Міністерство освіти і науки України
Львівськийнаціональний університет імені Івана Франка
Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Швед Олена Василівна

УДК 539.264+669.715/716:621.785

Дисертація

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

01.04.13 - фізика металів
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ О.В. Швед

Науковий керівник: Мудрий Степан Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2019

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 наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.13 «фізика металів» (10 – Природничі науки) – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Робота присвячена дослідженню структурних змін та фазових перетворень у сплавах алюмінію з 3*d*- і 5*d*- перехідними металами, одержаних методами гартування розплавів та електродугової плавки із наступним гомогенізуючим відпалом.

Показано, що потрійні сплави, склад яких описується загальною формулою $Al_{90+x}Fe_3Nb_{4+x}$, у загартованому стані є аморфними із характерними молекулярними кластерами, центрованими атомами перехідних металів і рівномірно розподіленими в об’ємі сплаву. Поєднанням методів високотемпературної Х-променевої дифракції та месбауерівської спектроскопії виявлено, що кристалізація таких сплавів відбувається у три етапи. Перший пов’язаний із виділенням нанокристалічного Al у аморфній матриці, другий – з утворенням двох інтерметалідів: сполуки Al_3Nb і метастабільної фази Al_6Fe. Поява нового типу магнітного впорядкування, яке зафіксоване на месбауерівських спектрах за 700 K, є відображенням обєднання шарів фази Al_6Fe атомами Fe із майже сферично симетричним алюмінієвим оточенням. У результаті цього формується кристалічна сполука $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe) із структурою, близькою до квазікристалічної решітки Пенроуза. Відносний вміст нової фази зростає з підвищенням температури і виходить на насичення за 650 K. Існування таких структурних перетворень підтверджують результати скануючої

електронної мікроскопії. Кристалізація сплаву супроводжується різким спадом інтегральної мікротвердості від 1900 МПа у аморфному стані до ~ 800 МПа після кристалізції трьох сполук.

Збагачені алюмінієм швидко загартовні сплави системи Al–V мають кристалічну будову, причому їх склад відрізняється від складу відображеного на рівноважній діаграмі стану. У зв'язку із недостатнім часом, необхідним для розпаду фази Al_3V згідно до перитектичних реакцій, її спостережено у сплаві одночасно із фазами Al і $Al_{21}V_2$.

Встановлено, що у потрійних сплавах типу $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ при надшвидкому гартуванні можлива конкуренція двох ікосаедричних квазікристалічних фаз. Зокрема, зразок складу $Al_{94}V_4Fe_2$ містить одночасно дві фази із різними параметрами квазіґраток, склади яких можна описати формулами $Al_{86}V_{9,3}Fe_{4,7}$ та $Al_{86}V_{4,3}Fe_{9,7}$. Встановлено, що зростання сумарного вмісту ПМ сприяє утворенню фази із більшим параметром квазіґратки та аморфної фази, що може бути спричинене структурною конкуренцією при гартуванні сплавів. Інтегральна мікротвердість суттєво залежить від складу сплавів і монотонно зростає від 867 до 3000 МПа із підвищенням загального вмісту перехідних металів від 6 до 12 ат.%.

Збагачені алюмінієм сплави систем Al–Ni–Zr(Hf), синтезовані методом надшвидкого гартування, одержано крихкими та частково або повністю кристалічними. Металеві стрічки складу $Al_{84}Ni_8Zr_8(Hf_8)$ містять три фази: Al, Al_3Ni та метастабільні Al_3Zr чи Al_3Hf, відповідно. Така ж потрійна фазова рівновага виявлена у литому сплаві $Al_{84}Ni_8Zr_8$, але не спостережена у відпалених зразках. У результаті дослідження фазових рівноваг у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr за 525 та 1070 K, нами виявлено існування значних областей гомогенності сполук $ZrNi_2Al_5$ та $Zr_6Ni_8Al_{15}$. Вперше виявлено евтектоїдне утворення фази $Zr_6Ni_8Al_{15}$ згідно реакції $Zr_6Ni_8Al_{15} \downarrow NiAl + ZrNi_xAl_{2-x}$ (CT – $MgCu_2$). Невідома раніше потрійна рівновага між фазами: $Zr_6Ni_8Al_{15}$–NiAl–$ZrNi_xAl_{2-x}$ спостережена нами обох досліджуваних температур.

Встановлено, що коефіцієнти термічного розширення фаз $HfNi_2Al_5$, $Hf_6Ni_8Al_{15}$, $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ виявляють нетипові особливості. Фаза Лавеса складу $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ характеризується лінійним зростанням коефіцієнта розширення із температурою, тоді як тернарні сполуки $HfNi_2Al_5$, $Hf_6Ni_8Al_{15}$, виявлені у сплаві складу $Hf_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ демонструють різні залежності коефіцієнтів теплового розширення в широкому інтервалі температур аж до 875 K, що може бути пов'язано із особливостями хімічних зв'язків між атомами.

Сплави систем Al–Ni–Zr(Hf), які за складами відповідають псевдобінарним фазам Лавеса (СТ $MgCu_2$ і $MgZn_2$,) вдалось частково аморфізувати методом механічної обробки під тиском водню. Одержано нанокристалічні зерна фаз Лавеса розміром ≈ 6-14 нм у аморфній матриці. Для сплавів із Hf, при нагріванні до 873 K спостережено подальшу аморфізацію із розпадом на гідриди металів HfH_2, AlH_3 та нанокристалічний нікель. Така послідовність фазових переворень була встановлена методами Х-променевої дифракції та магнітного фазового аналізу. Наслідком наводнення фаз Лавеса системи Al–Ni–Hf є поява феромагнітних властивостей. Ми припускаємо, що це викликано зміною електронної структури фаз Лавеса. Гідроген, володіючи вищою електронегативністю стягує на себе електрони із атомів нікелюі забезпечуєтаким чином підвищення їхнього магнітного моменту.

Температурні залежності питомого електроопору потрійних сполук систем Al–Ni–Zr(Hf) виявляють металічну поведінку із тенденцією до насичення при високих температруах і описуються моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта. Така поведінка викликана наявністю 3*d*- електронів атомів Zr, Hf та Ni. Для фаз Лавеса $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$) вперше виявлено надпровідні переходи за температур 1,5 K та 0,9 K, відповідно, при складах, що відповідають найменшій концентрації нікелю у межах областей гомогенності фаз, тоді як при максимальній концентрації – навпаки спостережено кондоподібну поведінку, яка відображається незначним зростанням електроопору при наближенні температури до нуля.

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 Science and Education 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 quazicrystalline phases. Particularly the sample of $Al_{94}V_4Fe_2$ contains only two coexisting phases with different quazicell 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 quazicell 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 3000 MPa 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, Al_3Ni and Al_3Zr or Al_3Hf, 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 $Zr_6Ni_8Al_{15} \downarrow NiAl+ZrNi_xAl_{2-x}$ (ST – $MgCu_2$). 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 amorpization 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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Mudry S. Structural transformations and thermal expansion in aluminum alloys of the Al−Ni−Zr and Al−Ni−Hf systems / Mudry S., Shved O. // Material Science – 2016. – No.2 – P. 76-81.

2. Швед О. Фазові рівноваги в системі Zr-Ni-Al при 250°С / 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. 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.

5. 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.

6. 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.

7. Швед О.В. Особливості взаємодії з воднем фаз Лавеса $TAl_{2-x}Ni_x$, T=Zr, Hf / О.В. Швед, І.І. Булик, С.І. Мудрий, І.В. Борух, О.П. Кононюк // Порошкова металургія – 2018. – № 9-10. – С. 137-146

Тези

1. 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.

2. Швед О.В. Особливості кристалічної структури фаз Лавеса в системах Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf / Швед О.В., Мудрий С.І. // Наук.-техн. конф. «Мікро- та

нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», 22–24 вересня 2015. – Львів: В-во Львів. Політехніки, 2015 – С.116.

3. 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.

4. O. Shved. 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

5. 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

6. Shved O. Hydrogen-induced transformations of the HfNiAl Laves phases // Joint conferences on advanced materials and technologies FNMA’18 and PDS’18. – 1-8 September, 2018, Paralia Katerinis, Greece. – P. 53.

7. 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.

ЗМІСТ

ВСТУП..... 13

РОЗДІЛ 1 **СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗБАГАЧЕНИХ АЛЮМІНІЄМ СПЛАВІВ** 19

1.1 Структура та властивості АМС..... 19

1.1.1. Аморфнй стан металевих сплавів..... 19

1.1.2. Взаємодія алюмінію з перехідними металами..... 21

1.1.3. Дослідження структури АМС..... 25

1.1.4. Моделі структури АМС…..... 26

1.2. Фізичні властивості АМС..... 28

1.2.1. Характеристика властивостей АМС на основі алюмінію..... 30

1.3. Огляд досліджень систем та їхніх сполук..... 32

1.3.1. Система Al–Ni..... 32

1.3.2. Системи Al–Zr(Hf)..... 34

1.3.3. Системи Zr(Hf)–Ni..... 36

1.3.4. Система Al–Ni–Zr..... 38

1.3.5. Система Al–Ni–Hf..... 41

1.3.6. СистемиAl–Fe–V(Nb)..... 42

Висновки до розділу 1…..... 45

РОЗДІЛ 2 **МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ЗРАЗКІВ ТА ЕКПЕРИМЕНТАЛЬНИХДОСЛІДЖЕНЬ**…..... 46

2.1 Синтез зразків..... 46

2.2. Воднева обробка…..…..... 47

2.3. Струтурні дослідження.....…..... 50

2.3.1.Х-променева дифракція сплавів..... 50

2.3.2.Аналіз розширення дифракційних максимумів..... 52

2.3.3.Дослідження мікроструктури……..... 53

2.3.4.Месбауерівська спектроскопія…..... 54

2.4. Вивчення фізичних властивсотей сплавів..... 54

2.4.1.Вимірювання питомого електроопору..... 54

2.4.2.Дослідження магнітних властивостей сплавів..... 56

2.4.3.Вимірювання мікротвердості..... 57

РОЗДІЛ 3 **СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ШВИДКО ЗАГАРТОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Al–Fe–Nb(V)**..... 58
3.1. Структурні дослідження швидко загартованих сплавів системи Al–Fe–Nb..... 58
3.1.1. Структурні зміни у аморфних сплавах $Al_{90}Fe_7Nb_3$ і $Al_{93}Fe_4Nb_3$…..... 60
3.1.2. Низькотемпературна месбауерівська спектроскопія сплавів..... 63
3.1.3. Високотемпературні структурні дослідження сплавів..... 67
3.1.4. Мікроструктурні дослідження сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$..... 65
3.2. Дослідження впливу вмісту ПМ на структуру сплавів Al–V, $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$..... 75
Висновки до розділу 3..... 81

РОЗДІЛ 4 **ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ Al–Ni–Zr(Hf)**..... 83
4.1. Структурні зміни у збагачених алюмінієм ділянках діаграм стану системAl–Ni–Zr(Hf)..... 83
4.1.1. Швидко загартовані сплавиAl$_{84}$Ni$_8$Hf$_8$(Zr$_8$)..... 83
4.1.2. Рівноваги у системі Al–Ni–Zr..... 85
4.2. Теплове розширення деяких сплавів системи Al–Ni–Hf..... 94
4.3. Вплив водневої обробки на структуру фаз Лавеса Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}..... 101
4.4. Вплив водневої обробки на властивості фаз Лавеса системи Al–Ni–Hf..... 109
Висновки до розділу 4..... 115

РОЗДІЛ 5 **ЕЛЕКТРИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКСИСТЕМ Al–Ni–Zr(Hf)**..... 117
5.1. Кристалічні структури сполук систем Al–Ni–Zr(Hf)…..... 117
5.2.Електричні властивості тернарних сполук системиAl–Ni–Zr..... 126
5.3. Дослідження структурних параметрів та електричних властивостей фаз Лавеса Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x} (СТ –$MgCu_2$)..... 129
Висновки до розділу 5..... 135
ВИСНОВКИ..... 136
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ..... 138
ДОДАТОК А..... 150
ДОДАТОК Б..... 155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

АМС – аморфний металевий сплав

ПМ – перехідний метал

РПМ – «ранній» перехідний метал

ППМ – «пізній» перехідний метал

ГДДР – гідрогенування-диспропорціонування-десорбція-рекомбінація

Т – температура

КК – квазікристалічна фаза

i_1,i_2 – ікосаедричні фази

Δ - квадрупольне розщеплення

ІЗ – ізомерний зсув

ПГ – просторова група

СТ – структурний тип

С14 – гексагональна структура типу $MgZn_2$

С15 – кубічна структура типу $MgCu_2$

гцк – гранецентрована кубічна структура

н.ф. – невідома фаза

A – відносна площа компонента у спектрі

X – відсотковий вміст кристалічних фаз

a, b, c, α, β, γ – параметри елементарної ґратки

кт – кімнатна температура

$U_{ізо}$, $B_{ізо}$ – ізотропний тепловий параметр

ρ – питомий опір

θ_D – температура Дебая

L – розмір нанокристалів

σ_S – намагніченість насичення

T_C – температура Кюрі

H_c – коерцитивна сила

ВСТУП

Актуальність теми. Сплави алюмінію із перехідними металами протягом тривалого часу залишаються у центрі уваги фізиків та матеріалознавців у зв'язку з тим, що вони 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. Особливо значний прогрес досягнуто, коли в алюмінієвій матриці присутні інші речовини наномасштабного розміру. 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 у сплавах можуть сприяти збереженню високого рівня міцності та твердості за високих температур. 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 – покращені механічні властивості.

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 високо-нерівноважних умов твердднення розпавів. Тому вивчення структурних та фазових змін в конкретних алюмінієвих сплавах дасть можливість суттєво покращити їх властивості на основі фундаментальних знань про їхню поведінку. У зв'язку з цим робота "Структурні зміни та фазові перетворення у кристалічних та аморфних сплавах систем Al–Ni–Hf(Zr), Al–V та Al–Fe–V(Nb)" сприятиме розв'язанню важливих фундаментальних і прикладних завдань фізики металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами: 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 без свинцевих 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 та фазових змін у швидко загартованих та кристалічних сплавах алюмінію з перехідними металами і вивчення взаємозв'язку цих змін із фізичними властивостями.

Для досягнення мети вирішували такі основні наукові **завдання.**

1. Встановити структурні та фазові зміни при переходахіз аморфного стану в нано- і мікрокристалічний у сплавах систем Al–Ni–Hf(Zr), Al–Fe–V(Nb).

2. Отримати температурні залежності структурного та фазового складу в аморфних сплавах і дослідити процеси нанокристалізації 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 таелектродугової плавки. Одержані аморфні та кристалічні сплави досліджено методом Х-променевої дифракції.

Фізичні властивості досліджували методами: скануючої електронної мікроскопії, месбауерівської спектроскопії, вібромагнітометричним методом, 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 метастабільних інтерметалідів Al_6Fe та $Al_{13}Fe_4$, а також визначено умови формування нанокристалів у аморфній матриці.

2. Вперше показано, що у швидко загартованих сплавах Al–Fe–V утворюється двофазна квазікристалічна система з різними періодами квазіґраток і встановлено, що 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 мікрокристалічну 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 системAl–Ni–Hf(Zr) та їх електричні властивості. Вперше виявлено існування значних областей гомогенності фаз на основі алюмінію, та потрійну рівновагу $Zr_6Ni_8Al_{15}$ – AlNi – $ZrNi_xAl_{2-x}$. 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.

Особистий внесок здобувача. 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; одержала зразки, здійснила Х-променевий фазовий аналіз та побудувала часткові ізотермічні перерізи діаграм стану; дослідила структуру швидко загартованих сплавів і сполук методом Х-променевої дифракції; готувала зразки до вимірювань фізичних властивостей; здійснила поміри мікротвердості; 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 системи Al–Ni–Zr обговорено із д-ром хім. наук О.Л. Сологуб (Інститут фізики твердого стану Технічного університету м. Відень, Австрія).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи обговорено на таких конференціях: XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, Україна, 2015); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, Україна, 2015); First International Workshop “Actual problems of fundamental science” – APFS’2015**,** dedicated to 75 Anniversary of prof. Olekseyuk I.D. (Луцьк, Україна, 2015); Joint conferences on advanced materials and technologies FNMA’17 and PDS’17 (Lviv&Yaremche, Ukraine, 2017); Матеріали об’єднаного наукового заходу: IX Міжнародна наукова конференція РНАОПМ-2018 та ВПЛМШ-2018 (Луцьк, Україна, 2018); Joint conferences on advanced materials and technologies FNMA’18 and

PDS’18 (Greece, 2018); (Vienna, Austria, 2018) та на трьох наукових семінарах кафедри фізики металів.

Публікації. Основні результати досліджень за темою дисертації викладені у 14–ти друкованих роботах, з них 7 статей у фахових журналах та 7 тез доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація містить вступ, 5 розділів, висновки та список використаних літературних джерел із 130 найменувань і додатки. Робота викладена на 156 сторінках машинописного тексту і вміщує 50 рисунків та 20 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СТРУТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗБАГАЧЕНИХ АЛЮМІНІЄМ СПЛАВІВ

1.1. Структура та властивості АМС

1.1.1. Аморфний стан металевих сплавів

Більшість металів у твердому стані мають кристалічну структуру, що означає високий ступінь упорядкування атомів. Аморфні металеві сплави (АМС) є некристалічними і мають склоподібну структуру. При зовнішніх діях аморфні тіла виявляють одночасно пружні властивості, подібно до твердих тіл, і текучість, подібно до рідин.

Перший аморфний металевий сплавбуло одержано у 1960 році групою дослідників під керівництвом професора Дювеза [1] шляхом швидкого гартування сплаву $Au_{75}Si_{25}$. Згодом було синтезовано велику кількість аморфних сплавівіз різноманітними елементами, а отримання аморфного стану виявилось можливим при переході з трьох початкових станів методами надзвичайно швидкого охолодження розплавів, осадження парів, механічного помелу та сплавляння, лазерного опромінення сплавів та твердо-фазних реакцій [2]. Найбільшого поширення серед нихнабув метод загартування розплаву на рухомій металевій підкладці. При цьому розплав охолоджується зі швидкостями 10^6-10^9 K/c і зберігає заморожену структуру рідкого стану. Не всі сплави можуть бути одержані таким способом у аморфному стані. Крім кінетичного критерію склоутворення (високих швидкостей охолодження розплау), важливим для перешкоджання кристалізації сплавів є структурний критерій. Існують деякі напівемпіричні структурні правила, виконання яких є необхідним для склоутворення:

- Мультикомпонентна металева система
- Різниця атомних радіусів компонентів не менше, ніж 12%
- Велика негативна теплота змішування.

Окрім аморфного стану методами швидкого гартування розплавів можуть бути одержані інші нерівноважні стани сплавів, зокрема метастабільні кристалічні сполуки, квазікристали та пересичені тверді розчини. При цьому, як показують дослідження, сплави евтектичних складів при гартуванні їхніхрозплавів схильні до утворення АМС, а сплави, що близькі з складами до перитектик на рівноважних діаграмах стану більш імовірно утворюють квазікристалічні фази при наявності у відповідних кристалічних сполуках тетраедричного оточення атомів ПМ [3]. Згідно з законом евтектик Корне, евтектичні склади підвищують ймовірність склоутворення за рахунок зниження швидкості кристалізації у порівнянні із стехіометричним складом кристалічних сполук.

Однак, згодом було виявлено, що аморфні сплави на основі алюмінію та феруму із вмістом базового компонента більше ніж 80 ат.%, одержані методом надшвидкого гартування розплаву, не обов'язково мають відовідати глибоким евтектикам. А для сплавів алюмінію з перехідними металами (ПМ) та рідкісноземельними (РЗМ) найбільш імовірне склоутворення в межах вмісту алюмінію 82-90 ат.%. Сплави із вмістом алюмінію, більшим за 88 ат.% Al на початковій стадії кристалізації можуть утворювати аморфно-нанокристалічні композити, де нанокристали Al (розміром 5-20 нм) із невеликою об'ємною часткою у сплаві, рівномірно розподілені у аморфній матриці.

Як кількісні характеристики склоутворення було запропоновано декілька температурних параметрів. Зокрема, це нормалізована температура склоутворення $T_{rx} = T_g/T_l$, яка визначається стабільністю рідкої фази, температурний інтервал існування переохолодженої рідини $\Delta T_x = T_x - T_g$, який пов'язаний із стійкістю до кристалізації аморфної фази і є різницею між температурою початку кристалізації і температурою переходу, та $\gamma = \left[T_x/\left(T_g + T_l\right)\right]$, де T_l – температура ліквідуса, а T_g – склоутворення. З кінетичної точки зору, чим вища T_g, тим менша рухливість атомів, а отже, вища здатність до склоутворення і менша стабільність рідкої фази. Сплави з

високою здатністю до склоутворення зазвичай мають низькі знчення T_{rx}. Параметр γ – коефіцієнт, який враховує стабільність рідини та опір кристалізації, і є найкращою характеристикою склоутворюючої здатності [4].

Важливим методом одержання АМС із рівноважного стану є воднева обробка (hydrogen induced amorphization – HIA [5]), яка вперше здійснена на загартованому сплаві Zr_3Rh. Згодом її використали для аморфізації інших сплавів. Особливо ефективним метод виявився для сплавів на основі сполук зі структурою типу фаз Лавеса [6-7]. HIA здійснюють в двох режимах. Один пов'язаний із термічною активацією і є поступовим процесом, інший – викликаний напруженнями ґратки, спричиненими абсорбцією водню. Водень у порах кристалічної структури викликає великі напруження через взаємодію із елементами, що мають велику спорідненість до гідрогену, і таким чином ініціює аморфізацію кристалічного сплаву.

Особливості структуроутворення АМС на основі алюмінію

Є декілька особливостей, властивих металевим склам на основі алюмінію. Зокрема, такі сплави є маргінальними склоутворювачами і для досягнення ааморфного стану їм потрібні високі швидкості охолодження розплавів. Загартовані сплави містять велику кількість нанорозмірних частинок Al. Крім того, сплави на основі алюмінію не мають чітко визначеної температури склоутворення T_g. При температурних дослідженнях сплавів методами диференційного термічного аналізу (ДТА) перед кристалізаційним піком на кривих помітно виділяється невеликий максимум, що відповідає первинній кристалізації Al, за яким слідує гострий пік кристалізації інтерметаліду [8]. Унікальні особливості, що спостерігаються в алюмінієвих сплавах є причинами високої швидкості зародкоутворення при кристалізації АМС та низької швидкості росту кристалів.

1.1.2. Взаємодія алюмінію з перехідними металами

Типові рівноважні взаємодії між алюмінієм та перехідними металами характеризуються високотемпературним солідусом і вузькими температурними

межами існування твердих розчинів, низькою розчинністю ПМ у Al та її різким спаданням із зниженням температури, низьким коефіцієнтом дифузії металів у алюмінії. Тому з метою пошуку нових матеріалів з підвищеними механічними параметрами застосовують нерівноважні методи тверднення розплавів. Зміцнення алюмінієвих сплавів вказаними методами синтезу можливе шляхом реалізації трьох механізмів: 1) ефект здрібнення розміру кристалітів, 2) утворення твердого розчину, 3) включення частинок нового інтерметаліду [9].

Ефект здрібнення розмірів зерен алюмінію та його сплавів на міцність сплаву описує рівняння Холла-Петча:

$$\sigma_F = \sigma_1 + kd^{1/2}, \quad (1.1)$$

де σ_F – межа текучості, σ_1 – напруження тертя, d – середній розмір зерен, k – константа, що характеризує здатність до переходу через межу зерен для даного матеріалу. В ранніх робота припускали, що такий ефект не буде суттєвим для алюмінієвих сплавів, оскільки коефіцієнт k для Al в п’ять разів менший, ніж у Fe. Проте, пізніше було виявлено, що ефект стає дуже сильним завдяки надзвичайно дрібним зернам. Для квазібінарного евтектичного сплаву Al-6%Ni одержано зерна розміром 1 мкн. Згодом одержано сплави із діаметром зерен алюмінію ~100 нм, для оцінки міцності яких може бути застосоване рівняння Холла-Петча.

В основі механізму зміцнення за утворенням пересичених твердих розчинів лежить різниця атомних радіусів компонентів або відмінність у пружних модулях.

Нові можливості покращення механічних параметрів відкривають квазікристалічні фази (КК), які також можуть бути одержані методом надшвидкого гартування розплавів. Ці фази мають нехарактерне для традиційних кристалічних сплавів розташування атомів у ґратці із симетрією п’ятого (ікосаедр), десятого або дванадцятого порядку. У розплавах та загартованих сплавах на основі систем Al–Fe(Ni) виявлено наявність структур із віссю п’ятого порядку, що проявляється розщепленням основного максимуму на кривих інтенсивності. Ікосаедрична конфігурація виявилась більш енергетично вигідною за потенціалом Леннарда-

Джонса, ніж атомні кластери такого самого розміруіз *гцк* ґраткою. Тетраедр є структурою із максимальною щільністю укладки чотирьох сфер, а ікосаедр можна розглядати як сукупність 20 слабо деформованих тетраедрів. Отже, утворення ікосаедричних конфігурацій у розплавах та загартованих сплавах є реалізацією прагнення до максимально щільної упаковки атомів.

Поєднанням різних методів синтезу та обробки сплавів підвищення механічної міцності одержано (рис. 1.1) у таких нерівноважних станах [10]:

- Аморфна фаза
- Наноструктруований *гцк*-Al і сполука, одержана внаслідок кристалізації аморфної фази
- Частково кристалічний *гцк*-Al,втілений у аморфну матрицю
- Наноквазікристалічні структури, оточені Al без меж зерен
- Нанограпульвана аморфна фаза із Al
- Нанограпульований Al, оточений аморфною матрицею

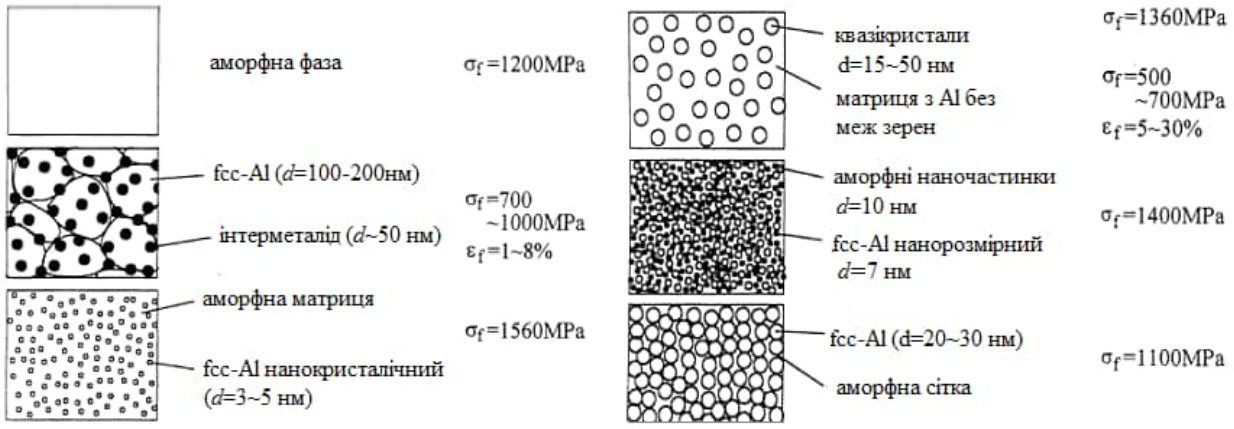


Рис. 1.1. Мікроструктура і механічна міцність нерівноважних сплавів на основі алюмінію [10]

Перші потрійні алюмінієві сплави [11], синтезовані методом гартування розплавів у системах AlBFe(Co), AlFeSi(Ge), були одержані крихкими, що дало підстави припускати, що крихкість є загальною властивістю потрійних сплавів. Але

вже у 1987 р. Іное [12] вдалось синтезувати пластичний сплав AlNiSi(Ge) із вмістом алюмінію 80 ат.%. Пізніше пластичні сплави були одержані у низці систем алюмінію із перехідними елементами Al–РПМ–ППМ (де РПМ – «ранній» перехідний ПМ та ППМ – «пізній» ПМ, є відповідно перехідними металами IV-VI груп та VII-VIII груп). Іное встановив деякі правила формування нерівноважних фаз [10] для сплавів такого типу. Виявлено, що ефективність металу у склоутворенні таких сплавів є найбільшою для ранніх Zr та Hf і спадає в ряду Ti-V-Mo-Nb-Cr-Ta, а у сплавах з W аморфних фаз взагалі не спостерігали за жодних умов. Сплави Al з Ti, атоми якого мають 2 електрони, утворюються у аморфному стані, з V – аморфні та квазікристалічні, з Cr і Mn – квазікристали. ППМ мають більшу спорідненість до протона і можуть утворювати міцніші зв'язки. Тому у сплавах типу Al–ППМ кристалізуються інтерметаліди в алюмінієвій матриці. Сплави на основі Al, що містять ППМ – Fe, Co, Ni та Cu, ЕТМ – Ti, Zr, Hf, можуть формувати метал-металевий тип аморфних структур на основі алюмінію (рис.1.2). Загальний огляд усіх попередніх досліджень збагачених алюмінієм загартованих сплавів здійснено у роботах [13,14].

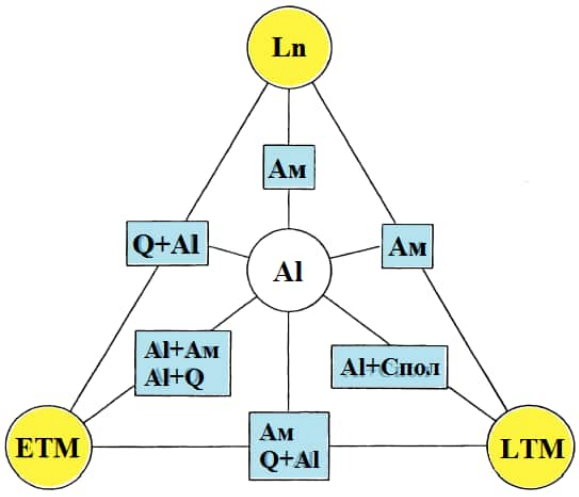


Рис. 1.2. Структура швидко загартованих подвійних і потрійних сплавів на основі алюмінію[10]

1.1.3. Дослідження структури АМС

Структурні дослідження АМС здійснюють прямими та непрямими методами. До прямих відносять методи дифракції Х-променів та електронної мікроскопії. Крім того, для вивчення структурних змін та фазових перетворень використовують непрямі методи, які ґрунтуються на вивченні температурних змін структурно чутливих властивостей. Це, зокрема, ядерний гамма-резонанс, ядерний магнітний резонанс, вимірювання температури Кюрі (магнітний фазовий аналіз).

Найпоширенішим методом вивчення структури є метод висококутового розсіювання Х-променів [15]. Функція інтенсивності розсіювання аморфної фази визачається формулою:

$$I(S) = NF^2(S)\left\{1 + \int_0^\infty 4\pi R^2[\rho(R) - \rho_0]((\sin SR)/SR)dR\right\} \quad (1.2),$$

Де N – число атомів у одиниці об'єму, *F(S)*– амплітуда розсіювання, $\rho(R)$ – кількість атомів у одиниці об'єму, які знаходяться на відстаані R від вибраного атома, S – хвильовой вектор. Послідовність максимумів на кривій визначається послідовністю максимумів функції $I(S) = (\sin SR)/SR$. Оскільки така функція має максимуми при значеннях SR , рівних 7,73, 14,06, 20,46, то радіус кожної координаційної сфери (а також міжатомні відстані до найближчого сусіднього атома) можна розрахувати за співвідношеннями $R_1 = 7{,}73/S_1$, $R_2 = 14{,}06/S_2$ $R_3 = 20{,}46/S_3$, відповідно.

Перший максимум функції узгоджується із рівнянням Еренфеста, що пов'язує мінімальну відстань кореляції у пакуванні твердих сфер із положенням піку на кривій інтенсивності:

$$SR_1 = 5\pi/2 = 7{,}85 \quad (1.3)$$

Криві інтенсивності розсіяння Х-променів для сплавів на основі систем Al–Fe та Al–Ni часто характеризуються наявністю слабо інтенсивних максимумів перед основним піком. Такий вигляд спектрів зумовлений тенденцією до формування у

металевих розплавах кластерів, які визначають не лише ближній порядок, але і вказують на наявність так званого середнього порядку на відстанях 0,5-1,5 нм.

1.1.4. Моделі структури АМС

Ні один із експериментальних методів дослідження не дає змогиоднозначно описати структуру аморфного сплаву. Результати Х-променевої, нейтронної та електронної дифракції показують більш-менш чіткий на відстані двох-трьох сусідніх атомів так званий ближній порядок, але не мають достатньої точності у визначенні функції радіального розподілу (ФРР) та тим більше не дають можливості точного опису структури аморфних сплавів.

Для вирішення цієї проблеми пропонують різні структурні моделі [16]. Існує низка моделей, які можна розділити на дві великі групи: основою першої групи моделей є розгляд структур сплавів як квазірідини (модель випадково розташованих щільно упакованих твердих сфер; кластерна модель), інша група описує аморфний стан як паракристалічний (квазікристалічна, мікрокристалічна).

Модель випадкової щільної упаковки твердих сфер (ВЩУТС). Вперше ідею про ВЩУ атомів запропонував Ф.Р. Бернал при моделюванні структури рідини [22]. Припускаючи, що коливання атомів не перевищують 15%, ВЩУТС-структура може бути побудована п’ятьма типами поліедрів, два з яких – тетраедр та октаедр – відповідають кристалічним ґраткам. На основі припущень Бернала розроблена модель сплавів метал-металоїд, згідно з якою атоми металів займають вершини поліедрів, утворюючи «аморфну сітку», а металоїдні атоми займають пори всередині некристалічних поліедрів. В такому положенні вони забезпечують вищу щільність упаковки і стабілізують структуру. Концентрація металічних атомів при цьому становить 80%, що за концентрацією співпадає із областями легкої аморфізації сплавів такого типу.

У роботі [18] вперше було запропоновано стереохімічний підхід до опису структури АМС, який базується на використанні структурних елементів, що

складаються з центрального атома і оточуючих його, і які в сукупності утворюють певну координаційну комірку. При цьому, найбільш коректний опис структури досягається за умови використання такої комірки, симетрія якої аналогічна до тієї, яка реалізується в кристалічних фазах, що формуються в даній системі. Ці структурні елементи називають кластерами [22]. Припускають, що ці кластери існують у первинному розплаві у вигляді асоціатів і в процесі переохолодження розплаву успадковуються металевим склом.

Експериментально показано, що при вмісті у розплаві близько 20% металоїду молекулярні кластери виникають навіть у рідині, причому атоми металу розташовуються навколо металоїдних атомів.

Фіннеєм Дж.Л. побудовано моделі ВЩУ структур [20], використовуючи поліедри Вороного – многогранники, утворені площинами, проведеними перпендикулярно через центри відрізків, що сполучають центральний атом із найближчими сусідніми. Середнє число граней за Фіннеєм $\overline{N}_F$ = 14,251±0,015, число ребер $\overline{N}_{FF}$ =5,158±0,003. Виходить, що найчастіше у аморфній структурі зустрічається п’ятикутні грані поліедрів Вороного, які не характерні для кристалічних структур. Щоправда, модель Фіннея не відтворюється експериментально без використання релаксаційного потенціалу Леннарда-Джонса.

Квазікристалічна модель описує структури сплавів типу ПМ–М (перехідний метал-металоїд). Згідно з нею атоми металів розташовані у вершинах поліедрів, які зустрічаються у кристалічних сполуках, а центральні пори поліедрів зайняті атомами металоїдів. Структура формується в результаті сильних хімічних зв’язків між атомами ПМ та М. Прикладом таких АМС є сплави системи Fe-B, структура яких – деформована «ґратка» сполуки Fe_3B.

Мікрокристалічна (дислокаційна) модель. АМС можна уявити у вигляді кристалів із надзвичайно великою кількістю дефектів (10^{14} $см^{-2}$ і більше), при якій відстань між ядрами дислокацій порядка кількох атомних радіусів. При такій

концентрації дефектів зберігається тільки ближній порядок структури. Показано, що при введенні в октаедр дислокації під кутом 60° до ребра октаедр перетворюється у деформований тригональний додекаедр. Атомні конфігурації, які виникають у кристалічній структурі алмазу після введення дислокацій, співпадають зі структурою аморфного германію. Це моделювання підтверджує придатність дислокаційної моделі для опису деяких аморфних твердих тіл.

Аналіз структурних моделей багато в чому вказує на їхню подібність. Усі відомі моделі припускають існування деяких структурних одиниць, відмінних за топологією. У випадку мікрокристалічної – це кристалічні многогранники, у кластерній моделі – некристалографічні ікосаедри. Поліедри Вороного, одержані при моделюванні методом молекулярної динаміки із рідкого стану, також є деформованими многогранниками, схожими до деяких топологічних моделей і відображаючими їх симетрію. Ця схожість, а також наявність в аморфній структурі осі п’ятого порядку вказують на правильність загальних закономірностей упаковки атомів в АМС і близькість моделей до реальної структури.

Водночас аморфні сплави дуже різноманітні і, зазвичай, багатокомпонентні, тому моделі структур часто не відповідають реальним структурам сплавів. На сьогодні немає універсальної моделі, яка могла б бути застосована до систем будь-яких складів і достатньо повно описала структуру та її взаємозв'язок із властивостями. Такої моделі може не існувати взагалі, оскільки некристалічний стан є значно різноманітнішим і складнішим за кристалічний, існує багато типів аморфних структур із відмінним ближнім порядком і тому навряд чи можливо описати таку різноманітність однією універсальною моделлю.

1.2. Фізичні властивості АМС

АМС мають склоподібну структуру, через що їх ще називають «металеві скла». Але, на відміну від скла, яке є типовим ізолятором, АМС зазвичай є добрими

провідниками електричного струму. Металеві скла побудовані із випадково розташованих атомів, що звільняє їх від типових дефектів, притаманних кристалічним сплавам (дислокації, межі кристалічних зерен). Відсутність дефектів сприяє тому, що багато аморфних сплавів проявляють покращені механічні властивості (табл. 1.1): високу міцність і твердість, високу зносостійкість [2,21-22].

Високі міцність, пружність та ударна в'язкість роблять АМС перспективними для інженерного використання. Механічні напруги, які здатні витримувати металеві скла майже вдвічі вищі за значення напруг їхніх кристалічних аналогів. Поряд з високою міцністю, АМС характеризуються високою пластичністю при стиску (до 50%) та згинанні [23]. Це пояснюється тим, що пластична деформація протікає у вузьких (10 – 40 нм) локалізованих смугах зсуву, а за межами цих смуг деформація практично не отримує розвитку, що і призводить до низьких значень макроскопічної пластичності при розтягу.

Таблиця 1.1.

Порівняльні характеристики механічних властивостей деякихкристалічних та аморфних сплавів [25]

Властивість	Кристалічний сплав (на основі металу)	Об'ємні АМС
Міцність, МПа	- Al – 200-300 - Ti – 300-1000 - Fe – 300-2000	- Al – 800-1500 - Zr – 1600-2000 - Fe – 2000-3500
Пружність (модуль Юнга), Гпа	- Al – 60-80 - Ti – 100-120 - Fe – 150-200	- Al – 60-80 - Zr – 80-105 - Fe – 140-160
Густина, г/см^3	- Al – 3-4 - Ti – 4-5 - Fe – 7-8	- Al – 3-4 - Zr – ~6 - Fe – 7-8
Ударна в'язкість, МПа×м$^{1/2}$	~ 20-120	~ 20-60

Електроопір аморфних металів у кілька разів перевищує електроопір відповідних кристалічних аналогів, що визначає область їх застосування в силових пристроях електротехніки і електроніки, де аморфні сплави можна ефективно використовувати до частот 100 кГц. Хімічна однорідність та відсутність дефектів забезпечують АМС високу корозійну стійкість.

1.2.1. Властивості АМС на основі алюмінію

Аморфні сплави типу Al–ПМ викликають інтерес завдяки унікальній комбінації високої міцності (~1000 МПа, що приблизно в три рази вище, ніж у їхніх кристалічних аналогів) та малої густини (~3,5-3,7 г/см^3). Більше того, міцність таких сплавів може підвищуватись до 1500 МПа при їхній частковій кристалізації [25]. Важливо, що додавання в сплав ще одного перехідного металу сприяє підвищенню здатності до аморфізації [26]. Сплави типу Al–ПМ знаходять застосування завдяки високій пластичності і можливості до згину на 180° у формі дротів. Механічні параметри сплавів типу Al–ПМ (межа міцності до розриву, модуль Юнга та твердість) продовжують зростати під час нагрівання сплавів завдяки формуванню нанокристалічних частинок розмірами 3-10 нм у аморфній матриці. Отже, підвищення механічних параметрів алюмінієвих сплавів можливе завдяки використанню різних механізмів формування нерівноважних структур [27], зокрема, АМС, квазікристалів, нанокристалів, нанокомпозитів або пересичених твердих розчинів.

Відомо, що більшість властивостей сплавів є структурно чутливими, тому незначна модифікація структури АМС викликатиме їх зміну або появу нових особливостей поведінки сплаву. Виділяють три способи модифікації структур алюмінієвих сплавів: хімічний – легування сплавів іншими елементами, механічний – утворення дефектної структури, та термічний – структурні перетворення в результаті різних термодинамічних умов синтезу.

Багато металів мають однакову з алюмінієм кристалічну, решітку але через несприятливий об'ємний фактор або велике розходження в електронній будові не утворюють з алюмінієм неперервних твердих розчинів. Тугоплавкі перехідні матеріали з великим значенням температурного фактора (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W, Re, Hf, Ta) утворюють з алюмінієм діаграми перитектичного типу.

До допоміжних легуючих елементів відносять перехідні метали, що утворюють з алюмінієм евтектичний або перитектичний блок і стійкі тугоплавкі інтерметаліди (Mg, Cr, V, Ti, Zr, Mo, Ni, Nb). Ці елементи використовують з метою:

1) додаткового зміцнення за розчинним типом;

2) пластифікування, тобто підвищення технологічної пластичності сплаву за рахунок здрібнювання структури (інтерметаліди перехідних металів є для алюмінію модифікаторами I роду);

3) підвищення жароміцності в результаті утворення складних, термічно стійких інтерметалідних фаз і структури каркасного типу.

Термічна обробка – один зі способів впливу на структуру та властивості литих сплавів. Значного поширення набули три основні види термічної обробки алюмінієвих сплавів: відпал; загартування; старіння. Відпал здійснюють у тому випадку, коли нерівноважний стан обумовлює появу зниженої пластичності. Під час відпалу відсутні фазові перетворення, і залежно від початкового стану металу і потрібних характеристик може бути здійснений шляхом рекристалізації, гомогенізації і зняття мікронапружень. Внаслідок відпалу зменшується міцність і зростає пластичність і ударна в’язкість.

Старіння – технологічна операція, під час якої кристалічна структура переходить у стабільніший стан. В процесі старіння утворюються зони Гіньє-Престона – це зони із підвищеною концентрацією розчиненого компонента, розміщені в середині кристала. Залежно від температури процесу старіння буває природнім (низькі і нормальні температури) і штучним (Т= 423-473 К).

Загартування – процес, який застосовують для сплавів, для яких у твердому стані можливі фазові перетворення, що сприяють підвищенню міцності. Він ґрунтується на тому, що при нагріванні сплаву вище лінії розчинності і нижче температури солідуса спостерігається формування α-твердого розчину на основі алюмінію. Під дією нормальних температур розчин нестійкий і в процесі старіння із нього виділяються елементи, які в поєднанні з алюмінієм формують зміцнюючі інтерметаліди. Таким чином, загартування застосовне тільки для алюмінієвих сплавів, що містять елементи, розчинність яких у твердому алюмінії зростає з підвищенням температури, причому в кількості, що перевищує розчинність за кімнатної температури. Загартування алюмінієвих сплавів полягає в нагріванні сплаву до температури, за якої надлишкові інтерметалідні фази повністю або переважно розчиняються в алюмінії, у витримці за цієї температури та швидкому охолодженні до кімнатної температури для одержання пересиченого твердого розчину.

1.3. Огляд досліджень сплавів систем та їхніх сполук

Інформація про фазові рівноваги та умови утворення конкретних інтерметалідівнеобхідна, оскільки дає змогу прогнозувати за відомим складом схильність сплавівдо певного типу нерівноважного структуроутворення. У цьому підрозділі розглянуто відомі літературні дані про досліджувані потрійні системи та подвійні Hf(Zr)–Ni, Al–Hf(Zr) і Al–Ni, Al–Fe. Дані про системи наведені у електронних базах даних [28,29]. Узагальнені кристалогрфічні параметри сполук у досліджуваних концентраційних діапазонах подано у Додатку А (табл. 1-3).

