

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КЛИМЕНТІЙ НАСТАСІЯ ОЛЕГІВНА

УДК 546:548.736.4

**СИСТЕМИ {Sc,Ti,V}-Cu-Al: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ
СТРУКТУРИ, МЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Гладишевський Роман Євгенович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
проректор з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
вчений секретар, завідувач відділу
хімії напівпровідників

кандидат хімічних наук, доцент
Піскач Людмила Василівна,
Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри хімії та технологій

Захист відбудеться 12 лютого 2020 року о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий 3 січня 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливою складовою розробки функціональних неорганічних матеріалів є синтез і дослідження кристалічної структури нових хімічних сполук, що володіють необхідними властивостями. Встановлення кристалічної структури є важливим як для практичного впровадження сполук, так і для теоретичного узагальнення та систематизації знань про речовини. Це також дозволяє вивести кристалохімічні закономірності сполук і, цим самим, зробити процес пошуку нових речовин цілеспрямованим.

Провідне місце серед функціональних матеріалів належить інтерметалічним сполукам. До найбільш розповсюджених матеріалів, що володіють високою провідністю, входять алюміній, мідь та їхні сплави. Алюмініди цікаві тим, що матеріали на їхній основі характеризуються міцністю, легкістю та високою корозійною стійкістю. Різноманітні властивості алюмінієвих сплавів покращуються додаванням різних компонентів, зокрема, міді, тому для дослідження вибрано системи Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al та V-Cu-Al. Умови утворення тернарних алюмінідів, дослідження їхньої структури та властивостей, зокрема механічних та електричних, дасть можливість прогнозувати подальше застосування цих інтерметалідів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема таких держбюджетних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (2015-2017 рр., номер державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (2017-2020 рр., номер державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (2018-2020 рр., номер державної реєстрації 0118U003609).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення фазових рівноваг у системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al, визначення кристалічної структури та вимірювання властивостей сполук для виявлення особливостей утворення та кристалохімічних закономірностей фаз. Для досягнення мети необхідно: синтезувати алюмініди купруму та скандію, титану або ванадію; встановити протяжності твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних сполук; побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 800°C; визначити кристалографічні параметри сполук; виміряти механічні та електричні властивості окремих тернарних інтерметалідів; встановити зв'язок склад-структура-властивості для синтезованих алюмінідів.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у системах Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al, V-Cu-Al при 800°C.

Предмет дослідження – фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al, механічні властивості сполук системи Ti-Cu-Al, електричні властивості сполук системи Sc-Cu-Al.

Методи дослідження – синтез зразків електродуговою плавкою з подальшим гомогенізуючим відпалом; рентгенофазовий аналіз з використанням рентгенівської порошкової дифракції; диференціальний термічний аналіз; локальний рентгеноспектральний та рентгенофлуоресцентний аналізи; рентгеноструктурний

аналіз методами монокристалу та порошку; вимірювання механічних та електричних властивостей сполук; кристалохімічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. У потрійній системі Sc-Cu-Al при 800°C підтверджено існування п'яти тернарних сполук – $\text{ScCu}_{4,88}\text{Al}_{7,12}$ - $\text{ScCu}_{5,97}\text{Al}_{6,03}$ (структурний тип CeMn_4Al_8), $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$ ($\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$), ScCu_2Al (MnCu_2Al), $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$ (MgNi_2) та ScCuAl (MgZn_2), вперше встановлено існування двох тернарних алюмінідів – $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ ($\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$) та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$), а також утворення неперервного ряду твердих розчинів ScCu-ScAl (CsCl). Розшифровано новий структурний тип $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ (символ Пірсона $cI176$, просторова група $Im\bar{3}$). Встановлено, що у структурах тернарних сполук системи Sc-Cu-Al утворюються статистичні суміші атомів Al та Cu. Здійснено вимірювання питомого електроопору для семи тернарних алюмінідів.

У системі Ti-Cu-Al при 800°C встановлено існування чотирьох тернарних сполук – $\text{TiCu}_{0,30}\text{Al}_{2,70}$ - $\text{TiCu}_{0,60}\text{Al}_{2,40}$ (Cu_3Au), $\text{Ti}_{1,15}\text{Cu}_{0,09}\text{Al}_{2,76}$ (ZrAl_3), TiCu_2Al - $\text{TiCu}_{2,52}\text{Al}_{0,48}$ (MnCu_2Al) та $\text{TiCu}_{0,54}\text{Al}_{1,46}$ - $\text{TiCu}_{1,14}\text{Al}_{0,86}$ (MgZn_2). Для всіх тернарних сполук здійснено вимірювання механічних властивостей.

