fe_4$. Така послідовність змін фазового складу супроводжуватиме зміну основних фізичних властивостей (механічних, електричних, магнітних).
2. Швидке гартування алюмінієвих сплавів, склад яких відповідає загальній формулі $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$, призводить до формування нанокристалічної алюмінієвої матриці, в якій одночасно утворюються дві квазікристалічні ікосаедричні фази з різними значеннями параметрів квазіґраток.
3. Встановлено, що зростання вмісту перехідного металу у сплавах $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ сприяє збільшенню вмісту квазікристалічної фази із більшим значенням параметра квазіґратки, що в свою чергу сприяє підвищенню інтегральної мікротвердості майже в чотири рази при збільшенні сумарного вмісту перехідних елементів від 6 до 12 ат. %.
4. Виявлено, що сплави систем Al–Ni–Zr(Hf), синтезовані методом швидкого гартування, мають кристалічну будову. Наслідком водневої обробки сплавів Al–Ni–Zr(Hf) є нанокристалізація і часткова аморфізація, а також поява феромагнітних властивостей у фаз СТ $MgCu_2$ та $MgZn_2$ системи Al–Ni–Hf, викликана зміною електронної будови. Подальша термічна обробка частково аморфізованих сплавів $Al_{2-x}Ni_xHf$ призводить до розпаду фаз на гідриди металів згідно наступної схеми:

$$HfNi_xAl_{2-x} \rightarrow HfNi_xAl_{2-x}\,(ам.+нанокр.) \rightarrow Ni\,(нанокр) + HfH_2\,(ам) + Al(Ni)H_3\,(ам)$$

5. Показано, що у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану Al–Ni–Zr при температурах 525 та 1075 K існує не встановлена до цього часу потрійна рівновага між фазами $Zr_6Ni_8Al_{15}$, NiAl і фазою Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$. Вперше виявлено, що сполуки $Zr_6Ni_8Al_{15}$ і $ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$ володіють значних розмірів

областями гомогенності, а також встановлено існування у діаграмі стану Al–Ni–Zr невідомої хімічної сполуки. Аналіз фазового складу зразка за різних температур відпалу вказує на евтектоїдне перетворення сполуки $Zr_6Ni_8Al_{15}$ за реакцією:

$$Zr_6Ni_8Al_{15} \downarrow NiAl + ZrNi_xAl_{2-x} (СТ - MgCu_2)$$

6. Низькотемпературна поведінка питомого електроопору досліджуваних сполук системи Al–Ni–Zr: ZrNiAl, Zr_5Ni_4Al, Zr_6NiAl_2 та $ZrNi_xAl_{2-x}$ виявляє металічний характер. Вперше встановлено, що мікрокристали фаз Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ $MgCu_2$) виявляють перехід у надпровідний стан за температури 1,5 К, а фази $HfNi_xAl_{2-x}$ (СТ $MgCu_2$) – за 0,9 К при складах, які відповідають мінімальній концентрації нікелю в межах інтервалів гомогенності. Показано, що при максимальному вмісті нікелю в позиції Cu питомий електроопір сплавів має кондоподібну поведінку.
7. Отримані результати стосовно послідовності формування фаз та характер структурних змін досліджуваних алюмінієвих сплавів свідчать про значну залежність розміру та фазового складу структурних одиниць від кінетичних умов сплавоутворення.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Mudry S. Structural transformations and thermal expansion in aluminum alloys of the Al−Ni−Zr and Al−Ni−Hf systems / S. Mudry, O. Shved // Material Science – 2016. – No.2 – P. 76–81.
2. Швед О. Фазові рівноваги в системі Zr–Ni–Al при 250°C / О. Швед, С. Мудрий // Вісник Львівського університету. Серія фізична – 2016. – Випуск 51. – С. 30-36.
3. Shved O.V. High-Temperature X–ray Diffraction Studies of Al–Ni–Hf Ternary Alloy / O.V. Shved, S.I. Mudry,Yu.O. Kulyk // Phys. Chem. Solid State. – 2017. – V.18, № 3 – P. 324–327.
4. Shved O. X–ray diffraction studies of Al–Ni–Zr ternary alloy / O.Shved, S.Mudry, O. Zhak, I. Shcherba // Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia Technica – 2017. – № 10 – P. 160–168.
5. Shved O.The effect of hydrogen treatment on the pseudo-binary $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ Laves phase structure / Olena Shved, Stefan Mudry // Pol. J. Appl. Sci. – 2017. – Vol. 3 – P. 155-157.
6. Mudry S.I. The structural features of the amorphous HfNiAl Laves phase / S.I. Mudry, O.V. Shved, Yu.O. Kulyk, I.I. Bulyk, A.K. Borysiuk // Archives of materials Science and Engineering – 2018. – Vol.89, №2 – P. 49-54.
7. Швед О.В., Булик І.І., Мудрий С. І., Борух І.В. , Кононюк О.П. Особливості взаємодії з воднем фаз Лавеса $TAl_{2-x}Ni_x$, T=Zr, Hf // Порошкова металургія – 2018. – № 9-10. – С. 137-146.
8. Shved O. Structural parameters and superconductivity of the Laves phase $ZrNi_xAl_{2-x}$ / O. Shved, S. Mudry, L. Salamakha, O. Zhak // Book of Abstr. XXth