1.3.1. Система Al – Ni

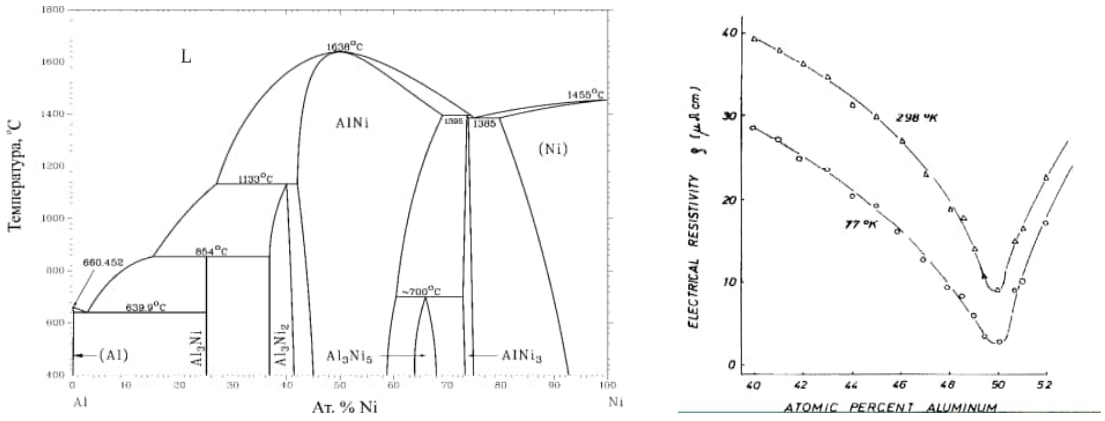
Великий інтерес на сьогодні викликає дослідження евтектичного сплаву Al-$NiAl_3$ як перспективного високотемпературного композиційного матеріалу. Цей сплав утворюється при вмісті Ni (рис. 1.3,*а*) 6 ат.% за 913 K і складається з волокон

$NiAl_3$ у алюмінієвій матриці. Максимальна розчинність нікелю при евтектичній температурі 0,05 ат.%, і знижується до 0,0006 ат.% за 800 К, а при охолодженні методом напилення на металічну підкладку може досягати 15 ат.%. При надшвидкому гартуванні сплавів на основі алюмінію утворюються дві метастабільні сполуки: орторомбічна Ni_2Al_9 і декагональна квазікристалічна. Діаграма стану системи (рис. 1.3), вперше побудована у 1908 році [30], багато разів досліджувалась повторно експериментальними та теоретичними методами [31-32]. Зі сторони Al відбувається евтектичне перетворення, температура якого за різними даними є в межах 903–913 К, а концентрація в евтектичній точці – 2,5–3,06 ат. % Ni. З сторони нікелю спостерігається утворення твердого розчину, концентраційна протяжність якого залежить від температури і досягає понад 20 ат. % за 1658К.Зі сторони Ni перетворення при 1658К є евтектичним, а за температури 1668К – перитектичним і в результаті останнього утворюється сполука Ni_3Al.

Крім твердих розчинів на основі Ni та Al у системі відомо шість інтерметалідів. Сполука складу Ni_3Al_4 на діаграмі стану системи Al–Ni не наведена іавтори [33] зазначають, що ця фаза стабільна лише до температури 853 К. Усі сполуки, окрім $NiAl_3$, утворюють області гомогенності. Сполука Ni_5Al_3 утворюється за температури 973 К і має область гомогенності в межах 32–36 ат. % Al. Більшість сполук утворюються за перитектичними реакціями. Тільки NiAl плавиться конгурентно за 1911 К. Крім того, NiAl має значну область гомогенності від 42,25 до 60 ат.% Ni із характерною нестехіометричною залежністю параметра елементарної комірки. Його закономірне зростання зі зменшенням вмісту Ni від 0,2860 нм (за 60 ат.%) до 0,2882 нм застехіометричного співвідношення елементів, змінюється поступовим спаданнням (знову до 0,2860 нм при 42,25 ат.% Ni) у зв’язку з утворенням вакансій Ni (при мінімальному вмісті нікелю частка вакансій сягає 8%) [34]. Така залежність узгоджується із дослідженою концентраційною залежністю електричного опору цієїсполуки [35], яка характеризується різким мінімумом при стехіометричному складі (рис. 1.3,*б*) за різних температур дослідження.

Концентраційну зміну характеру лінійної металічної залежності пов'язують із вкладом в значення опору розсіювання електронів провідності на дефектах структури.

Структурні властивості, теплота формування сполук, електронні структури інтерметалідів системи Al–Ni детально проаналізовані у праці [36].



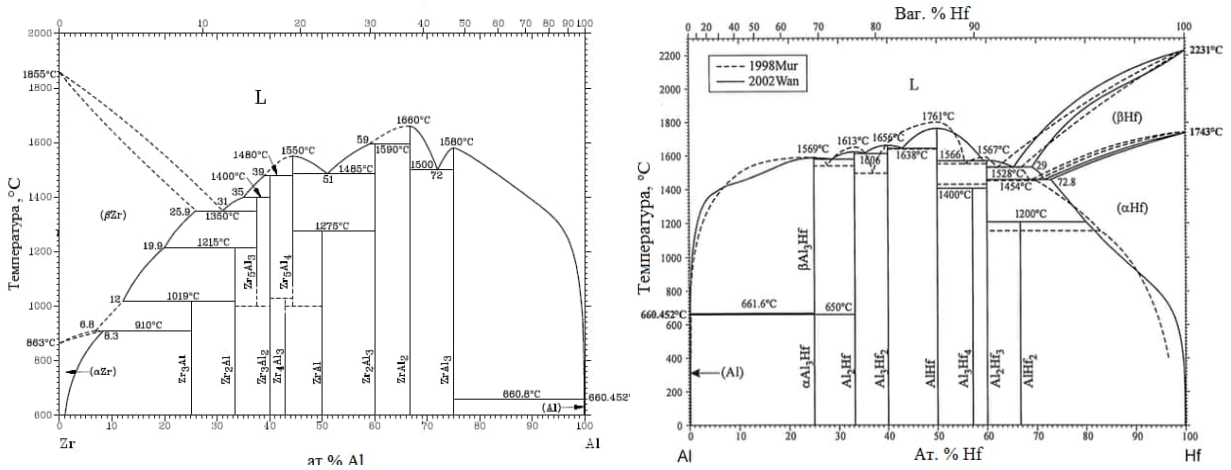
а) *б*)

Рис.1.3. Діаграма стану системи Al–Ni [32](*а*) та залежність питомого електричного опору сполуки NiAl від складу [35] (*б*)

1.3.2. Системи Al–Zr(Hf)

Результати структурних досліджень системи Al–Zr узагальнено у працях [37-40]. Із діаграми стану цієї системи (рис. 1.4) видно, що Al розчиняє дуже незначну кількість Zr (до 0,083 ат.% при 933,60 K). Розчинність Al в Zr значно вища: у αZr становить 10,5 ат.% при 1213 K, а у βZr – 26 ат.% при 1623 K. Діаграма фазових рівноваг складна, повідомлено існування десяти бінарних сполук, більшість із яких утворюються перитектичними та перитектоїдними (ZrAl та Zr_4Al_3) реакціями за винятком Zr_5Al_4, $ZrAl_2$, $ZrAl_3$, які плавляться конгурентно з розплаву. Всі сполуки мають постійний склад, який відповідає формульному вмісту елементів. Експериментальні дані про існування евтектики [41] L → (Al) + $ZrAl_3$ з утворенням стабільної фази $ZrAl_3$ при 929±2 K суперечать термодинамічному моделюванню, що

викликає сумніви у правильності існуючої діаграми у збагачених алюмінієм сплавах. У системі Al–Zr існує низка метастабільних сполук. Гексагональна сполука Zr_5Al_3 утворюється при охолодженні відповідної стабільної фази. Метастабільна кубічна фаза $ZrAl_3$ утворюється швидким гартуванням пересиченого цирконієм (до 3%) твердого розчину Al.



а) *б*)

Рис.1.4. Діаграми стану систем Al–Zr [37] (*а*) та Al–Hf[43] (*б*)

Подвійну систему Al–Hf детально вивчено у праці [42] за результатами мікроструктурного, рентгеноструктурного і термічного аналізу, а пізніше повторно досліджено Мюрреєм [43]. Узагальнену за цими даними та результатами термодинамічних досліджень діаграму стану системи представлено на рис. 1.4,*б*. У системі Al–Hfутворюються три типи твердих розчинів на основі чистих компонентів – (αHf), (βHf), (Al), причому розчинність є значно більша зі сторони гафнію, зокрема, у фазі (βHf) розчиняється до 33–35 ат.% Al при 1803 K, а в (αHf) за температури ~1723 K – до 30 ат.% Al. Розчинність гафнію в (Al) максимальна за температури 938 K (0,19ат.%), зі зниженням температури зменшується, і становить 0,02ат. % Hf за кімнатної температури.

З літературних даних відомо про існування в системі восьми інтерметалідів. Чотири фази: HfAl, Hf_3Al_2, $HfA1_2$ і $HfAl_3$ – плавляться конгруентно, фаза Hf_2Al_3

утворюється за перитектичною реакцією, а фаза Hf_4Al_3 формується перитектоїдно. Сполука $HfAl_3$ має дві поліморфні модифікації: низькотемпературну α-$HfAl_3$ і високотемпературну β-$HfAl_3$. Фаза Hf_5Al_3 на діаграмі стану системи Al–Hfне наведена. Ця фаза, структура якої належить до гексагонального типу Mn_5Si_3, стабілізується незначними домішками карбону [44].

1.3.3. Системи Zr(Hf)–Ni

Повні експериментальні дослідження систем здійснено у праці [44]. Загальний огляд попередніх досліджень структури сполук і фазових рівноваг системи Zr–Ni виконано у [46]. Показано,що при евтектоїдній температурі αZr розчиняє 0,2 ат.% Ni, а βZr – 2,92 ат.%, а розчинність цирконію в нікелі становить 0,6 ат.%. Повідомлено, що існує вісім інтерметалічних сполук, жодна із яких не має області гомогенності (рис. 1.5). Три інтерметалічні фази: Zr_2Ni, ZrNi, Zr_2Ni_7 плавляться конгурентно, чотири інші $ZrNi_5$, Zr_8Ni_{21}, Zr_7Ni_{10}, Zr_9Ni_{11} утворюються за перитектичними реакціями, а $ZrNi_3$ – за перитектоїдною. У системі формуються чотири евтектики: (Ni)+$ZrNi_5$, Zr_8Ni_{21}+Zr_7Ni_{10}, ZrNi+$ZrNi_2$ та (βZr)+Zr_2Ni і може відбуватися одна евтектоїдна реакція (βZr)→ (αZr)+$ZrNi_2$. За результатами моделювання [47] виявлено область гомогенності $ZrNi_5$ та повідомлено, відмінну від експериментальної, температуру евтектики між ZrNi і $ZrNi_2$ (1305±5K); наступні експериментальні дослідження [48] виявили близьку температуру евтектичного перетворення (1298 K).

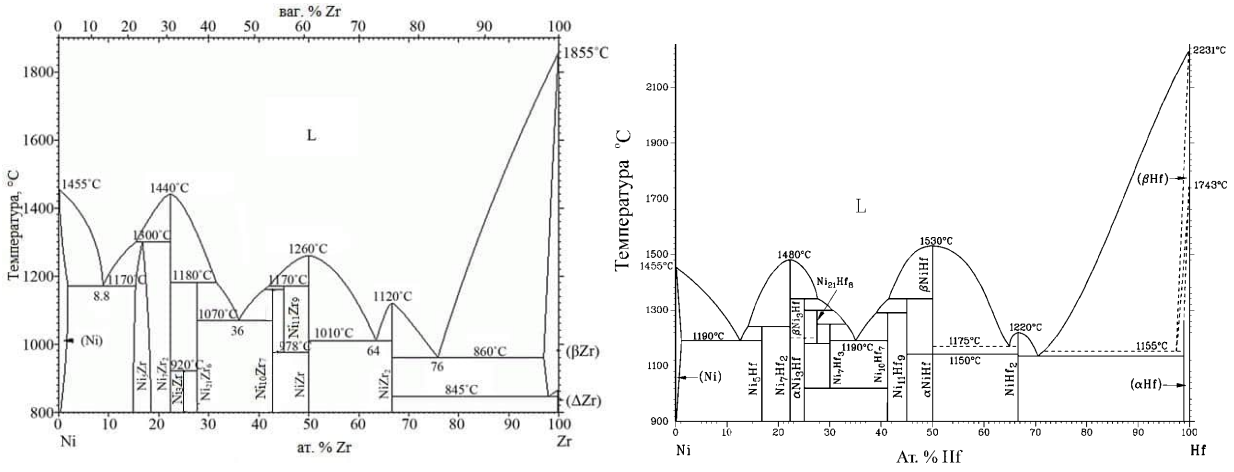
Встановлено [49] дві поліморфні модифікації фази Zr_9Ni_{11}: низько-температурна має тетрагональну структуру (ПГ *P4/m*), апри 1273K структура сполуки Zr_9Ni_{11} –об’ємноцентрована (ПГ *I4/m*).

Сполука Ni_3Zr формується за перитектоїдною реакцією із фаз Zr_8Ni_{21} та Zr_2Ni_7 при 1193±10 K [50]. Недавно встановлено, що фаза $ZrNi_3$ присутня у зразку стехіометричного складу аж до температури 1123 K [51].

Дану систему неодноразово вивчали методами металографічного, термічного і рентгенівського аналізу. У роботі [52] виконано термодинамічний розрахунок системи на основі попередніх експериментальних даних та побудовано оптимізовану діаграму системи Hf–Ni. Автори прогнозували існування в цій системі восьми бінарних сполук, проте експериментально було виявлено лишесполуку Hf_8Ni_{21}, яка утворюється за перитектичною реакцією з β–$HfNi_3$ і розплаву та існує в обмеженому інтервалі температур [54].

За останніми експериментальними даними стало відомо, що існує дев'ять бінарних сполук, із яких фази Hf_2Ni, HfNi і Hf_2Ni_7 плавляться конгруентно, а решта утворюються за перитектичними реакціями.

Сполука $HfNi_3$ утворюється за перитектичною реакцією при 1623±20 K і має поліморфне перетворення. Для обох модифікацій фази $HfNi_3$ вивчено кристалічну структуру [55]. Фаза Hf_3Ni_7 стабільна в інтервалі температур від 1523±20 K до 1289±3K і розкладається за евтектоїдною реакцією на Hf_7Ni_{10} та $HfNi_3$[56]. Фаза Hf_8Ni_{21} існує в температурному інтервалі між 1573±20 та 1448±10 K і евтектоїдно розкладається на Hf_3Ni_7 та $HfNi_3$. Існування поліморфного перетворення за температури 1773 K виявлено також для фази HfNi, але кристалічна структура β-HfNi на сьогодні невідома.



а) *б*)

Рис.1.5. Діаграми стану систем: Zr–Ni [46] (*а*) та Hf–Ni [53] (*б*)

1.3.4. Система Al–Ni–Zr

Вперше повний ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи (рис. 1.6) побудовано за температури 1073 K у праці [57]. В наступних дослідженнях побудовані часткові ізотермічні перерізи при 1123 K до вмісту Al 75%, а також при 1323 [58], 1273 та 1373K [59] в багатій нікелем частині діаграми стану. Опис усіх фазових рівноваг та структур сполук потрійної системи та обмежуючих її подвіних здійснено у [60].

Результатами досліджень встановлено існування восьми тернарних сполук [61,62], наведено їхні структурні типи та параметри елементарних комірок без детального вивчення кристалічних структур (додаток А). Сполуки характеризуються постійним складом, за вийнятком фази Лавеса СТ $MgCu_2$, що утворює значну область гомогенності (10 ат.%) вздовж ізоконцентрати цирконію. Збільшення вмісту алюмінію в позиції 16*d* від 0,75 до 0,90 супроводжується зростанням параметра ґратки від 0,7343 до 0,7464 нм [62]. Пізніше повідомлено, що схожу область гомогенності утворює фаза τ_4 (СТ Th_6Mn_{23}) при 1123 K [58].

Шляхом нагрівання швидко загартованих аморфних сплавів одержано кристалічну фазу Zr_5Ni_4Al, для якої методом Х-променевої дифракції монокристалів виявлено дві модифікації. Невпорядкована ($P4_2/mnm$) є метастабільною та існує до 780 K, а далі перетворюється у стабільну фазу Zr_5Ni_4Al ($P4_2/m$) [63]. В іншій праці [64] структуру відпаленого зразка стехіометричного складу розраховано як надструктуру типу U_3Si_2.

Методом монокристалу уточнено кристалічну структуру сполуки ZrNiAl [65]. Ця сполука належить до власного СТ, тоді як надструктуру типу Fe_2P, повідомлену для цієї сполуки раніше [66] в даній роботі не підтверджено.

Структура фази τ_5 встановлена методом Х-променевої дифракції монокристалу (власний СТ, просторова група $I4/mmm$ [67]). В пізнішій праці, методом Х-променевої порошкової дифракції [69], виявлено дефекти позицій 4*e* Ni і 8*g* Al, а склад сполуки уточнений як $ZrNi_{2-x}Al_{5-y}$, (x=0,4, y=0,4).

Сполуку Zr_6NiAl_2 досліджено методом монокристалу [57]. У праці встановлено гексагональний тип структури та належність до просторової групи $P6_322$. При дослідженні наводнення сполуки Zr_6NiAl_2 [68] виявлено велику водневу ємність (до 9,7 атомів гідрогену на одну формульну одиницю) і відносно високу термічну стійкість гідриду порівняно із гідридом $ZrNi_2$. Кристалічна структура сполук розрахована у координатах алюмініду Zr_6FeAl_2.

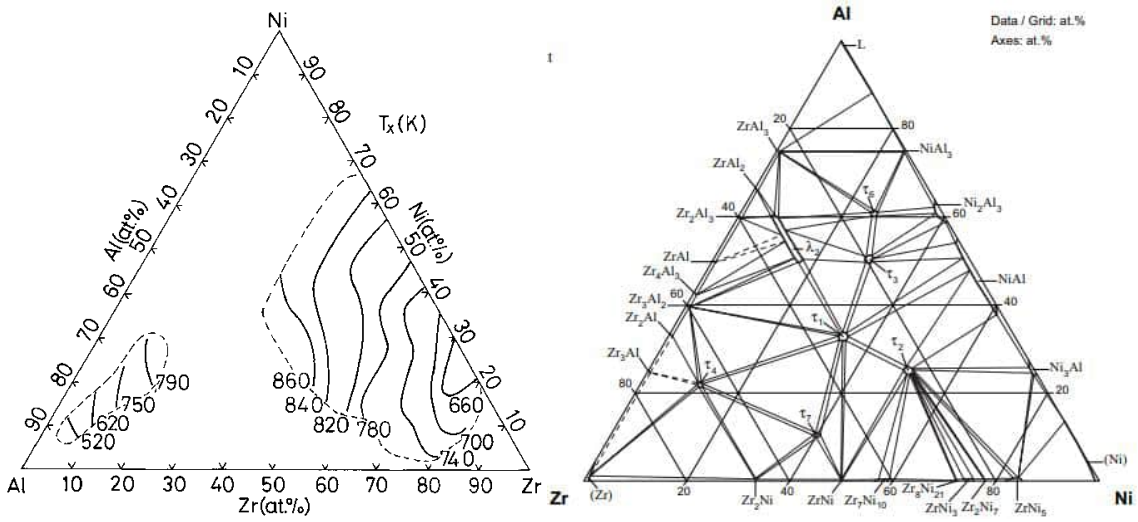
Метастабільна фаза Zr_2NiAl_5 (СТ $AuCu_3$) отримана у литому сплаві, а також при кристалізації аморфного сплаву. Аморфний сплав складу $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$, який відповдає фазі Zr_2NiAl_5, при нагріванні до 1053 К кристалізується у $ZrAl_3$, та τ_3, які згідно з [57] не є у рівноважному стані.

Дослідження кристалізації швидко загартованих сплавів $Zr_{55+x}Ni_{25}Al_{20-x}$, в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 10$ показало, що аморфні сплави цієї області концентрацій кристалізуються у суміш фаз Zr_3Al_2, ZrNi та Zr, яка не відповідає рівновагам при 1073 К.

Незважаючи на технологічну важливість вказаних сплавів дуже невелика кількість досліджень присвячена фізичним властивостям алюмінідів цирконію і нікелю. Теплота формування рідких сплавів та теплоємність вивчалися як експериментальними, так і теоретичними методами [70-73] в межах області легкої аморфізації. У системі передбачено існування двох областей амрфізації [74], одна із яких вузька і знходиться у збагаченій алюмінієм ділянці. Проте, авторами дослідження [75] встановлено, що у цій ділянці формування повністю аморфного сплаву неможливе, натомість, аморфізації сприяє додавання четвертого компонент а Fe чи V. У праці [76] досліджено мікроструктуру та твердість отриманого надшвидким гартуванням з рідкого стану сплаву складу $Zr_1Ni_{10}Al_{89}$, який відпалювали при різних температурах. При його дослідженні виявлено, що наявність нанорозмірних кристалітів фази $NiAl_3$ у загартованому сплаві підвищує мікротвердість сплаву до 4,5 ГПа. Після відпалу у матриці Al та $NiAl_3$ виявлено

кристалізацію ще однієї метастабільної фази – $ZrAl_3$, присутність якої, навпаки, знижує мікротвердість.

Здійснено дослідження низькотемпературної питомої теплоти утворення в інтервалі температур 3,2-10,3 K, (температура Дебая θ_D = 5K) та густини електронних станів фази Гейслера $ZrNi_2Al$ із використанням моделей Дебая та Ейнштейна [77]. Автори наголошують на необхідності електронно-фононної взаємодії для стабільності фази. Зонна структура та густина електронних станів сполуки Zr_5Ni_4Al, розрахована у роботі [**Error! Unknown switch argument.**] з точки зору узагальнених градієнтних наближень, вказує на відсутність магнітного впорядкування матеріалу та домінування на рівні Фермі *d*-станів Zr та Ni.



а) *б*)

Рис.1.6. Концентраційна залежність температур кристалізації сплавів Al–Ni–Zr [74] та ізотермічний переріз діаграми стану системи (*б*) за 1073 K [60]

1.3.5. СистемаAl–Ni–Hf

У праці [79] вперше повідомлено ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Ni–Hf за температури 1073 K. Авторам синтезовано близько 100 потрійних сплавів методом електродугового сплавляння шихти з вихідних металів високого

ступеня чистоти (99,99 мас. % основного компонента) в атмосфері аргону. Для вивчення фазового складу зразків використали мікроструктурні дослідження та метод рентгенофазового аналізу. Дослідження сполук систем здійснено у працях [80,81]. Узагальнену за цими даними діаграму фазових рівноваг системи Al–Ni–Hf зображено на рис. 1.7.Побудовано також часткові ізотермічні перерізи діаграми стану системи Al–Ni–Hf сплавів, збагачених нікелем при 1273 та 1473 K [82] із вмістом до 35 ат.% Al і до 23 ат.% Hf. Використано методи оптичної мікроскопії, рентгенівської дифракції та електронно-зондового мікроаналізу, а також показано,що розраховані ізотермічні перерізи [83] добре узгоджуються із експериментальними даними.

У цій системі виявлено існування дев'яти тернарних алюмінідів, проте структури двох із них – $Hf_4Ni_{16}Al_5$ та Hf_5Ni_4Al – не були визначені. Кристалічна структура сполуки приблизного складу $Hf_4Ni_{16}Al_5$ досі залишається невідомою, тоді як структуру сполуки Hf_5Ni_4Al розшифрували методом X-променевої дифракції порошку [84].

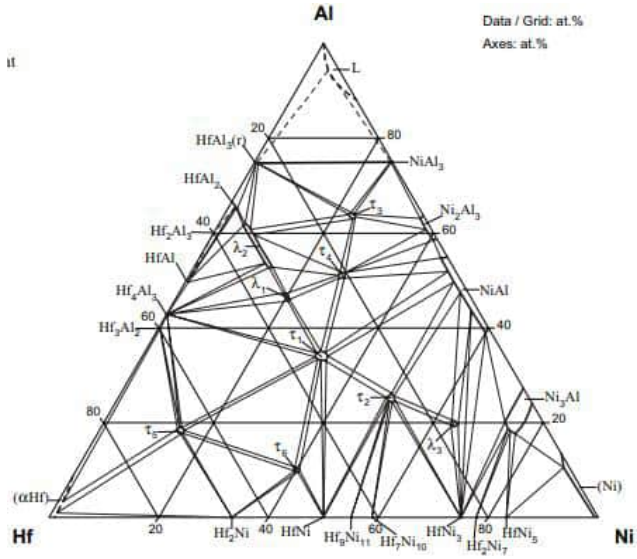


Рисунок 1.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Ni–Hf [80]

Для багатьох фаз різні автори пропонували дещо відмінні концентрації, проте переважна більшість сполук характеризується постійним складом, помітну область гомогенності (близько 10 ат. %) вздовж ізоконцентрати гафнію утворює лише фаза Лавеса з кубічною структурою типу $MgCu_2$, натомість область гомогенності фази із структурою типу $MgZn_2$ не перевищує 3 ат. %.

Встановлено, що за температури 1273 Крозчинність гафнію в алюмініді Ni_3Al із кубічною структурою типу $AuCu_3$ досягає 8 ат.% [82], а за умов швидкого гартування – 11 ат. % [85].

1.3.6. Дослідження системAl–Fe–V(Nb)

Ферум є одним із основних перехідних металів, що додається в алюмінієві сплави з метою підвищення міцності та жаростійкості. Одним із найважливіших елементів, який може бути застосований для підвищення механічних параметрів сплавівсистемиAl–Fe є Nb [86-88]. Так, збагачені Al потрійні сплави Al–Fe–Nb характеризуються низькими модулями Юнга, високою мікротвердістю та стійкістю до корозії [89].

Система Al–Fe–V

Огляд усіх попередніх досліджень досліджень сполук і сплавів системи здійснено у працях [90-91]. Але більшість відомих досліджень здійснено для сплавів багатої алюмінієм частини діаграми стану. Вперше фазові рівноваги у збагаченій алюмінієм ділянці досліджено за 523 і 723 K [92]. Методами мікроструктурного, термічного, X–променевого аналізу та аналізу мікротвердості досліджено серію сплавів системи Al–Fe–V, відпалених за 723 K протягом 1400 год [93]. На основі цих даних побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи та виявлено евтектику Fe_4Al_{13}–V_2Al_{21} за 883 K при концентрації Fe 83 ат. %. Кристалографічні дані для сполук зі збагаченої алюмінієм частини діаграми стану приведено у таблиці 3.

Розчинність Fe і V у Al незначна і становить 0,3 та 0,03 ат.% відповідно [94]. Однак, при надшвидкому гартуванні розплавів її значення може зростати до 1,25 у V та 4,4 ат.% для Fe. Параметр елементарної комірки пересиченого (Al), що містить 4,4 ат.% Fe становить ~ 0,4012 нм. Різкіше зростання параметра комірки спостерігається при утворенні пересичених твердих розчинів V – він спадає до 0,4042 нм при вмісті ванадію 1,2 ат.% [95].

При гартуванні існує можливість утворення кількох метастабільних фаз. Фаза Al_6Fe, вперше виявлена у праці [93] як метастабільна, спостережена також у швидко загартованих сплавах складів $Al_{95,3}Fe_4V_{0,7}$ та $Al_{94}Fe_6$ в матриці (Al) [96]. Крім того, у сплавах з ванадієм при високих швидкостях охолодження розплаву можливе формування метастабільних ікосаедричних КК-фаз [97-101].

Подвійні сполуки системи Al–V можуть розчиняти значну кількість Fe. Так, VAl_3 може містити 6,5% Fe, V_4Al_{23} – 2,0%, V_7Al_{45} – 1,7%, V_2Al_{21} – 4,5%. Серед сполук системи Al–Fe найбільших значень досягає розчинність ванадію в Fe_4Al_{13}: 2% при нормальній температурі і 5% за 723 K.

Скіннером зі співавт. [99] вперше вивчено процес утворення квазікристалічних фаз при вмісті до 16 ат.% феруму і 10% ванадію та досліджено залежність параметра ґратки фази від вмісту V та Fe. Іное зі співавторами [100] встановив значне зростання мікротвердості швидко загартованих сплавів на основі системи Al–Fe–V при утворенні в них квазікристалічних фаз.

Система Al–Fe–Nb

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Fe–Nb вперше побудовано за 1073 K Бурнашовою зі співавт. [103]. Крім того, повідомлені перерізи за 1273 [104] та недавно [105] за 1423 і 1723K. У збагаченій алюмінієм ділянці не виявлено жодної тернарної сполуки. Кристалографічні параметри сполук бінарних систем наведено у додатку А (табл. 3). Усі вони – $Al_{13}Fe_4$, Al_2Fe, Al_5Fe_2 та Al_3Nb не проявляють значної розчинності третього компонента [106]. Термодинамічний опис

системи, енергій Гіббса подвійних сполук, п’ять ізотермічних перерізів за 1073, 1273, 1423, 1573 і 1723 K та проекції поверхні ліквідусів здійснено у праці [106].

Більшість відомих досліджень сплавів системи Al–Fe–Nb присвячені вивченню швидко загартованих сплавів [86-89,107-108]. Одержані методом надшвидкого гартування сплави на основі алюмінію мають переваги над одержаними іншими методами завдяки можливості утворення пересичених твердих розчинів, аморфних фаз, метастабільних сполук та квазікристалів.

У системі існує область легкої аморфізації [88] у межах 87-90 ат.% Al зі співвідношенням Fe:Nb рівним 2:4. При кристалізації сплавів з цієї ділянки концентрацій конкурують фази $FeAl_3$ (Fe_2Al_5) та метастабільна $FeAl_6$ [109]. Показано [107], що аморфні фази Al–Fe, одержані надшвидким гартуванням близькі до квазікристалічних структур, причому додавання Nb знижує ймовірність формування ікосаедричних фаз у аморфній матриці [110], але сприяє здатності до склоутворення та нанокристалізації Al [88].

Висновки до розділу 1

1. З аналізу літератури випливає, що дослідженням нових алюмінієвих сплавів присвячено значну кількість публікацій, більшість з яких пов'язана з вивченням діаграм стану і знаходженням нових фаз, присутність яких у сплаві давала змогу б покращити властивості, які важливі для практичного застосування. Водночас є мало робіт, в яких пов'язують структуру сплавівз фізичними властивостями, вивчають ступінь кореляції і кількісні взаємозв'язки між ними.
2. Серед методів одержання АМС (плазмове напилення, іонне опромінення, лазерна обробка, затвердівання у прикладених зовнішніх електричних та магнітних полях та інші) на сьогодні найперспективнішим є метод гартування сплавів із рідкого стану, який завдяки реалізації твердіння розплаву у екстремально нерівноважних умовах дозволяє отримати структурні та фазові стани (зокрема аморфні, нанокристалічні та квазікристаічні) з унікальними фізичними властивостями. З огляду літератури випливає, що дослідники практично не враховують ролі структурного стану розплаву у передкристалізаційному інтервалі температур у процесах формування структури у твердому стані.
3. Незважаючи на великі можливості практичного використання АМС на основі алюмінію, аналіз літературних даних показує, що на сьогодні немає однозначного розуміння процесів фазоутворення за нерівноважних умов синтезу, а також структурних змін, які в них відбуваються у процесі термічної та механічної обробки, що дає підстави для постановки теми та мети дисертаційного дослідження.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ЗРАЗКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1.Синтез зразків

Синтез аморфних металевих сплавів

Аморфні стрічки, досліджувані в цій дисертаційній роботі одержували методом спінінгування розплаву на гартувальному обладнанні Словацького технічного університету (Slovak Technical University in Bratislava).Зразки із відповідним співвідношенням компонентів попередньо сплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону.Фазовий склад вихідних сплавів перевіряли методом Х-променевого фазового аналізу.

Склади зразків, вибрані для дослідження: $Al_{84}Ni_8Hf_8$, $Al_{84}Ni_8Zr_8$, $Al_{91}V_9$, $Al_{90}V_{10}$, $Al_{94}Fe_2V_4$, $Al_{88}Fe_8V_4$, $Al_{94}Fe_3V_6$, $Al_{94}Fe_2V_4$, $Al_{90}Fe_7Nb_3$, $Al_{93}Fe_4Nb_3$. Співвідношення компонентів сплавів обрані для синтезу на основі даних про можливість легкої аморфізації у системах Al–Fe–Nb, Al–Ni–Zr, та припускаючи ізоструктурність споріднених систем.

Синтез рівноважних сплавів

З метою вивчення фазових рівноваг, дослідження структурних перетворень у сплавах та фізичних властивостей сплавів виготовили 35 трикомпонентних зразків у системі Al–Ni–Hf та 60 – у системі Al–Ni–Zr.

Кристалічні зразки для дослідження готували з шматочків цирконію, гафнію, нікелю та алюмінію чистотою не менше 99,96 мас. % основного компонента. Наважки компонентів розраховували на 3 г.

Вихідні метали у відповідних співвідношеннях сплавляли у електродуговій печі на мідному водоохолджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері

очищеного аргону. Синтезовані сплави запаювали у вакуумовані кварцові ампули і відпалювали за температур523, 1073 K протягом 4 тижнів для кожної температури.

При виборі максимально допустимої температури відпалу керувались значеннями температур плавлення чистих компонентів, відомих бінарних сполук та евтектичних сумішей у подвійних системах. Час відпалу вибирали експериментально, оцінюючи ступінь гомогенності зразка за результатами Х-променевої дифракції (у гомогенних зразках спостерігається чітке розщеплення α_1 і α_2-ліній для висококутових рефлексів).

2.2. Воднева обробка

Високоенергетичний помел у водні

З метою вивчення здатності до аморфізації кристалічних сплавів зразки мололи у планетарному млині. Для дослідження обрали псевдо бінарні фази Лавеса, склад яких можна описати загальною формулою $Al_{2-x}Ni_xHf(Zr)$, де x=0,35 або 0,6, які завдяки особливостям своєї структури здатні поглинати до 10 атомів гідрогену на одну формульну одиницю.

Помел сплавів насичених воднем сплавів проводили в однокамерному планетарному млині FritschPulverisette-6, який забезпечує частоту обертання в межах 100-600 об./хв., тривалість роботи – до 100 год. Мололи зразки у середовищі: гептан (95%) + олеїнова кислота (5%).Пристрій для здійснення цього процесу включає (рис. 2.1): планетарний млин (*1*), герметичну камеру (*2*) з краном, вакуумну систему (*3*) та вентилі (*4*) для наповнення камери воднем або аргоном до необхідного тиску. Контроль вакууму та тиску у камері здійснюють відповідно вакуумметром (*3*) та манометром (*5*). Для продувки камери аргоном встановлено вентиль скиду (*6*).

Злиток сплаву поміщали у герметичну камеру планетарного млина разом із набором куль діаметром 10 мм у кількості 60 штук виготовлених з Cr-Ni

нержавіючої сталі; співвідношення між масами сплаву та куль рівне 1:30. Камеру вакуумували до тиску в кілька сотень Паскаль і подавали водень до заданого тиску (3,0...4,0 МПа). Сплав поглинав водень, утворюючи гідриди фаз-компонентів (контроль здійснюється за допомогою манометра). Перед помелом сплаву в водні його тиск знижували і мололи. Перед помелом у рідині тиск водню знижували, наповнювали камеру рідиною і мололи. Після сухого помелу порошок вивантажували із камери в інертному боксі (в потоці аргону). Після помелу в порошок відмивали від поверхнево активних речовин з використанням центрифуги та розчинників (гептан+спирт).

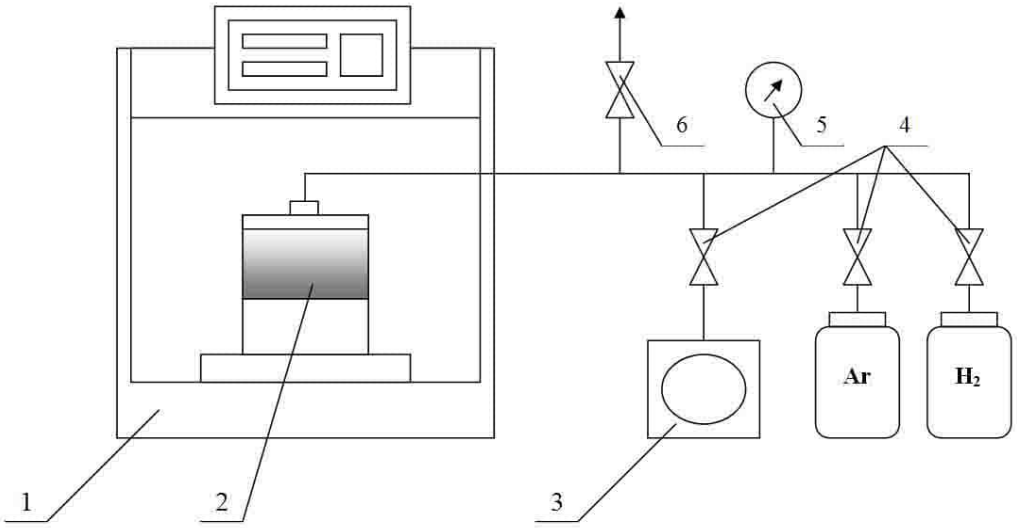


Рис. 2.1 Схема пристрою для помелу сплавів у планетарному млині

Гідрогенування-Диспропорціонування-Десорбція-Рекомбінація (ГДДР)

Процес ГДДР вивчали на розробленій та виготовленій у ФМІ НАН України комп'ютеризованій установці диференціального термічного аналізу (ДТА), яка дозволяє за виділенням (поглинанням) теплоти фіксувати процес утворення (розпаду) гідридних фаз та забезпечує можливість водневої обробки гідридотвірних матеріалів під вакуумом до 10^{-4} Па та за тиску водню ≤10 МПа (рис. 2.3). Вакуум забезпечується за допомогою вакуум системи PT50 (Leybold Vakuum GmbH). Тиск в

автоклаві регулюють за допомогою двох датчиків тиску "Sapfir 5" з діапазоном вимірювання 0-5,0 МПа і "Sapfir 10" з діапазоном вимірювання 0-10,0 МПа. Установка обладнана терморегулятором RIF-101, що забезпечує нагрів з заданою швидкістю до температури 1273 К і підтримки температури на необхідному рівні. Джерелом водню у експериментах служив термосорбційний компресор ОМЕГА-10, виготовлений на основі гідриду сплаву $LaNi_5$.

Покази диференціальної термопари і термопари яка контролює температуру в автоклаві, тиску або вакууму, а також тривалість процесу записуються в файл даних.

Гідрування-диспропорціонування проводилося в три режими. Режим I: початковий тиск водню P_{H2}=3,0 МПа, час витримки при найвищій температурі нагрівτ = 0 год.; режим II: $P(H_2)$ = 3,0 МПа, τ = 3 год.; режим III:$P(H_2)$ = 5,0 МПа, τ = 0 год. Дисорбція-рекомбінація здійснюється в двох режимах. Режим I: час витримки τ = 0 год.; режим II: τ = 3 год (рис. 2.2).

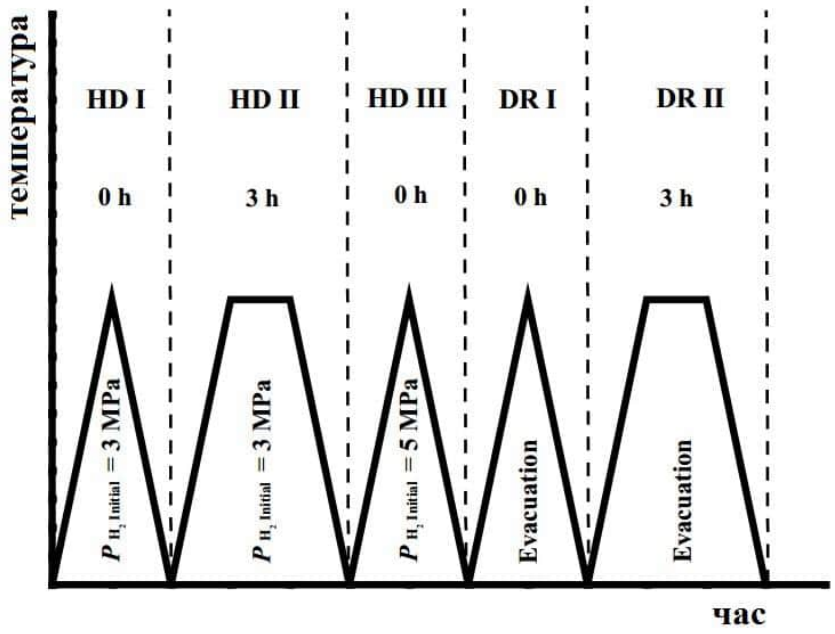


Рис. 2.2. Режими обробки

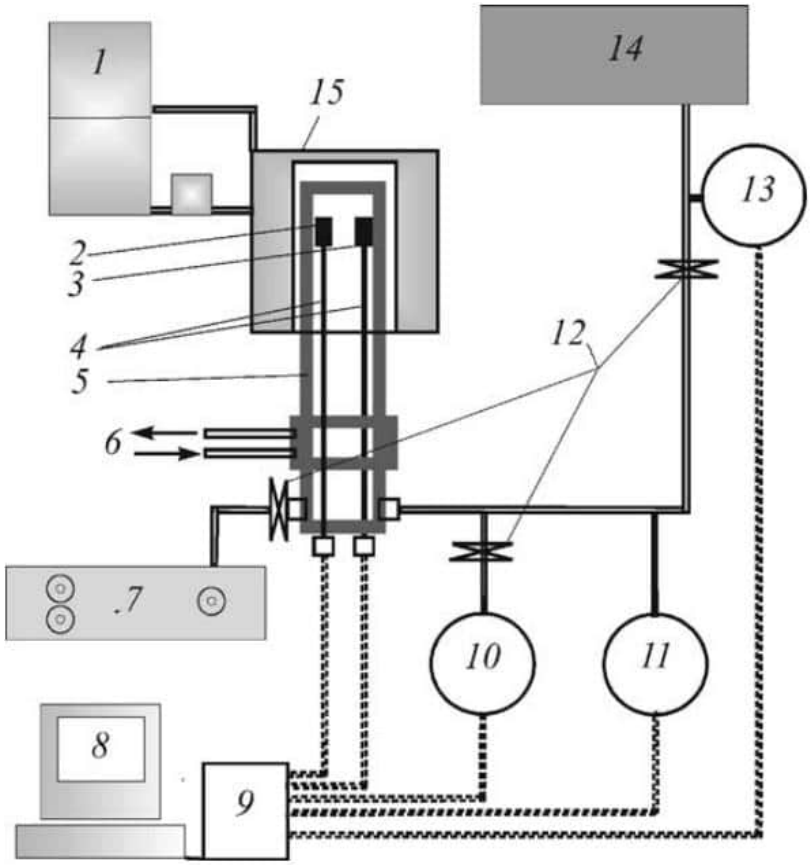


Рис. 2.3. Схема обладнання для вивчення термічної стабільності гідридів інтерметалідів та ГДДР в системах інтерметалід-водень: (1) терморегулятор; (2) зразки; (3) еталон; (4) диференціальна термопара; (5) автоклав; (6) водяне охолодження; (7) термосорбційний компресор; (8) комп'ютер; (9) блок вибору даних; (10) датчик низького тиску; (11) датчик високого тиску; (12) клапани; (13) вакуумметр; (14) вакуумна системи; (15) піч.

2.3. Структурні дослідження

2.3.1. Х-променева дирфакція

Структуру аморфних та кристалічних сплавів досліджували методом аналізу дифракції Х-променів, яка є можливою завдяки співмірності міжатомних віддалей (~1 нм) із довжиною хвилі Х-променів (від ~10^2 до ~10^{-3} нм). Завданням фазового аналізу є ідентифікація кристалічної структури речовин за набором величин їхніх міжплощинних віддалей (d) та відносних інтенсивностей (I) відповідних ліній на дифрактограмах.

Останнім часом широко використовується метод Рітвельда — метод аналізу повної дифракційної картини, за яким кристалічна структура, а також інструментальна та мікроструктурна інформація використовуються для створення теоретичної дифракційної картини і яку порівнюють з даними експерименту. За допомогою уточненням методом найменших квадратів зводять до мінімуму різниці між кожна точкою розрахованої і експериментальної картини шляхом зміни і уточнення параметрів моделі.