Intern. Seminar on Physics and Chemistry of Solids – 12-15 September, 2015, Lviv, Ukraine – P. 107–108.
9. Швед О.В. Особливості кристалічної структури фаз Лавеса в системах Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf / О. В. Швед, С.І. Мудрий // Наук.-техн. конф. «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», 22-24 вересня 2015. – Львів: В-во Львів. Політехніки, 2015 – С.116.
10. Швед О.В. Структурні параметри збагачених Al сплавів системи Al–Ni–Hf / О.В. Швед, О.В. Жак, Ю.О. Кулик, Б.Я. Венгрин // Book of Abstr. First International Workshop "Actual problems of fundamental science" – APFS'2015**,** dedicated to 75 Anniversary of prof. Olekseyuk I.D. – May 30 – June 3, 2015, Lutsk–Lake "Svityaz'", Ukraine. – P. 204-205.
11. Shved O. Hf–Ni–Al System at 800 °C: Crystal Structures and Electrical Properties / O. Shved, L. Salamakha, O. Sologub, S. Mudry // Joint Conferences of Advanced Materials and Technologies FNMA'17 and PDS'17. – 25-29 September, 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine – P. 146.
12. Швед О. Структурні перетворення у швидко загартованих сплавах Al–Fe–Nb / О. Швед, Ю. Кулик, С. Мудрий // Матеріали об'єднаного наукового заходу: IX Міжнародна наукова конференція РНАОПМ–2018 та ВПЛМШ–2018 – 1-5 червня, 2018, Луцьк, Україна. – С.109-110.
13. Shved O. Hydrogen-induced transformations of the HfNiAl Laves phases / O.Shved // Joint conferences on advanced materials and technologies FNMA'18 and PDS'18. – 1-8 September, 2018, Paralia Katerinis, Greece. – P. 53.
14. Salamakha L.P. Crystal structure and electronic properties of Zr–based nickel aluminides / L.P. Salamakha, O. Shved, S. Mudry, R. Lys, O. Sologub, P.F. Rogl, E. Bauer // Abst. book Intern. research and practice conf.: NANO–2018 – 27-30 August, Kyiv, Ukraine, 2018 – C. 511.

АНОТАЦІЯ

Швед О.В. **Структурні зміни та фазові перетворення у аморфних та кристалічних сплавах систем Al–Ni–Zr(Hf), Al–V, Al–Fe–V(Nb).** – Кваліфікаційна робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.13 «фізика металів» – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Дисертація присвячена дослідженням структурних перетворень у сплавах алюмінію з 3*d*-, 5*d*- перехідними металами, одержаних методами гартування розплавів та електродугової плавки із наступним гомогенізувальним відпалом. Показано, що сплави $Al_{90+x}Fe_3Nb_{4+x}$, які у загартованому стані є аморфними із характерними «молекулярними кластерами», у процесі термообробки кристалізуються з виділенням нанокристалічного Al та сполук Al_3Nb і метастабільної Al_6Fe, яка розпадається на Al та $Al_{13}Fe_4$. Встановлено, що у сплавах типу $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ при швидкому гартуванні можлива конкуренція двох ікосаедричних квазікристалічних фаз, причому зростання вмісту ПМ сприяє

утворенню фази із більшим параметром квазіґратки та аморфної фази, що викликає суттєве підвищення інтегральної мікротвердості. Збагачені алюмінієм сплави систем Al–Ni–Zr(Hf), синтезовані методом надшвидкого гартування, були кристалічними, проте сплави, що відповідають складам псевдобінарних фаз Лавеса вдалось частково аморфізувати методом водневої обробки. А для сплавів із Hf спостережено подальшу аморфізацію із розпад на гідриди металів та нанокристалічний нікель при нагріванні методами Х–променевої дифракції та фазового магнітного аналізу. Вперше встановлено, що мікрокристали кубічних фаз Лавеса систем Al–Ni–Zr(Hf) можуть демонструвати надпровідність при концентрації нікелю у сплаві, яка відповідає мінімальним значенням в межах областей гомогенності.

Ключові слова: алюмінієві сплави, інтерметаліди, гартування, аморфні сплави.

ABSTRACT

Shved O.V. **Structural changes and phase transformations in amorphous and crystalline alloys of Al–Ni–Zr(Hf), Al–V, Al–Fe–V(Nb) systems**. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of physical-mathematical science degree in specialty 01.04.13 “Physics of metals”. – Ivan Franko National university of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

Dissertation consists of results on research of structure changes and phase transformations in alloys of aluminium with 3*d*- and 5*d*- transition metals, obtained by quenching of melts and by arc melting with further homogenizing annealing.

It is shown that ternary alloys, concentration of which is expressed by formula $Al_{90+x}Fe_3Nb_{4+x}$ upon quenching are amorphous with distinct “molecular clusters”, centred by transition metal atoms, distributed regularly in bulk of alloy. By combination of high temperature X–ray diffraction and Mössbauer spectroscopy methods it was revealed that crystallization of such alloys has three stages. First of them is related with extraction of nanocrystalline Al in amorphous matrix and second one with formation of two intermetallides: Al_3Nb compound and Al_6Fe metastable phase. Appearance of new type of magnetic ordering, revealed at 700 K, is due to cooperation of layers of Al_6Fe phase by Fe-atoms with nearest almost spherically symmetric arrangement of Al-atoms. As result the formation of $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe) crystalline compound with Penrose quasicrystalline cell like structure. Fractional content of new phase increases with temperature and become saturated at 650 K. Such structural transformations are confirmed by scanning electron microscopy. The crystallization of alloy is accompanied by drastic decrease of integral microhardness from 1900 MPa in amorphous state to ~ 800 MPa after crystallization of three compounds.

Al–enriched rapidly quenched alloys of Al–V system show the crystalline structure, and at that their concentrations are different than those, predicted by equilibrium phase diagram. On the reason that decomposition of Al_3V phase process

according to few peritectic reactions has no time to be completed, this phase coexists with Al and $Al_{21}V_2$ phases.

It was shown that in ternary $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ alloys at rapid quenching it is possible the competition of two icosahedral quasicrystalline phases. Particularly the sample of $Al_{94}V_4Fe_2$ contains only two coexisting phases with different quasicell parameter of content, corresponding formulas $Al_{86}V_{9,3}Fe_{4,7}$ and $Al_{86}V_{4,3}Fe_{9,7}$. It is shown that increase of total content of transition metal promotes the formation of the phase with higher value of quasicell parameter and amorphous phase that is supposed to be caused by structural competition at quenching of alloy. Total microhardness significantly depends on content of alloys and increases gradually from 867 up to 3000MPa with increasing of total content of transition metals from 6 to 12 at. %.

The Al-enriched alloys of Al–Ni–Zr(Hf) systems, synthesized by rapid quenching are found to be brittle and partly or particularly amorphous. Metallic ribbons of $Al_{84}Ni_8Zr_8(Hf_8)$ content consist of three phases: Al, $NiAl_3$ and $ZrAl_3$ or $HfAl_3$, respectively. The same ternary phase equilibrium was revealed in casted $Al_{84}Ni_8Zr_8$ alloy, not observed in annealed samples. As the result of phase equilibria studies in Al-enriched corner of phase diagram we have revealed the existence of notable homogeneity regions for $ZrNi_2Al_5$ and $Zr_6Ni_8Al_{15}$ compounds. At first it was pointed out that formation of $Zr_6Ni_8Al_{15}$ compound occurs according to eutectoid reaction $Zr_6Ni_8Al_{15} \downarrow NiAl + ZrNi_xAl_{2-x}$ (structure type – $MgCu_2$). Unknown early ternary equilibrium between phases: $Zr_6Ni_8Al_{15} – NiAl – ZrNi_xAl_{2-x}$ was observed at two temperatures.