При теоретичному розрахунку відносних інтегральних інтенсивностей відбить враховували фактор повторюваності (*m*) та фактор Лоренца-поляризації (*LP*):

$$I_{hkl} = m_{hkl} LP \left| F_{hkl} \right|^2 \qquad (2.1)$$

Критеріями правильності уточнення структури служили фактори розбіжності:

- структурний $R_I = \frac{\sum |I_c - I_o|}{\sum |I_c|}$;
- профільний $R_P = \frac{\sum |y_c - y_o|}{\sum |y_c|}$;

де I_c і I_0 – спостережувана та обчислена інтегральні інтенсивності;

y_c та y_0 – спостережувана та обчислена інтенсивності на *i*-тому кроці поміру.

Дифрактограми для проведення фазового аналізу отримували за допомогою STOE STADI P, ДРОНу-3 та Guinier-Huber Image Plate. Дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu $K_{\alpha 1}$-випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, 2θ/ω-сканування, інтервал кутів $6 \le 2\theta \le 110$ із кроком 0,015 °2θ, крок детектора 0,480 °2θ, час сканування в кроці 200 с).

ДРОН-3 укомплектований рентгенівськими трубками типу БСВ-22, БСВ-23. Довжина хвилі Cu-Kα випромінювання 0,15418 нм; Co-Kα випромінювання – 0,17889 нм, крок 0,017°. Дифрактометр оснащений високотемпературною

вакуумною камерою УВД-2000. Температуру зразків вимірювали термопарою типу хромель-алюмель та підтримували сталою з точністю ± 1 K.

Guinier-Huber Image Plate (Institute of Solid State Physics, TU Wien) Cu-Kα випромінювання, інтервал кутів $6° \leq 2\theta \leq 110°$, крок 0,005°.

Фазовий аналіз отриманих результатів проводили використовуючи програму PowderCell [111], профільний структурний аналіз – FullProf [112].

2.3.2. Аналіз розширення дифракційних максимумів

Окрім фазового та структурного аналізу Х-променева дифракція дає змогу дослідити мікроструктурні параметри речовини: розміри доменів когерентного розсіювання, мікронапруг, текстуру, внутрішньозернову дезорієнтацію. Всі ці параметри пов’язані із формою та розширенням дифракційних піків.

На розширення дифракційних ліній можуть впливати такі фактори: внутрішні мікронапруги; зменшення областей когерентного розсіювання; інструментальне розширення.

Інструментальне розширення присутнє завжди і систематично проявляється у кожному рефлексі. На відміну від нього розширення ліній за рахунок розмірів кристалітів та внутрішніх напруг є індивідуальними і дають різний вклад у профіль дифракційного піку.

Шеррер зауважив, що малий розмір кристалітів веде до розширення дифракційних ліній. Надалі ця теорія була розвинута в роботах Лауе та Селякова. Узагальнене рівняння, що пов’язує розмір кристалітів та величину розширення ліній називається рівнянням Шеррера–Лауе–Селякова:

$$D_V = K \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.2}$$

де D_V – усереднений по об’єму уявний розмір кристалітів в напрямку нормалі до площини розсіювання; K – константа Шеррера, величина, яка знаходиться в інтервалі 0,87-1,0 (в більшості випадків K=1); λ– довжина хвилі рентгенівського

випромінювання; β (β_L– згідно функції Лоренца для профілю піку) – інтегральна ширина рефлексу (в радіанах 2θ) при куті відбиття 2θ).

Недосконалі кристали викликають розширення дифракційних ліній іншого типу, ніж розширення, яке спричинене малими розмірами кристалітів, для їх розрахунку використовуютьрівняння Стокса-Уілсона:

$$\varepsilon_{str} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_G}{4\tan\theta} \qquad (2.3)$$

де ε_{str}– зважена середня напруга; β (β_G- згідно функції Гауса для профілю піку) – інтегральна ширина рефлексу (в радіанах 2θ) при куті відбиття 2θ); d – довжина об’єкту (наприклад параметр елементарної комірки а для речовин кубічної сингонії). Завдяки різним функціям опису β_Gта β_L можливий розклад вкладів факторів у розширення дифракційних лінній.

У дисертаційній роботі вклади мікронапружень та здрібнення зерен кристалітів розраховано під час процедури опису профілю дифрактограми з використанням програми Winplotr [113].

2.3.3. Дослідження мікроструктури

Для уточнення даних рентгенофазового аналізу та визначення складу окремих фаз проводили металографічний аналіз. Шліфи зразків готували механічним поліруванням шліфованої поверхні пастою Гойє. На основі аналізу інтенсивності вторинних (ВЕ) та пружно відбитих електронів (ПВЕ) методом растрової електронної мікроскопії отримували інформаціюпро склад та будовуповерхневих шарів металевих сплавів [114]. Залежність інтенсивності відбитих електронів від порядкового номера елемента дає змогу отримати контрастне зображення, яке називають композиційним. Використовуючи електронні мікроскопи можна одержувати інформацію про елементний склад у межах 5B-92U.

Скануючу електронну мікроскопію та рентгенівський мікроаналіз кристалічних сплавів та аморфних стрічок проводили на базі:

1. Растрового електронного мікроскопа РЕММ-102-02 (НТНЦ НД ЛНУ ім. І. Франка). Роздільна здатність у режимі ВЕ не більше 5,0 нм. Діапазон зміни збільшення 10-300000, діапазон прискорюючих напруг 0,2-40 кВ.
2. Скануючого електронного мікроскопа Philips XL-30 ESEM instrument with EDAXXL-30 EDX-detector (Institute of Solid State Physics, TUWien).
3. Скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP з енергодисперсійним рентґенівським спектрометром INCA Energy 350.

2.3.4. Месбауерівська спектроскопія

Для вивчення структурного оточення феромагнітних атомів використавували метод месбауерівської спектроскопії, яка ґрунтується на використанні явища резонансного випромінювання і поглинання гамма-квантів атомними ядрами. Месбауерівські дослідження стрічок виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em (ізотоп ^{57}Co в матриці Cr з активністю 45 мКі). Калібрування ізомерних зсувів здійснювали відносно α-Fe.

2.4. Вивчення фізичних властивостей

2.4.1. Вимірювання питомого електроопору

Для вимірювання температурної залежності питомого опору металів використовували чотириточковий метод, в якому напруга вимірюється незалежно від сили струму. До зразка сплаву у формі тонкого паралелепіпеда прикріплюють чотири електроди (зонди), два зовнішні ведуть до амперметра та послідовно з’єднаного джерела струму, внутрішні – до вольтметра. Вказані зонди встановлюються на плоску поверхню зразка зазвичай або уздовж однієї прямої лінії так, щоб відстань між двома вольтметровими зондами була максимально можливою.

Зразок у формі прямокутного паралелепіпеда розмірами 1×1×6 мм^3 на діелектричній підкладці розміром 8×10 мм із чотирма прикріпленими золотими зондами поміщали у кріостат заповнений розчином суміші ізотопів гелію ^{4}He та ^{3}He, яка забезпечує можливість охолодження до 0,3 K. Питомий електричний опір сплавів вимірювали у температурному інтервалі 0,3-300 K на установці Lakeshore (TUWien, Austria). Одержані температурні залежності проаналізовано використовуючи програму TableCurve.

При достатньо високих температурах залежність питомого опору апроксимується лінійним виразом:

$$\rho(T) = \rho_0[1+\alpha(T-T_0)], \tag{2.4}$$

де α – температурний коефіцієнт опору, що залежить від температури і визначається при апроксимації, T_0 – фіксована температура (зазвичай кімнатна), ρ_0– опір приT_0. При зниженні температури питомий електричний опір стає степеневою функцією температури і його залежність описується формулою Блоха-Грюнайзена:

$$\rho(T) = \rho_0 + A\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x-1)(1-e^{-x})}dx, \tag{2.5}$$

де A – константа, яка залежить від швидкості електронів на поверхні Фермі, радіуса Дебая та електронної густини, ρ_0 – залишковий опір, спричинений розсіюванням електронів провідності на дефектах ґратки металу, Θ_D– температура Дебая, n – ціле число, яке характеризує природу взаємодії:

n = 5 – опір обумовлений розсіюванням електронів на фононах (чисті метали)

n = 3 – *s*-*d*-електронним розсіюванням (перехідні метали)

n = 2 – опір спричинений електронно-електронною взаємодією.

2.4.2. Дослідження магнітних властивостей

Вимірювання намагніченості насичення

Криву намагнічування отримували з допомогою вібраційного магнітометра (вібромагнітометр системи С. Фонера), принцип дії якого базується на тому, що зразок коливається в магнітному полі постійного магніту з певною частотою. Це викликає у вимірювальних котушкахна невеликій віддалі від зразка на полюсах магніту електрорушійну силу, із значення якої визначають намагніченість зразка. Зразки для дослідження попередньо спресовували у таблетку та поміщали у щільно закриту капсулу.

Еталоном для вимірювання є зразок чистого Ni марки Н0 (99,99 мас.% Ni), намагніченість насичення якого при 287 К дорівнює 55,37 А×м^2/кг. Схема вібромагнітометра показана на рис. 2.4. Зразок*1* закріплюють на кінці штоку *2***,** з'єднаного з електродинамічним вібратором *3*, і він може рухатись у вертикальному напрямку за допомогою кремальєрного механізму *4*. На вібратор з генератора звукової частоти *5* подають змінну напругу, контролюючи її частотоміром *6***.** Зразок пересувають між полюсами електромагніта *7*, до яких приклеєні вимірювальні котушки *8*, у таке положення, щоб сигнал, реєстрований селективним підсилювачем *9*, перетворювачем *10* та двохкоординатним самописцем *11*, був максимальним.

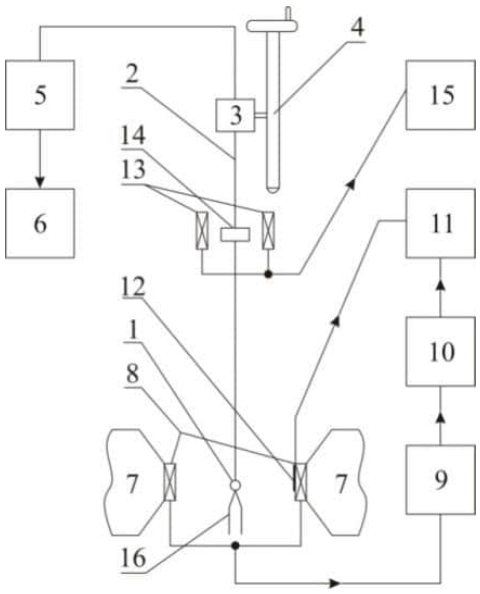


Рис. 2.4. Схема вібраційного магнітометра.

Вихідний сигнал датчика Холла *12* реєструють на комп'ютері. Амплітуда вібрації зразка контролюється за допомогою системи: котушка *13*, вібруючий магніт *14*, вольтметр *15*, і підтримується сталою впродовж всього часу вимірювання та запису.

Температурні залежності питомої намагніченості вимірювали з допомогою вібромагнітометра в магнітному полі під час нагрівання та охолодження в діапазоні температур 300–900 K зі швидкостями 30 K/хв.

2.4.3. Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість аморфних сплавів вимірювали методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Метод вимірювання ґрунтується на визначенні діагоналі відбитка, отриманого під час втискування чотиригранної діамантової піраміди (індентора) з кутом при вершині 136°. Розраховували мікротвердість за формулою:

$$H_V = \frac{1.8544P}{D^2}, \qquad (2.6)$$

де P – нормальне навантаження в [Н], прикладене до діамантової піраміди, D– довжина діагоналі відбитка [мм^2]. Для вимірювань використовували навантаження величною 15 та 25г, індентор витримували на поверхні зразків протягом 10 с.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРАТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ШВИДКО ЗАГАРТОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМAl–Fe–Nb(V)

3.1. Структурні дослідження швидко загартованих сплавів системи Al–Fe–Nb

Відомо, що у бінарних розплавах Al-Fe утворюються асоціати з сильним ковалентним зв'язкам між атомами Al та Fe. Під час швидкого гартування таких розплавів на основі алюмінію можлива конкуренція кількох евтектик залежно від швидкостей охолодження. Швидкості охолодження ≥ 10 K/c сприяють кристалізації метастабільних фаз Al_6Fe та Al_9Fe_2, а при низьких швидкостях охолодження ≥ 1K/c кристалізується суміш стабільної сполуки $Al_{13}Fe_4$ іAl. У нерівноважних умовах кристалізації можливе утворення чотирьох метастабільних фаз: орторомбічної Al_6Fe (*Cmcm*), моноклінної Al_xFe, тетрагональної Al_mFe, моноклінної Al_9Fe_2 ($P2_1/c$), причому в межах концентрацій Fe від 2,3 до 9,2 ат.% найбільш імовірною є конкуренція двох фаз:Al_6Fe та стабільної сполуки $Al_{13}Fe_4$. Додавання Nb до таких сплавів може позитивно впливати на здатність таких сплавів до аморфізації під час гартування. З метою дослідження процесів структуроутворення таких сплавів нами синтезовано швидко загартовані зразки складів $Al_{90}Fe_7Nb_3$ і $Al_{93}Fe_4Nb_3$ та досліджено їхню високотемпературну подінку поєднанням методів Х-променевої дифракції, месбауерівської спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та методом Віккерса для вимірювання мікротвердості. Дифрактограми сплавів отримані у температурному інтервалі від 293 до 893 K із кроком вимірювання 15 K. у CoKα- випромінюванні. Окремі дифрактограми для дослідження фазового складу сплавів одержані на дифрактометрі STOE STADI P (CoKα- випромінювання).

3.1.1. Структурні зміни у аморфних сплавах $Al_{90}Fe_7Nb_3$ і $Al_{93}Fe_4Nb_3$

Криві інтенсивності загартованих сплавів характеризуються дифузними максимумами, що вказують на наявність лише ближнього атомного упорядкування, тобто сплавиє аморфними (рис. 3.1). Такий результат узгоджується із попередніми дослідженнями цієї ділянки діаграми стану системи, у яких повідомлено про існування області легкої аморфізації при 87-90 ат. % Al за співвідношення вмістів Fe:Nb як 2:4 [87]. Нагрівання сплаву до 438 K не викликає значних структурних змін. Характерною особливістю кривих розсіяння є наявність достатньо інтенсивного дифузного максимума, локалізованого при малих кутах розсіяння $2\theta \approx 25^o$, в літературі відомого як "пре-пік". Його присутність свідчить про формування структурних одиниць "молекулярного типу", просторове положення яких є взаємно узгодженим. При цьому інтенсивність пре-піка є пропорційною до різниці розсіювальних здатностей компонент сплаву. Такий вигляд спектрів Х-променевої дифракції вказує на пріоритетність атомних взаємодій між різнорідними атомами Al–Fe та Al–Nb порівняно із Al–Al. Існування цих взаємодій призводить до посилення ковалентної складової хімічного зв'язку і впорядкованого розміщення атомів у вигляді кластерів, центрованих атомами феруму із оточенням алюмінію. Положення пре-піка та основного максимуму на кривих інтенсивностей є близьким до піків ікосаедричних фаз у системі Al–Fe–V [108].

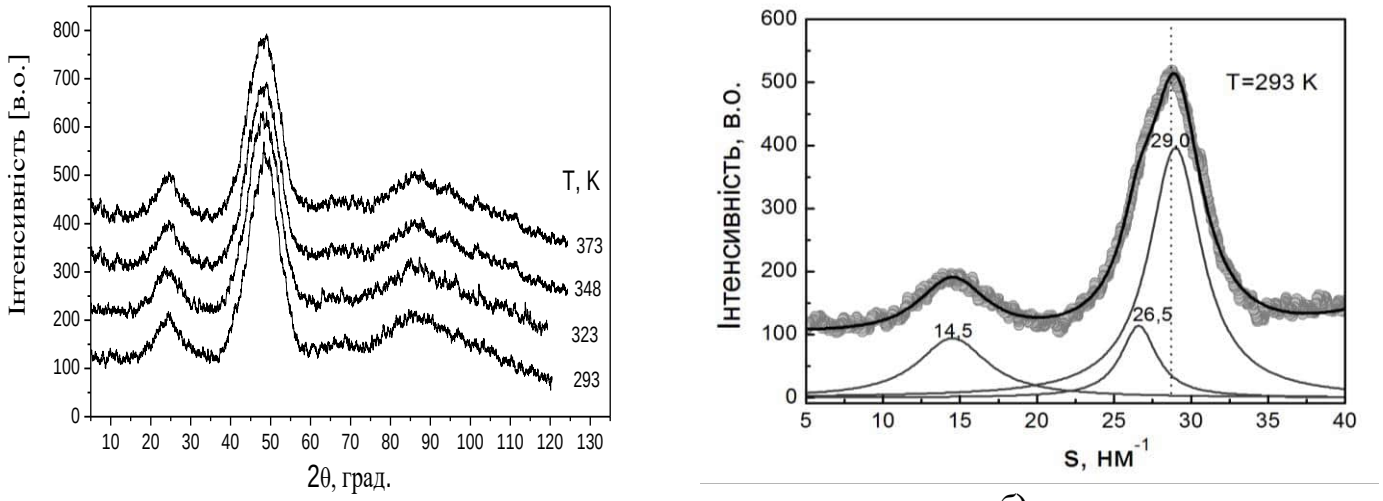
Положенням пре-піка використовувалось для визначення кореляційної відстані між атомами перехідних металів за формулою Еренфеста:

$$R = \frac{7.73}{s_0}, \tag{3.1}$$

де $s_0 = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta)$ - положення пре-піка, виражене в нм$^{-1}$. Розраховані значення положень пре-піка та основного максимуму значення міжатомних віддалей обох сплавів показані на рис. 3.2. Припускаємо, що значення 1 і 2, розраховані за положенням першого основного максимума вказують на віддалі між атомами

перехідних металів у сплавах, а значення 3,4, розраховані за положенням пре-піка використовуючи формулу (3.1) вказують на довжину звязків між атомами перехідного металу та алюмінію в утворених асоціатах. Значення цих віддалей в межах 0,25-0,28 нм залишається практично незмінним з нагріванням і є близьким до міжатомних віддалей між алюмінієм і ніобієм у кристалічній сполуці Al_3Nb [29]. Отже, структурне оточення атомів перехідних елементів у аморфних сплавах близьке до оточення в кристалічному стані.

Із нагріванням зразка до температури вище 380 К на фоні дифузних максимумів аморфної фази починають проявлятися дифракційні піки нанокристалічного алюмінію при значенні хвильового вектора 29,0 $нм^{-1}$ (рис. 3.1,б). За півшириною алюмінієвих максимумів розраховано розмір кристалітів. Видно (рис. 3.3,*а*), що розмір кристалітів при підвищенні температури відпалу зростає до свого максимального значення 16,5 нм за температури відпалу 650 К.



а) *б*)

Рисунок 3.1. Дифракторами сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ у температурному інтервалі від кімнатної температури до 373 К (*а*) та за 393 К (*б*)ДРОН-3М

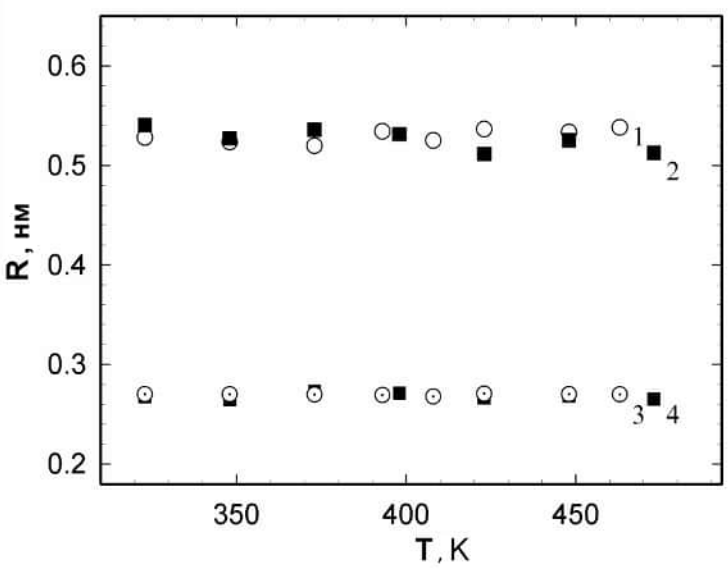


Рис. 3.2. Температурна зміна міжатомних віддалей у аморфних сплавах $Al_{93}Fe_4Nb_3$ (1,3) та $Al_{90}Fe_7Nb_3$ (2,4)

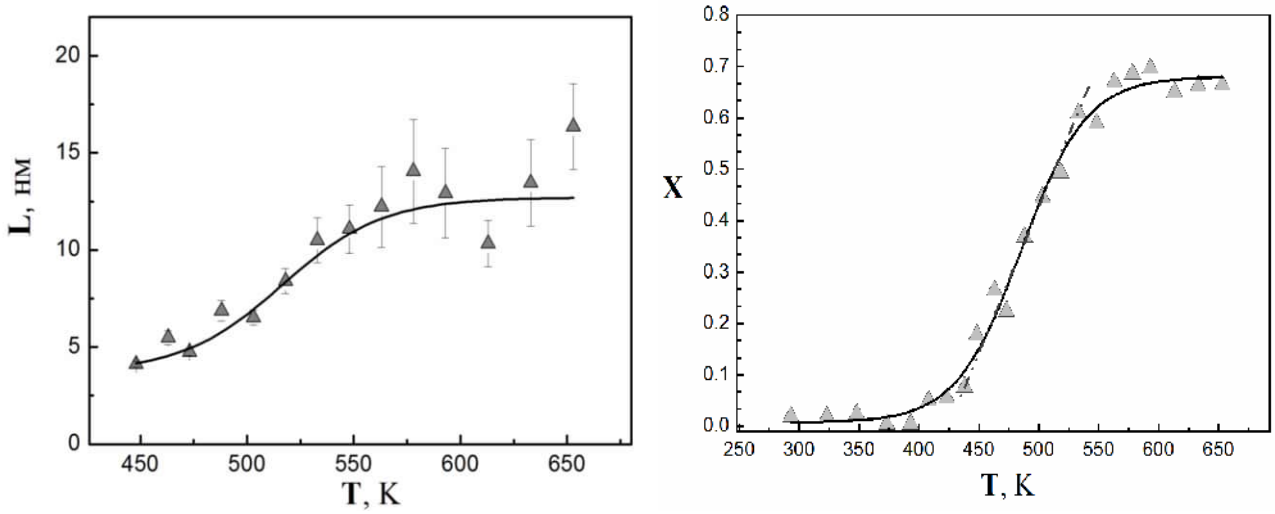
Об’ємна частка алюмінію розрахована в інтервалі від кімнатної температури до 650 К за співвідношенням:

$$X = \frac{A_{Al}}{A_{Al} + A_{am}} \tag{3.2}$$

де A_{Al} – інтегральна площа рефлексів алюмінію, A_{am} – площа, що відповідає аморфній фазі. Температурна залежність величинии X показана на рис. 3.3,б. Помітно різке лінійне зростання вмісту нанокристалізованого алюмінію у сплаві із підвищенням температури в діапазоні від 435 до 535 К. За температури 550 К відбувається насичення сплаву алюмінієм при максимальній об’ємній частці нанокристалічного алюмінію ~70%.

У швидко загартованих сплавах $Al_{90}Fe_7Nb_3$ і $Al_{93}Fe_4Nb_3$ відсутні тверді розчини алюмінію. Параметри елементарної комірки алюмінію, розраховані у досліджуваному температурному інтервалі змінюються в межах 0,4051-0,4056 нм. Цізначення є дещо більшими за відомий параметр елементарної комірки алюмінію, який становить 0,40496 нм. Це явище може бути пов’язане з особливостями будови

рідких сплавів і її зміни в процесі швидкого охолодження. Зокрема у розплаві найбільш імовірним є статистичний атомний розподіл або близький до нього структурний стан. У такому випадку сусідами атомів алюмінію є атоми заліза та ніобію, які при швидкому охолодженні не встигають продифундувати у більш вигідні з термодинамічної і кристалографічної точок зору місця і тому залишаються у пустотах ґратки алюмінію. Оскільки ці пустоти є дещо замалими, то відбувається розширення ґратки і як наслідок зростання її параметра.



а) *б*)

Рис. 3.3. Температурні залежності розмірів зерен алюмінію (*а*) та його об’ємної частки (*б*) у сплаві $Al_{93}Fe_4Nb_3$ у інтервалі від 293 до 650 К

3.1.2. Низькотемпературна месбауерівська спектроскопія сплавів

Оскільки структурні зміни відбуваються не лише при температурах вище кімнатної, але також і при нижчих температурах, то доцільно вивчити і низькотемпературну поведінку досліджуваних сплавів. Для з’ясування температурної поведінки параметрів надтонких взаємодій були здійснені низькотемпературні вимірювання месбауерівських спектрів загартованих та відпалених сплавів за температур 88 і 190 К. Залежності надтонких параметрів

месбауерівських спектрів: квадрупольного розщеплення (Δ) та ізомерного зсуву (ІЗ) демонструють лінійне спадання із підвищенням температури (рис. 3.4,*б*). Схожий вигляд залежностей властивий багатьом металевим сплавам у кристалічному стані із не кубічною структурою, а також в аморфному та квазікристалічному станах [115]. Проте всі вони характеризуються насиченням за низьких температур (< 50 К), що описується емпіричним рівнянням:

$$\Delta(T) = \Delta(0)(1 - BT^{3/2}), \qquad (3.3)$$

де Δ(0) – значення Δ за 0К, B – константа. У роботі [115] показано, що для сполуки $Al_{13}Fe_4$ квадрупольне розщеплення у низькотемпературному інтервалі також підпорядковується цьому закону. Можна припустити, що і для метастабільної фази Al_6Fe, яка формується в сплавах $Al_{90}Fe_7Nb_3$ та $Al_{93}Fe_4Nb_3$ вигляд кривих буде подібним.

Помітно, що месбауерівські спектри сплавів $Al_{93}Fe_4Nb_3$ і $Al_{90}Fe_7Nb_3$ (рис. 3.4–3.5) у аморфному та кристалізованому станах мають вигляд асиметричних квадрупольних дублетів. Як відомо причинами асиметрії спектрів можуть бути:

1) наявність твердого розчину Al(Fe);

2) текстурованість зразка;

3) ефект Гольданського-Карягіна.

Розраховані методом Х-променевої дифракції параметри елементарної комірки алюмінію у досліджуваному температурному інтервалі змінюються в межах від 0,4051 до 0,4056 нм – вище від теоретично відомого параметра *гцк*-Al (0,4049 нм), Це вказує на відсутність у сплавах твердих розчинів заміщення, оскільки як Fe, так і V мають менші розміри, і заміщення ними атомів алюмінію викликало б зменшення параметра граки. Текстурованість сплавів також не спостережено.

Для перевірки ефекту Гольданського-Карягіна виконано низькотемпературні вимірювання месбауерівських спектрів. Охолодження до 88 та 190 К обох сплавів у аморфному та кристалізованому станах (рис. 3.4,*а*, 3.5,*а,б*) не веде до зрівноваження

компонентів дублету і спектри обох сплавів за різних температур характеризуються асиметрією. Отже, анізотропії коливань атомів феруму немає.

Асиметричний вигляд компонентів дублету у нашому випадку незмінюється з температурою, що вказує на ймовірність його зв'язку із структурним оточенням атомів Fe у сплаві.

Таблиця 3.1.

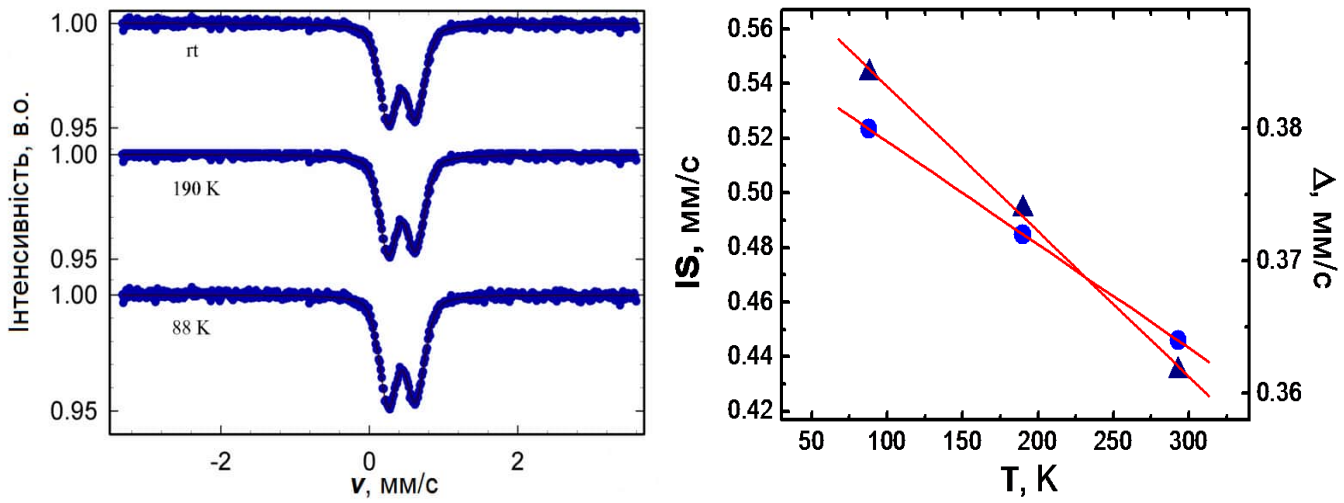
Параметри месбауерівських спектрів вихідного та відпаленого зразка складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ за різних температур: Δ - квадрупольне розщеплення, ІЗ – ізомерний зсув і *A* – відносна площа компонента у спектрі

Відпал *T* (K)	Вимірю-ванняза *T* (K)	Δ_1 (мм/с)	$ІЗ_1$ (мм/с)	A_1 (%)	L, (мм/с)	Δ_2 (мм/с)	$ІЗ_2$ (мм/с)	A_2 (%)	L, (мм/с)
-	88	0,384	0,542	100	0,3081		-		
		0,367	0,435	100	0,2908				
653		0,315	0,491	100	0,2363				
733	кт	0,373	0,4684	80	0,2612	0,0698	0,4618	20	0,2250
813		0,3985	0,4657	75,5	0,4627	0,0269	0,4627	24,5	0,2232
893		0,407	0,466	74,3	0,2533	0,036	0,462	25,7	0,2251

Таблиця3.2.

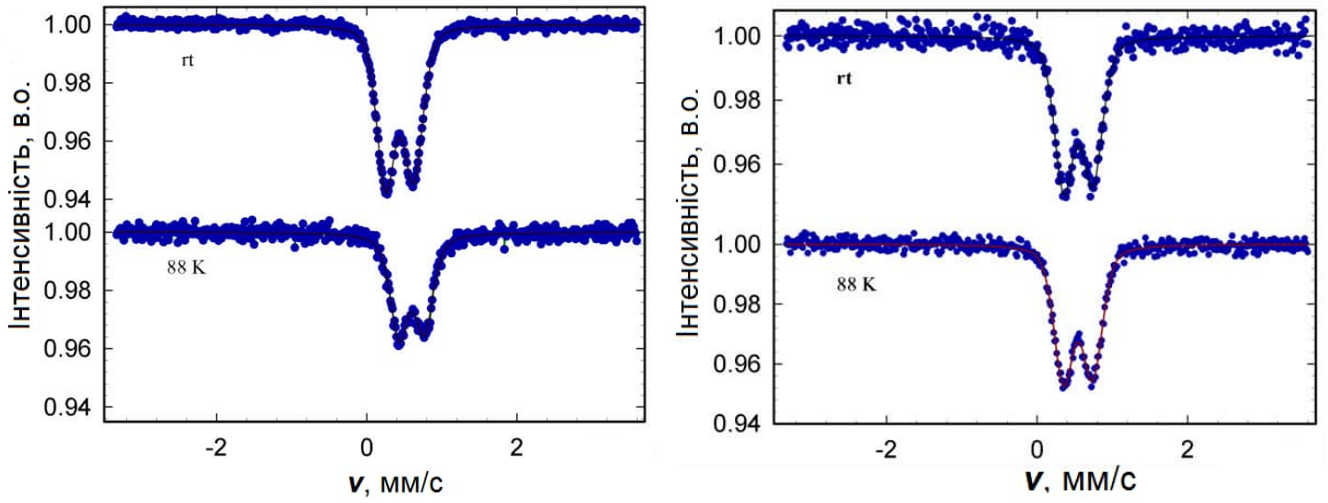
Параметри месбауерівських спектрів вихідного та відпаленого сплаву $Al_{90}Fe_7Nb_3$

Відпал за *T* (K)	Температура вимірювання *T* (K)	Δ (мм/с)	ІЗ (мм/с)	*A* (%)	L, (мм/с)
-	88	0,380	0,544	100	0,3009
	190	0,372	0,494	100	0,2908
	Кт	0,364	0,435	100	0,2854
698		0,319	0,491	100	0,2437
698	88	0,334	0,597	100	0,2849



а) *б*)

Рисунок 3.4. Месбауерівські спектри швидкозагартованого сплаву$Al_{90}Fe_7Nb_3$одержані за вказаних температур (*а*) та температурні залежності надтонких параметрів спектрів (*б*)



а) *б*)

Рисунок 3.5. Месбауерівські спектри відпаленого $Al_{90}Fe_7Nb_3$ за 698 K (*а*) та загартованого (*б*) сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ одержані за вказаних температур (сині точки – експериментальні дані, крива – апроксимація даних квадрупольним дублетом)

Як підтверджують значення міжатомних віддалей, розраховані за даними Х-променевої дифракції (рис. 3.2) структурне оточення у аморфному сплаві близьке до кристалічного. Отже, асиметричність месбауерівських спектрів сплавів може бути пояснена існуванням деформованих ікосаедричних многогранників центрованих атомами феруму. Оскільки такий тип структурного оточення властивий атомам як в аморфному стані, так і кристалічній метастабільній сполуці Al_6Fe.

3.1.3. Високотемпературні структурні дослідження сплавів

Дослідження магнітної мікроструктури сплавів

Зміни магнітної мікроструктури сплаву$Al_{93}Fe_4Nb_3$досліджено після відпалу за температур 653, 733, 813 та 893 K (рис. 3.6). Було виявлено, що для сплаву, відпаленого при температурі 653 K, однозначно спостерігається тільки один тип ближнього оточення ядер заліза (фаза Ф1), тоді як при подальшому збільшенні температури з'являється новий тип оточення атомів феруму, що пов'язано із новою магнітовпорядкованою фазою (Ф2), вміст якої зростає із підвищенням температури відпалу. На месбауерівських спектрах ці зміни відбиваються появою додаткової псевдодублетної компоненти

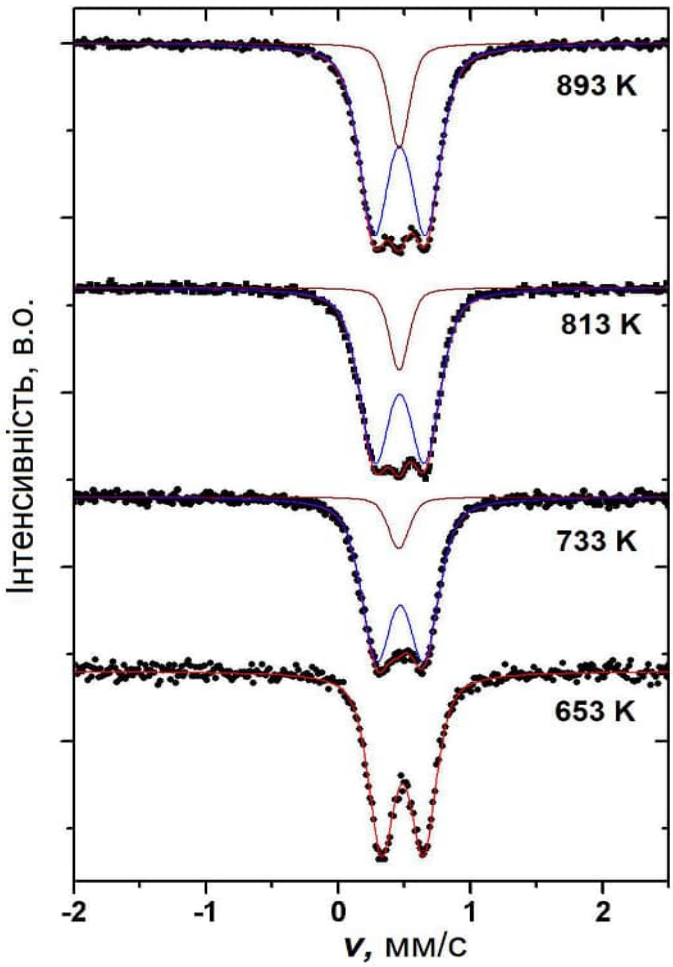
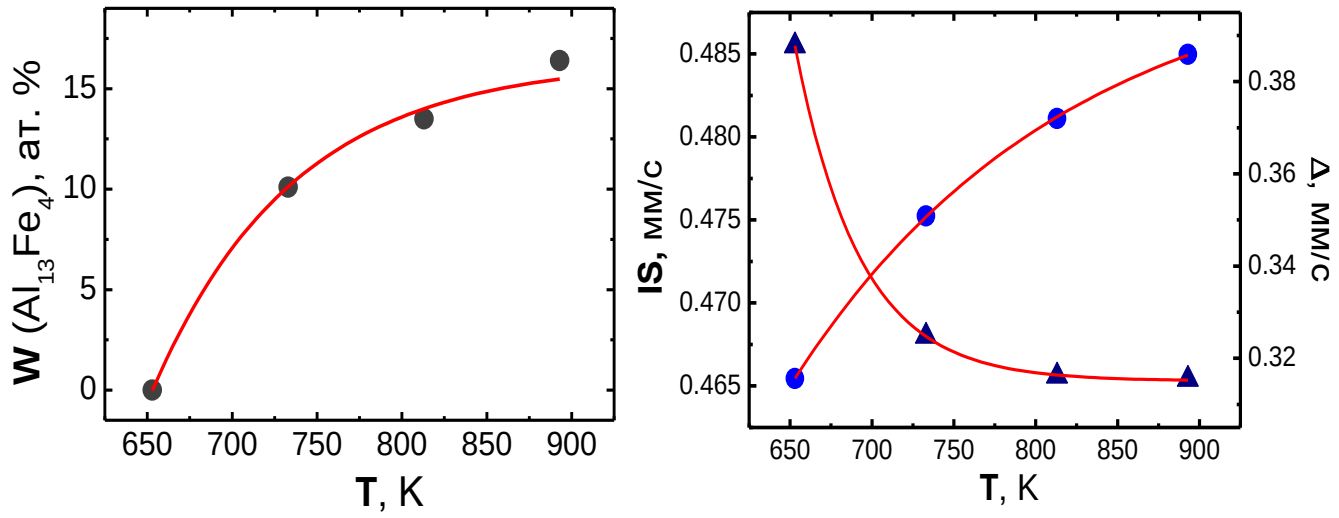


Рис. 3.6. Месбауерівські спектри сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ після термообробки за 653, 733, 813 та 893 K

(квадрупольне розщеплення дорівнює нулю). Відносний вміст нової фази зростає зі збільшенням температури термообробки за експоненційним законом і для досліджуваного температурного діапазону виходить на насичення при 650-660 K (рис. 3.7,*а*). Водночас спостерігаються зміни магнітних параметрів фази Ф1 (рис. 3.7,*б*). Зростання квадрупольного розщеплення відповідає збільшенню відхилення симетрії положень локалізації атомів заліза від сферично симетричної. Зменшення ізомерного зсуву при підвищенні температури відповідає збільшенню відносного вмісту *s*-електронів для атомів заліза цієї фази та росту густини електронного заряду на ядрі.

Отримані результати можна пояснити в рамках наступної моделі. У процесі кристалізації аморфних фаз можлива конкуренція двох евтектик Al + Al_6Fe та Al + $Al_{13}Fe_4$, причому швидкості охолодження > 10 K/c сприяють кристалізації метастабільної фази Al_6Fe (фаза Ф1). При наступній термообробці Al_6Feрозпадається на Al і $Al_{13}Fe_4$ (Ф2). Зафіксований нами температурний діапазон перетворення відповідає даним роботи [88]. Водночас отримані результати щодо



а) *б*)

Рис. 3.7. Температурні залежності відносного вмісту парамагнітного дублету з нульовим значенням квадрупольного розщеплення фази $Al_{13}Fe_4$ (*а*) та надтонких параметрів месбауерівського спектру фази Al_6Fe сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ (*б*)

нульового значення квадрупольного розщеплення месбауерівського спектру фази $Al_{13}Fe_4$ узгоджуються з висновками роботи [116], у якій припускається наявність двох типів (асиметричного та сферично-симетричного) ближнього оточення атомів заліза для такої системи. Відповідно до цих висновків месбауерівський спектр фази $Al_{13}Fe_4$ повинен складатися з двох дублетів, один із яких (з більшим значенням квадрупольного розщеплення) є суперпозицією дублетів, що відповідають атомним позиціям Fe першого шару ґратки Пенроуза, а інший близький до синглету і відповідає атомам другого шару. Атоми феруму у сполуці Al_6Fe [115] перебувають у позиції із локальним оточенням, близьким до оточення атомів у першому шарі структури $Al_{13}Fe_4$. Ключовим фактором, що визначатиме ступінь термоіндукованого перетворення $Al_6Fe \rightarrow Al_{13}Fe_4$ можна вважатиатоми Nb, присутність яких завдяки фіксації метастабільного стану системи дозволяє підвищити її здатність до склоутворення та нанокристалізації за умови швидкого загартування з рідкого стану.

Високотемпературна X-променева дифракція сплавів Al-Fe-Nb

У процесі нагрівання сплавів спостерігали три стадії перетворень. Вони продемостровані на прикладі фазового аналізу дифрактограм сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$ (рис. 3.9) за різних температур. Відпал за кожної температури здійснювали протягом 75 хв. Перша стадія пов'язана із частковою кристалізацією алюмінію у аморфній матриці (рис. 3.9,*б*).

Нагрівання обох зразків до ~ 650 K сприяє подальшому впорядкуванню структури і виділенню з аморфної ще двох кристалічних фаз (рис. 3.9,*в*): метастабільної сполуки Al_6Fe та інтерметаліду з кубічною структуроюAl$_3$Nb, в якому виявлено часткове заміщення позиції Al атомами Fe. Причому вміст метастабільної фази є найбільшим. За температури 653 K розміри зерен кристалітів алюмінію, розраховані за формулою (2), демонструють наступне різке зростання до 46,7 нм.

Відпал за 733 К ініціював різку зміну фазового складу сплаву і головною фазою в результаті стає нанокристалічний алюміній, що можна помітити із підвищення інтенсивностей його рефлексів (рис. 3.9,*г*). Підвищення температури відпалу викликає ріст зерен алюмінію (табл. 3.3). Другою фазою стає стабільна сполука із моноклінною структурою $Al_{13}Fe_4$. Такі зміни свідчать про те, що відбувся розпад метастабільної фази за схемою $Al_6Fe \rightarrow Al+Al_{13}Fe_4$ і сплав перейшов у рівноважний стан. Подальше нагрівання сплаву до 893 К не веде до фазових змін, а тільки сприяє підвищенню ступеня кристалічності зразка. Результати фазового аналізу сплаву в процесі термічної обробки подано в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Фазовий аналіз сплаву складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ за різних умов обробки та температур відпалу

Умови обробки / Т відпалу, К	Фазовий склад сплаву (%)	Розмір зерен фаз, нм	Інтегральна мікротвердість за Віккерсом, МПа
Литий сплав	-	-	640
Загартований	Аморфна фаза	-	1900
653	Al_6Fe (49), Al (33), Al_3Nb (18)	46,7	720
733	Al (47), $Al_{13}Fe_4$ (35), Al_3Nb (18)	49,4 44,0 22,6	532
813	$Al_{13}Fe_4$, Al, Al_3Nb	50,0 60,0 37,0	851
893	$Al_{13}Fe_4$, Al, Al_3Nb	65,0 93,3 63,3	856

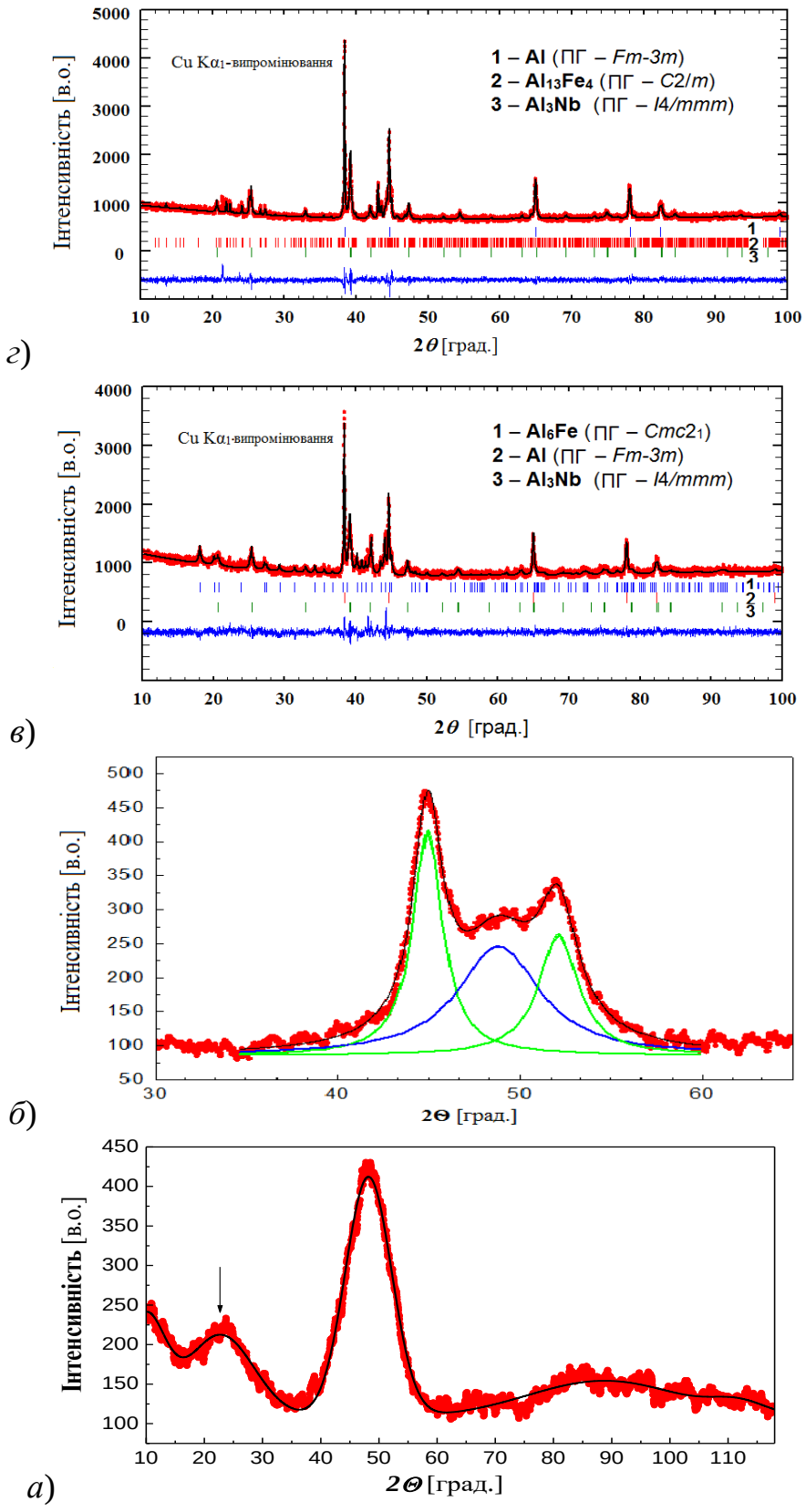


Рис. 3.9. Дифрактограми сплаву$Al_{93}Fe_4Nb_3$ у вихідному стані (а) та після відпалу за 578 К (б), 653 К (*в*) та 733 К (*г*). Дифрактометр – STOESTADIP

Дані Х-променевої дифракції добре узгоджуються із аналізом результатів месбауерівської спектроскопії. У початковому загартованому стані спектри обох зразків (рис. 3.4-3.5) мають вигляд квадрупольних дублетів, що відповідає оточенню атомів феруму у кластерах Fe-Al і співпадає із попередніми літературними даними [109].

Мікротвердість

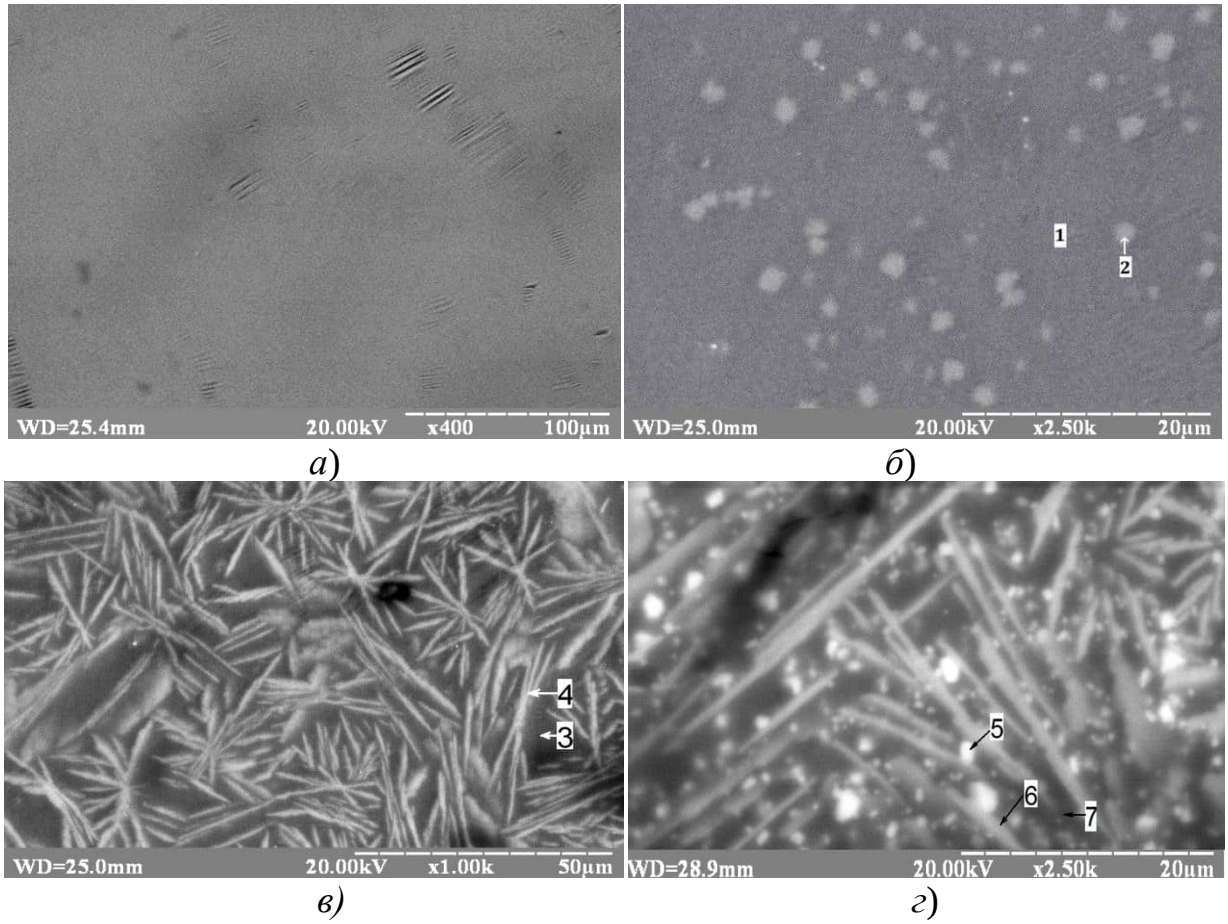
Інтегральна мікротвердість у процесі фазових перетворень для відпаленого за різних температур сплаву складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ досліджена методом Віккерса. Розраховані значення подано у табл.3.3. Порівнявши мікротвердість для сплаву, відпаленого за різних температур, можна помітити, що найвище її значення має сплав у аморфному стані, а кристалізація зразка під час відпалу супроводжується різким спадом мікротвердості. Як відомо, нанокристалізація алюмінію у аморфній матриці сплаву різко підвищує мікротвердісь. З літературних даних [23] випливає, щопідвищення параметрів механічних властивостей сплавів спостерігається тільки при підвищенні вмісту нанокристалітів у аморфній матриці до 25 %. Очевидно, що формування такого аморфно-нанокристалічного композиту, який мав би володіти найвищими значеннями мікротвердості, за умов експерименту неможливе внаслідок швидкого росту нанокристалів до мікронних розмірів.

Варто зазнчити, що залізо і ніобій не є зародкоутворюючими елементами в цих сплавах. Тому можна припустити, що взагартованому аморфному сплаві згідно «Quenched-innucleimodel» [8], завдяки особливостям технології його отриманняуже існуютьзародки, або як запропоновано авторами роботи [117] «вморожені центри кристалізації», які є зародками нанокристалічних фаз.

3.1.4. Мікроструктурні дослідження сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$

Зразок складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ проаналізовано методом скануючої електронної мікроскопії у загартованому стані та після відпалу за різних температур(рис. 3.10). Помітно, що після відпалу за 653 К на фоні сірої аморфної матриці, з'являються вкраплення світло сірої фази (рис. 3.10,*б,в*). Це, очевидно, вказує на кристалізацію фази із вищим вмістом ПМ. Елементний аналіз у світліших ділянках показує, що вміст алюмінію в утвореній фазі становить 85,6 ат.% (табл. 3.4), що є дуже близьким до вмісту у виявленій нами методом Х-променевої дифракції метастабільної фази Al_6Fe (85,7% Al). Крім того, за даними аналізу (табл. 3.4) можна зробити висновок, що частина атомів Fe у фазі заміщена атомами Nb. При подальшому підвищенні температури (рис. 3.10,*в*) 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. 3.10,*г*) розміри зерен фази закономірно зростають та, крім того, з'являється нова фаза (на рисунку позначена номером 5), яка за складом близька до сполуки Al_3Nb.

Отримані результати добре узгоджуються із даними Х-променевої дифракції за винятком утворення фази Al_3Nb, яка дифрактометрично виявлена уже за 653 К, а електронографічно була помічена тільки за 893 К. Така відмінність може бути викликана тим, що кристали Al_3Nb формуються воб'ємі сплаву та присутні в незначній кількості, і тільки при підвищенні температури відпалу проявляються на поверхні. Дані ж Х-променевої дифракції показують відбиття від значно більшого об'єму сплаву.Тут також слід відзначити, що оцінені з рис. 3.10 розміри структурних одиниць не відповідають розмірам нанокристалів, отриманих з данихХ-променевої дифракції. Мікрофотографії відображають об'єднання таких нанокристалів у кристалики більших розмірів.



а) *б*)

в) *г*)

Рис. 3.10. – Морфологія вихідного (*а*) та відпаленого сплаву$Al_{93}Fe_4Nb_3$ за 653 К (*б*), 733 К (*в*), 893 К (*г*).

Таблиця 3.4.

Елементний аналіз зразка складу $Al_{93}Fe_4Nb_3$ дота після відпалу(1-7 – точкові склади за даними рис. 3.10)

	Вміст металу, ат. %		
	Al	Fe	Nb
$Al_{93}Fe_4Nb_3$	88,413	7,887	3,700
(1)	88,222	7,474	4,304
(2)	85,575	10,176	4,249
(3)	95,5	2,5	2,0
(4)	78,1	21,9	-
(5)	75,67	-	24,33
(6)	80,4	17,9	1,7
(7)	94,6	2,3	3,1

3.2. Дослідження впливу вмістуПМ на структуру сплавів Al-V, $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$

Сплави систем Al–ПМ є одними з найбільш розповсюджених для вивчення процесів формування КК-фаз. Зокрема встановлено, що схильність до формування бінарних КК-фаз зменшується зі зростанням кількості 3*d*-електронів в ПМ, тобто при переміщенні зліва направо по періодах Періодичної системи елементів, параметри квазіґраток при цьому також змінюються монотонно. Відомо, що при високих швидкостях охолодження розплаву в системі Al–V–Fe можливим є формування метастабільних ікосаедричних КК-фаз [86-101], закономірності формування яких вивчені ще недостатньо. З метою вивчення процесів формування означених фаз досліджено подвійні сплави системи Al–V і ряд сплавів загального складу $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$, загартованих з рідкого стану при однакових умовах охолодження розплаву зі швидкостями ~ 10^6K/c.

Фазовий склад бінарного сплаву $Al_{90}V_{10}$ не відповідає рівноважній діаграмі стану. Згідно з [94] сплав $Al_{90}V_{10}$ повинен містити при кімнатній температурі фази $Al_{21}V_2$ та $Al_{45}V_7$. Натомість, дифрактометрично нами були зафіксовані відбиття від кристалічних ґраток трьох фаз – Al, Al_3V (СТ Al_3Ti) та $Al_{21}V_2$ (СТ $Al_{21}V_2$) (рис. 3.11). Відмінність експериментально встановленого фазового складу від рівноважного пов’язана з тим, що при рівноважній кристалізації формування твердого стану при охолодженні відбувається внаслідок ряду перитектичних реакцій. У нашому випадку через високу швидкість охолодження розплаву високотемпературна фаза Al_3V не встигала розпастися. Це привело до збагачення розплаву алюмінієм і сприяло формуванню кристалічного алюмінію. Зазначимо, що формування КК-фази не фіксувалося. Це може свідчити про те, що використана швидкість охолодження розплаву не була достатньою для її формування.

При дослідженнях структури трикомпонентних сплавів співвідношення між кількістю заліза і ванадію вибиралися, як 1 : 2. Лише в одному випадку (сплав $Al_{94}V_2Fe_4$) співвідношення було зворотним.

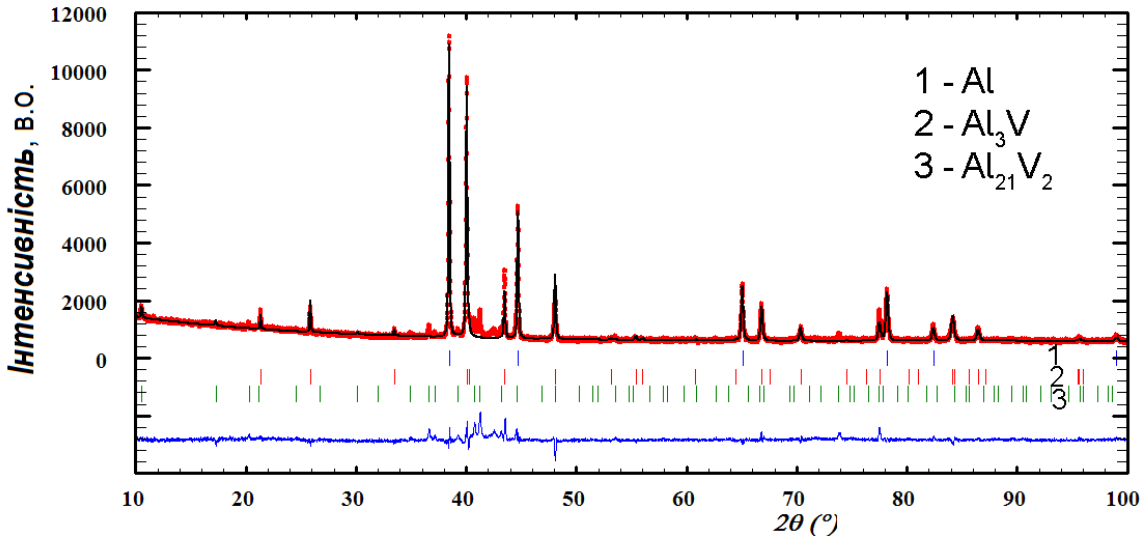


Рис. 3.11. Експериментальна (червоним), розрахована (чорним) та різницева (синя) дифрактограми зразка складу $Al_{90}V_{10}$

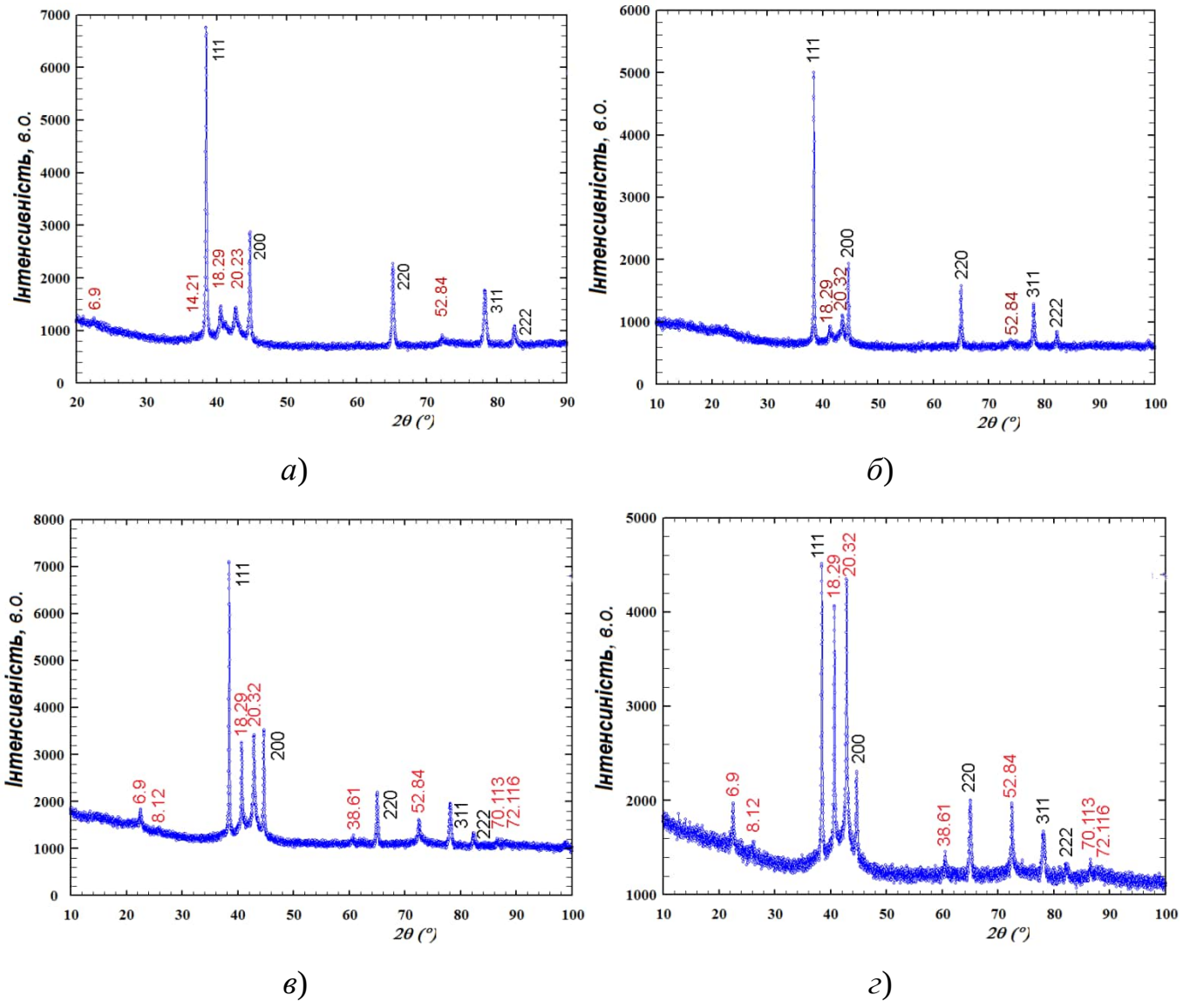
Дифракційна картина від сплаву $Al_{94}V_4Fe_2$, який вміщував мінімальну сумарну кількість перехідних металів, істотно відрізнялася від попередньої (рис. 3.12,*а*) – окрім дифракційних максимумів від ґратки алюмінію було зафіксовано досить інтенсивні лінії від ґратки ікосаедричної i_1-фази з параметром квазіґратки a_q = 1,785 нм. Індексація ліній i_1-фази виконувалася за допомогою чисел (*N*, *M*), запропонованих в [118], де міжплощинні відстані визначалися з виразу:

$$d / n = a_q \Big/ \sqrt{N + M\tau}\,, \qquad (3.4)$$

де $\tau = \left(\sqrt{5}+1\right)/2$ – золотий перетин. Необхідно відзначити несиметричність максимумів (18, 29), (20, 32) та (52, 84), з напливом з боку більших кутів, що могло свідчити про наявність незначної кількості ще однієї ікосаедричної фази i_2.

Зміна співвідношення між кількістю ванадію і заліза (сплав $Al_{94}V_2Fe_4$) не привела до якісної зміни дифракційної картини (рис. 3.12, б). Проте дифракційні максимуми від КК-фази були помітно зміщені у бік більших кутів дифракції, а параметр квазіґратки виявився рівним 1,755 нм. Істотна відмінність параметрів квазіґраток у сплавах $Al_{94}V_4Fe_2$ та $Al_{94}V_2Fe_4$ дала підставу вважати, що в системі Al–

V–Fe можливе формування різних ікосаедричних КК-фаз (i_1 та i_2). Тоді помічена несиметричність відображень від ґратки i_1-фази сплаву $Al_{94}V_4Fe_2$ може означати одночасне співіснування двох КК-фаз у ньому з різними параметрами квазіґраток.



а) *б*)

в) *г*)

Рис. 3.12. Індексування даних Х-променевої дифракції загартованих потрійних сплавів складів: $Al_{94}V_4Fe_2$ (*а*), $Al_{94}V_2Fe_4$ (*б*), $Al_{91}V_6Fe_3$ (*в*) and $Al_{88}V_8Fe_4$ (*г*). Чорним позначено рефлекси *гцк*-Al, червоним i_1-фаза, темно-червоним (*б*) – фаза i_2

Підвищення сумарної кількості перехідних металів (сплав $Al_{91}V_6Fe_3$) викликало зростання кількості i_1-фази з параметром квазіґратки a_q = 1,785 нм (рис. 3.12,*в*). Зазначимо, що на дифрактограмі було наявним малоінтенсивне аморфне гало. На можливість утворення аморфної складової у сплавах такого хімічного складу зазначалося в [119].

Сплав, що вміщував максимальну кількість перехідних металів ($Al_{88}V_8Fe_4$) був трьохфазним: Al, i_1-фаза з тим же параметром a_q = 1,785 нм та аморфна фаза (рис. 3.12, *г*).

Питання щодо формування КК-фаз у бінарних сплавах системи Al–ПМ було докладно розглянуто в [119]. Автори цієї роботи запропонували правила вибору стехіометричного складу сплавів, схильних до формування КК-фаз. Пояснення вибору складу ґрунтувалося на тому, що в ґратці деяких кристалічних фаз існують групи атомів, які утворюють ікосаедр. Всередині цього ікосаедра знаходиться атом ПМ. Крім того, один атом ПМ знаходиться в одній із вершин ікосаедра для забезпечення найщільнішого пакування. Такі групи атомів в [119] позначені як $[ПМ_2Al_{11}]$. Самі ж КК-фази будуються шляхом «склеювання» цих груп за допомогою або атомів Al ($[ПМ_2Al_{11}]Al_1$), або атомів ТМ ($[ПМ_2Al_{11}]ПМ_1$).

В системі Al–V фазами, у яких існують «ікосаедричні» групи, є $Al_{21}V_2$, $Al_{23}V_4$, $Al_{45}V_7$, а в системі Al–Fe – це фаза $Al_{13}Fe_4$. Тоді в трикомпонентній системі Al–V–Fe КК-фази можна позначити:

1) $[V_2Al_{11}]Fe_1$, що дає стехіометрію, близьку до стехіометрії сплаву $Al_{80}V_{12.5}Fe_{7.5}$, який було отримано однофазним, і який містив лише ікосаедричну КК-фазу;
2) $[Fe_2Al_{11}]V_1$, у якій співвідношення між кількістю атомів феруму та ванадію обернене.

Виходячи з цього легко пояснити встановлену експериментально наявність двох ікосаедричних КК-фаз в системі сплавів Al–V–Fe з різними параметрами квазіґраток: в залежності від співвідношення між кількостями атомів ванадію та

феруму відбувається формування КК-фази за рахунок груп типів $[V_2Al_{11}]Fe_1$ чи $[Fe_2Al_{11}]V_1$.

Більш складним є питання щодо одночасного існування двох КК-фаз в сплаві $Al_{94}V_4Fe_2$. Високий вміст алюмінію призводить до того, що середня відстань між атомами ПМ виявляється досить значною. Внаслідок цього зростає ймовірність того, що в центрах ікосаедричних груп може знаходитися як атом феруму, так і атом ванадію. І «склеювання» також може відбуватися як за допомогою атомів V, так і атомів Fe. У такому розчині теоретично можуть реалізуватися наступні випадки:

1. $[Fe_2Al_{11}]Fe_1$;
2. $[Fe_2Al_{11}]V_1$;
3. $[Fe_1V_1Al_{11}]Fe_1$;
4. $[Fe_1V_1Al_{11}]V_1$;
5. $[V_2Al_{11}]Fe_1$;
6. $[V_2Al_{11}]V_1$.

Реалізація бінарних стехіометрій типу 1 та 6 у розбавленому розчині є малоймовірною. Залишається дві можливі стехіометрії - $Al_{11}V_1Fe_2$ та $Al_{11}V_2Fe_1$, що відповідають випадкам 2 – 5. Тоді близькі до них відповідні КК-фази (i_1 та i_2) можуть конкурувати між собою при кристалізації.

В роботі було досліджено залежність зміни параметра квазіґратки від співвідношення між кількістю ванадію і заліза в сплавах $Al_{86}V_{14-x}Fe_x$. При цьому для розрахунків параметра використовувалася методика [131]. Застосувавши результати цих досліджень та скориставшись методикою визначення параметра квазіґратки [100], можна визначити співвідношення між кількістю алюмінію та ванадію в КК-фазах i_1 та i_2. Для фази i_1 це співвідношення приводить до стехіометрії $Al_{86}V_{9,3}Fe_{4,7}$, а для фази i_2 – $Al_{86}V_{4,3}Fe_{9,7}$. Тобто було близьким до співвідношення 2 : 1 (у фазі i_1) та 1 : 2 (у фазі i_2).

На користь того, що незначна зміна співвідношення між кількістю ванадію та заліза в сплаві може приводити до якісно різного фазового складу, вказують

результати роботи [100, рис. 3.13]. Зокрема, авторами встановлено, що у загартованому сплаві $Al_{95}V_3Fe_2$ були наявними дві фази: Al та *i*-фаза. Положення максимумів *i*-фази свідчило про те, що її квазіперіод був близьким до 1,755 нм.

Таблиця 3.5.

Фазовий склад, параметри фаз та мікротвердість сплавів системи Al–Fe–Vз різним вмістом ПМ

Сплав	Фазовий склад	Параметри комірки, нм		Розмір зерен *L*, нм	Мікрона-пруження	Мікро-твердість, МПа
		a	*C*			
$Al_{90}V_{10}$	Al Al_3V $Al_{21}V_2$	0,40505(1) 0,37814(1) …	- 0,83145(4) …	45,1[1] 43,5 …	0,00019 0,00021 …	755
$Al_{91}V_9$	Al Al_3V	0,40481(1) 0,37819(1)	- 0,83155(4)	41,4 46,2	0,00019 0,00021 …	1090
$Al_{94}Fe_4V_2$	Al i_1 A	0,40521(5) 1,785 …	- - …	35,6 …	0,00026 …	867
$Al_{94}Fe_2V_4$	Al i_1 i_2	0,40451(6) 1,785 1,755	- - -	31,7	0,00030	1540
$Al_{91}Fe_3V_6$	Al i_1 A	0,40523(9) 1,785 …	- - …	30,6 … …	0,00027 … …	2806
$Al_{88}Fe_4V_8$	Al i_1 A	0,4052(2) 1,785 …	- - …	27,3 … …	0,00041 … …	3050

[1]Розміри зерен Al визначені із ширини рефлексів(111) та (222)

[2] A – аморфна фаза

Незначне зростання кількості ванадію (сплав $Al_{94}V_4Fe_2$), при тих самих умовах його отримання, викликало зміну фазового складу – спостерігалися відображення від ґратки алюмінію та аморфне гало. В сплаві ж $Al_{93}V_5Fe_2$ структура знову була двофазною – Al та *i*-фаза. Причому, параметр квазіґратки цієї КК-фази був уже близьким до 1,785 нм. Формування аморфного стану при певному хімічному складі може бути обумовленим конкуренцією двох КК-фаз з різним параметром квазіґраток. Треба зазначити, що сумарне зростання ПМ в сплаві (при збереженні відношення кількості заліза до кількості ванадію, як 1 : 2) практично не впливало на параметр квазіґратки i_1-фази, що також вказує на користь висунутого припущення про одночасне співіснування двох квазікристалічних фаз в сплаві $Al_{94}V_4Fe_2$.

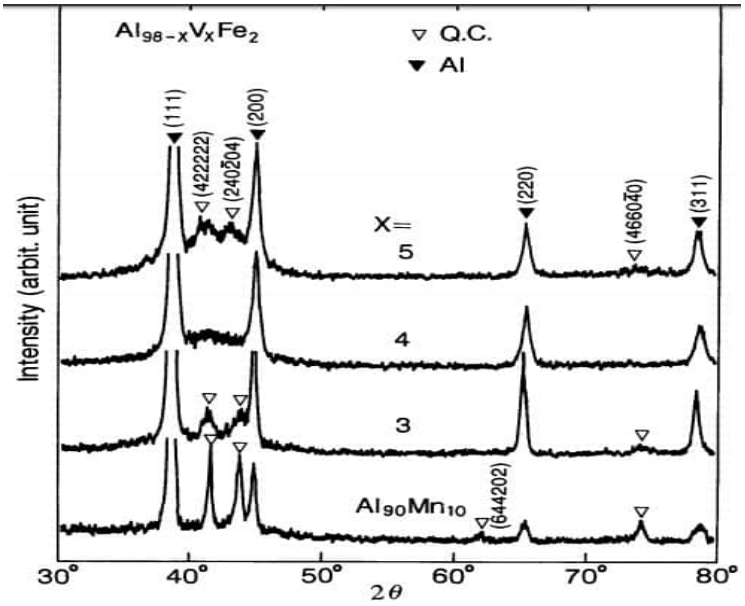


Рисунок 3.13. Дані Х-променевої дифракції швидко загартованих зразків складу $Al_{98-x}V_xFe_2$ (x=3, 4 і 5 ат.%) та сплаву $Al_{90}Mn_{10}$ [100].

Інтегральна мікротвердість сплавів суттєво залежить від хімічного складу зразків. Так, при зростанні сумарного вмісту ПМ мікротвердість сплавів монотонно зростає.

Із даних (табл. 3.5) видно, що параметр ґратки алюмінію має мінімальне значення (0,4045 нм) для сплаву із найменшим вмістом феруму – $Al_{94}Fe_2V_4$. Зменшення параметра елементарної комірки порівняно із літературними даними (0,4049 нм) може свідчити про наявність твердого розчину Al(Fe). Оскільки атом Fe менший за розміром, то заміщаючи атом Al у ґратці, він зменшує її. У інших сплавах – навпаки спостерігається підвищення параметра комірки, що може бути викликано утворенням твердих розчинів включення.

Одержані нами значення мікротвердості зростають із зменшенням розмірів кристалітів, що є типовим для металічних сплавів.

Висновки до розділу 3

1. Методами месбауерівської спектрскопії та високотемпературної Х–променевої дифракції досліджено структурні перетворення у швидкозагартованих сплавах складів $Al_{90}Fe_7Nb_3$ та $Al_{93}Fe_4Nb_3$. Виявлено формування у аморфних зразках асоціатів із сильним ковалентним зв'язком між атоми перехідного елемента та алюмінію із довжиною зв'язків, близькою до міжатомних віддалей Al–Nb у метастабільній фазі Al_6Fe та Al_3Nb.

2. Показано, що структурне оточення атомів Fe у аморфному стані сплавів є близьким до оточення у кристалічних сплавах і характеризується асиметричним квадрупольним дублетом. Поява додаткової псевдодублетної компоненти (квадрупольне розщеплення дорівнює нулю) за 700 К викликана появою та зростанням вмісту нової магнітовпорядкованої фази з близькою до квазікристалічної решітки Пенроуза структурою, де шари з оточенням Fe, схожим до многогранників у сполуці Al_6Fe поєднані шарами атомів Fe із майже сферично симетричним алюмінієвим оточенням.

3. Встановлено, що кристалізація одержаних аморфних фаз має три етапи: 1 – часткова нанокристалізація *гцк*-Al у аморфній матриці, 2 – евтектоїдний розпад аморфної фази на Al + Al_6Fe + Al_3Nb, 3 – розпад метастабільної Al_6Fe на Al+ $Al_{13}Fe_4$. Існування таких перетворень підтверджено методом скануючої електронної мікроскопії відпаленого сплаву $Al_{93}Fe_4Nb_3$. Кристалізація сплаву супроводжується різким спадом його інтегральної мікротвердості від 1900 МПа у аморфному стані до 570 МПа на етапі 2.

4. У сплаві $Al_{94}V_4Fe_2$ з незначним сумарним вмістом перехідних металів при гартуванні з рідкого стану можуть формуватися одночасно дві ікосаедричні (i_1 та i_2) КК-фази з різними параметрами квазіґраток.

5. Зростання вмісту ПМ в сплавах типу $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ сприяє формуванню ікосаедричної фази i_1 -фази з більш високим параметром квазіґратки та утворенню аморфної фази, що може бути наслідком структурної конкуренції при твердінні сплаву.

6. Інтегральна мікротвердість сплавів суттєво залежить від хімічного складу зразків. Збільшенням вмісту перехідних елементів викликає монотонне зростання мікротвердості, якеспричинене збільшенням вмісту аморфної фази.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОВІ РІВНОВАГИТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХAl–Ni–Zr(Hf)

З метою вивчення структурних змін у алюмінієвих сплавах систем Al–Ni–Zr здійснено дослідження фазового стану потрійних сплавів за різних умов синтезу. Сплави одержані методом швидкого гартування розплавів, а деякі з досліджуваних матеріалів синтезовано методом електродугової плавки. Дифрактограми для досліджень зняті на трьох дифрактометрах: STOE STADI P, Гіньє G670, Huber Image Plate детектор (Інститут фізичної хімії, Віденський Університет) та ДРОН-3М з високотемпературною вакуумною камерою УВД-2000.

4.1. Структурні зміни у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr

4.1.1. Аналіз швидко загартованих сплавів $Al_{84}Ni_8(Zr)Hf_8$

За відомими даними у системі Al–Ni–Zr можуть існувати дві області аморфізації в цирконієвій та у збагаченій алюмінієм ділянці ізотермічного перерізу діаграми стану, в якій прогнозують можливість утворення крихких аморфних сплавів [74]. Припускаємо, що схожий стан може мати і системаAl–Ni–Hf.Для дослідження нерівноважного стану систем у збагачених алюмінієм ділянках концентрацій методом гартування розплаву одержано стрічки складів $Al_{84}Ni_8(Zr)Hf_8$.

На рис. 4.1 подано дифрактограми обох досліджуваних стрічок. Порівнянняцих дифрактограмдає змогу помітити вищий ступінь кристалічності структури сплаву з цирконієм. В ньому кристалізуються три фази: алюміній, метастабільна сполука $ZrAl_3$та інтерметалід $NiAl_3$. Така фазова рівновага була

повідомлена раніше [57] за рівноважних умов кристалізації у відпалених за 1073 K зразках, але не підтверджена за таких умов у даній роботі.

Склади зразків схожі і у обидвох з них основною фазою є алюміній, а другою метастабільні сполуки. Водночас помітно, що на відміну від сплаву з цирконієм, частина гафнієвого сплаву аморфна. На це вказують широкі рефлекси в низькокутовій ділянці Х-променевого спектра сплаву, а широкі піки в межах кутів відбиття 2θ 15-25° та 350-45° вказують на існування нанокристалічної структури. Рефлекси не співпадають із відбиттями відомих фаз. Кристалічні піки на рентгенівському спектрі належать алюмінію та сполуці, яку проіндексували в просторовій групі $Pm\bar{3}m$, і яку можна описати формулою $HfAl_3$. Ця сполука ізоструктурна до відомої метастабільної сполуки у цирконієвій системі відповідного складу $ZrAl_3$ (СТ – $AuCu_3$) і її виявлено нами також у невідпалених кристалічних сплавах. Параметр комірки кубічної фази $HfAl_3$ рівний 4,0661 нм. За даними фазового аналізу вміст Al у зразку значно вищий, порівняно із вмістом сполуки, а їх співвідношення рівне ~4:1.

Розмір зерен алюмінію в гафнієвому сплаві становить ~470 нм, а у сплаві з цирконієм ~420 нм. Із зображень мікроструктури зразка (рис.4.2) помітно, що поверхня стрічок дуже неоднорідна. На сірому фоні аморфної матриці на основі алюмінію є світлі вкраплення важчих елементів Hf і Ni, які рівномірно розподілені по площі зразка. Результати елементного аналізу темної матриці вказують на те, що вона за хімічним складом однорідна, а атомний вміст елементів майже ідентичний вихідному складу зразка.

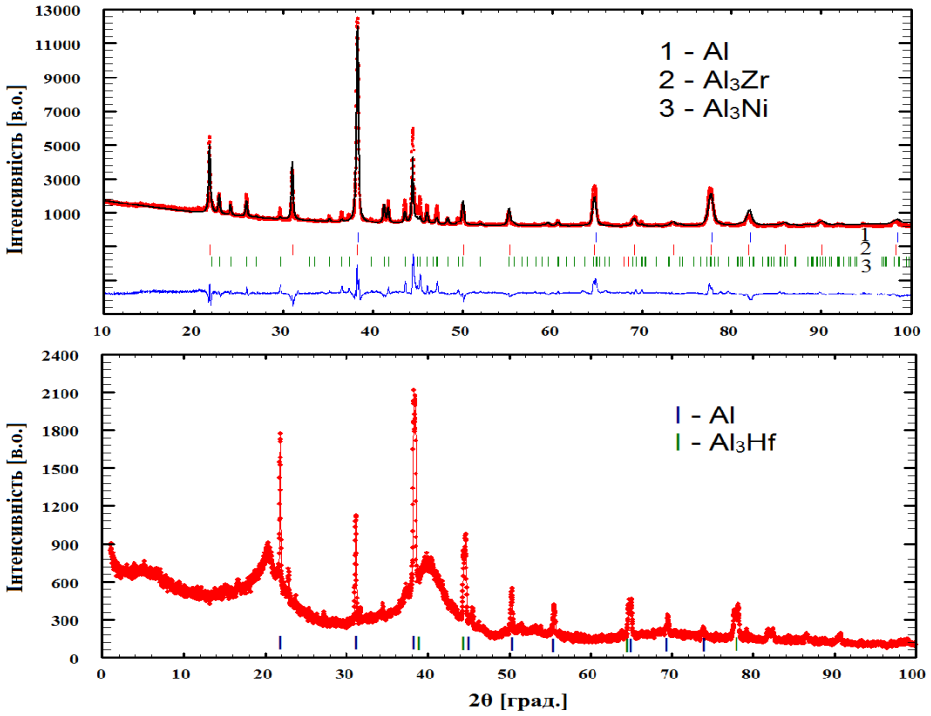


Рис. 4.1. Дифрактограми загартованих сплавів$Al_{84}Ni_8Zr_8$ (а) та $Al_{84}Ni_8Hf_8$ (б)

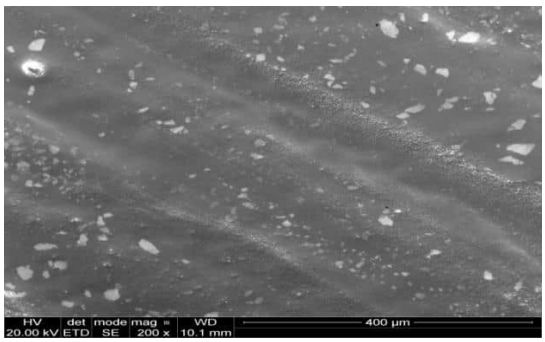


Рис. 4.2.Мікроструктура сплаву$Hf_8Ni_8Al_{84}$

4.1.2. Рівноваги у системі Al–Ni–Zr

У збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системисинтезовано 9 зразків, які були відалені за 523 К.Вихідні склади сплавів, результати Х-променевого фазового аналізу та встановлені в системі фазові рівноваги подані в табл. 4.1.

Дослідження кристалічної структури сплаву складу $Zr_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$методом порошкової дифракції (рис. 4.3) вказує, що головною фазою є сполука $ZrNi_xAl_{2-x}$(СТ $MgCu_2$, символ Пірсона *cF*24, ПГ $Fd\bar{3}m$, параметр елементарної комірки a=0,74284(2) нм, V=0,40991(3)нм^3).

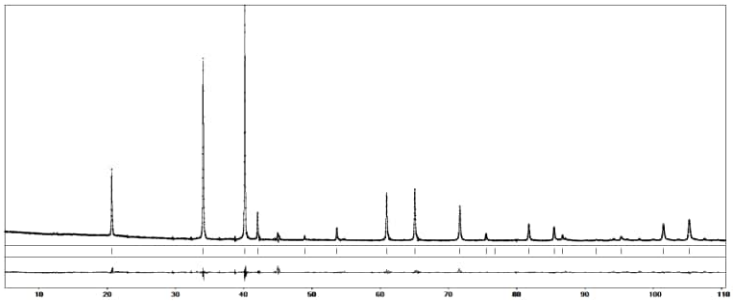


Рис. 4.3. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (лінія внизу рисунка) дифрактограма сплаву $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$ (дифрактометр STOE STADI P): всі відбиття на дифрактограмі від головної фази $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$

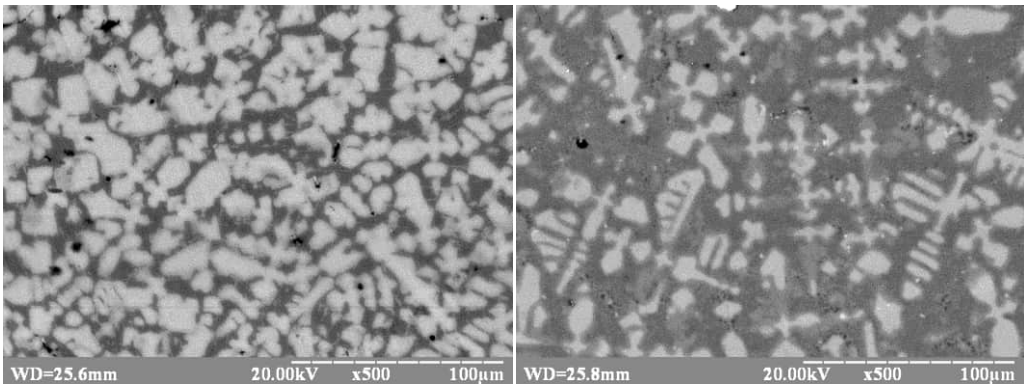


Рис. 4.4. Фотографії мікрошліфів сплавів системи Al–Ni–Zr: а) $Zr_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ (світло-сіра фаза – Ni_2Al_3, темно-сіра фаза – $Zr_6Ni_8Al_{15}$), б) $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$ (світло-сіра фаза – $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, сіра фаза – $Zr_6Ni_8Al_{15}$, темно-сіра фаза – $ZrNi_2Al_5$)

Розрахований склад фази відповідає формулі $ZrNi_{0,48}Al_{1,52}$, афактори розбіжності отриманих результатів становлять R_I=0,0428, R_{wp}=0,0843.

За відомими літературними даними фаза Лавеса складу $ZrNi_xAl_{2-x}$ має структуру кубічної фази $MgCu_2$ вздовж області гомогенності. Однак нами під час вивчення фазових рівноваг системи при 523K встановлено, що зі збільшенням вмісту алюмінію структура фази може змінюватись із кубічної на гексагональну (структурний тип – $MgZn_2$) при вмісті алюмінію в сполуці 60 ат.% (зразки № 7,9). Таким чином, розрахований склад фази СТ $MgZn_2$ відповідає формулі $ZrNi_{0,15}Al_{1,85}$.

В таблиці λ_1 – кубічна фаза загального складу $ZrNi_xAl_{2-x}$ з параметром комірки a=0,74429 нм, а λ_1' – ця ж сама фаза з параметром a=0,73744 нм, а λ_2 позначено фазу $ZrNi_xAl_{2-x}$ СТ $MgZn_2$.

Виявлено п’ять трифазних і чотири двофазні рівноваги. Характер фазових рівноваг, встановлений нами при 523K (рис. 4.5) частково узгоджуються із повідомленими раніше рівновагами [52] встановленими у системі за 1075 K. Вийнятком є тільки трифазна рівновага у зразку №3 – λ_1' + NiAl + τ_3 – яка раніше не була виявлена. Розраховане співвідношення вмісту фаз: 77% фази λ_2, 15% – NiAl та 8% – τ_3. Три тернарні сполуки встановлені нами при 523 K: $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$), $ZrNi_2Al_5$ (СТ - $ZrNi_2Al_5$), $Zr_6Ni_8Al_{15}$ (СТ - Th_6Mn_{23}), були повідомлені у праці[52]. Дослідження мікроструктур сплавів підтверджує встановлені методом Х-променевої дифракції рівноваги (рис. 4.4).