It is shown that thermal expansion coefficients of $HfNi_2Al_5$, $Hf_6Ni_8Al_{15}$ and $HfNi_{0.35}Al_{1.65}$ phases reveal some untypical behaviour. For $HfNi_{0.35}Al_{1.65}$ Laves phase thermal expansion coefficient show a linear increasing with temperature. Ternary $HfNi_2Al_5$ and $Hf_6Ni_8Al_{15}$ compounds, which were found to exist in $Hf_{12.5}Ni_{25}Al_{62.5}$ alloy show different dependences of thermal expansion coefficient on temperature. Within temperature region up to 875 K that is supposed to be related with changes in chemical bonding.

Alloys of Al–Ni–Zr(Hf) systems, which corresponds to pseudobinary Laves phases of ST $MgCu_2$ and $MgZn_2$ have been obtained in partly amorphous state by means of mechanical treatment in hydrogen atmosphere. Besides, we have obtained the nanocrystals of the Laves phase, whose size ≈ 6-14 nm, embedded in amorphous matrix. In case of alloys with Hf further amorphization with decomposition into HfH_2, AlH_3 hydrides and nanocrystalline nickel at heating to 873 K. Such sequence of phase transformations was established by means of X–ray diffraction and magnetic phase analysis. The result of hydrogen saturation of Laves phases is appearance of magnetic properties. We supposed that it is caused by change of electron structure of Laves phases. Hydrogen, possessing by higher electronegativity attract electrons from Ni-atoms that results increasing of their magnetic moment.

Temperature dependences of specific electroresistivity of ternary compounds in Al–Ni–Zr(Hf) systems reveal metallic behaviour with tendency to saturation at high temperatures and can be interpreted by Bloch-Grüneisen-Mott model. Such behaviour is caused by 3*d*- electrons of Zr, Hf and Ni– atoms. It was at first revealed for

$Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$ (ST – $MgCu_2$) Laves phases the occurrence of superconductive transitions at temperatures 1,5 K and 0,9 K respectively at concentrations, corresponding the most low concentration of Ni within homogeneity ranges. Contrary, at maximum concentration it is observed Kondo-like behaviour, that is manifested by slight increasing of electroresistivity at approaching to temperature T=0K.

***Key words*:** aluminum alloys, intermetallics, quenching, amorphous alloys.

АННОТАЦИЯ

Швед Е.В. **Структурные изменения и фазовые превращения в аморфных и кристаллических сплавах систем Al–Ni–Zr(Hf), Al–V, Al–Fe–V(Nb).** – Квалификационная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.13 «физика металлов» – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Диссертация посвящена исследованию структурных превращений в сплавах алюминия с 3*d*-, 5*d*- переходными металлами, полученных методами закаливания расплавов и электродуговой плавки с последующим гомогенизирующим отжигом. Показано, что сплавы $Al_{90+x}Fe_3Nb_{4+x}$, которые в закаленном состоянии являются аморфными с характерными «молекулярными кластерами», в процессе термообработки кристаллизируются с выделением нанокристаллического Al и соединений Al_3Nb и метастабильной Al_6Fe, которая распадается на Al и $Al_{13}Fe_4$. Установлено, что в сплавах типа $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ при сверхбыстрой закалке возможна конкуренция двух икосаэдрических квазикристаллических фаз, причем рост содержания ПМ способствует образованию фазы с большим параметром квазирешетки и аморфной фазы, что вызывает существенное повышение интегральной микротвердости. Обогащенные алюминием сплавы систем Al–Ni–Zr(Hf), синтезированные методом сверхбыстрого закаливания, были кристаллическими, однако сплавы, соответствующие составам псевдобинарних фаз Лавеса удалось частично аморфизировать методом водородной обработки. А для сплавов с Hf обнаружено дальнейшую аморфизацию с распадом на гидриды металлов и нанокристаллический никель при нагревании методами рентгеновской дифракции и фазового магнитного анализа. Впервые установлено, что микрокристаллы кубических фаз Лавеса систем Al–Ni–Zr(Hf) могут демонстрировать сверхпроводимость при концентрации никеля в сплаве, которая соответствует минимальным значением в пределах областей гомогенности.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, интерметаллиды, закаливание, аморфные сплавы.