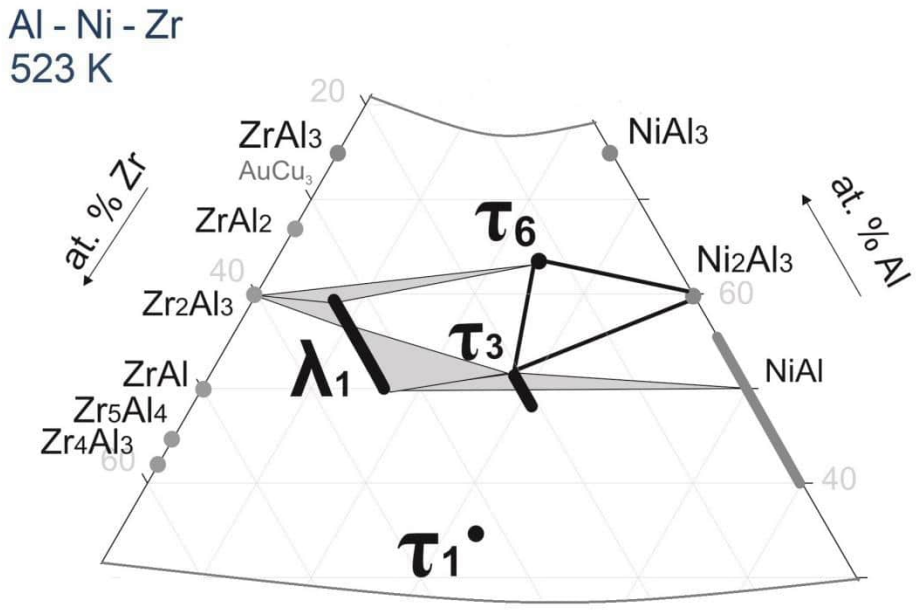


Рис. 4.5. Частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Ni–Zr для збагаачених алюмінієм сплавів за 523K

Таблиця 4.1

Вихідні склади, параметри комірок та фазові рівноваги у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr

№	вихідний склад зразка, ат.% Zr–Ni–Al	Фазовий склад зразка	Параметри комірки, нм		Фазова рівновага
			a	*C*	
1	25-12,5-62,5	λ_1	0,74273	–	$\lambda_1 + \tau_6 + \tau_3$
		τ_6	0,4018	1,44561	
		τ_3	1,21011	–	
2	12,5-25-62,5	τ_3	1,19723	–	$\tau_3 + \tau_6 + Ni_2Al_3$
		τ_6	0,3980	1,4394	
		Ni_2Al_3	…	…	
3	20,7-27,6-51,7	λ_1'	0,73744	–	$\lambda_1' + NiAl + \tau_3$
		NiAl	0,28883	–	
		τ_3	1,20693	–	
4	15-30-55	τ_3	1,20409	–	$\tau_3 + NiAl + Ni_2Al_3$
		NiAl	0,2978	–	
		Ni_2Al_3	…	…	
5	30-20-50	τ_6	0,4018	1,44164	$\tau_6 + \tau_3 + \lambda_2'$
		τ_3	1,1901	–	
		λ_1'	0,7361	–	
6	8-32-60	τ_3	1,2000	–	$\tau_3 + Ni_2Al_3$
		Ni_2Al_3			
7	20-30-50	λ_2	0,49996	0,80577	$\lambda_2 + Ni_2Al_3$
		Ni_2Al_3	…	…	
8	33-33-34	τ_1	0,68543	0,33776	$\lambda_1 + \tau_1$
		λ_1	0,74322	–	
9	33-5-62	λ_2	0,50089	0,81242	$\lambda_1 + \lambda_2 + Zr_2Al_3$
		λ_1	0,74408	–	
		Zr_2Al_3	…	…	

Рівноваги у збагаченій Al ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr за 1073 K

Низку сплавів системи Al–Ni–Zr досліджено за температури 1073 K (табл. 4.2). Результати фазового аналізу вказують на існування тернарних сполук в межах значних областей гомогенності. Зокрема, сполука, повідомлена при точковому складі $Zr_6Ni_8Al_{15}$, проявляється у гомогенізованих зразках із різними значенням параметра елементарної комірки, які варіюють у межах від 1,2023 до 1,2083 нм. Розраховані із даних порошкової дифракції заповнення атомних позицій, показують, що, насправді, сполука існує у значній області гомогенності, яка простягається вздовж ізоконцентрати цирконію при 20,7 ат.% в концентраційних межах нікелю від 26 до 33,3 ат.%.

Трифазна рівновага – $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$) + NiAl + $Zr_6Ni_8Al_{15}$– вперше виявлена нами під час дослідження ізотермічного перерізу за 523K у зразку, що за складом відповідає стехіометричному до τ_3 вмісту компонентів – $Zr_{20,7}Ni_{27,6}Al_{51,7}$ (№3), спостережена і за 1073 K. Проте, після відпалу за 1073 K спостерігається різка зміна вмісту фаз. Якщо головною за 523 K була фаза Лавеса 77($ZrNi_xAl_{2-x}$): 19(NiAl) : 4($Zr_6Ni_8Al_{15}$), то після відпалу за 1073K головною фазою стає очікувана при такому співвідношенні фаза τ_3 $Zr_6Ni_8Al_{15}$ (65%), другою є $ZrNi_xAl_{2-x}$ (28%) і NiAl – 7%. Очевидно, що суміш NiAl + $ZrNi_xAl_{2-x}$ перетворюється з нагріванням на $Zr_6Ni_8Al_{15}$, що може вказувати на існування у системі евтектоїдного перетворення фази $Zr_6Ni_8Al_{15}$ відповідно до реакції:

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

На відміну від попередніх досліджень у наших результатахне проявляється бінарної фази $NiAl_3$, яка за літературними даними [29] повинна існувати аж до 1118K.

У збагаченій алюмінієм частині діаграми стану системи Al–Ni–Zr ми виявили сполуку із значною областю гомогенності приблизного складу ~$ZrNi_{1,4}Al_{5,4}$– ~$ZrNiAl_6$. У літературі вона була вперше описана як така, що існує при точковому складі $ZrNi_2Al_5$ [67]. Недавно кристалічна структура цієї сполуки повторно

досліджена методом порошкової дифракції, при цьому встановлено дещо відмінний від стехіометричного склад, який виникає внаслідок неповністю зайнятих атомних позицій нікелю та алюмінію [69].

В результаті наших досліджень серії зразків методом порошкової дифракції виявлено кращі фактори розбіжності для моделі з частковим заповненням атомної позиції нікелю (4*e*) атомами алюмінію (макс 0,6Ni/0,4Al). Атомна позиція алюмінію (8*g*) є частково вакантною (макс 5% вакансій). Така модель заповнення атомних позицій пропонує існування сполуки при дещо більшому вмісті алюмінію. Крім того, ми виявили можливість зміни структури в області гомогенності цієї фази. Як видно з рис. 4.6, із зростанням вмісту алюмінію відбувається розщеплення піків характерних для тетрагональної структури сполуки $ZrNi_2Al_5$. Результатом індексування рефлексів стало виявлення до моноклінної сингонії з такими періодами ґратки: a=0,799, b=0,453, c=1,652 нм. Ймовірність зміни структури в області гомогенності підтверджує факт значного зменшення періодів тетрагональної підґратки із зростанням вмісту алюмінію.

Використання моделей структур, що були повідомлені для багатих алюмінієм сполук у споріднених системах ($ZrNi_{1,3}Ga_{5,7}$ (ПГ-*I*4/*mmm*), $Hf_{1,31}Pt_4Al_{10,13}$ (ПГ-*P*6$_3$/*mmc*)), не дало задовільних результатів при уточненні структур жодної із досліджуваних сполук.

У збагаченій алюмінієм ділянці концентрацій нами виявлено ще одну раніше невідому фазу (н.ф.) приблизного складу $Zr_{10}Ni_{12}Al_{78}$, структура якої на даний час невідома. За 1073 K невідома сполука є у рівновазі з такими фазами: Al(Ni), $ZrAl_3$, $ZrNiAl_{\sim 6}$ та Ni_2Al_3.

Результати вивченняфазових рівноваг узагальнено на частковому ізотермічному перерізі збагаченої алюмінієм ділянки діаграми стану системи за 1073K.

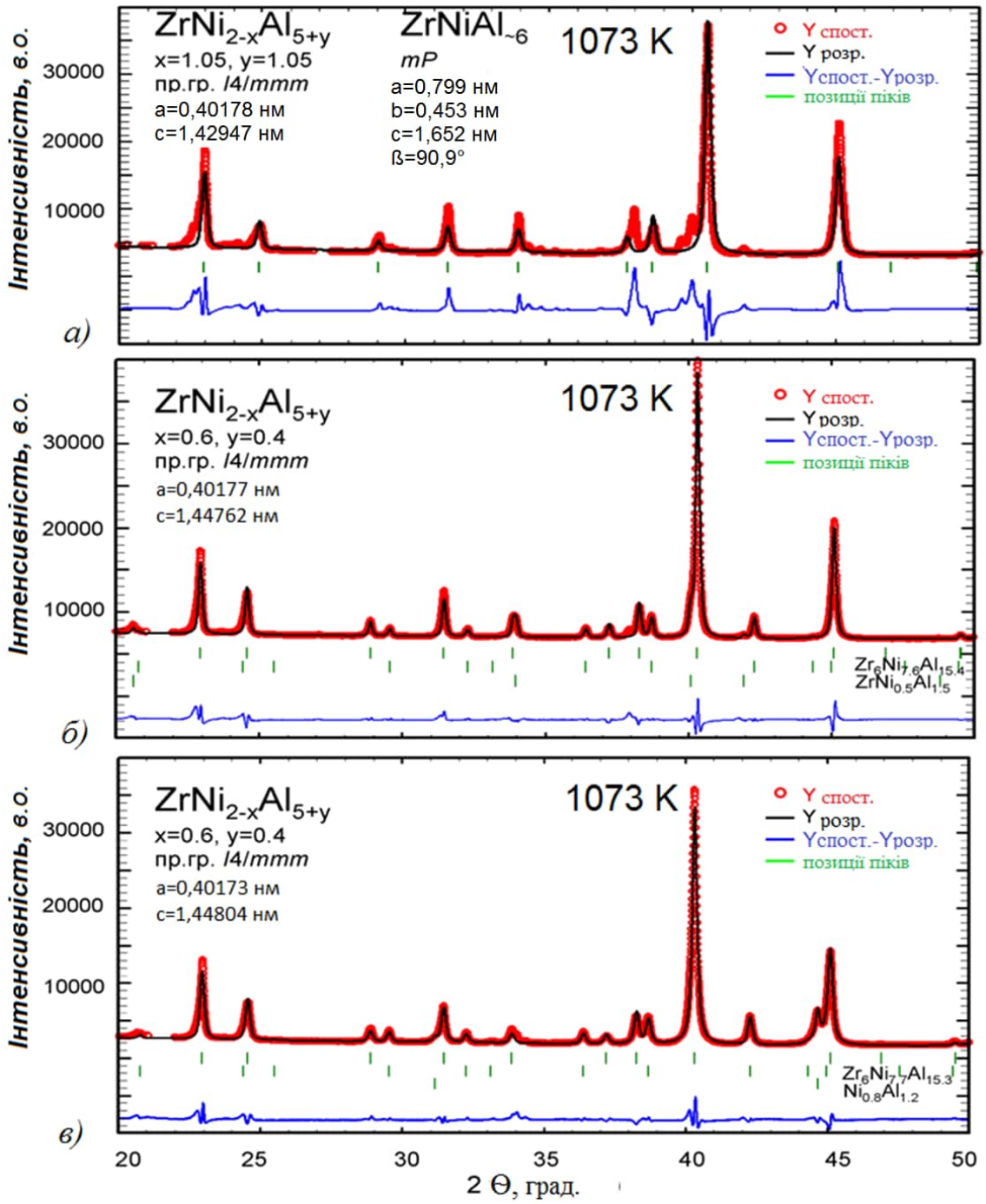


Рис. 4.6. Дифрактограми сполуки $ZrNi_{2-x}Al_{5+y}$,одержаної із відпалених зразків:$Zr_6Ni_8Al_{15}$(*а*), $Zr_{13,9}Ni_{21,1}Al_{64}$ (*б*) та $Zr_{10}Ni_{20}Al_{70}$(*в*)

Розглядаючи фазові рівноваги у цій системі можна помітити, що триіз виявлених нами шести трифазних рівноваг:λ_1 - τ_1- τ_3, λ_1 – τ_6- τ_3, λ_1 – τ_6 – $ZrAl_3$, узгоджуються із попередніми даними (рис. 4.1)

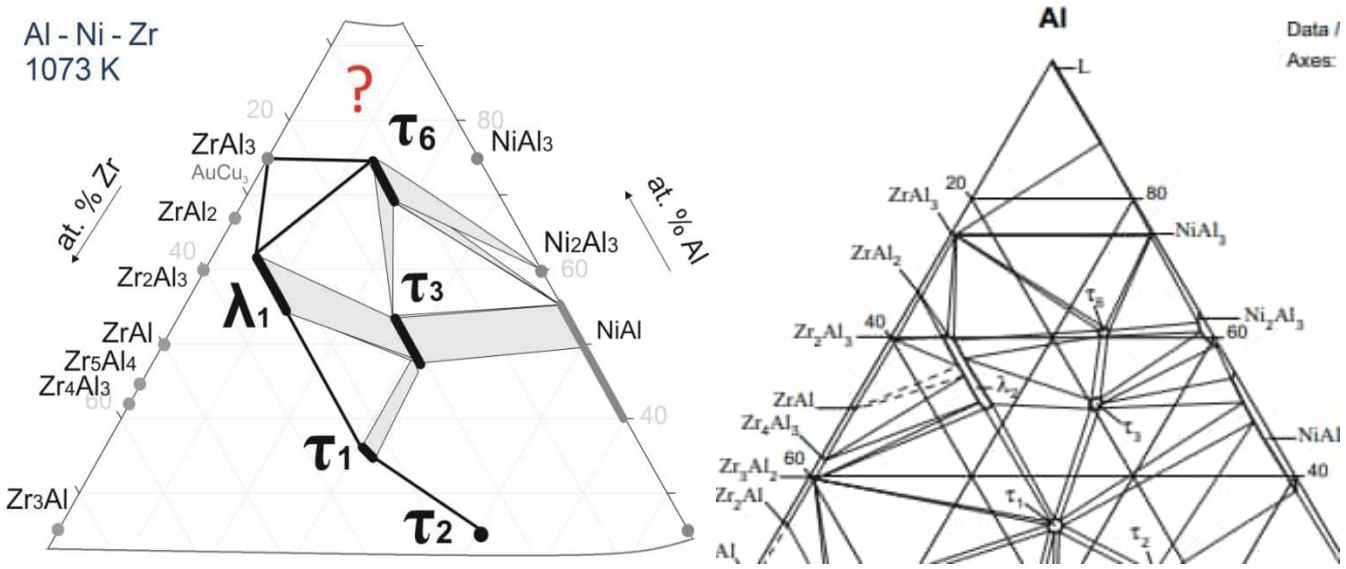
Таблиця 4.2

Результати фазового аналізу збагачених алюмінієм сплавів системи Al–Ni–Zr за 1073 K

№	Склад, ат.%, Zr:Ni:Al	Фазовий аналіз	ПГ	СТ	Параметри комірки, нм	
					a	*C*
1	8:8:84	$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	0,401744(3)	1,44824(1)
		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,40519(2)	0,49276(4)
		н.ф.	…	…	…	…
2	6:14:80	Ni_2Al_3	*P*-3*m*1	Ni_2Al_3	0,40558(6)	0,49143(9)
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,40167(8)	1,4342(9)
		$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	0,40128(4)	1,7297(2)
		н.ф.	…	…	…	…
3	12:10:78	$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$		
		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$		
		н.ф.	…	…		
4	9:18:73	$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401744(3)	1,44824(2)
		Ni_2Al_3	$P\bar{3}m1$	Ni_2Al_3	0,40519(2)	0,49276(4)
		н.ф.	…	…	…	…
5	14:16:70	$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,4021	1,433
		$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	…	…
		н.ф.	…	…	…	…
6	10:20:70	$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401776(4)	1,43367(2)
		Ni_2Al_3	*P*-3*m*1	Ni_2Al_3	0,403551(7)	0,48927(1)
		н.ф.				
7	9:23:68	$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401763(6)	1,44703(3)
		Ni_2Al_3	$P\bar{3}m1$	Ni_2Al_3	0,40457(1)	0,49061(2)
		н.ф.	…	…	…	…
8	22:11:67	$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	0,40067(1)	1,72841(8)
		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,40186(1)	1,44387(8)
		$ZrNi_xAl_{2-x}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,74582(2)	-
9	6:28:66	Ni_2Al_3	*P*-3*m*1	Ni_2Al_3	0,403784(6)	0,489989(1)
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401860(6)	1,44356 (3)
		н.ф.	…	…	…	…
10	28:6:66	$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,74639(1)	-
		$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	0,40091(1)	1,72978(3)
		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,40217(2)	1,44033(4)

		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,286920(2)	-
11	24:10:66	$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401684(5)	1,45089(2)
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20791(1)	-
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,40177(3)	1,44759(1)
12	13.9:21.1:64	$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,74560(1)	-
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20741(2)	-
		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401882(5)	1,44427(2)
13	26:11:63	$ZrAl_3$	*I*4/*mmm*	$ZrAl_3$	0,40082(2)	1,7285(1)
		$ZrNi_xAl_{2-x}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,74591(1)	-
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401727(4)	1,448622(2)
14		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20829 (2)	-
	12,5:25:62,5	NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,286741(6)	-
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401705(4)	1,44933(2)
14		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20779(2)	-
		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,286896(6)	-
15	33:5:62	$ZrNi_{0.22}Al_{1.78}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,745554(4)	-
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401945(4)	1,44723(2)
16	22:18:62	$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,745600(6)	-
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20731(1)	-
		ZrNiAl	*P*-62*m*	Fe_2P	0,690140(9)	0,348055(6)
17	33,3:6,7:60	$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,736372(9)	-
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20231(4)	-
		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,287016(2)	-
18		$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401788(4)	1,45085(2)
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20807(1)	-
		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,286525(2)	-
19	4:38:58	$ZrNi_2Al_5$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401815(4)	1,44917(2)
		Ni_2Al_3	$P\bar{3}m1$	Ni_2Al_3	0,40435(3)	0,49184(4)
		$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,402022(9)	1,45056(6)
20	20:23:57	$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,207969(8)	-
		$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,744440(7)	-
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,20772(1)	-
21	8:36:56	$ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$	*I*4/*mmm*	$ZrNi_2Al_5$	0,401787(6)	1,45104(4)
		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,286981(3)	-
		$ZrNi_{0,24}Al_{1,76}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,737815(6)	-
22	33:15:52	ZrNiAl	*P*-62*m*	Fe_2P	0,68853(9)	-
		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	-	-
23		$Zr_6Ni_8Al_{15}$	*Fm*-3*m*	Th_6Mn_{23}	1,205041(9)	-

	20,7:27,6:51,7	$ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	*Fd*-3*m*	$MgCu_2$	0,737274(5)	-
		NiAl	*Pm*-3*m*	CsCl	0,288863(3)	-
24	33,3:33,3:33,4	ZrNiAl	*P*-62*m*	Fe_2P	0,691562(4)	0,347024(3)
		$ZrNi_2Al$	*Fm*-3*m*	$MnCu_2Al$	0,611489(2)	-
25	25:50:25	$ZrNi_2Al$	*Fm*-3*m*	$MnCu_2Al$	0,611592(7)	-
		ZrNiAl	*P*-62*m*	Fe_2P	0,69055(1)	0,34817(1)



а) *б*)

Рис. 4.7. Частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи Al–Ni–Zrза 1075 K за даними експериметну(*а*) таіз літературних даних (*б*) [52]

4.2. Теплове розширення деяких сплавів системиAl–Ni–Hf

За дифрактограмами, отриманими у температурному інтервалі 293–723K з кроком 50 K, проаналізовано теплове розширення кубічної фази Лавеса $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (СТ – $MgCu_2$).

Дифрактограми сплаву кубічної фази Лавеса складу вказують (рис. 4.8.*а*), що головною фазою у досліджуваному температурному діапазоні є сполука, що описується формулою $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$. За розміщенням піків на них можна зробити висновок, що зростання температури не спричиняє жодних фазових змін у зразку. Проте слід відмітити зміну інтенсивностей рефлексів (220) та (440). При T = 373K

відбувається перегрупування структурних одиниць сполуки і рефлекс (220) при 2Θ ≈ 34,5° (d ≈ 0,26 нм) стає інтенсивнішим, проте за подальшого підвищення температури спостерігається розупорядкування структури на міжплощинних віддалях 0,26 нм. В площинах з індексами (440), навпаки, зі зростанням температури кількість структурних одиниць, від яких іде відбиття на віддалях d≈0,13нм, збільшується, і рефлекс, який відповідає цим відбиттям, стає інтенсивнішим.

Зростання параметра комірки фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ та її об'єму (рис. 4.8,*б,в*) відбувається згідно параболічного закону, який можна апроксимувати на ширший температурний діапазон такими аналітичними виразами:

$$a(T) = 7{,}3569 + 4{,}0523\times10^{-5}T + 5{,}7839\times10^{-8}T^2 \quad (4.1)$$

$$V(T) = 398{,}2103 + 6{,}4067\times10^{-3}T + 9{,}7243\times10^{-6}T^2 \quad (4.2)$$

за коефіцієнта кореляції R = 0,99897.

Ці залежності дають також змогу оцінити коефіцієнти лінійного (α_a(T)=da/adT) та об'ємного (α_V(T)=dV/VdT) теплового розширення за різних температур. Коефіцієнт об'ємного розширення розраховують за формулою: α_V(T)=3α_a(T).

Видно (рис. 4.8,*г*), що коефіцієнт теплового розширення не є сталим, а зі збільшенням температури зростає за лінійним законом. Отримані нами значення коефіцієнта теплового розширення є значно нижчими від тих, які відомі для фази $MgCu_2$ (α_a(T)=0,0291-0,0296 K^{-1} [131]).

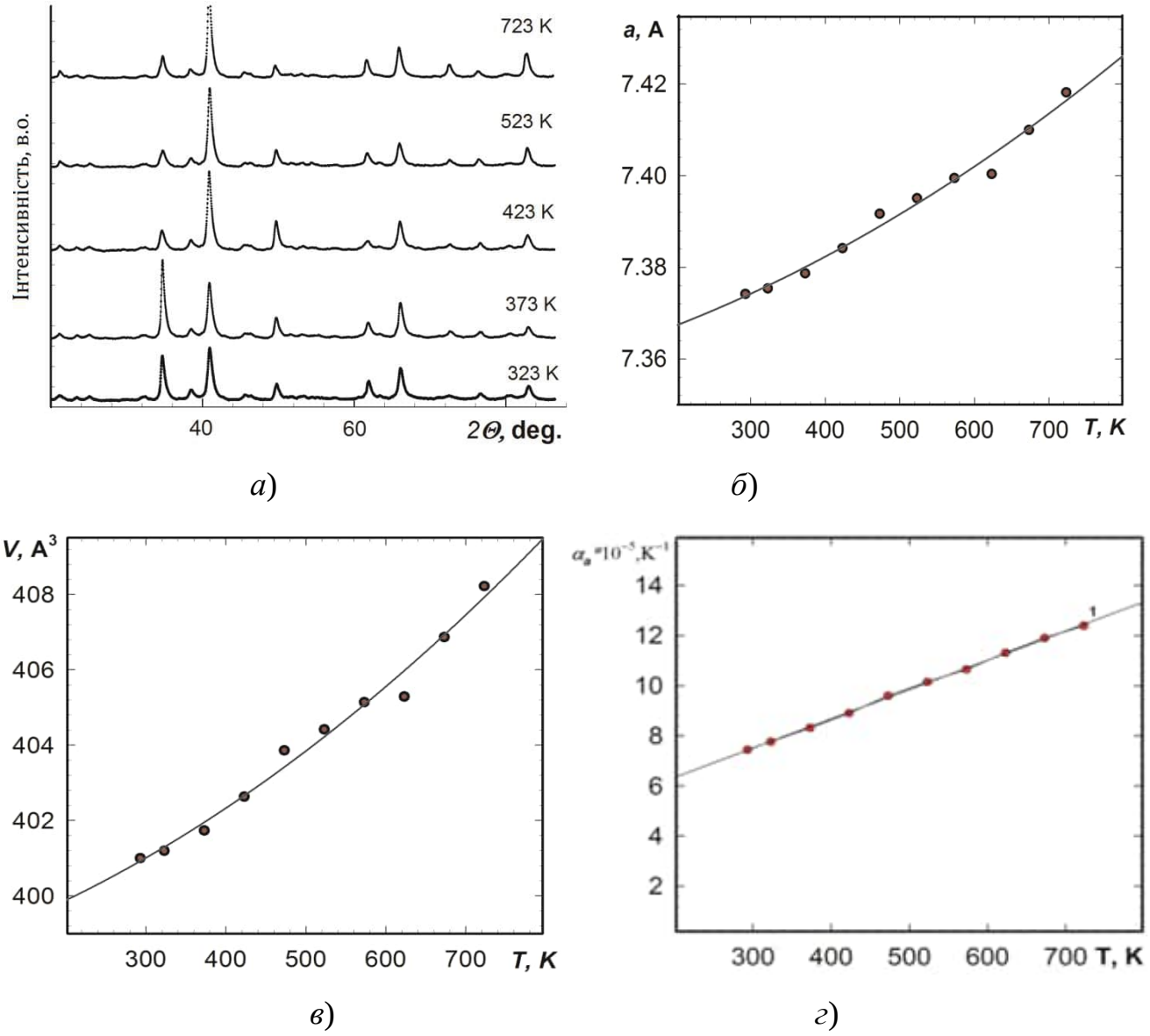


Рис. 4.8. Дифрактограми сплаву $Hf_{28,6}Ni_{17,1}Al_{54,3}$ за різних температур (*а*), температурні залежності параметра (*б*) та об'єму (*в*) елементарної комірки фази Лавеса $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$, татемпературна залежністьлінійного коефіцієнта теплового розширення α_a(T)

Високотемпературна X–променева дифракція сплаву$Al_{62,5}Ni_{25}Hf_{12,5}$

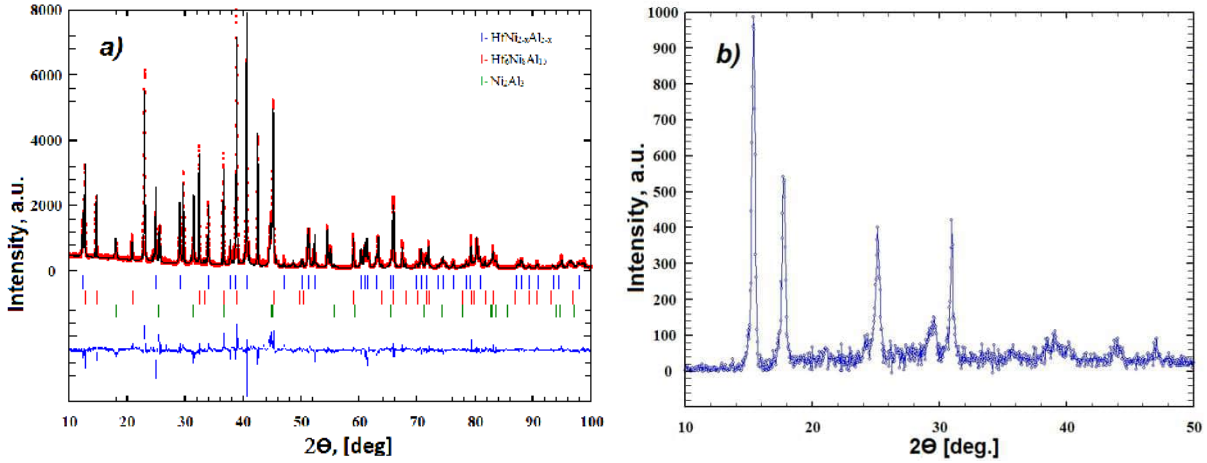
Сплав складу $Al_{62,5}Ni_{25}Hf_{12,5}$досліджено за 1773 K методомX–променевої дифракції. В інтервалі температур від кімнатної до 873 K одержано дифрактограми

із кроком вимірювання 50 К. На сьогодні у літературі немає жодної інформації про температури фазових переходів у цій ділянці діаграми стану, але беручи до уваги, що температури ліквідусів збагачених нікелем сплавів варіюють в інтералі 1473-1773 К ми припускаємо, що обрана нами максимальна температура дослідження є близькою до точки плавлення. Слід відмітити, що склад досліджуваного сплаву знаходиться у ділянці легкої аморфізації і як наслідок після швидкого гартування з рідкого стану можна очікувати утворення аморфної фази.

Аналіз дифракційних даних вказує, що за кімнатної температури сплав містить дві потрійні сполуки: $HfNi_2Al_5$,$Hf_6Ni_8Al_{15}$ і одну повійнуNi_2Al_3.Видно, що за 1773 К дифракційні максимуми виявляють зовсім інші положення (рис.4.9,*а,б*). Це означає, що тенденція до хімічного упорядкування існує в широкому температурному діапазоні і перед плавленням утворюється фаза із більш симетричною кристалічною структурою. Таким чином, нами виявлено структурне перетворення у твердому стані. Також можемо зробити висновок, що у зразку відсутні тверді розчини металів при наближенні до температури плавлення.

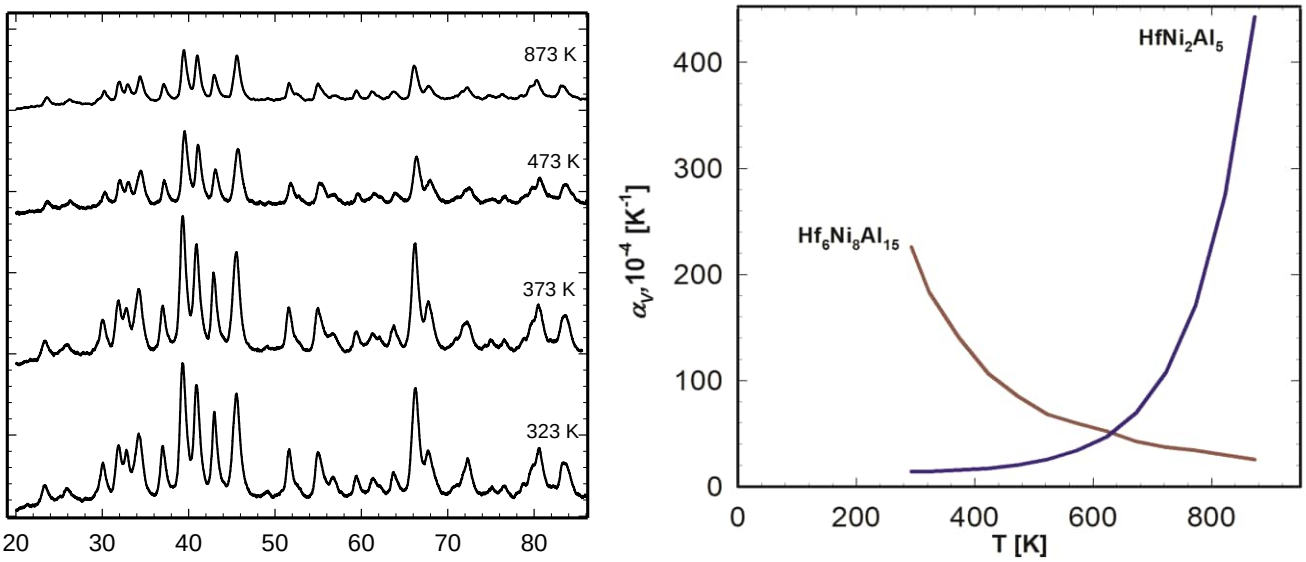
Детальніше вивчення структурних параметрів виконано у температурних межах 293 – 873К. Дані вимірювань вказують на певну температурну стабільність структур у сплаві (рис. 4.10).

Можна помітити, що положення рефлексів та їх інтенсивність демонструють незначні відхилення від початкових значень із нагріванням, так само як і фазовий склад сплаву. Із даних Х–променевої дифракції розраховано температурні залежності параметрів та об’ємів елементарних комірок трьох фаз (рис. 4.11,*а-г*). Диференціюванням цих залежностей розраховано лінійні коефіцієнти теплового розширення та їх температурні залежності (рис. 4.10,*б*).



а) *б)*

Рис. 4.9. Дифрактограми сплаву$Hf_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ за кт (*а*) та за 1773 К(*б*)



а) *б*)

Рис. 4.10. Дифрактограми сплаву $Hf_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ за різних температур (*а*) та температурна залежність об'ємних коефіцієнтів теплового розширення фаз $Hf_6Ni_8Al_{15}$ та $HfNi_2Al_5$ (*б*)

Видно, що параметр *а* тетрагональної фази $HfNi_2Al_5$ лінійно зростає, в тоді як її параметр *с* демонструє значно складнішу залежність. При нагріванні до температури 500К він залишається майже незмінним, але за вищих температур він зростає майже за параболічною кривою. Ця поведінка такого параметра веде до

схожої поведінки об’єму елементарної комірки. Для аналітичної апроксимації залежностей ми отримали наступні формули:

$$a(T) = 3{,}9924 + 6{,}4454 \times 10^{-5} T$$

R = 0,99697

$$c(T) = 14{,}1883 + 6{,}1656 \times 10^{-5} e^{0{,}0101T}$$

R = 0,9981

$V(T)$ = 226.6456 + 0.7138T + 3.0289T^2

R= 0,99879

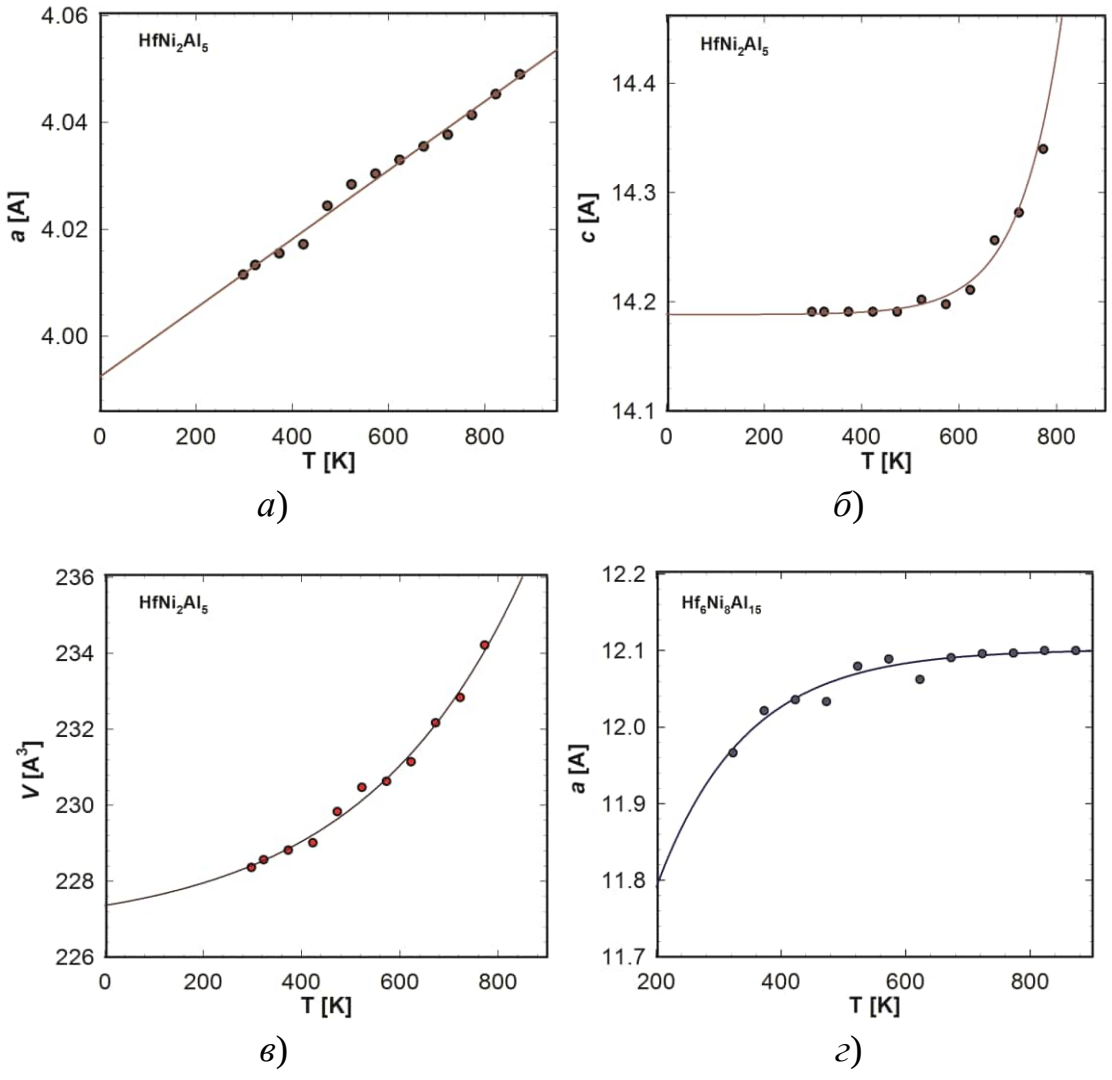


Рис. 4.11. Залежності параметрів (*а,б*) і об’єму (*в*) комірки фази $HfNi_2Al_5$ та параметра комірки*а*$Hf_6Ni_8Al_{15}$ (*г*) від температури.

Температурні залежності параметра та об’єму елементрної ґратки фази $Hf_6Ni_8Al_{15}$ апроксимуються аналітичними виразами:

$$a(T) = \frac{2{,}236\,T}{1+0{,}1857T}$$
$$R = 0{,}99999$$
$$V(T) = \frac{109{,}3\,T}{1+0{,}0604\,T}$$
$$R = 0{,}99991$$

Ми припускаємо, що одержані вирази можуть бути використані для оцінки параметрів і в ширшому температурному діапазоні.

Одержані рівняння дають змогу оцінити коефіцієнти лінійного та об’ємного теплового розширення для кожної із фаз за різних температур шляхом диференціювання відповідних залежностей, тобто: $\alpha_a(T) = \frac{\mathrm{d}a}{a\mathrm{d}T}$ і $\alpha_{\mathrm{c}}(T) = \frac{\mathrm{dc}}{\mathrm{cd}T}$. Коефіцієнти об’ємного розширення розраховані за формулами: $\alpha_V(T) = 3\alpha_a(T)$ для кубічної структури і $\alpha_V(T) = 2\alpha_a(T) + \alpha_{\mathrm{c}}(T)$ для тетрагональної.

Можна помітити деякі особливості у поведінці розрахованих характеристик. Для сполуки $Hf_6Ni_8Al_{15}$ коефіцієнт теплового розширення лінійно спадає за експоненціальним законом, тоді як для $HfNi_2Al_5$ – зростає пропорційно до 1/T (рис. 4.11). Така поведінка швидше за все пояснюються більш складними міжатомними зв’язками у тетрагональній сполуці $HfNi_2Al_5$ порівняно із кубічною структурою фази $Hf_6Ni_8Al_{15}$.

4.3. Вплив водневої обробки на структуру фаз Лавеса $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$

Сплави системи Al–Ni–Zr

Для дослідженнявзаємодії з воднем обрали зразки, склади яких відповідають крайнім точкам інтервалу гомогенності фази Лавеса СТ $MgCu_2$ (С15): $ZrNi_xAl_{2-x}$,де x=0,2 і 0,5.Попередньо сплавлені в електродуговій печі зразки загальною масою зразка кожного складу по 9г піддавали обробці у водні методами високоенергетичного помелу у водні та ГДДР. Умови та результати аналізу оброблених сплавів приведено в табл. 4.3.

В литому стані зразки практично однофазні. Параметр комірки фази Лавеса при складі зразка $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ (~0,73705 нм) відрізняється від параметра при складі фази $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$ (~0,74555 нм): зі збільшенням вмісту Al в позиції *16а* він закономірно зростає у зв'язку із більшим радіусом атома Al (0,143 нм) порівняно з атомом Ni (0,124 нм). За даними Х–променевого фазового аналізу сплаву $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$ головною фазою в розмеленому стані, і так само після ГДДР (рис. 4.12,*а,б,в*), незмінно є сполука із СТ $MgCu_2$. Параметр комірки до і після оброблення ~0,74555-0,74714 нм.

Порівнюючи результати Х–променевого аналізу обох сплавів до (вихідний зразок) і після нагріття у водні за умов ГД і ГДДР, бачимо, що фаза Лавеса СТ С15 не диспропорціонувала. Натомість, в сплаві складу $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$ з'являються нові слабої інтенсивності відбиття, які належать фазі Zr_2Al_3. В $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, після оброблення за умов ГДДР, збільшується вміст сполуки $Zr_6Ni_8Al_{15}$, сліди якої виявлено і у вихідному сплаві.

Експериментально показано, що деякі фази Лавеса цирконію $ZrПМ_2$ (ПМ = Cr, Mn, Fe, Co) під час нагрівання у водні диспропорціонують на гідрид цирконію та інші фази [122]. Для сполук, що виявляють СТ фаз Лаевеса спостерігали різну залежно від елементного вмісту поведінку. Така реакція протікає під тиском водню ≈5,0 МПа. За нагріття сплавів $ZrAl_{2-x}Ni_x$ у водні під тиском ≈3,0 МПа до 1223 К фаза Лавеса СТ С15 цих складів термодинамічно стабільна і не розпадається. Сплави лише гомогенізуються з виділенням додаткових фаз Zr_2Al_3 та $Zr_6Ni_8Al_{15}$. Крім того,

внаслідок термооброблення у водні можливий перерозподіл компонентів сплаву без зміни структури. На це вказують дані фазового аналізу, згідно з якими, виявлено фазу Лавеса з періодами 0,74625 і 7,4373 нм. Як зазначено вище, збільшення концентрації нікелю у фазі $ZrNi_xAl_{2-x}$ призводить до зменшення її періоду ґратки (табл. 4.3). Відомо, що водень, утворюючи твердий розчин у сплавах, пришвидшує дифузію їх компонентів [123], що і призводить до виявлених ефектів.

Дифрактограми розмелених сплавів вказують на відмінність їх фазово-структурного стану. Для розмелених сплавів вони характеризуються підвищеним рівнем фонового випромінювання в межах кутів $10°<2\Theta<40°$ та широкими максимумами з нижчою інтенсивністю. Зокрема, експериментально виявлено збільшення півширини дифракційних максимумів інтерметалідів від 0,1°, в литих зразках, до ~1°, в розмелених. Аналіз кутової залежності розширення дифракційних піків вказує, що воно спричинене як зменшенням розмірів кристалітів, співмірних з областями когерентного розсіювання (ОКР), так і мікронапруженнями. Розміри ОКР залежать від фракції розмеленого сплаву та тривалості помелу. Для сполуки $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$, розмеленої протягом 24 год., розміри ОКР лежать в межах 10-14 нм, а для сполуки $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, розмеленої протягом 48 год. – 6-9 нм. Мікронапруження розмелених сплавів різко зростають порівняно із вихідними.

За результатами досліджень морфології розмелених сплавів методом сканівної електронної мікроскопії виявлено, що вихідні матеріали здрібнюються на високодисперсні порошки. Так, розмелений сплав $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$ складається з частинок з розмірами менше 2 мкм (рис. 4.13,*а*). Тонкі частинки порошків утворюють грубі конгломерати. Так, за збільшення ×100 (рис. 4.13) виявлено грубі утворення з розмірами 100 і більше мікрометрів. За збільшення ×5000 видно, що насправді це конгломерати частинок (рис. 4.13,*в*). Окремі частинки мають лускоподібну форму з шириною ≈2 мкм і товщиною ≥150 нм.

Отже, після помелу в планетарному млині сплави $ZrNi_xAl_{2-x}$ здрібнюються на дрібнодисперсний порошок, лускоподібні частинки якого складаються з наноструктурованих та рентґеноаморфних фаз.

Необхідно зазначити про ще один принциповий наслідок помелу сплавів у планетарному млині. Як сказано вище, їх мололи в розчині гептан-олеїнова кислота, камера і кулі з нержавної сталі. За даними елементного аналізу, проведеного на частинках розмелених сплавів, крім компонентів литих сплавів, виявлено залізо та хром – складові нержавної сталі. Тобто, незважаючи на наявність поверхнево активної речовини – олеїнової кислоти – під час помелу сплавів відбувається їх легування складовими елементами камери та розмельних куль. Після добового помелу вихідний сплав $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$ містить до 2,9 ат. % заліза та до 0,7 ат. % хрому (табл. 4.4). Зі збільшенням тривалості помелу вдвічі приблизно в стільки ж разів збільшується вміст цих елементів.

Високоенергетичний помел матеріалів, яким є і помел у планетарному млині, призводить до здрібнення їх мікроструктури, збільшення концентрації дефектів кристалічної ґратки тощо. Експериментальні дані про взаємодію розмелених сплавів, зокрема, феромагнітних, з воднем за умов ГДДР вказують на «пом’якшення» параметрів протікання реакції диспропорціонування. Для вивчення впливу дисперсності мікроструктури розмелених сплавів $ZrNi_xAl_{2-x}$ на їх взаємодію з воднем за умов ГД дослідили фазовий склад матеріалів після їх нагрівання до 1223 Ку водні під тиском 3,0 МПа.

Фаза Лавеса СТ С15 сплаву $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$, за вказаних умов взаємодії з воднем, не диспропорціонує (рис. 4.12,*г*). Крім вихідної фази виявлено два окисли цирконію та інтерметалід $Zr_6Ni_8Al_{15}$. Такий самий фазовий склад, за тих самих умов взаємодії, отримали для сплаву $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$.

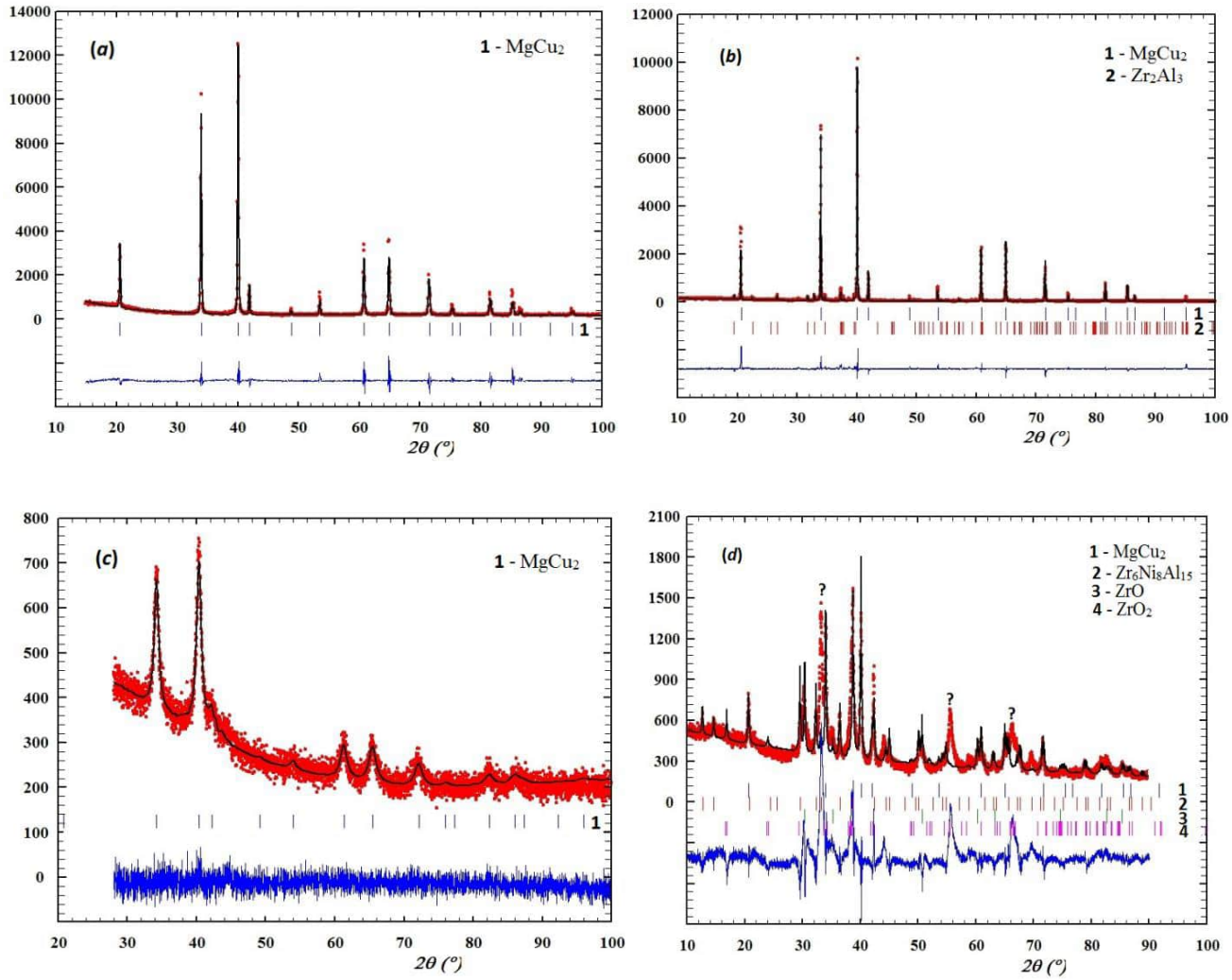


Рис. 4.12. Дифрактограми сплаву $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$у вихідному стані (*а*) та після водневого оброблення: за умов ГД: 3,1 МПа, 1223 К, 0,5 год. – литого сплаву (*б*), розмеленого (*г*); розмеленого у планетарному млині: частота обертання камери млина 600 об/хв., тривалість помелу τ=24 год. (*в*). Вертикальні лінії – обраховані положення піків фаз-компонентів сплавів; точками показані експериментальні дані; суцільними лініями – розраховані та $Y_{\text{експ.}}$- $Y_{\text{розр.}}$ – різницеві дифрактограми.

Сплави системиAl–Ni–Hf

Сплавлені в електродуговій печі зразки, що відповідають складам псевдо бінарних фаз Лавеса HfNiAl СТ $MgCu_2$ (C15) та $MgZn_2$ (C14) піддавали обробці у водні методами високоенергетичного помелу насичених воднем сплавів та ГДДР. Умови та результати аналізу зразків методом Х-променевої дифракції після обробки приведено у табл. 4.3.

Сполука $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ зіСТ $MgCu_2$ у литому стані є практично однофазною. Після обробки за температури 1223 Кпротягом 0,5 год. під тискомводню 3,0 МПа частина вихідної фази перетворюється у іншу фазу Лавеса СТ $MgZn_2$та неідентифіковану фазу.

Литий зразок складу $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ містить більше 50% фази СТ $MgZn_2$. Крім неї утворюється інтерметалід HfNiAl та не ідентифікована фаза.

Після помелу обидва сплави частково аморфізувалися. Аналогічно до сплавів із цирконієм у фазах Лавеса системиAl–Ni–Hf спостерігається зменшення розмірів зерен та збільшення мікронапружень. Півширина дифракційних піків внаслідок помелу зростає від ~0,2° до ~0,8°. Розміри ОКР після обробки мають близькі значення: 11 нм у розмеленому сплаві фази C15 і 9 нм у C14.

Незначне збільшення параметрів ґратки головної фази – на 0,19% для фази СТ $MgCu_2$, на 0,27 і 0,22 %, для періодів *a* і *c*, відповідно, для фази СТ $MgZn_2$ – може бути пов’язане з утворенням твердого розчину водню на основі цієї фази.

За високоенергетичного помелу не однофазного сплаву $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ виникають умови для протікання фазового перетворення: замість фаз СТ $MgZn_2$ і HfNiAl, які були у вихідному сплаві, у розмеленому виявлено фази СТ $MgCu_2$ і $MgZn_2$ (табл 4.3). Помел сплавів гафнію завершується їх здрібненням на порошок з розмірами частинок менше 1 мкм (рис. 4.4,*д*,*е*).

Таблиця 4.3

Умови оброблення сплавів системAl–Ni–HftaAl–Ni–Zry водні та результати X-променевого аналізу

Умови оброблення					Фазовий склад, мас.%	Параметри ґратки, нм			D, нм	Є, $\times10^{-4}$
Помел об./хв. / год.	ГДДР					*a*	*b*	*C*		
	етап	*P*[1], МПа	*T*, К	*τ*[2], год (ГД)						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
вихідний $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$					C15	0,74555(4)	–	–	–	6,5
600/24					C15	0,74700(1)	–	–	10,5	106
600/24					C15	0,7470(2)	–	–	13,9	136
600/24					C15	0,74714(1)	–	–	12,4	119
литий сплав	ГД	3,1	1223	0,5	C15–92,9%	0,74550(1)	–	–	83[3]	16
					Zr_2Al_3–7,1%	0,95945	1,3897	0,5577	–	–
литий сплав	ГДДР	2,1-вак.	1223	0,5	C15–91,6%	0,74521(9)	–	–	77	15
					Zr_2Al_3-8,4%	0,95896	1,3886	0,5569	–	–
литий сплав	ГД	3,1	1223	0,5	C15	0,74625(6)	–	–	79,9	15
					C15	0,74373(5)	–	–	–	–
600/24	ГД	3,0	1223	0,5	C15	0,74576(4)	–	–	23,1	49
					$Zr_6Ni_8Al_{15}$	1,20809(7)	–	–	–	–
					ZrO	0,46529	–	–	–	–
					ZrO[4]	0,51114	–	–	–	–
					н.ф.	…	…	…	…	…
вихідний $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$					C15	0,73781(6)	–	–	–	8
					ZrNiAl[5]	0,68837	–	–	–	–
					$Zr_6Ni_8Al_{15}$[6]	1,20574	–	–	–	–

[1]Тиск абсолютний

[2]Витримування за найвищої температури нагріття

[3]Розміри кристалітів, які отримано аналізом рентгенівських даних при значеннях >70 нм не є тотожними ОКР

[4] Оксид цирконію з координатами атома О *x,y,z*=0,25, на відміну від попереднього, де *x,y,z*= 0,5

[5]Сліди

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
600/48					C15	0,74051(2)	–	–	8,6	140
600/48					C15	0,73612(1)	–	–	6,4	166
600/48					C15	0,73907(1)	–	–	9	110
литий сплав	ГД	31	1223	0,5	C15	7,3705(4)	–	–	43	43
					$Zr_6Ni_8Al_{15}$	1,20309(1)	–	–	–	–
литий сплав	ДР	Вак.	1223	0,5	C15	0,73669(4)	–	–	49	41
					$Zr_6Ni_8Al_{15}$	1,2032(1)	–	–	–	–
600/48	ГД	30	1223	0,5	ZrO_2	0,51433(5)	0,52016(4)	0,53036(8)	–	–
					ZrO[5]	0,50844(6)	–	–	–	–
					C15	0,74402(6)	–	–	27,5	43
					$Zr_6Ni_8Al_{15}$	1,2054(1)	–	–	–	–
					н.ф.	…	…	…	…	…
вихідний $HfAl_{1,65}Ni_{0,35}$					C15	0,73445(1)	–	–	43	26
литий сплав	ГД	30	1223	0,5	C15	0,73413(2)	–	–	–	–
					C14	0,51742(3)	–	0,84368(7)	–	–
					н.ф.	…	…	…	…	…
600/48					C15	0,73588(8)	–	–	11	106
вихідний $HfAl_{1,4}Ni_{0,6}$					C14	0,51481(1)	–	0,83949(4)	36	36
					HfNiAl	0,68739(7)	–	0,34238(4)	–	–
					н.ф.	…	…	…	…	…
600/48					C14	0,51621(2)	–	0,84137(6)	9	133
					C15	0,73442(4)	–	–	–	–
					н.ф.	…	…	…	…	…

Таблиця 4.4

Дані елементного аналізу розмелених сплавів фаз Лавеса системAl–Ni–Hf(Zr)

	Вміст елементів, *ат. %* (дані до рисунка 2)				
рисунок	T (Zr або Hf)	Al	Ni	Fe	Cr
а)	37,1-37,6	51,1-52,3	6,3-7,2	2,3-2,9	0-0,7
в)	34,3	43,8	14,5	5,2	1,1
д)	30,7-33,5	30,7-40,6	18,0-20,6	7,1-8,9	1,7-2,2

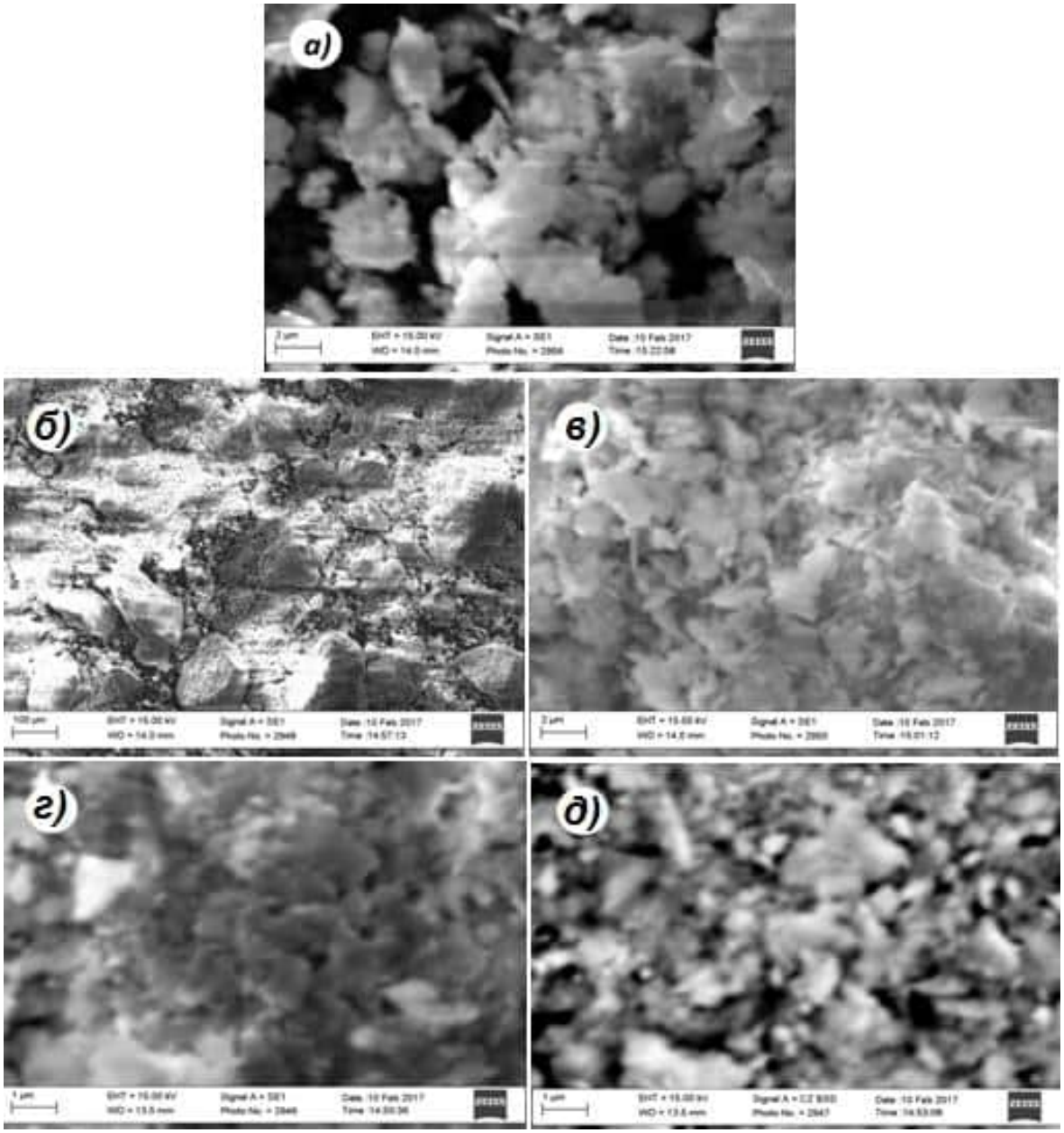


Рис. 4.13. Морфологія порошків розмелених сплавів $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$; частота обертання камери млина 600 об./хв.: $ZrNi_{0,2}Al_{1,8}$, тривалість помелу τ=24 год. (*а*), $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$, τ=48 год. (*б,в*), $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$, τ=48 год. (*г,д*).

4.4. Вплив водневої обробки на властивості фаз Лавеса Al–Ni–Hf

Магнітні властивості наводнених сплавів Al–Ni–Hf

Наслідком високоенергетичного помелу у водні є поява феромагнітних властивостей обох сплавів даної системи. На рис. 4.14показані петлі гістерезису сплавів після їхнього високоенергетичного помелу у водні. Така зміна може бути пояснена концепцією електронегативності, яка вперше використана Бусковим і Шервудом. У роботі [124] спостерігали перехід від парамагнетизму Паулі сполук YMn_2, $LuMn_2$ та Th_6Mn_{24} до феромагнетизму після наводнення. Згідно із їхньою теорією, атоми водню, втілюючись у пори структур, сформованих атомами 3*d*-металів, за рахунок своєї високої електронегативності здатні відтягувати на себе електронну густину із металів, що сприяє підвищенюю магнітних моментів феромагнітних атомів. Варто відмітити, що більшість сполук СТ фаз Лавеса є також парамагнетиками Паулі. Для сплавів системи Al–Ni–Hf у вихідному стані електрони зміщені від Al до Ni, і можуть викликати послаблення магнітних моментів атомів Ni, а наводнення, навпаки, сприятимеїх підвищенню у зв'язку зі стягуванням електронів і як наслідок трансформації електронної густини.

Варто відзначити, що обидва сплави характеризуються вузькими петлями гістерезису, які вказують на дрібні розміри зерен кристалітів магнітних фаз. Порівняння значення коерцитивної сили із даними анлізу розмірів ОКР методом Х-променевої дифракції (табл. 4.5) дає змогу стверджувати, що сплав із меншим розміром зерен (фаза$HfNi_{0,6}Al_{1,4}$) має менше значення коерцитивної сили (7,4 кА/м).

Магнітний фазовий аналіз зразків (рис. 4.15,*а*) здійснено у діапазоні від кімнатної температури до 1073 К для фази С14 та до 973 К для фази зі структурою типу $MgCu_2$.

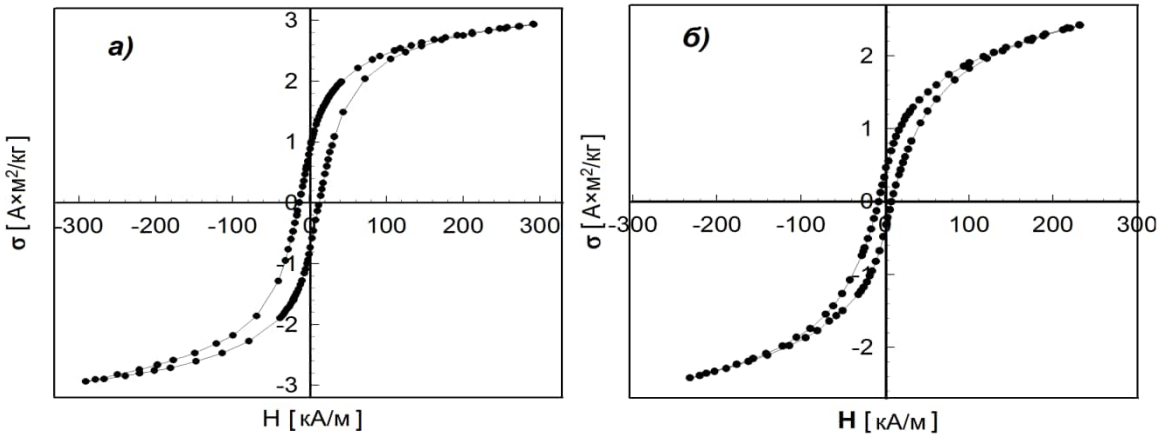
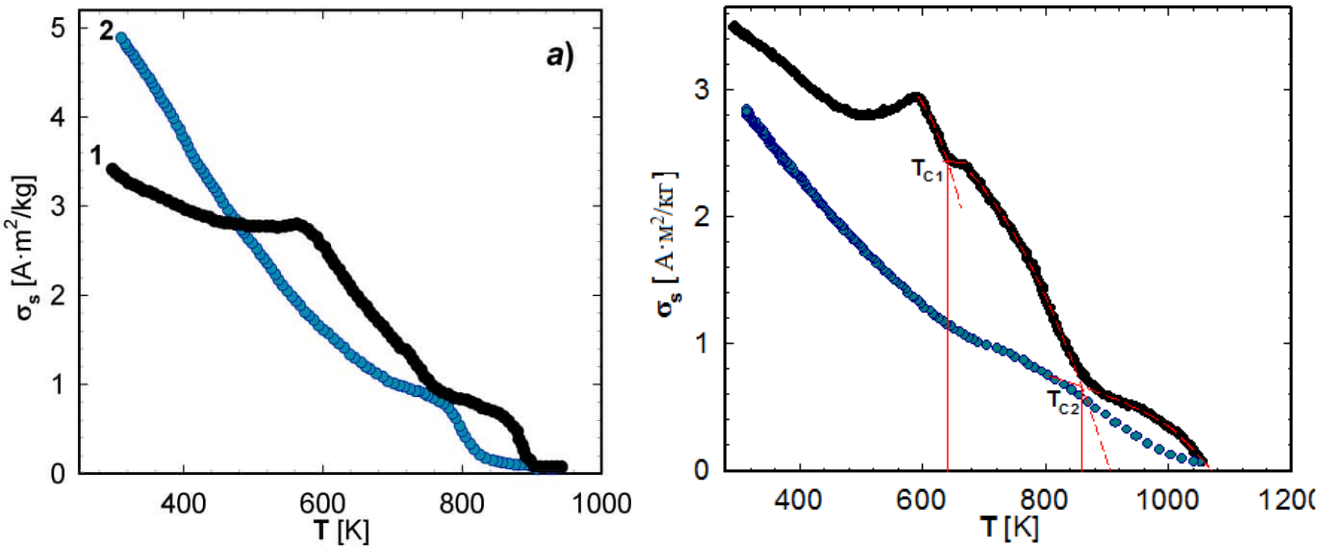


Рис. 4.14. Петлі гістерезису наводнених сплавів$HfNi_{0,35}Al_{1,65}$(*а*) та $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$(*б*)із коерцитивними силами 12,8 і 7,4 кА/м, відповідно. Намагніченість насичення – 3,4 А×м^2/кг для фази СТ $MgZn_2$ та 3,5 А×м^2/кг у випадку фази СТ$MgCu_2$



а) *б*)

Рис. 4.15. Температурні залежності намагніченості насичення розмелених сплавів складів $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$(*а*) та $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$(*б*) у високотемпературному діапазоні: Сірим (1) – нагрівання, чорним (2) – охолодження

На кривих температурних залежностей намагніченості обох зразків спостергаються два типи перетворень, що проявляються у зростанні намагніченості насичення при нагріванні сплавів або в її різкому спаданні. Характерне аномальне зростання намагніченості, яке спостерігається у межах температур ~500-570 Кна

кривих двох зразків, може бути викликано процесом кристалізації певних частин відповідних аморфних фаз. Порівнюючи ці результати із даними аналізу високотемпературної Х–променевої дифракції (рис. 4.16,*а,б*), можемо пов'язати цю аномалію із початком утворення кристалічного нікелю. Деяка невідповідність значень температури початку кристалізації для двох методів може бути спричинена різною чутливістю експериментів. Магнітний фазовий аналіз більш чутливий до невеликої кількості феромагнітного металу, що спричиняє нижчі значення температури перетворення. Одразу після кристалізації нікелю спостережено спад кривих намагніченості. Із рис. 4.15,*а* видно, що проекція першої спадної ділянки вказує на температуру 631 К, значення якої добре узгоджується із відомою температурою точки Кюрі для нікелю [125].

Подальше зниження намагніченості виявляє дві ділянкирізкого спадання, що свідчить про наявність у сплаві ще двох феромагнітних фаз. Припускаємо, що наступні точки переходу у обох сплавахпов'язані з точкам Кюрі відповідних фаз Лавеса (T_2= 905 К для $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ фази і T_1 = 458 К для $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$).

Останні точки при T_3=1063 К у зразку фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ таT_2=893 К у випадку фази $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ можуть бути пов'язані із наявністю феруму чи його сполук, який потрапляє у домішкових кількостях при помелі зразків стальними кульками. Згідно літературних даних [125] температура переходу феруму у парамагнітний стан становить $T_{C(Fe)}$=1045 К.

Характерною особливістю намагніченості насичення у обох випадках є її неповернення до початкового значення, яке вказує на необоротність перетворень. Магнітний фазовий аналіз дає змогу за величиною намагніченості насичення визначити вміст феромагнітних фаз у досліджуваних зразках.

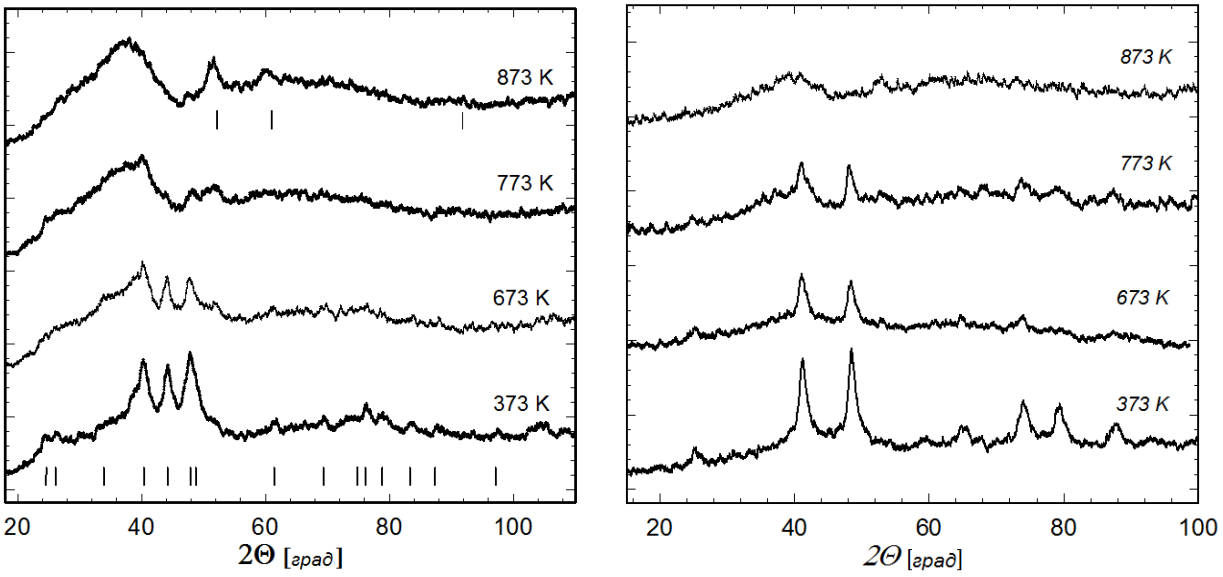
За даними намагніченості насичення можна розрахувати вміст нікелю у сплаві. У [126] вказано значення питомої намагніченості насичення нікелю 54 А×м^2/кг. Намагніченість насичення після охолодження до кімнатної температури зразка фази $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$~ 5 А×м^2/кг, отже, вміст нікелю у сплаві ~ 10%.

Суттєво нижча інтенсивність піків кристалічного нікелю на дифрактограмах отриманих після високотемпературної обробки сплаву фази $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (рис. 4.16,*а*) вказує на те, що вміст виділеного нікелю у цьому сплаві значно нижчий. Це дістало відображення і на температурій залежності намагніченості. Її значення після охолодженнястановить 2,9 А×м^2/кг, що за магнітним фазовим аналізом відповідає вмісту нікелю 5,4 %.

Високотемпературні дослідження фаз Лавеса системиAl–Ni–Hf

Для вивчення наступних індукованих воднем структурних перетворень розмелені зразки вихідних складів $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ та $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ дослідили методом Х-променевої високотемпературної дифракції у вакуумі. Отримано дифрактограми у інтервалі температурвід кімнатної до 873 К з кроком ΔТ=50К (рис. 4.16).

Спостерігається поступове зниження при нагріванні інтенсивності рефлексів нанокристалічних фаз Лавеса та збільшення вмісту аморфних фаз при нагріванні. Водень, який перебуває у порах структури, із підвищенням температури стає більш рухомим, що сприяє руйнуванню кристалічної структури сплавів.



а) *б*)

Рис. 4.16. Дифрактограми сплавів $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ (*а*) та $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ (*б*) за різних температур

За температури 673 К у обох зразках зафіксовано появу нового рефлексу при 52° *2Θ*, який вказує на початок процесу кристалізації аморфної фази. Видно, що при подальшому нагріванні інтенсивність його зростає, та крім цього з'являються інші нові рефлекси. Дифрактограми, отримані за 873 К, показують кінець перетворення і абсолютно новий фазовий склад зразка.

На рис. 4.17показано результати аналіз фазового складу охолодженого після нагрівання до 873 К зразка фази $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$. Видно, що цей сплав характеризується аморфно-кристалічною структурою. На фоні дифузних максимумів спостерігаються дифракційні максимуми (111) та (200) нанокристалічного нікелю. Середній розмір нанокристалів Ni, визначений за півшириною лінії (111) Ni становить 14,5±1,5 нм. Об'ємний вміст нанокристалічної фази можна визначити порівнянням інтегральних інтенсивностей максимумів аморфної та нанокристалічної фази:

$$X \approx \frac{I_{(111)} + I_{(200)}}{I_o} \approx 0{,}10,$$

де $I_{(111)}, I_{(200)}$ – інтегральні інтенсивності максимумів (111) та (200) Ni , I_o – повна інтегральна інтенсивність кривої розсіяння.

Основний максимум аморфної фази можна представити як суперпозицію двох дифузних максимумів, які за результатами аналізу співпадають із дифракційними піками гідридних фаз HfH_2 та AlH_3. Сполука HfH_2 належить до тетрагональної сингонії (просторова група II4/m, параметри елементарної комірки *a*=0,3461нм,*c*= 0,4395 нм) [127]. Гідрид алюмінію AlH_3належить до тригональної сингонії (просторова група R-3cH), параметри комірки *a* = 0,4493 нм, *c* = 1,1804 нм, γ = 120°) [128].

Вужчий максимум (прис=23,5 $нм^{-1}$) співпадає за положенням з основним рефлексом гідриду HfH_2. Обчислена за формулою Еренфеста найбільш ймовірна міжатомна відстань (0,322 нм) практично співпадає з міжатомною відстанню Hf–Hf (0,322 нм) в гідриді гафнію HfH_2. Спостерігається також узгодження в положенні інших ліній сполуки HfH_2 з максимумами на одержаній кривій. Тому, можна

вважати, що поява дифузного максимума при s=23,5 $нм^{-1}$зумовлена формуванням областей аморфного (або нанокристалічного) гідриду гафнію стехіометричного складу.

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 $Al(Ni)H_3$. Потрібно відзначити, що аморфні області алюмінієвого гідриду характеризуються більш розупорядкованою структурою, про що свідчить більше значення півширин максимумів.

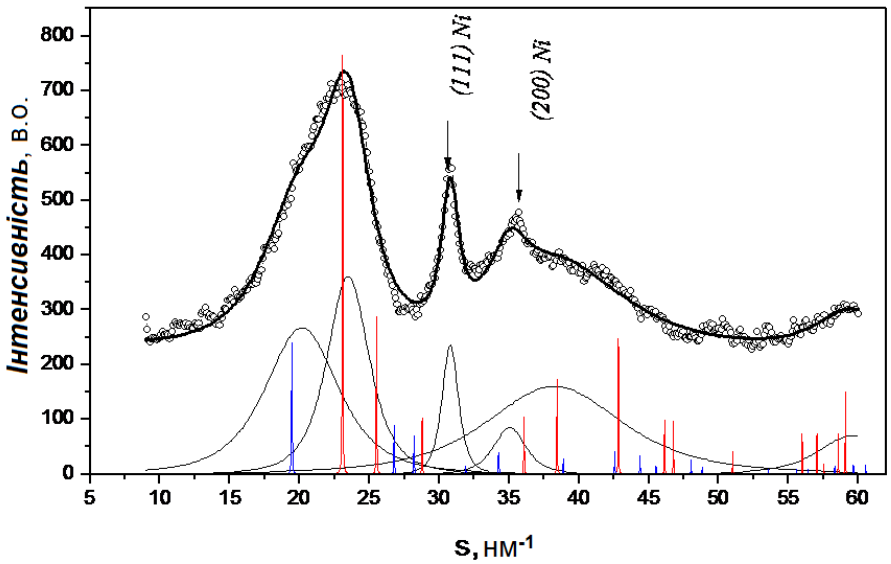


Рис. 4.17. Дифрактограма зразка складу $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ після термообробки і охолодження до кімнатної температури (точки – експериментальні дані, чорна лінія – згладжена крива, червона – теоретична дифрактограма сполуки HfH_2, синя – AlH_3)

Отже, можна зробити висновок, що після нагрівання до 873 К суміш фази Лавеса $HfNi_{0,6}Al_{1,4}$ у аморфному і нанокристалічному стані перетворюється на суміш

аморфних гідридних фаз, що відповідають сполукам HfH_2, $Al(Ni)H_3$ та нанокристалічну фазу на основі Ni.Відповідні хімічні перетворення двох сплавів можна записати у вигляді схеми:

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

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що збагачені алюмінієм сплави систем Al–Ni–Zr(Hf) при швидкому гартуванні не аморфізуються, а кристалізуються з утворенням рівноважних сполук Al, $NiAl_3$ та метастабільних $Al_3Zr(Hf)$.
2. У результаті дослідження фазових рівноваг у збагаченій алюмінієм ділянці діаграми стану системи Al–Ni–Zr за 525 та 1075 K, виявлено існування значних областей гомогенності сполук $ZrNi_2Al_5$ та $Zr_6Ni_8Al_{15}$. На відміну від відомих літературних даних сполуку $NiAl_3$ не виявлено. За даними Х–променевого фазового аналізу вперше вивлено евтектоїдне утворення фази$Zr_6Ni_8Al_{15}$ за рекцією $Zr_6Ni_8Al_{15} \downarrow NiAl + ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ–$MgCu_2$). Невідома раніше потрійна рівновага між фазами: $Zr_6Ni_8Al_{15}$–NiAl–$ZrNi_xAl_{2-x}$ спостережена нами обох температурах дослідження.
3. Фаза Лавеса складу $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ характеризується лінійним зростанням коефіцієнта теплового розширення із температурою. Тернарні сполуки $HfNi_2Al_5$, $Hf_6Ni_8Al_{15}$, виявлені у сплаві складу $Hf_{12,5}Ni_{25}Al_{62,5}$ демонструють різні залежності коефіцієнтів теплового розширення при нагріванні до 875 K, що може бути пов’язано із особливостями хімічних зв’язків між атомами.
4. Досліджено вплив обробки у водні на фазово-структурний стан сплавів на основі фаз Лавеса систем Al–Ni–Zr(Hf). Встановлено, що шляхом помелу в планетарному млині сплави частково аморфізуються, фази Лавеса містять нанокристаліти з розміром ≈6-14 нм. Розміри зерен фаз Лавеса зменшуються зі

збільшенням часу помелу. Показано, що взаємодія литих сплавів з воднем під тиском 3,0 МПа за температури 1223 К завершується їх гомогенізацією.

5. Методами магнітного фазового аналізу та Х–променевої дифракції виявлено, що використання високотемпературної обробки наводнених зразків сприяє подальшій аморфізації частково аморфізованих псевдобінарних фаз Лавеса системи Al–Ni–Hfi розпаду їх на аморфні гідриди металів HfH_2, AlH_3 та нанокристалічний нікель.
6. Встанвлено, що наслідком наводнення і часткової аморфізації є поява феромагнітних властивостей сплавів системи Al–Ni–Hf. Доцільно припустити, що вона викликана зміною електронної структури фаз Лавеса і може бути пояснена концепцією електронегативності Бускова і Шервуда.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК СИСТЕМ Al–Ni–Zr(Hf)

5.1. Кристалічні структури деяких сполук

В даному підрозділі представлені результати вивчення електричних властивостей та кристалічних структур фаз Лавеса систем Al–Ni–Zr(Hf)та деяких сполук, збагачених Zr та Hf, відповідно. Дифрактограми досліджуваних сполук систем приведено на рис. 5.1 та 5.2, відповідно. Результати уточнення кристалічних структур подано в табл.5.1-5.2.

У багатих Zr та Hf ділянках діаграм стану кожної із систем виявлено існування двох надструктур, які належать до СТ Fe_2P. Це сполуки структурних типів ZrNiAl та β_1-K_2UF_6. Структура сполуки ZrNiAl, яка є структурою заміщення СТ Fe_2P, вперше вивчалася Крипякевичем та співавт. [131] із використанням методу дифракції монокристалу. В результаті уточнення кристалічної структури сполуки зразка стехіометричного складу ми підтвердили одержані раніше значення координат атомів, однак виявили, що кристалографічні позиції атомів нікелю ($2d$) та алюмінію ($3g$) частково зайняті атомами алюмінію та нікелю, відповідно. Для ізоструктурної фази з гафнієм уточнення структури привело до складу $HfNi_{0,94(1)}Al_{1,06(1)}$ при статистичному заповненні нікелем та алюмієм тільки однієї атомної позиції нікелю ($2d$). Одержані результати підтверджують можливість отримання твердих розчинів для сполук типу ZrNiAl, яка раніше повідомлялася для сполук СТ ZrNiAl у споріднених системах.

Про існування сполук Zr_6NiAl_2 та Hf_6NiAl_2 було повідомлено майже сорок років тому з даних Х-променевої дифракції монокристалів. З того часу, періоди ґратки були підтвердженні тільки для сполуки Zr_6NiAl_2. В літературі немає жодноїінформації про координати атомів та розподіл атомів по правильних системах точок обох сполук. В наших розрахунках структур, як початкові ми

використовували координати атомів сполуки Zr_6FeAl_2. Структури були уточнені до низьких факторів розбіжності.

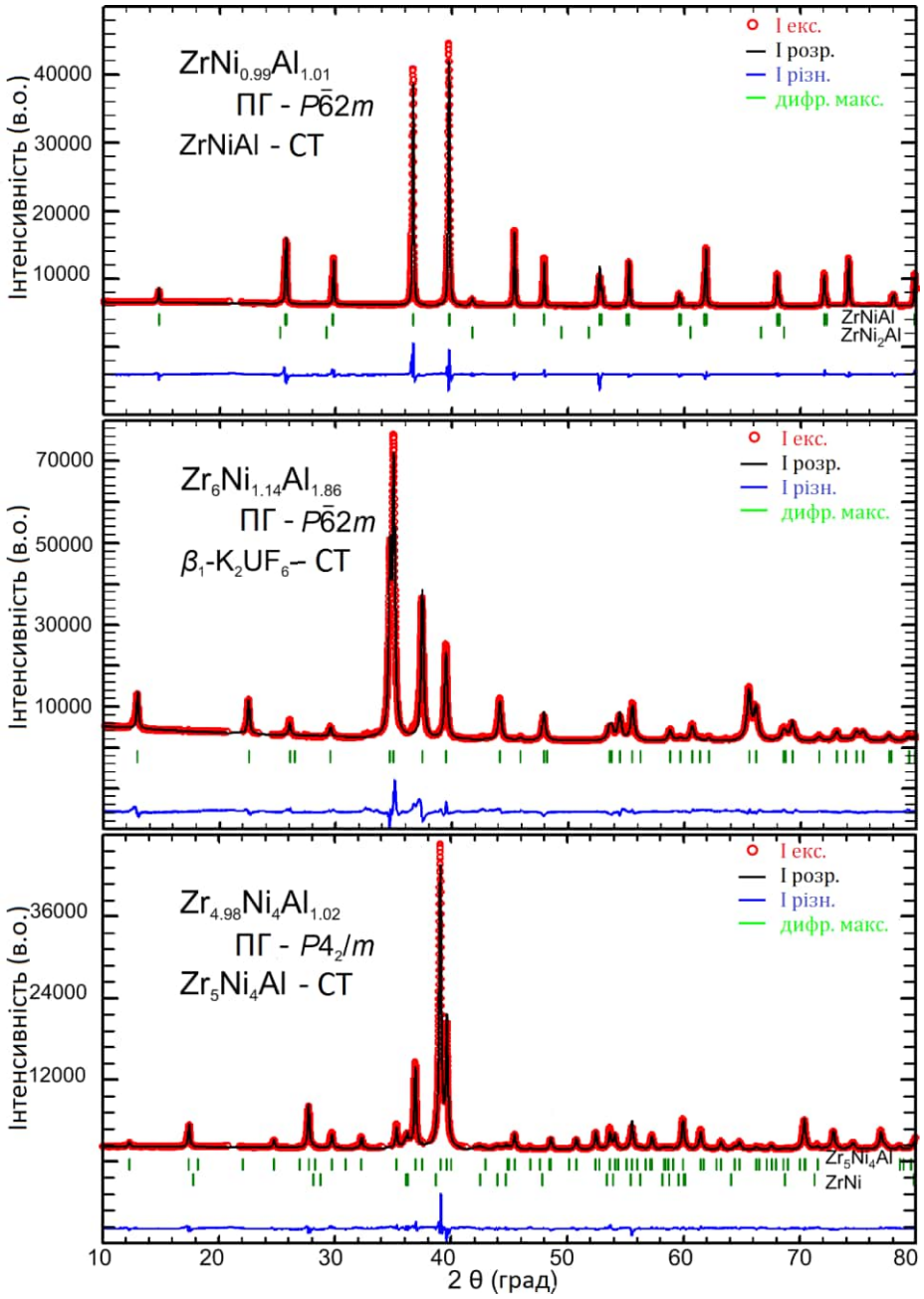


Рис. 5.1. Дифрактограми славів $Zr_{66,7}Ni_{11,1}Al_{22,2}$, $Zr_{50}Ni_{40}Al_{10}$ та $Zr_{33,3}Ni_{33,3}Al_{33,4}$, відпалених за 1073 К.

Подібно до сполук структурного типу ZrNiAl, ми виявили що певні кристалографічні позиції атомів, а саме Al (2*d*) та Ni (1*a*) частково зайняті Ni та Al.

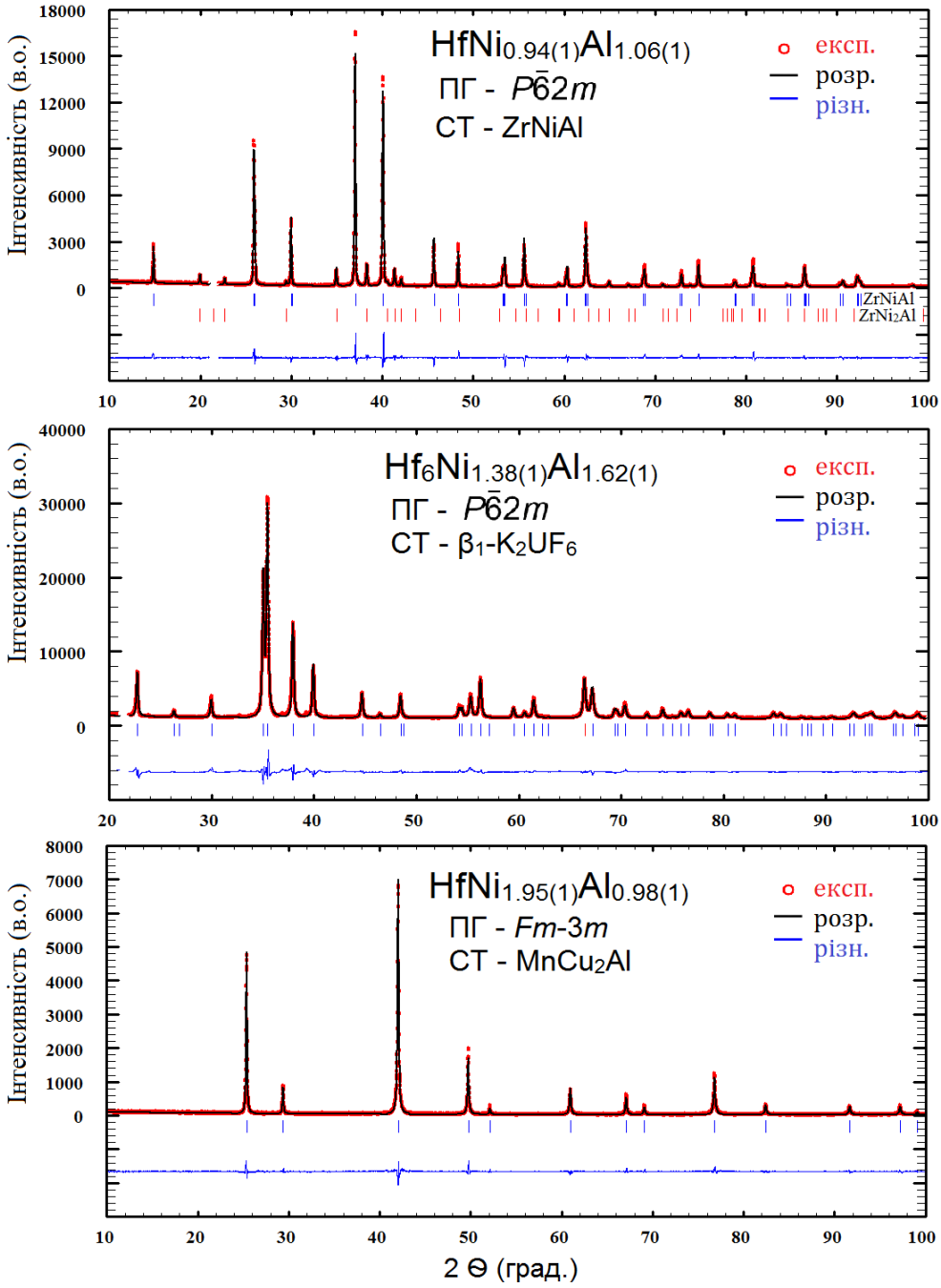


Рис. 5.2. Дифрактограми сплавів складів $Hf_{33,3}Ni_{33,3}Al_{33,4}$, $Hf_{66,7}Ni_{11,1}Al_{22,2}$ та $Hf_{25}Ni_{50}Al_{25}$, відпалених за 1073 К.

Хоча при дослідженні фазової діаграми іншими авторами не знайдено жодних значних областей гомогенності для Zr_6NiAl_2 та Hf_6NiAl_2, наші періоди ґратки значно відрізняються від тих, що були отримані раніше.

Таблиця 5.1

Кристалографічні характеристики сполук системи Al–Ni–Zrодержані методом повнопрофільного уточнення Рітведальда із даних порошкової дифракції

Склад	$Zr_{66,7}Ni_{11,1}Al_{22,2}$	$Zr_{33,3}Ni_{33,3}Al_{33,4}$	$Zr_{50}Ni_{40}Al_{10}$
Розрахована формула	$Zr_6Ni_{1,14(1)}Al_{1,87(1)}$	$ZrNi_{0,99(1)}Al_{1,01(1)}$	$Zr_{4,98(1)}Ni_4Al_{1,02(1)}$
ПГ	$P\bar{6}2m$, No. 189		$P4_2/m$, No. 84
СТ	β_1-K_2UF_6	ZrNiAl	Zr_5Ni_4Al
Параметри комірки			
a, нм	0,79009(1)	0,691558(5)	0,718574(8)
c, нм	0,336823(7)	0,347024(3)	0,660849(7)
К-ть рефлексів	66	49	234
Фактори розбіжності			
$R_F=F_o-F_c/F_o$	0,0554	0,0580	0,0370
$R_I=I_o-I_c/I_o$	0,0397	0,0359	0,0556
$R_{exp}=(N-P+C)/w_iy^2_{oi})^{1/2}$	0,0160	0,0174	0,0208
$\chi^2=(R_{wP}/R_e)^2$	13,5	19,3	4,19
Zr1;	***3g (x,0,1/2)*** *x*=0,25870(6)	***3f (x,0,0)*** *x*=0,59354(9)	***4j (x,y,0)*** *x*=0,3089(7); *y*=0,1533(8)
Зап., $B_{ізо}$	1,00 Zr , 0,38(3)	1,00 Zr, 0,50(3)	1,00 Zr, 0,33(4)
Zr2;	***3f (x,0,0)*** *x*=0,59853(6)	–	***4j (x,y,0)*** *x*=0,1476(8); *y*=0,6833(7)
Зап., $B_{ізо}$	1,00 Zr, 0,60(2)		1,00 Zr, 0,36(4)
Zr3;	–	–	***2e (0,0,1/4)***
Зап., $B_{ізо}$			0,93(1)Zr+0,07(1)Al, 0,75(3)
Al1;	***2d (1/3,2/3,1/2)***	***3g (x,0,1/2)*** *x*=0,2491(3)	***2f (1/2,1/2,1/4)***
Зап., $B_{ізо}$	0,813(4)Al+0,187(4)Ni, 0,98(8)	0,94(1)Al+0,06(1)Ni 0,72(7)	0,95(1)Al+0,05(1)Zr, 0,78(5)
Ni1;	***1a (0,0,0)***	***1a (0,0,0)***	***8k (x,y,z)*** *x*=0,1285(1),
Зап., $B_{ізо}$	0,761(5)Ni+0,239(5) Al, 0,46(8)	1,00 Ni, 1,13(7)	*y*=0,3743(1),*z*=0,2581(6) 1,00 Ni, 0,47(2)
Ni2;		***2d (1/3,2/3,1/2)***	
Зап., $B_{ізо}$		0,90(1)Ni+0,10(1)Al 0,37(5)	

Таблиця 5.2

Кристалографічні характеристики сполук системи Hf–Ni–Al одержані методом повнопрофільного уточнення Рітвельда із даних порошкової дифракції

Склад зразка	$Hf_{25}Ni_{50}Al_{25}$	$Hf_{66,7}Ni_{11,1}Al_{22,2}$	$Hf_{33,3}Ni_{33,3}Al_{33,4}$
Розрахована формула	$HfNi_{1,95(1)}Al_{0,98(1)}$	$Hf_6Ni_{1,38(1)}Al_{1,62(1)}$	$HfNi_{0,94(1)}Al_{1,06(1)}$
ПГ	$Fm\bar{3}m$; No. 225	$P\bar{6}2m$; No. 189	$P\bar{6}2m$; No. 189
СТ	$MnCu_2Al$	β_1-K_2UF_6	ZrNiAl
Параметри комірки			
a, нм	0,607395(13)	0,781229(9)	0,687425(7)
c, нм	-	3,31829(4)	3,42395(4)
К-ть рефлексів	17	63	57
Фактори розбіжності			
$R_F=F_o-F_c/F_o$	0,0244	0,0506	0,0343
$R_I=I_o-I_c/I_o$	0,0176	0,0541	0,0257
$R_{exp}=(N-P+C)/w_iy^2_{oi})^{1/2}$	0,0798	0,0253	0,0589
$\chi^2=(R_{wP}/R_e)^2$	2,11	5,08	3,20
Hf1;	***4b (1/2,1/2,1/2)***	***3g(x,0,1/2)*** *x*=0,25765(8)	***3f (x,0,0)*** *x*=0,5942(1)
Зап., $B_{ізо}$	1,00 Hf, 0,30(6)	1,00 Hf, 0,31(2)	1,00Hf, 0,44(2)
Hf2; Зап., $B_{ізо}$	–	***3f (x,0,0)*** *x*=0,59916(9) 1,00 Hf, 0,63(2)	–
Al1;	***4a (0,0,0)***	***2d (1/3,2/3,1/2)*** 0,668(5)Al+0,332(5)Ni, 0,53(2)	***3g (x,0,1/2)*** *x*=0,2407(7)
Зап., $B_{ізо}$	0,98(1) Al, 1,02(17)		1,00 Al, 1,2(1)
Ni1;	***8c(1/4,1/4,1/4)***	***1a (0,0,0)*** 0,723(6)Ni+0,277(6)Al, 0,51(2)	***1a (0,0,0)***
Зап., $B_{ізо}$	0,974(5) Ni, 1,07(8)		1,00 Ni, 0,91(9)
Ni2; Зап., $B_{ізо}$	–	–	***2d (1/3,2/3,1/2)*** 0,91(1)Ni+0,09(1)Al, 0,49(8)

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.

У структурі Fe_2P атоми займають чотири незалежні кристалографічні положення, а саме два положення – 3*g* і 3*f* зайняті атомами заліза, а два інші – 2*d* і 1*a* – атомами фосфору. Структуру Fe_2P можна розглядати як побудовану з нескінченних колон тригональних призм PFe_6, які мають спільні трикутні грані (рис. 5.3).

У сполуці ZrNiAl атомні положення заліза зайняті атомами Al та цирконію, а положення фосфору – атомами нікелю (табл. 5.3). Відповідно, колони тригональних призм у структурі ZrNiAl утворені атомами алюмінію та цирконію навколо атомів Ni1 та Ni2 відповідно (рис. 5.3).

У сполуках структурного типу β_1-K_2UF_6 атоми F, Zr, Hf займають атомні положення заліза у структурі Fe_2P (табл. 5.1.3), а атоми K, U, Ni та Al – атомні положення фосфору. Колони тригональних призм відповідно у структурах сполук $Zr(Hf)_6NiAl_2$ утворені атомами Zr(Hf); тригональні призми у колонах, центровані атомами Al та Ni.

Таблиця 5.3

Розподіл атомів по правильних системах точок ПГ *P*-62*m* в структурах сполук СТ Fe_2P та його надструктур

СТ	Сполука	ПСТ			
		3*g*	3*f*	2*d*	1*a*
Fe_2P	Fe_2P	Fe1	Fe2	P2	P1
ZrNiAl	ZrNiAl	Al	Zr	Ni2	Ni1
	HfNiAl		Hf		
β_1-K_2UF_6	Zr_6NiAl_2	F1	F2	K	U
	Hf_6NiAl_2	Zr1, Hf1	Zr2, Hf2	Al	Ni

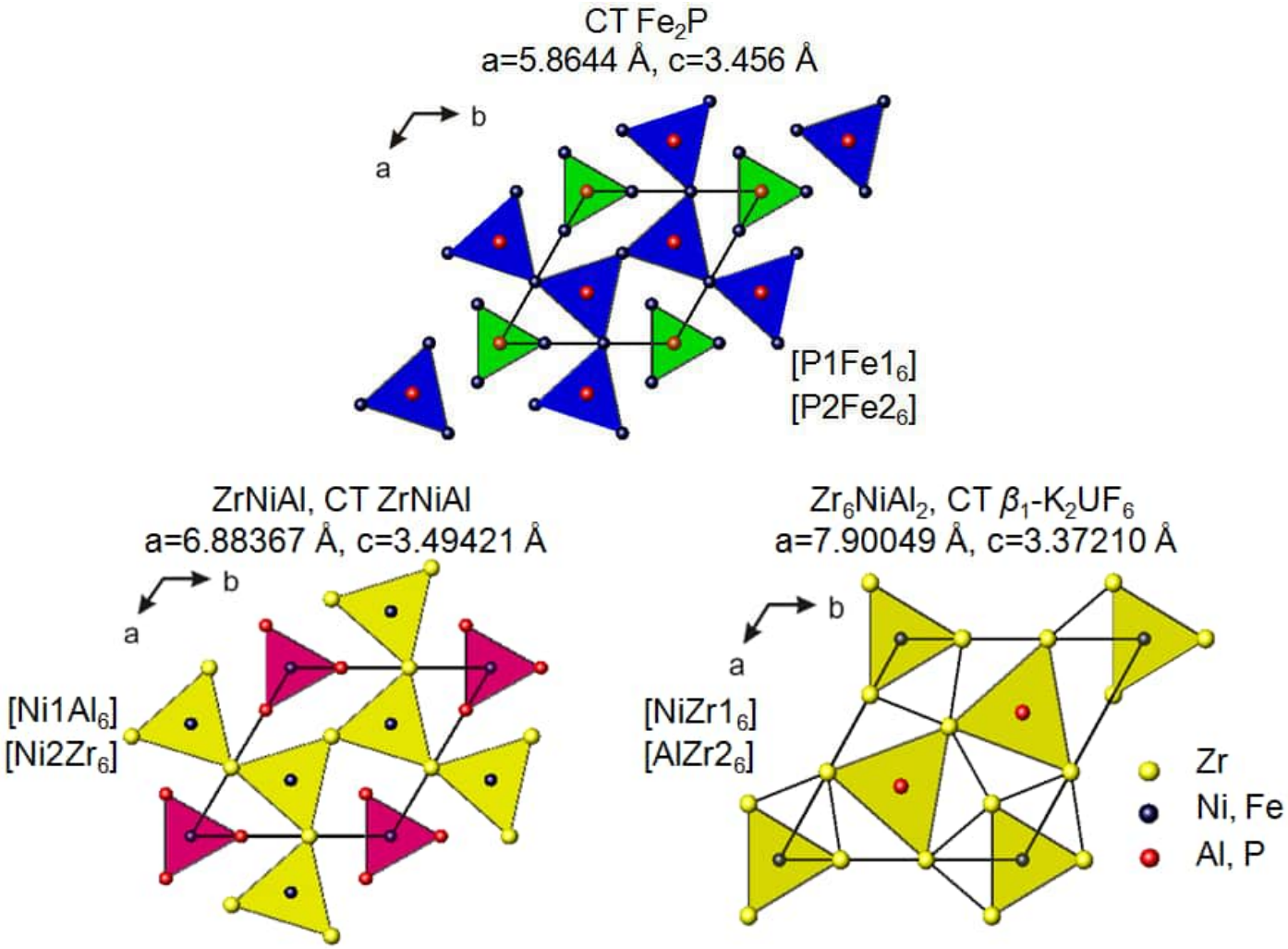


Рис. 5.3. Кристалічні структури сполук, споріднених до CT Fe_2P

Структура сполуки Zr_5Ni_4Al була уточнена методом Рітвельда до низьких значень критеріїв розбіжності. Сполука кристалізується у власному СТ (ПГ – $P4_2/m$) який є надструктурою до СТ Zr_3Al_2 (ПГ – $P4_2/mnm$). У структурі сполуки Zr_3Al_2 атоми Zr та Al статистично заповнюють атомну позицію 4*d*. Впорядкування атомів Zr та Al у структурі сполуки Zr_5Ni_4Al призводить до пониження симетрії.

Структура Zr_3Al_2 є укладкою колон кубів $[(Zr/Al)Zr_8]$ та тригональних призм $[NiAl_6]$, а структуру потрійної Zr_5Ni_4Al можна уявити як укладку колон кубів $[Zr_3Ni_8]$ та кубів $[AlZr_8]$ (рис. 5.4). Координаційний поліедр нікелю – деформована тригональна призма з 5 додатковими атомами, Al та Zr3 – ромбододекаедр (куб з

додатковими атомами напроти кожної вершини), Zr1 та Zr2 – пентагональна призма з сімома додатковими атомами.

а)

$P4_2/m2_1/n2/m$
Zr_2Al_3

Zr1: 4*f*	Zr2: 4*g*	Al: 8*j*	Zr3: 4*d*
m.2*m*	*m*.2*m*	..*m*	$\bar{4}$ ..
0.20	0.34	0.375	0
0.20	0.66	0.375	1/2
0	0	0.29	1/4

*t*2
0, 1/2, 0

$P4_2/m$
Zr_5Ni_4Al

Zr1: 4*f*	Zr2: 4*g*	Ni: 8*k*	Zr3: 2*e*	Al: 2*f*
m.2*m*	*m*.2*m*	1	$\bar{4}$ ..	$\bar{4}$ ..
0.1834	0.3504	0.3672	0	1/2
0.6556	0.1831	0.8793	0	1/2
0	0	0.2575	1/4	1/4

б)

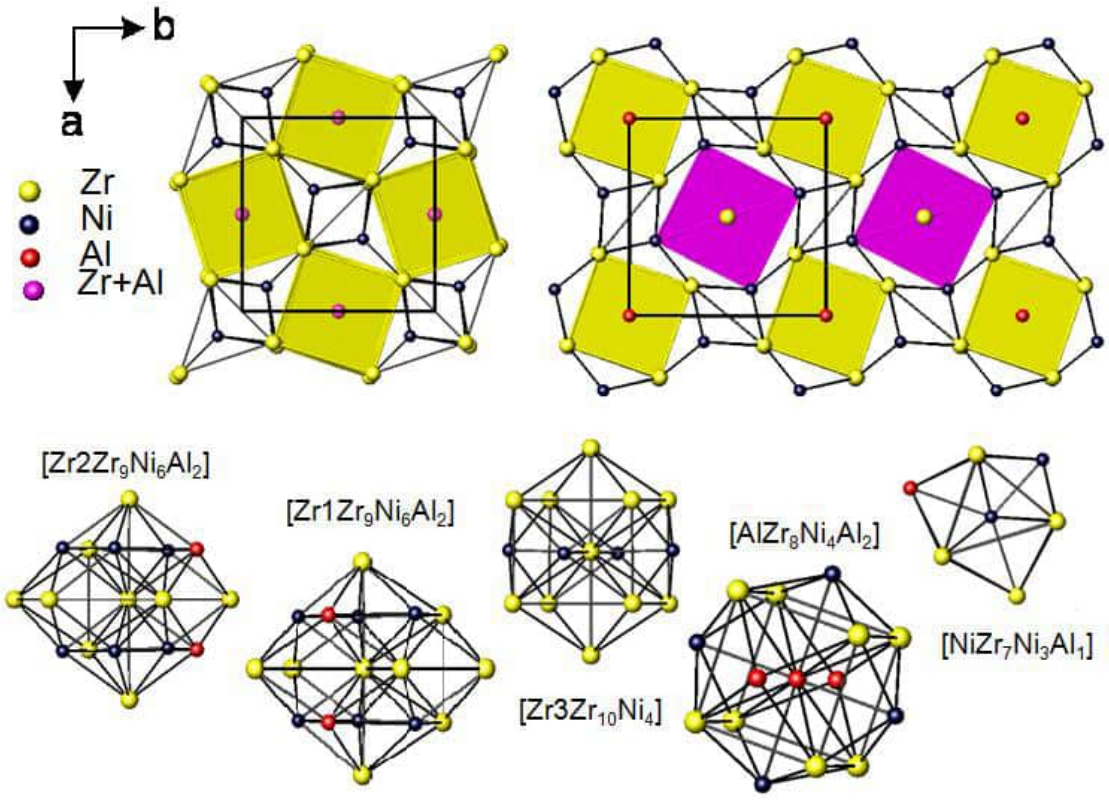


Рис. 5.4. Схема Бернігхаусена сполуки СТ Zr_2Al_3 та його надструктури Zr_5Ni_4Al (*а*) і координаційні многогранники атомів у структурі сполук Zr_5Ni_4Al (*б*)

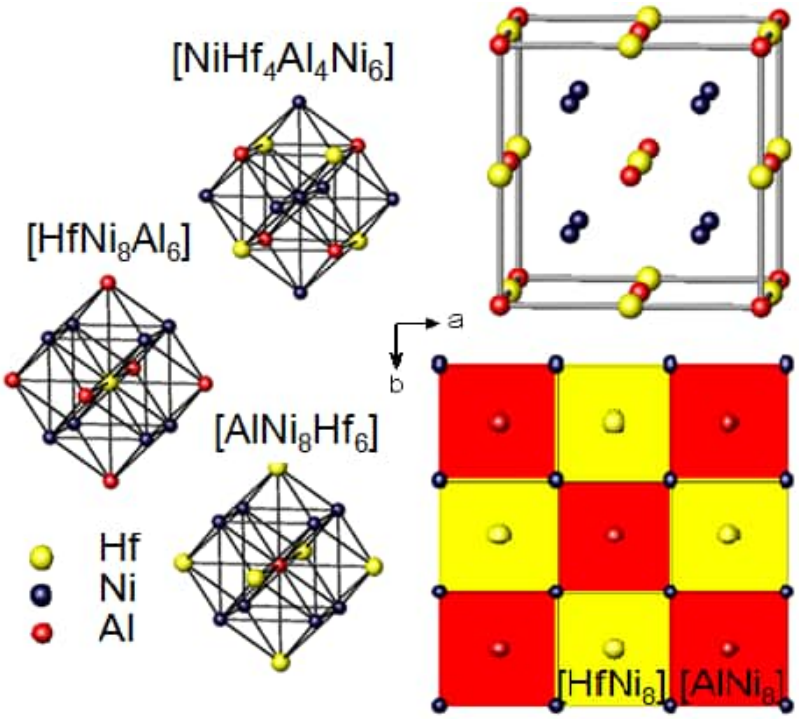


Рис. 5.5. Координаційні многогранники атомів у кристалічній структурі $HfNi_2Al$ та проекція елементарної комірки на площину *ab*

Для визначення періодів ґратки, теплових параметрів атомів та параметрів заповнення атомних позицій сполуки $HfNi_2Al$ дифрактограма зразка складу $Hf_{25}Ni_{50}Al_{25}$отримувалась на дифрактометрі STOE STADI P при кімнатній температурі. Структура сполуки уточнена методом повно профільного уточнення Рітвельда до низьких значень критеріїв розбіжності.

Сполука $HfNi_2Al$ кристалізується в СТ $MnCu_2Al$, який є надструктурою до структури BiF_3 (ПГ – BiF_3, F1 8*c* (1/4 1/4 1/4), F2 4*b* (1/2 1/2 1/2), Bi 4*a* (0 0 0)).

У структурі $HfNi_2Al$ в шаховій послідовності чергуються куби $[HfNi_8]$ та $[AlNi_8]$, в координаційну сферу яких ще входять 6 атомів Al та Hf відповідно, утворюючи ромбооктаедри. Координаційним поліедром нікелю є теж кубооктаедр з 4 атомів Hf, 4 Al та 6 атомів Ni. Координаційні многогранники атомів у структурі фази Гейслера $HfNi_2Al$ показані на рис. 5.5.

5.2. Вивчення електричних властивостей сполук системиAl–Ni–Zr

Для досліджених повнопрофільним аналізом Рітвельда сполук системи Al–Ni–Zr та сполуки $HfNi_2Al$було проведено низькотемпературні вимірювання питомого електричного опору.

Для сполуки $HfNi_2Al$ вимірювання питомого електроопору проводили в діапазоні від 0,5 до 100 К. В температурних межах вище 1 К електроопір описано формулою Блох-Грюнайзена. При температурі 0,75 К сплав переходить у надпровідний стан(рис. 5.6).

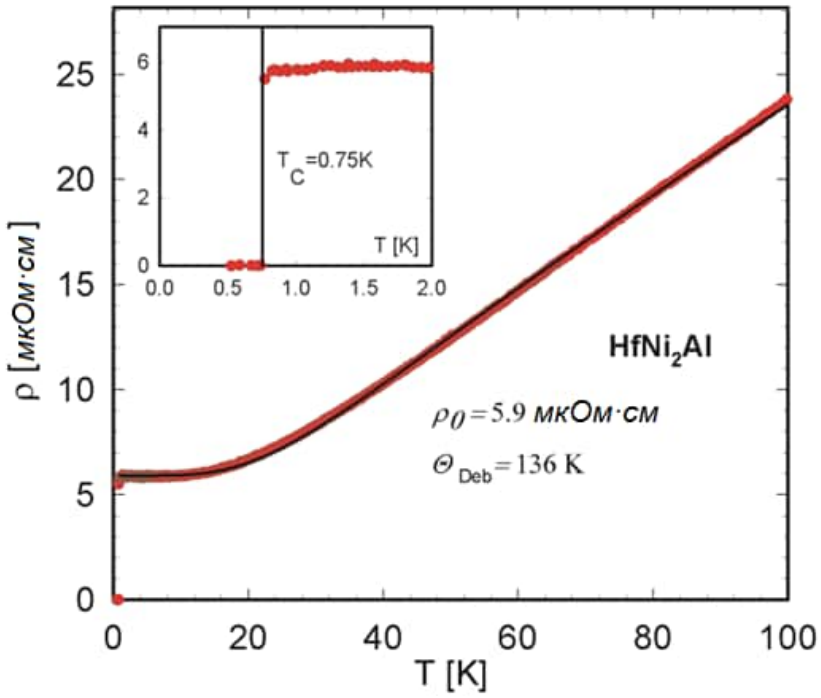


Рис. 5.6. Низькотемпературна залежність питомого електроопору сполуки $HfNi_2Al$. (Точки – експериментальні дані, лінії – апроксимація моделлю Блоха-Грюнайзена)

Температурна залежність електричного опору сполуки Zr_5Ni_4Al (рис. 5.7) одержана в температурному інтервалі від 300 до 4 К. Крива демонструє властиве металам зростання із підвищенням температури із незначною кривизною при 100 К. Сполука характеризується низьким значенням співвідношення залишкового

електроопору *RRR* (*RRR*=ρ_{300}/ρ_0), рівним 1,89. Такого типу температурна залежність опору описується моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта:

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

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 розсіювання електронів провідності на 3*d*-електронах перехідних металів.

Апроксимація експериментальних даних вказааною моделлю із використанням методу найменших квадратів дає змогу одержати значення характеристичних параметрів сполук: температури Дебая, залишкового опору та коефіцієнта Мотта. Визначені для сполуки Zr_5Ni_4Al значення цих величин становлять: $\theta_D = 191$ K, $\rho_0 = 113.9 \mu\Omega cm$, A = 4,04*10^{-7} $\mu\Omega cm/K^3$.

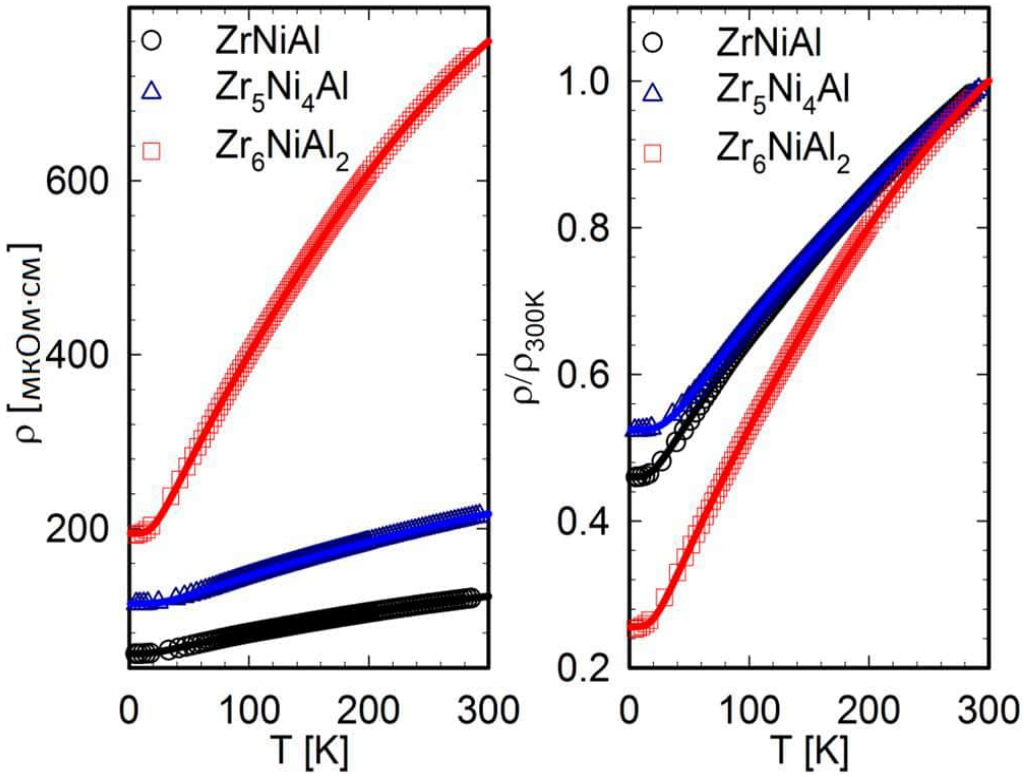
Опір сполуки ZrNiAl, так само, як і у випадку Zr_5Ni_4Al, виявляє металічну поведінку. Розраховані із моделі параметри для сполуки характеризуються такими значеннями: $\theta_D = 120$ K, $\rho_0 = 53 \mu\Omega cm$ та A = 4,13*10^{-7} $\mu\Omega cm/K^3$.

На відміну від вище описаних, температурна залежність питомого електроопору сполуки Zr_6NiAl_2 показує його вищі значення та різкіше зростання із підвищенням температури, що своєю чергою, сприяє вищому значенню параметра *RRR,* яке в даному випадку рівне 3,9. Такий параметр вказує на вищий ступінь впорядкування кристалічної структури, порівняно із іншими сполуками. Крім цього, крива електроопору сполуки Zr_6NiAl_2 характеризується помітнішим вигином у центральній частині досліджуваного температурного діапазону. Одержані з апоксимації параметри для сполуки Zr_6NiAl_2 у порівнянні з іншими подано у табл. 5.4.

Таблиця 5.4.

Співвідношення залишкового електроопору та параметри залежностей опору досліджуваних сполук, одержані апроксимацією експериментальних даних з використанням моделі Блоха-Грюнайзена-Мотта

Сполуки	ρ_0, мкОм·см	θ_D, K	A, мкОм·см/K^3	*RRR*
Zr_6NiAl_2	194.7	129	4.04x10^{-7}	3.9
ZrNiAl	53	120	4.13x10^{-7}	2.17
Zr_5Ni_4Al	113.9	191	4.04x10^{-7}	1.89



а) б)

Рис. 5.7. Температурні залежності питомого електроопору сполук системи Zr–Ni–Al (*а*), ті самі дані подані у вигляді залежності у ρ_0 / ρ_{300K} (*б*). (Точки – експериментальні дані, лінії – апроксимація моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта).

Відсутність аномальних змін на кривих температурних залежностей опору усіх сполук вказує, що не існує будь-яких фазових переходів у інтервалі температур від 4 до 300 К.

5.3. Дослідження структурних параметрів та електричних властивостей фаз Лавеса (Hf)$ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ - $MgCu_2$)

Дослідження сплавів фази $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ - $MgCu_2$)

В роботі здійснено дослідження структурних параметрів фази Лавеса за серією зразків різних вихідних складів. Результати розрахунку кристалічної структури подано у табл. 5.6. Встановлено, що із збільшеннням вмісту алюмінію в позиції 16*a* параметр ґратки лінійно зростає від 0,7371 до 0,7455 нм. Одержані нами значення вказаних параметрів добре узгоджуються із попередніми літературними даними [62] про діапазон значень параметра комірки у межах області гомогенності сполуки. Проте на відміну від встановлених раніше граничних складів, нами виявлено ширші межі існування фази за 1073 К у збагаченій алюмінієм частині до вмісту нікелю 5,3 ат.%.

Для зразків складів $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$, $Zr_{33,3}Ni_{16,7}Al_{50}$ та $Zr_{33}Ni_{10}Al_{57}$ здійснено вимірювання залежності питомого елелктроопору від температури в діапазоні 0,4-300 К. Усі залежності описуються моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта. У зразку фази із мінімальним вмістом алюмінію вперше виявлено надпровідний перехід за 1,5 К (рис. 5.8,*б*). Натомість, у сплаві, що відповідає протилежній межі області гомогенності надпровідність не спостережено. Навпаки, його питомий електроопір демонструє невелике зростання при наближенні температури до нуля.Ми припускаємо, що у сплаві із найменшим вмістом нікелю частина його присутня у вільному стані у вигляді домішкових атомів, які при зниженні температури викликають гальмування електронів провідності, що і призводить до Кондо-подібної поведінки опору (рис. 5.8,*г*).

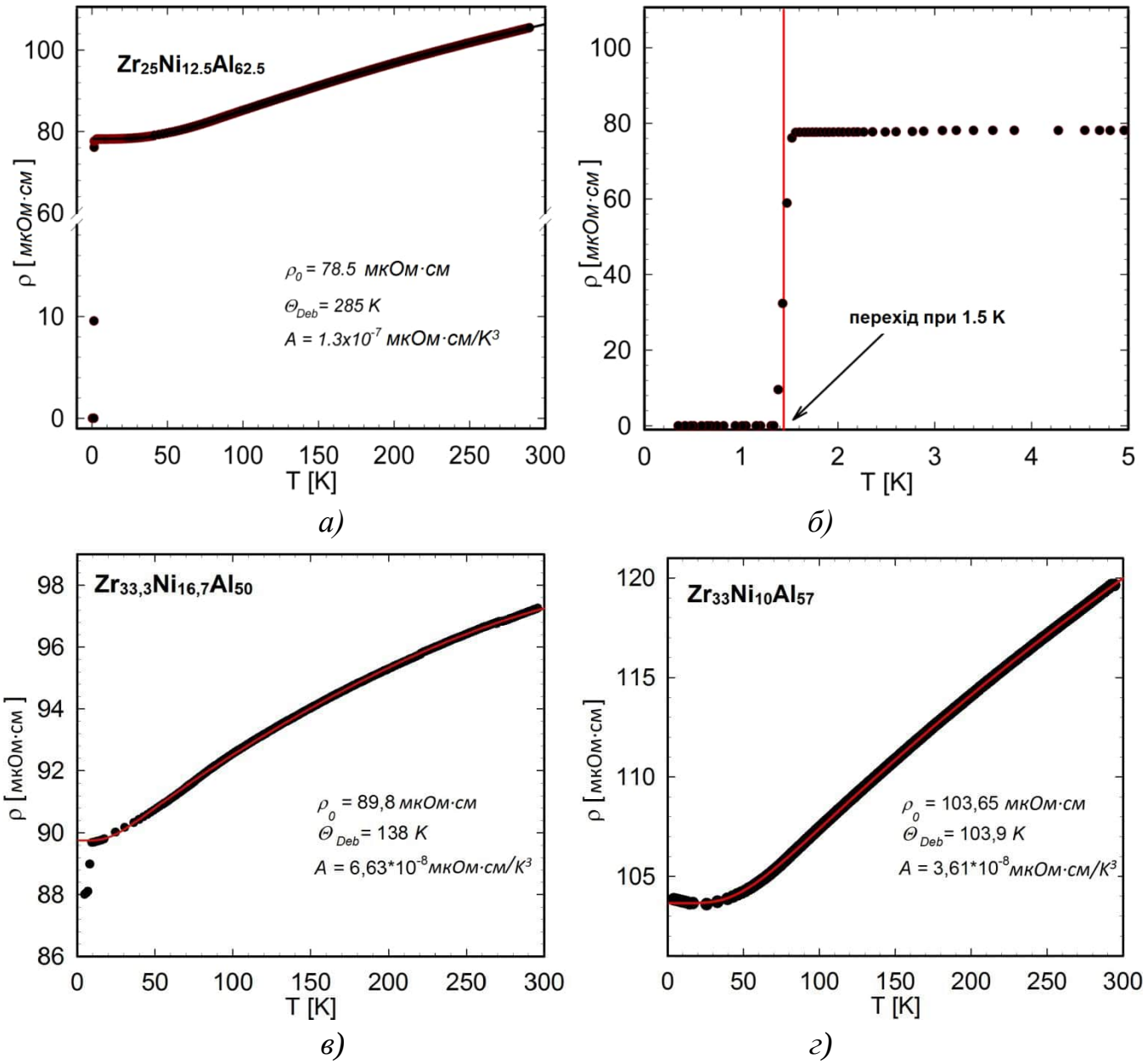


Рис. 5.8. Температурні залежності питомого електроопору сплавів: $Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$ (*а,б*), $Zr_{33,3}Ni_{16,7}Al_{50}$ (*в*), $Zr_{33}Ni_{10}Al_{57}$ (*г*)

Таблиця 5.5.

Параметри температурних залежностей опору сполуки, одержані апроксимацією експериментальних даних з використанням моделі Блоха-Грюнайзена-Мотта

Склад сплаву	ρ_0, мкОм·см	θ_D, K	A, мкОм·см/K^3
$Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$	78,5	285	$1{,}30\cdot10^{-7}$
$Zr_{33,3}Ni_{16,7}Al_{50}$	89,8	138	$6{,}63\cdot10^{-8}$
$Zr_{33}Ni_{10}Al_{57}$	103,65	103,9	$3{,}61\cdot10^{-8}$

Таблиця 5.6

Кристалографічні характеристики фази Лавеса системи $ZrNi_xAl_{2-x}$(СТ - $MgCu_2$) за різних вихідних складів

Склад зразка	$Zr_{33}Ni_{10}Al_{57}$	$Zr_{25}Ni_{12,5}Al_{62,5}$	$Zr_{33,3}Ni_{16,7}Al_{50}$	$Zr_{33}Ni_{15}Al_{52}$	$Zr_{20,7}Ni_{27,6}Al_{51,7}$
Розрахований склад	$\mathbf{Zr_{33,3}Ni_{6,3}Al_{60,4}}$	$\mathbf{Zr_{33,3}Ni_{5,3}Al_{61,4}}$	$\mathbf{Zr_{33,3}Ni_{12,65}Al_{53,95}}$	$\mathbf{Zr_{33,3}Ni_{8,5}Al_{58,2}}$	$\mathbf{Zr_{33,3}Ni_{12,6}Al_{54,07}}$
Формула	$\mathbf{ZrNi_{0,188(1)}Al_{1,812(1)}}$	$\mathbf{ZrNi_{0,160(4)}Al_{1,840(4)}}$	$\mathbf{ZrNi_{0,380(3)}Al_{1,620(3)}}$	$\mathbf{ZrNi_{0,256(2)}Al_{1,744(2)}}$	$\mathbf{ZrNi_{0,378(2)}Al_{1,622(2)}}$
ПГ	$Fd\bar{3}m$; No. 227				
СТ	$MgCu_2$				
Параметри комірки					
a [нм]	7,45554(36)	7,44242(10)	7,37109(6)	7,37824(7)	7,37273(5)
К-сть рефлексів	21				
Фактори достовірності					
- $R_F=\Sigma\|F_o-F_c\|/\Sigma F_o$	0,0575	0,0379	0,0644	0,0582	0,0517
- $R_I=\Sigma\|I_o-I_c\|/\Sigma I_o$	0,0550	0,0286	0,0539	0,0509	0,0271
- $R_{exp}=[(N-P+C)/\Sigma w_i y^2_{oi})]^{1/2}$	0,0507	0,0419	0,0188	0,0156	0,0198
GOF : - $\chi^2=(R_{wP}/R_e)^2$	6,12	8,1	13,1	15,9	9,07
	8b *(3/8,3/8,3/8)*				
Zr; Зап., B_{iso}	1,00Zr, 0,3(1)	1,00 Zr, 0,18(3)	1,00 Zr, 0,35(3)	1,00Zr, 0,49(3)	1,00Zr, 0,49(3)
M;	***16a*** *(0,0,0)*				
Зап., B_{iso}	0,906(12) Al, 0,8(1) 0,094(12) Ni, 0,8(1)	0,920(4)Al, 0,47(5) 0,080(4) Ni, 0,47(5)	0,810(3) Al, 0,46(3) 0,190(3) Ni, 0,46(3)	0,872(2) Al, 0,69(3) 0,128(2) Ni, 0,69(3)	0,811(2) Al, 0,62(3) 0,189(2) Ni, 0,62(3)

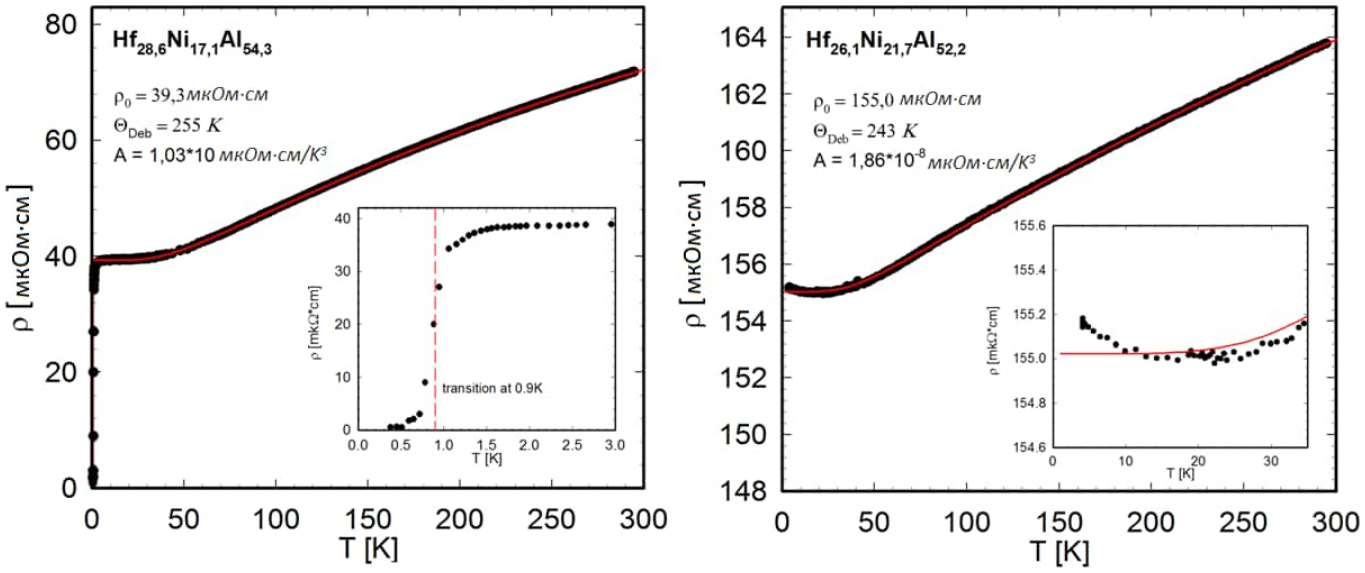
Таблиця 5.7

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури фази ЛавесаСТ$MgCu_2$

Склад зразка	$Hf_{33,3}Ni_{11,7}Al_{55}$	$Hf_{28,6}Ni_{17,1}Al_{54,1}$	$Hf_{28,6}Ni_{17,1}Al_{54,1}$	$Hf_{26,3}Ni_{21}Al_{52,7}$
Розрахована формула	**$HfNi_{0,416}Al_{1,584}$**	**$HfNi_{0,4}Al_{1,6}$**	**$HfNi_{0,3}Al_{1,7}$**	**$HfNi_{0,7}Al_{1,3}$**
Температура відпалу, K	523	523	1073	1073
Просторова група,	$Fd\bar{3}m$,			
символ Пірсона, Z	cF24,8			
Параметр комірки, a, нм	0,73406(1)	0,73822(1)	0,73893(1)	0,73623(1)
Об'єм елементарної комірки, нм^3	0,39554(2)	0,40231(2)	0,40347(2)	0,39906(2)
Густина, г/см^3	8,2500(4)	8,0911(3)	7,9566(3)	8,4681(3)
Абсорбційний коефіцієнт, см$^{-1}$	998,52	980,37	970,09	1009,24
Кількість атомів в комірці	24			
Кінцеві R-фактори: R_I;	0,0246;	0,0420; 0,0759	0,0411;	0,0259;
R_P	0,0963		0,0700	0,1116
Параметри атомів				
Hf 8a (0 0 0), B_{iso}, $\times 10^2$ нм^2	0,38(3)	0,31(3)	0,72(3)	0,26(4)
M16d(5/8 5/8 5/8), B_{iso},$\times 10^2$нм^2	1,20(8)	1,13(11)	1,58(12)	1,06(12)
16M, заповнення позиції	0,792(9)Al + 0,208(9)Ni	0,80(1)Al+0,20(1)Ni	0,85(1)Al + 0,15(1)Ni	0,65(2)Al+ 0,35(2)Ni

Дослідження сплавів фази $HfNi_xAl_{2-x}$ із СТ $MgCu_2$

Структурні параметри кристалічної фази Лавеса розраховано за різних вихідних складів зразка, що відповідають формулам: $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$, $HfNi_{0,6}Al_{1,9}$, $Hf_5Ni_4Al_{10}$, який відпалювали за різних температур. Здійснили уточнення параметрів атомів у структурі цієї фази методом полікристала, звернувши увагу на коефіцієнти заповнення позиції Cu статистичною сумішшю атомів Ni й Al у зразках різних вихідних складів та за різних температур відпалювання. Кристалографічні характеристики, умови та результати уточнення параметрів атомів у структурі фази Лавеса типу $MgCu_2$ наведено у табл. 5.7. Уточнений склад статистичної суміші за результатами обчислень для зразків складів $HfNi_{0,35}Al_{1,65}$ та $HfNi_{0,6}Al_{1,9}$, відпалених при 523 K, практично однаковий і розрахований склад фази можна описати формулою $HfNi_{0,4}Al_{1,6}$.



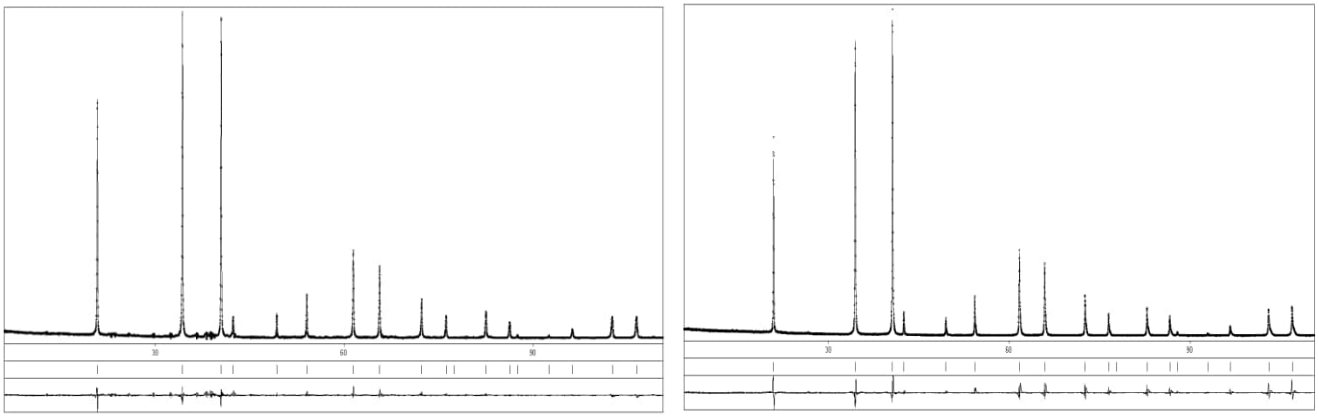
а) *б*)

Рис. 5.9. Температурні залежності питомого електроопору сплавів фази Лавеса, що відповідають розрахованим формулам: $HfNi_{0,3}Al_{1,7}$ (*а*) $HfNi_{0,7}Al_{1,3}$ (*б*)

Внаслідок відпалу при 1073 К співвідношення атомів Ni та Al змінюється: вміст алюмінію дещо зростає, що спричиняє збільшення параметра комірки в порівнянні з відповідною величиною для температури 523 К, а склад сполуки описується формулою $HfNi_{0,3}Al_{1,7}$

Розрахований після уточнення структури за дифрактограмою зразка $Hf_{1,2}NiAl_{2,4}$ склад фази відповідає формулі $HfNi_{0,7}Al_{1,3}$, тобто ми отримали один зі складів області гомогенності зі сторони, збагаченої нікелем.

Вивчення температурної залежності питомого опору відпалених за 1073 К сплавів, що відповідають формулам $HfNi_{0,6}Al_{1,9}$, $Hf_5Ni_4Al_{10}$, показує, що фаза Лавеса, аналогічно до фази Лавеса C15 ZrNiAl, може демонструвати різну низькотемпературну поведінку ізалежно від складу сплаву виявляти надпровідність або Кондо ефект (рис. 5.9,*а,б*). Незначна зміна параметра елементарної комірки від 0,7389 до 0,7362 нм супроводжується значною відмінністю у заповненні позиції Cu від 15 до 35 % Ni. Це відображається на дифрактограмах зразків у співвідношенні інтенсивностей основних максимумів, що відповідають цій фазі (рис. 5.10,*а,б*).



а) *б*)

Рис. 5.10. Дифрактограми сплавів фази Лавеса відпалених за 1073 К, що відповідають розрахованим формулам: $HfNi_{0,3}Al_{1,7}$ (*а*) $HfNi_{0,7}Al_{1,3}$ (*б*)

Висновки до розділу 5

1. Температурні залежності питомого опору досліджуваних потрійних сполук системи Al–Ni–Zr виявляють металічну поведінку і описуються моделлю Блоха-Грюнайзена-Мотта. Для фаз Лавеса $Zr(Hf)Ni_xAl_{2-x}$ (СТ – $MgCu_2$) вперше виявлено надпровідні переходи за температури 1,5 К та 0,9 К, відповідно, при складах,що відповідають найменшій концентрації нікелю у межах областей гомогенності фаз, а при максимальній концентрації – навпаки спостережено кондоподібну поведінку, що відображається незначним зростанням електроопору.
2. Досліджено кристалічні структури сполук $(Zr)Hf_6NiAl_2$, $(Zr)Hf_5Ni_4Al$ та ZrNiAl та $HfNi_2Al$ та розглянуто їхні структурні типи. Хоча значних розмірів інтервали гомогенності не виявленяються, проте, на відміну від сплавів із цирконієм, нами спостережено часткове заповнення окремих позицій і дещо відмінні склади сполук.

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 супроводжується зміною 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 загального складу $Al_{100-3x}V_{2x}Fe_x$ сприяє збільшенню вмісту квазікристалічної фази із більшим значенням параметра квазіґратки, що своєю чергою 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 фази 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 наявність у діаграмі стану Al–Ni–Zr невідомої хімічної сполуки. Аналіз фазового складу зразка за різних температур відпалу вказує на існування евтектоїдного розпаду за реакцією:

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

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 фази Лавеса $ZrNi_xAl_{2-x}$ (СТ $MgCu_2$) виявляють перехід у надпровідний стан за температури 1,5 К при розрахованому складі $ZrNi_{0,38}Al_{1,62}$, 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Willens R.H. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys / R.H.Willens, W.Klement, P. Duwez // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol.31. – P. 1136-1137.
2. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото: [Под ред. Масумото Ц.]; Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
3. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы / Ю.Х. Векилов, М.А. Черников // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180, №6. – С. 561-586.
4. Perepezhko J.H., Hebert R.J. Amorphous Aluminum Alloys – Synthesis and Stability // JOM. – 2002.–www.tms.org/pubs/journals/jom/0203/perepezko-0203.htm
5. Aoki K. Hydrogen-induced amorphization of intermetallics / K. Aoki, T. Masumoto // J. Alloys Compd. – 1995 – Vol. 231. – P. 20-28.
6. Chung U-In. General features of hydrogen-induced amorphization in RM_2 (R=rare earth, M=transition element) Laves phases / U-In Chung, Y.-G. Kim, J.-Y. Lee // Phil. Mag. B. –1991 – Vol. 63, No.5 – P. 1119-1130.
7. Ishikawa K. Hydrogen-induced amorphization in the C14 Laves compound $NdMn_2$ / K. Ishikawa, N. Ogasawara, K. Aoki // Phil. Mag. Let. – 2004 – Vol.84, No.4. –P. 207-214.
8. Shen Y. Al-based amorphous alloys: Glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions / Y. Shen, J.H. Perepezhko //J. Alloys Compd.– 2017. –Vol. 707 – P. 3-11.
9. Embury J.D. Strengthening Mechanisms in Aluminum Alloys / J.D.Embury, D.J. Lloyd, T.R. Ramachandran // Treatise on Material Science and Technology.– 1989.– Vol. 31.– P. 579-601.
10. Inoue A. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system / A. Inoue, H. Kimura // J. Light Met. – 2001 – P. 31-41

11. Suzuki R.O. Formation and crystallization of Al–Fe–Si amorphous alloys / R.O. Suzuki, Y. Komatsu, K.E. Kobayashi, P.H. Shingu // J Mater Sci. – 1983. – Vol. 18. – P. 1195-1201.
12. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Yamamoto M., Tsai A.P., Masumoto T. // J. Mater. Sci. Lett. – 1987. – Vol. 6–P. 811
13. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Prog. in Mat. Sci. –1998. –Vol. 43–P. 365-520.
14. Inoue A.Resent Progress in Bulk Glassy Alloys // A.Inoue, A. Takeuchi // Mat. Trans. – 2002. –Vol. 43, No. 8. –P. 1892-1906.
15. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
16. Кекало И. Б. Аморфные магнитные материалы: Модели структуры, дефекты, релаксационные процессы. Курс лекцій/ И. Б. Кекало – Москва, 2002 – 172 с.
17. Bernal F.R.S. A Geometrical Approach to the Structure of Liquids / F.R.S. Bernal // Nature – 1959. – Vol. 173, № 4655 – P. 141-147.
18. Gaskell P.H. A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides / P. H. Gaskell // J. Non-Cryst. Solids – 1979. – Vol. 32, No 1 – P. 207-224.
19. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2002. – т. XLVI, №5 – С. 57-63
20. FIinney J.L. Fine Structure in Randomly Packed, Dense Clusters of Hard Spheres / J. L. Finney // Mat. Sci. Eng., 1976. – Vol.23 – P. 199-205
21. Johnson W. Bulk amorphous metal – An emerging engineering material / W. Johnson // JOM, 2002. – Vol. 54, №3 – P. 40-43
22. Глезер А. М., Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов – М. : Металлургия, 1992. – 208 с

23. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
24. Greer A. L. Metallic Glasses / A. L. Greer // Science – 1995. – Vol. 267 – P. 1947-1953
25. Kawamura Y. Nanoncrystalline aluminum bulk alloys with a high strength of 1420 MPa produced by the consolidation ofamorphous powder / Y. Kawamura, H. Mano and A. Inoue // Scripta Materialia – 2001. – Vol. 44 – P. 1599-1604
26. Шпак А.П. Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем/ А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, М.І. Захаренко, А.С. Волощенко – К.: Академперіодика, 2003. – 207с.
27. Ефимов Ю. В. Метастабильные и неравновесные сплавы / В. Ю. Ефимов, Г. Варлимонт, Г. Г. Мухин и др.: [под ред. Ю. В. Ефимова] – М.: Металлургия, 1988. – 383 с.
28. ICSD Database – Inorganic Crystal Structure Database. Version 1.4.5. Release 2008.
29. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases / P. Villars. – ASM International, Materials Park, 2002.
30. GwyerA.G.C. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. –1908. – Vol.57– P. 113
31. P. Nash, M.F. Singleton, J.L. Murray, Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, ASM International, Materials Park, OH – 1991.– P. 3–11
32. OkamotoH. Aluminium–Nickel system // J. Phase Equilib. – 1993. – Vol. 14. – P. 257.
33. Ellner M. Ni_3Al_4 – a phase with ordered vacancies isotypic to Ni_3Ga_4 / M. Ellner, S. Kek, B. Predel // J. Less-Common Met. – 1989. – Vol. 154. – P. 207-215
34. Р. Коллонг. Нестехиометрия. Неорг. матер. переменного состава // М.: Мир 1974
35. Jakobi H. Electrical properties of β-phase NiAl / H. Jakobi, B. Vassos, H.-J. Engel. // J. Phys. Chem. Solis., 1969. – Vol. 30. – P. 1261-1271
36. Shi D. First-principles studies of Al–Ni intermetallic compounds / D. Shi, B. Wen, R. Melnik, Shan Yao, Tingju Li // J. Solid State Chem., 2009. – Vol. 182 – p. 2664–2669

37. Murray J. The AI-Zr (Aluminum-Zirconium) System / J. Murray, A. Peruzzi and J.P. Abriata// J.Phase Equilib., 1992. – Vol. 13, No. 3 – P. 277-291
38. Kematick R.J. Thermodynamic study of the zirconium–aluminium system / R.J. Kematick, H.F. Franzen // J Solid State Chem., 1984. – Vol. 54 – P. 226–34
39. Janghorban A. Phase equilibria in the aluminium-rich side of the Al–Zr system / A. Janghorban, A. Antoni-Zdziobek, M. Lomello-Tafin, C. Antion, Th. Mazingue, A. Pisch // J Therm Anal Calorim, 2013. – DOI:10.1007/s10973-013-3113-4
40. Peruzzi A. Reinvestigation of the Zr-rich end of the Zr-Al equilibrium phase diagram / A. Peruzzi. // J. Nucl. Mater., 1992 – Vol. 186, No.2 – P. 89-99
41. Wang M.F. On the occurrence of a eutectic-type structure in solidification of Al-Zr alloys / M.F. Wang, D.G. Eskin, A.V. Khvan, K.F. Starodub, J.J.H. Lim, M.G. Burke, T. Connolley, J. Mi // Scripta Materialia, 2017. – Vol. 133 – P. 75–78
42. Цыганова И.А. Диаграмма состояния системы Hf-Al / И.А. Циганова, М.А. Тылкина, Е. М. Савицкий // Изв. АН СССР. Металлы. – 1970. – № 1. – С. 160-163
43. Murray J.L. The Al–Hf (Aluminium–Hafnium) System / J.L. Murray, A.J. McAlister, D.J. Kahan // J. Phase Equilib.– 1998. – Vol. 19, No. 4. – P. 376-379
44. Schuster J.S. Investigation of the ternary systems (Zr,Hf,Nb,Ta)–Al–C and studies on complex carbides / J.S. Schuster, H. Nowotny // Z. Metallkd.– 1980. – Vol. 71. – P. 341-346
45. Kirkpatrick E. Phase relations in the Nickel–Zirconium and Nickel–Hafnium alloy systems / E. Kirkpatrick, W.L. Larsen // Trans. ASM– 1961. – Vol. 54 – P. 580–590
46. Nash P. The Ni–Zr (Nickel–Zirconium) System / P. Nash, C.S. Jayanth // Bull. Alloy Phase Diagrams– 1984. – Vol. 5, No. 2 – P. 144-148
47. Wang Na. Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Ni–Zr system / Na Wang, Changrong Li, Zhenmin Du, Fenge Wang // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry – 2007. – Vol. 31 – P. 413–421

48. Kosorukova T. Experimental reinvestigation of the Ni-Zr system / T. Kosorukova, V. Ivanchenko, G. Firstov, H. Noël // Solid State Phenomena – 2013. – Vol. 194 – P. 14-20
49. Stalick J.K. One-dimensional disorder in Zr_9M_{11} (M= Ni, Pd, Pt) and low-temperature atomic mobility in Zr_9Ni_{11} / J.K. Stalick, L.A. Bendersky, R.M. Waterstrat // J. Phys.: Condens. Matter – 2008. – Vol. 20 – P. 1-10
50. Bsenko L. The Hf-Ni and Zr-Ni systems in the region 65-80 at.% Ni / L. Bsenko // J. Less-Com. Met.– 1979. – Vol. 63 – P. 171-179
51. Dey S.K. Identification of phase components in Zr-Ni and Hf-Ni intermetallic compounds; investigations by perturbed angular correlation spectroscopy and first principles calculations / S.K. Dey, C.C. Dey, S. Saha, J. Belosevic-Cavor, D. Toprek // J. Alloys Compd– 2017. – Vol.723 – P. 425-433
52. Kejun Z. Optimization and calculation of the Hf-Ni phase diagram / Z. Kejun, J. Zhanpeng // J. Less-Common Met. – 1990. – Vol. 166, №1. – P. 21-27
53. Nash P. The Hf-Ni (Hafnium-Nickel) system / P. Nash, A. Nash. // Bull. Alloy Phase Diagrams– 1983. – Vol. 4, No. 3 – P. 250-253
54. Benko L. The crystal structure of Hf_8Ni_{21} / L.Benko // Acta Cryst.– 1978 – Vol. B34 – P. 3204-3207
55. Benko L. The crystal structures of two modifications of $HfNi_3$ / L. Benko // Acta Cryst., 1978 – Vol. B34 – P. 3201-3204.
56. Benko L. The crystal structure of Hf_3Ni_7 / L.Benko // Acta Cryst.– 1978 – Vol. B34 – P. 3207-3210.
57. Бурнашова В. В. Дослідження системи Zr-Ni-Al / В. В. Бурнашова, Я. В. Марків // Вісник Львів. університету (Хім.) – 1969. – №11. – С. 34-37.
58. Chen Q. Isothermal Sections of Al-Ni-Zr Ternary System at 850 and 1050 °C / Q. Chen, L.H. Huang, H.S. Liu, F. Zheng and Z.P. Jin. // J. Phase Equil. Diff.– 2013. – Vol. 34 No. 5 – P. 390-402

59. Jayanth C.S. Phase Equilibria in the Ni-Rich Region of the Al-Ni-Zr System / S.C. Jayanth, P. Nash // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1983. – Vol.19 – P. 395-398
60. Ghosh G. Aluminium – Nickel– Zirconium/ G. Ghosh // In: Landolt-Börnstein. Ternary Alloy Systems. Crystallographic and Thermodynamic Data, Phase Diagrams: Light Metal Systems– 2005. – Vol. 11, A3 – P. 451-463
61. Маркив В. Я. Исследование богатых алюминием сплавов системы Zr-Ni-Al / В. Я. Маркив, Н. Ф. Матушевская, С. Н. Розум, Ю. Б. Кузьма // Неорган. Матер.– 1966. – Т.2, №9. – С. 1356-1359
62. Маркив В. Я. Соединения $R(X',X'')_2$ в системах с R=Ti, Zr, Hf, X'= Fe, Co, Ni Cn, X'' = Al, Ga и их кристаллические структуры / В. Я. Маркив, П. И. Крипякевич // Крисатллогрфия – 1966. – Т.2, вип. 6. – С. 859-865.
63. Leineweber A. Zirconium–aluminium ordering in Zr_5Ni_4Al—a new superstructure in the family of U_3Si_2 related intermetallics / A. Leineweber, H. Nitsche, V.H. Hlukhyy, R.D. Hoffmann, Pöttgen Rainer // Intermetallics – 2006. – Vol. 14. – P. 685–694.
64. Кондратьев Д.М. Фазовые равновесия в системе Al-Ni-Zr при 1123 K / Д.М. Кондратьев, К.Б. Калмыков, Н.Е. Дмитриева, С.Ф. Дунаев // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Хим., 2012. – Т. 53, №6. – С. 374-379.
65. Zumdick M.F. The Intermetallic Zirconium Compounds ZrNiAl, ZrRhSn, and ZrPtGa - Structural Distortions and Metal-Metal Bonding in Fe_2P Related Compounds / M.F. Zumdick, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen // Z. Naturforsch.– 1999. – Vol. 54b. – P. 45-53
66. Dwight A.E. Ternary Compounds with the Fe_2P-Type Structure/ A.E. Dwight, M.H. Mueller, R.A. Conner, J.W. Downey, H. Knott // Trans Met Soc AIME– 1968. – Vol. 242 – P. 2075-2080
67. Марків В. Я. Кристалічна структура сполуки $ZrNi_2Al_5$ // Доповіді АН УРСР, Серія А, 1982. – №3. – С. 76-79
68. Zavaliy I.Yu. Hydrogenation of Zr_6MeX_2 intermetallic compounds (Me=Fe,Co,Ni; X=Al,Ga,Sn): Crystallographic and theoretical analysis / I.Yu. Zavaliy, V.K. Pecharsky, G.J. Miller, L.G. Akselrud // J. Alloys Compd – 1999. – Vol. 283. – P. 106-116

69. Khan U. Crystal structure of τ_5–$TiNi_{2-x}Al_5$ (x = 0.48) and isotypic {Zr,Hf}$Ni_{2-x}Al_{5-y}$ / U. Khan, J. Bursik, A. Grytsiv, V. Pomjakushin, H. Effenberger, P. Rogl // Intermetallics – 2011. – Vol. 19, №10. – P. 1340–1347
70. Witusiewicz V.T. Thermodynamics of liquid Al–Ni–Zr and Al–Cu–Ni–Zr alloys / V.T. Witusiewicz, F. Sommer // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 289 – P. 152-167
71. Zappel B. Structural enthalpy relaxation in the glass transition range / B. Zappel, F. Sommer // Mater. Sci. Eng., 1994. – Vol. A179-180 – P. 283-287
72. Zhou S.H. Calometric study of liquid and undercooled liquid Al-Ni-Zr alloys / S.H. Zhou, F. Sommer // J. Non-Cryst. Solids,1999. – Vol.250-252 – P. 572-576
73. Turchanin A.A. Experimental investigations of the enthalpies of formation of Zr-based metallic amorphous binary and ternary alloys / A.A. Turchanin, I.A. Tomilin // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1998. – Vol. 102(9) – P. 1252-1258
74. ShindoT. Prediction of glass-forming composition ranges in Zr–Ni–Al alloys /T. Shindo, Y. Waseda, A. Inoue //Mat. Trans.–2002. –Vol. 43, No.10. –P. 2502-2508.
75. Dutkiewicz J. Effect of Fe and V additions on amorphous structure formation in melt spun AlNiZr alloys / J. Dutkiewicz, A. Kukuła, L. Lityn´ska-Dobrzyn´ska, A. Góral, T. Czeppe // Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)– 2012. – Vol. 103, №9 – P. 1122-24.
76. Srinivasan Dh. Formation and coarsening of a nanodispersed microstructure in melt spun Al–Ni–Zr alloy / Dh. Srinivasan, K. Chattopadhyay // Mat. Sci. Eng.– 1998. – Vol. A. 255 – P. 107-116
77. Da Rocha F. S. Specifc heat and electronic structure of Heusler compounds Ni_2TAl (T=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) / F.S. da Rocha, G.L.F. Fraga, D.E. Brandao, C.M. da Silva, A.A Gomes // Phyica B– 1999. – Vol. 269. – P. 154-162
78. https://materialsproject.org/materials/mp-637263/#snl
79. Маркив В. Я. Система Hf-Ni-Al / В. Я. Маркив, В. В. Бурнашова // Известия АН СССР. Метали. – 1969. – № 6. – С. 113-115.
80. Lee K. J. The Al-Hf-Ni System / K. J. Lee, P. Nash // J. Phase Equilib.– 1991. – Vol. 12. – P. 94-104

81. Ghosh G. Aluminium – Hafnium – Nickel / G. Ghosh // In: Landolt-Börnstein. Ternary Alloy Systems. Crystallographic and Thermodynamic Data, Phase Diagrams: Light Metal Systems, Part 3: Selected Systems from Al-Fe-V to Al-Ni-Zr. – MSIT, 2005. – Vol. IV, №11,A3. – P. 80-92
82. Nash P. Phase Equilibria in Ni-Rich Region of the Ni-Al-Hf System / P. Nash, D.R.F. West // Met. Sci., 1981. – Vol. 15. – P. 347-352.
83. Zhang C. Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ni-rich corner of the Ni-Al-Hf system / C. Zhang, J. Zhu, Y. Yang, H.-B. Cao, F. Zhang, W.-S. Cao, Y.A. Chang // Intermetallics. – 2008. – Vol. 16 – P. 139-147
84. Verbovytskyy Yu. On new ternary hafnium aluminides containing palladium, platinum and gold / Yu. Verbovytskyy, K. Latka // Chem. Met. Alloys, 2012. – Vol.5 – P. 8-15
85. Louzguine D.V. Structure and Transformation Behaviour of Rapidly Solidified Ni–Al–Hf Alloys / D.V. Louzguine, A. Inoue // J. Alloys Compd.– 2002. – Vol. 340 – P. 151-156.
86. Dimiduk D.M. A structural study of ordered precipitates in an ordered matrix within the Fe-Al-Nb system / D.M. Dimiduk, M.G. Mendiratta, D. Banerjee, H.A. Lipsitt // Acta Metall– 1988. – Vol. 3 – P. 2947-2958.
87. Morris D.G. Age hardening in some Fe–Al–Nb alloys / D.G. Morris, L.M. Requejo, M.A. Munoz-Morris // Scripta Mat.–2006. – Vol. 54 – P. 393–397.
88. Audebert F. Aluminum-base Al–Fe–Nb amorphous and nanostructured alloys / F. Audebert, A. García Escorial, and H. Sirkin // Scripta Mat.– 1997. – Vol. 36-4 – P. 405–410.
89. Audebert F. Mechanical and corrosion behaviour of Al-Fe-Nb amorphous alloys / F. Audebert, S.M. Vázquez, A. Gutiérrez, I. Vergara, G. Alvarez, A. García Escorial H. Sirkin // Mat. Sci. Forum– 1998. – Vol. 269 – P. 837–842
90. Ghosh G. Aluminium–Iron–Vanadium / G. Ghosh // MSIT® Workplace, 2003. – 10 p.
91. Ghosh G. Aluminium – Iron – Vanadium / G. Ghosh // In: Landolt-Börnstein. Ternary Alloy Systems. Crystallographic and Thermodynamic Data, Phase Diagrams: Light

Metal Systems, Part 3: Selected Systems from Al–Fe–V to Al–Ni–Zr. – MSIT, 2005. – Vol. IV, №11, A3. – P. 1-10

92. Соколовская Е.М. Фазовый состав быстрозакаленных сплавов системы Al–Fe–V / Е.Ф.Казакова, Л.М.Бадалова, Е.М.Соколовская, С.И.Романова, Т.П.Боровикова // Известия АНСССР, Металлы– 1987. – №5. – С. 212-216
93. Соколовская Е.М. Взаимодействие интерметаллидов в тройной системе Алюминий-Железо-Ванадий / Е.М. Соколовская, Л.М. Бадалова,Е.Ф. Казакова, Н.В. Строева // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2: Химия– 1988. – Т.29, № 3 – С. 303-306
94. Murray J.L. “Al-V (Aluminum-Vanadium)” // Bull. Alloy Phase Diagrams– 1989. – Vol. 10, №4 – P. 351-357
95. Mondolfo L.F. Aluminum–Vanadium System, in Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, London–1976. – P. 392-394
96. Соколовская Е.М. Исследование фазового состава микрокристаллических сплавов Al с переходными металлами / Е.М. Соколовская,Е.Ф. Казакова, Л.М. Бадалова, С.И. Рейман,Г.К. Рясный,А.А. Сорокин, А.А. Филиппова, Г.М. Чельдиева // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2: Химия. – 1987. – том 30, № 2 – С. 162-165
97. Inoue A. High-strength aluminum- and zirconium-based alloys containing nano-quasicrystalline particles // A. Inoue, H.M. Kimura, T. Zhang // Mat. Sci. Eng.– 2000. – P. 727-735
98. Dunlap R.A. Structure and stability of quasicrystalline aluminium transition-metal alloys / R.A. Dunlap, K. Dini // J. Phys. F: Met. Phys.– 1986. – Vol. 16 – P. 11-16
99. Skinner D.J. Stability of Quasicrystalline Phases in AI–Fe–V Alloys / D.J. Skinner, V.R.V. Ramanan, M.S. Zedalis, N.J. Kim // Mat. Sci. Eng.– 1988. – Vol. 99 – P. 407-411
100. Inoue A. High strength Al-V-M (M=Fe, Co or Ni) alloys containing high volume fraction of nanoscale amorphous precipitates / A. Inoue, H. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto // Mat. Trans., 1995. – Vol. 36, №10 – P. 1219-1228

101. Shek C.H. Effect of composition and cooling rate on structures and properties of quenched or cast Al–V–Fe alloys / C.H. Shek, G. He, Z. Bian, G.L. Chen, J.K.L. Lai // Mat. Sci. Eng.– 2003. – Vol. A 357 – P. 20-26

102. Berche A. Ab initio description of the different phases in the Al-Fe-V system: Structure, magnetism and thermodynamics / A. Berche, Ph. Jund // Comp. Mater. Sci.– 2018. – Vol. 149 – P.28-36

103. Бурнашова В.В. Дослідження систем Nb–Fe–Al і Nb–Co–Al / В.В. Бурнашова, В.Р. Рябов, В.Я. Марків // Доп. Акад. Наук УРСР А– 1970. – С. 747-50

104. RamanA., Z. Met. –1966. – Vol. 57. – P. 535–540

105. Stein F. Phase equilibria in the Fe-Al-Nb system: Solidification behaviour, liquidus surface and isothermal sections / F. Stein, C. He, O. Prymak, S. Voß, I. Wossack // Intermetallics– 2015. – Vol. 59 – p. 43-58

106. Cuiping Guo. Thermodynamic description of the Al−Fe−Nb system / C. Guo, T. Wu, Ch. Li, Zh. Du // CALPHAD– 2017. – Vol. 57 – P. 78-87

107. Jozef Sitek & Jarmila Degmová. Aluminium based amorphous and nanocrystalline structure // Hyperfine Interact– 2005. – Vol. 165 – P. 121–125

108. Audebert F. Short Range Order Study in Al-Fe-X Melt Spun Alloys / F. Audebert, B. Arcondo, D. Rodriguez, H. Sirkin // Materials Science Forum– 2001. – Vols. 360-362 – P. 155-160

109. Holingsworth E.H. Identification of a new Al–Fe constituent, $FeAl_6$ / E.H. Holingsworth, G.R.Jr. Frank // Trans. Metall. Soc. AIME– 1962. – Vol.224 – P. 188-189

110. Shurer P.J. A study of amorphous, quasi crystalline and crystalline Al–Fe alloys by Mossbauer effect and diffraction techniques / P.J. Shurer, B. Koopmans, Van der F. // Woude Solid State Commonication. – 1986. – Vol. 59, No.9 – P. 619-623

111. Kraus, G. Nolze, PowderCellforWindows (version 2.4), Berlin, Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000

112. J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter, 26 (2001) 12–19

113. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum,378-381 (2001) 118–123

114. Методичні вказівки до виконання спецпрактикуму з мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу твердих тіл / [Зиман З. З., Ткаченко М. В., Глушко В. І., Подус Л. П.] – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна– 2008. – 40 С.

115. Mohammed A.A. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic study of $Al_{13}Fe_4$ / A.A. Mohammed, N. Farshad, M.S. Zbigniew, J. Przewoz´nik // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol.619. – P. 839–845

116. Chittaranjan C.M. Mössbauer Study of $Al_{13}Fe_4$ / C.M. Chittaranjan, V. Kumar, B. Viswanathan, K.P. Gopinathan // Solid State Communications. – 1991. – Vol.79, No. 1 – P. 69-73

117. Lysov V.I. Phase stratification in disordered metallic systems / V.I.Lysov, T.L.Tsaregradskaya, O.V.Turkov, G.V. Saenko // Russian Journal of Physical Chemistry, 2017. – A91, No.12. – P. 2322–2326

118. CahnJ.W., ShechtmanD., GratiasD.: J. Mater. Res. 1 (1986)

119. Hua Chen, Qing Wang, Yingmin Wang, Jianbing Qiang & Chuang Dong: Phil. Mag. – 2010. –Vol. 90, No. 30. – P. 3935–3946

120. Kimura H., Inoue A., Sasamori K. // Mat. Trans. JIM. – 2001. – Vol. 41, № 11 –P. 1550-1554

121. Smith J.F. Electrical Properties and Thermal Expansion of the Laves Phases $CaMg_2$ and $MgCu_2$ / J.F. Smith, J. Ogren // Appl. Phys. – 1958. – Vol. 29 – P.1523-152

122. BulykI. I. Features of the HDDR process in ZrT_2 (T = Cr, Mn, Fe, Co) compounds / I. I. Bulyk, Y. B. Basaraba, A. M. Trostianchyn // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 367. – №1–2. – P. 283

123. Похмурський В.І. Вплив водню на дифузійні процеси в металах/ В.І. Похмурський, В.В. Федоров // В-во ФМІ НАНУ. – 1998. – С. 207

124. Buschow K.H.J. and Sherwood R.C. Magnetic properties and hydrogen absorption in rareearth intermetallics of the type RMn_2 and R_6Mn_{23} // Appl. Phys. – 1977. – V. 48– P. 4643-48. doi: 10.1063/1.323527

125. hypertextbook.com/facts/2002/FeliciaLau.shtml

126. H. Danan, A. Herr, *and* A. J. P. Meyer.New Determinations of the Saturation Magnetization of Nickel and Iron// Journal of Applied Physics. –1968. – V.39 –P. 669

127. SidhuS.S. The Effect on Metal-Metal Bonds of Increased Concentration of Hydrogen in Hafnium Dihydride // Acta Crystallographica–1954. –Vol.7–p. 447-449

128. Turley J.W., Rinn, H.W. The crystal structure of aluminium hydride // Inorganic Chemistry. –1969 –Vol. 8– P. 17-22

129. Крип'якевич П.І. Кристалічна структура сполук ZrNiAl, ZrCuGa і їхніх аналогів / П.І.Крип'якевич, В.Я.Марків, Я.Мельник // Доповіді Укр.РСР, Сер.А: фіз.-техн. і мат. науки–1967. – №8. – С. 750-753

130. Hansen R.C. Alloy Chemistry of σ (β–U)–related phases. III. Σ–phases with non-transition elements / R.C. Hansen, A. Raman // Z. Metallkd.– 1970. – Vol. 61 – P. 115-120

Додаток А

Таблиця 1

Кристалографічні дані про бінарні та тернарні фази системи Zr–Ni–Al

Фаза, температурні межі, ºС	ПГ, СТ	Параметри комірки,нм			Л-ра
		a	*b*	*c*	
(Al), <660,452	*Fm-3m*, Cu	0,40488	-	-	[36]
(Ni), <1455	*Fm-3m*, Cu	0,35232	-	-	[36]
(βZr), 1855-863	*Im-3m*, W	0,3568	-	-	[60]
(αZr),<863	*P*6$_3$/*mmc*, Mg	0,3232	-	0,5147	[60]
$NiAl_3$, ≤854	*Pnma*, Fe_3C	0,6565	0,7257	0,4750	[36,37]
Ni_2Al_3, ≤1133	$P\bar{3}m1$, Ni_2Al_3	0,4044	-	0,4917	[36,37]
Ni_3Al_4, ≤580	$Ia\bar{3}d$, Ni_3Ga_4	1,1408	-	-	[33]
NiAl, ≤1638	$Pm\bar{3}m$, CsCl	0,2860-0,2882	-	-	[34]
Ni_5Al_3, ≤700	*Cmmm*, Pt_5Ga_3	0,7440	0,6638	0,3741	[36,32]
Ni_3Al , ≤1372	$Pm\bar{3}m$, $AuCu_3$	0,35677-0,35890	-	-	[32]
$ZrAl_3$,≤1580	*I4/mmm*, $ZrAl_3$	0,40074	-	17,286	[38]
$ZrAl_3$ $_m$	$Pm\bar{3}m$, $AuCu_3$	0,40731	-	-	[60]
$ZrAl_2$,≤1660	*P*6$_3$/*mmc*, $MgZn_2$	0,5279	-	0,8747	[38]
Zr_2Al_3, ≤1590	*Fdd*2, Zr_2Al_3	0,9603	1,3927	0,5578	[38]
ZrAl,≤1275±25	*Cmcm*, CrB	0,3362	1,0903	0,4281	[38]
Zr_5Al_4, 1550-1000	*P6/mcm*, Ti_5Ga_4	0,8459	-	0,5784	[38]
Zr_4Al_3, ≤1030	*P*6$_3$/*mmc*, Zr_4Al_3	0,5424	-	0,5405	[38]
Zr_3Al_2, ≤1480	*P*4$_2$/*mcm*, Zr_3Al_2	0,7633	-	0,6996	[38]
Zr_5Al_3(h), 1100-1400	*I4/mcm*, W_5Si_3	1,1043	-	0,5392	[38]
Zr_5Al_3 (r), 800-1100	*P*6$_3$/*mcm*, Mn_5Si_3	0,8174	-	0,5698	[37,40]

Zr_2Al, ≤1215	*P*6$_3$/*mmc*, Ni_2In	0,48939	-	0,59283	[37,40]
Zr_3Al, ≤1019	$Pm\bar{3}m$, $AuCu_3$	0,4372	-	-	[37,40]
Zr_2Ni_7, ≤1440	*C*2/*m*, Zr_2Ni_7	0,4698	0,8235 β=95,83°	1,2193	[46]
$ZrNi_5$, ≤1300	$F\bar{4}3m$, $AuBe_5$	0,6707	-	-	[46]
$ZrNi_3$	*P*6$_3$/*mmc*,Ni_3Sn	0,53125 0,5308	- -	0,43029 0,4303	[50] [51]
Zr_8Ni_{21}, ≤1180	$P\bar{1}$, Hf_8Ni_{21}	0,64721 α=75,18°	0,80645 β=68,00°	0,85875 γ=75,20°	[46,50]
Zr_7Ni_{10}, ≤1160	*Cmca*, Zr_7Ni_{10}	1,2381	0,9185	0,9221	[46]
Zr_9Ni_{11}, 1273	*I*4/*m*, Zr_9Pt_{11}	1,0000	-	0,66792	[49]
Zr_9Ni_{11}, 10-293	*P*4/*m*, Zr_9Ni_{11}	0,9865	-	0,65988	[49]
ZrNi, ≤1260	*Cmcm*, CrB	0,3268	0,9903	0,4107	[46]
Zr_2Ni, ≤1120	*I*4/*mcm*, $CuAl_2$	0,6477- 0,6483	-	0,5241- 0,5267	[60]
ZrNiAl	$P\bar{6}2m$, ZrNiAl	0,6906	-	0,3464	[131]
$ZrNi_2Al$	$Fm\bar{3}m$, $MnCu_2Al$	0,61147	-	-	[60]
$Zr_6Ni_8Al_{15}$ ($Zr_{0.8}Ni_{1.2}Al_2$)	$Fm\bar{3}m$, Th_6Mn_{23} ($Mg_6Cu_{16}Si_7$)	1,2080	-	-	[60]
Zr_6NiAl_2	$P\bar{6}2m$, β$_1$-K_2UF_6	0,7920 0,7928	- -	0,3340 0,3347	[52] [68]
Zr_2NiAl_5	$Fm\bar{3}m$, $AuCu_3$	0,4060	-	-	[60]
$ZrNi_2Al_5$ $ZrNi_{2-x}Al_{5-x}$ x=0,4	*I*4/*mmm* $ZrNi_2Al_5$	0,4023 0,40193	- -	1,4440 1,44304	[67] [69]
Zr_5Ni_4Al	*P*4$_2$/*m*, Zr_5Ni_4Al *P*4$_2$/*mnm*, Zr_3Al_2 *P*4/*mcm*, U_3Si_2	0,7167 0,716507 0,71852	- - -	0,6598 0,66506 0,33019	[63] [64]
$ZrNi_xAl_{2-x}$ 0,6≤x≤0,1	$Fd\bar{3}m$, Cu_2Mg	0,7343- 0,7464	-	-	[62]

Таблиця 2

Кристалографічні дані про одинарні, бінарні та тернарні фази системи Hf–Ni–Al

Фаза, темп. межі, °С	ПГ, СТ	Параметри комірки,нм			Л-ра
		A	*b*	*c*	
β-$HfAl_3$, ≤700	*I4/mmm*, $ZrAl_3$	0,3989	-	1,7155	[43]
α-$HfAl_3$,1590-700	*I4/mmm*, $TiAl_3$	0,3893 0,3930	- -	0,8925 0,8890	[43]
$HfAl_2$, ≤1650±25	*P*6$_3$/*mc*, $MgZn_2$	0,5250	-	0,8684	[43]
Hf_2Al_3, ≤1640±25	*Fdd2*, Zr_2Al_3	0,9521	1,3763	0,5522	[43]
HfAl, ≤1800	*Cmcm*, CrB	0,3253	1,0831	0,4282	[43]
Hf_4Al_3, ≤1430	*P*6$_3$/*mmm*, Zr_4Al_3	0,51344 0,53310	- -	0,5422 0,5414	[43]
Hf_5Al_3	*P*6$_3$/*mcm*, Mn_5Si_3	0,80494	-	0,56432	[44]
Hf_3Al_2,≤1590±25	*P*4$_2$/*mnm*, Zr_3Al_2	0,7535- 0,7549	-	0,6906- 0,6911	[43]
Hf_2Al, ≤1150	*I4/mcm*, Al_2Cu	0,6776 0,6779	- -	0,5372 0,5433	[43,44]
Hf_2Ni, ≤1220	*I4/mcm*, Al_2Cu	0,6743	-	0,5580	[55]
αHfNi, 1530-1200	*Cmcm*, CrB	0,3218	0,9788	0,4117	[53]
βHfNi, ≤1200	...	…	…	…	[53]
Hf_9Ni_{11}, <1340	*I*4*/mcm*, $Pt_{11}Zr_9$	0,97900	-	0,65300	[53]
$HfNi_2$, ≤1200	$Fd\bar{3}m$, $MgCu_2$	0,6906	-	-	[53]
Hf_7Ni_{10}, ≤1290	*Cmca*, Zr_7Ni_{10}	1,2381	0,9185	0,9221	[53]
Hf_3Ni_7,1250-1016	$P\bar{1}$, Hf_3Ni_7	0,65138 α=104,87°	0,65890 β=104,60°	0,76271 γ=112,71°	[56]
Hf_8Ni_{21}, 1300-1175	$P\bar{1}$, Hf_8Ni_{21}	0,64275 α=75,18°	0.80007 β=68,14°	0,85540 γ=75,61°	[54]
α-$HfNi_3$(h), 1350-1200	$R\bar{3}m$, $BaPb_3$	0,52787	-	1,92324	[55]
β-$HfNi_3$ (r), ≤1200	*P*6$_3$/*mmc* $Ta(Rh_{0.33}Pd_{0.67})_3$	0,52822	-	2,13916	[55]

Hf_2Ni_7, ≤1480	*C*2/*m*, Zr_2Ni_7	0,462-0,468	0,8191-0,8317 β=94,70-95,91°	1,2102-1,2240	[53]
$HfNi_5$, ≤1240	$F\bar{4}3m$, $AuBe_5$	0,6690	-	-	[53]
HfNiAl	$P\bar{6}2m$, Fe_2P	0,6873	-	0,3437	[62]
$HfNi_2Al$, ≤1450	$Fm\bar{3}m$, $MnCu_2Al$	0,60180-0,6081	-	-	[82]
$Hf_6Ni_8Al_{15}$	$Fm\bar{3}m$, Th_6Mn_{23} ($Mg_6Cu_{16}Si_7$)	1,2000	-	-	[79]
$HfNi_{2-x}Al_{5-y}$ (x=0,5, y=0,2)	*I*4/*mmm*, $ZrNi_2Al_5$	0,40073	-	1,42909	[69]
Hf_5Ni_4Al	$P4_2/m$, Zr_5Ni_4Al	0,71308	-	0,65176	[84]
Hf_6NiAl_2	$P\bar{6}2m$, K_2UF_6	0,7830	-	0,329	[79]
$HfNi_{0.35}Al_{1.65}$	$Fd\bar{3}m$, $MgCu_2$	0,7347	-	-	[62]
$HfNi_{0.6}Al_{1.4}$	$P6_3/mmc$, $MgZn_2$	0,518	-	0,841	[79]
$HfNi_{1.9}Al_{0.1}$,>1000	$Fd\bar{3}m$, $MgCu_2$	0,6905	-	-	[79]

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики збагачених алюмінієм бінарних фаз систем Al–Fe, Al–V та Al–Nb

Фаза, темп. межі,ºС	ПГ, СТ	Параметри комірки,нм			Л-ра
		a	*b*	*c*	
$V_5Al_{8,}$ ≤1408	$I4\bar{3}m$, Cu_5Zn_8	0,92180	-	-	[91]
VAl_3, ≤1270	*I4/mmm*,$TiAl_3$	0,37814	-	0,83220	[91]
V_4Al_{23}, ≤736	$P6_3/mmc$,V_4Al_{23}	0,76928	-	1,70400	[91]
V_7Al_{45}, ≤730	*C*2/*m*, V_7Al_{45}	2,5630	0,7637 β=128,83°	1,1088	[91]
V_2Al_{21}, ≤690	$Fm\bar{3}m$, V_2Al_{21}	1,4492	-	1,4521	[91]
FeAl, ≤1310	$Pm\bar{3}m$, CsCl	0,28976-0,29078	-	-	[91]

$FeAl_2$, ≤1156	$P\bar{1}$, $FeAl_2$	0,4878 α=91,75°	0,6461 β=73,27°	0,8800 γ=96,89°	[91]
Fe_2Al_5, ≤1169	*Cmcm*, Fe_2Al_5	0,76559	0.64154	0,42184	[91]
Fe_4Al_{13}, ≤1160	*C2/m*, Fe_4Al_{13}	1,5492	0,8078 β=107,69°	1,2471	[91]
$FeAl_6$, *m*	$Cmc2_1$, $FeAl_6$	0,7437	0,6492	0,8788	[109]
$NbAl_3$, ≤1680	*I4/mmm* , $TiAl_3$	0,3845	-	0,8601	[29]
$NbAl_3$,	$Pm\bar{3}m$, $AuCu_3$	-	-	-	[29]

Додаток Б

СППИСОК ПУБЛІКАЦІЙ З ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Structural transformations and thermal expansion in aluminum alloys of the Al−Ni−Zr and Al−Ni−Hf systems / Mudry S., Shved O. // Material Science – 2016. – No.2 – P. 76-81

2. 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. 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. 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

5. 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

6. 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

7. Особливості взаємодії з воднем фаз Лавеса $TAl_{2-x}Ni_x$, T=Zr, Hf / О.В. Швед, І.І. Булик, С.І. Мудрий, І.В. Борух, О.П. Кононюк // Порошкова металургія – 2018. – № 9-10. – С. 137-146

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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

2. Швед О.В. Особливості кристалічної структури фаз Лавеса в системах Al–Ni–Zr та Al–Ni–Hf / Швед О.В., Мудрий С.І. // Наук.-техн. конф. «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», 22–24 вересня 2015. – Львів: В-во Львів. Політехніки, 2015 – С.116

3. Швед О.В. Структурні параметри збагачених Al сплавів системи Al–Ni–Hf / О.В. Швед, О.В. Жак, Ю.О. Кулик, Б.Я. Венгрин // BookofAbstr. 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

4. O. Shved. 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

5. 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

6. Shved O. Hydrogen-induced transformations of the HfNiAl Laves phases // Joint conferences on advanced materials and technologies FNMA’18 and PDS’18. – 1-8 September, 2018, Paralia Katerinis, Greece. – P. 53

7. 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