У системі V-Cu-Al при 800°C встановлено існування твердих розчинів заміщення на основі чотирьох бінарних сполук – $\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_3$ ($x = 0-0,4$) (TiAl_3), $\text{V}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Al}_8$ ($x = 0-0,85$) (Cu_5Zn_8), $\text{V}_x\text{Cu}_{1,7-x}\text{Al}$ ($x = 0-0,24$) ($\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$) та $\text{V}_x\text{Cu}_{9-x}\text{Al}_4$ ($x = 0-0,94$) (Cu_9Al_4), визначено їхні межі.

На основі експериментальних даних побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}\}$ -Cu-Al при 800°C в повному концентраційному інтервалі, встановлено особливості взаємодії компонентів у цих системах, визначено параметри структури усіх тернарних фаз, зроблено висновки про особливості утворення тернарних сполук, закономірності їхньої кристалічної будови при переході від Sc, до Ti та V, здійснено аналіз результатів вимірювання механічних та електричних властивостей сполук.

Практичне значення одержаних результатів. Кристалохімічні закономірності, виведені для інтерметалідів систем $\{\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}\}$ -Cu-Al, дають змогу прогнозувати утворення сполук у системах, які містять інші d -елементи, Cu та Al. Результати дослідження механічних та електричних властивостей сплавів систем $\{\text{Sc}, \text{Ti}\}$ -Cu-Al є передумовою подальшого вивчення властивостей різноманітних металічних матеріалів, зокрема, сплавів на основі Sc та Ti. Результати роботи будуть використані для ідентифікації фаз при розробці матеріалів на основі d -металів або рідкісноземельних металів, купруму та алюмінію. Кристалографічні та дифракційні характеристики сполук $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ (структурний тип $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$) та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$) внесені в базу Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США), а сполук $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$ (MgNi_2) та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$) – в базу Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети та завдання дисертаційної роботи проведено разом з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, проф. Гладишевським Р.Є. Пошук, аналіз та систематизація літературних відомостей, синтез зразків, їхній рентгенофазовий аналіз, встановлення фазових рівноваг, визначення кристалічної структури сполук виконані дисертантом самостійно (за винятком зазначених нижче випадків). Синтез окремих зразків

здійснено спільно з доц. Пукас С.Я., ст.н.сп. Токайчуком Я.О. та н.сп. Семусьо Н.З. Проведення локального рентгеноспектрального аналізу окремих зразків здійснено разом з інж. Оровчиком Л. (Інститут матеріалознавства та машинобудування САН, м. Братислава, Словаччина). Уточнення кристалічної структури окремих сполук проведено спільно з доц. Пукас С.Я., пр.н.сп. Аксельрудом Л.Г. та ст.н.сп. Токайчуком Я.О. Питомий електроопір окремих сплавів виміряно спільно з ст.н.сп. Кужелем Б.С. Механічні властивості окремих сплавів виміряно спільно з інж. Оровчиком Л. Результати дисертаційної роботи обговорено з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, проф. Гладишевським Р.Є.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи представлено на шести міжнародних та вітчизняних конференціях: XIII Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (м. Львів, 2016 р.), XX Міжнародній конференції з твердих сполук перехідних елементів (м. Сарагоса, Іспанія, 2016 р.), XXI Міжнародній конференції з твердих сполук перехідних елементів (м. Відень, Австрія, 2018 р.), XXI Міжнародному семінарі з фізики і хімії твердого тіла (м. Ченстохова, Польща, 2018 р.), 17 Науковій конференції “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2019 р.), XIV Міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (м. Львів, 2019 р.), а також звітних наукових конференціях Львівського університету (2016-2019 рр.).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 11 робіт, з них 5 – статті (3 – у виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus) та тези 6 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 170 сторінок, у тому числі основний текст – 116 сторінок. Робота містить 86 рисунків, 65 таблиць та 2 додатки. Список використаних джерел нараховує 188 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність тематики дослідження, сформульовано мету і завдання дослідження. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** узагальнено відомості про діаграми стану подвійних систем $\{Sc, Ti, V\}$ - $\{Cu, Al\}$, Cu-Al та кристалічну структуру відповідних бінарних сполук. Здійснено аналіз літературних відомостей про споріднені потрійні системи R-Cu-Al (R = Sc, Y, La-Lu) та T-Cu-Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta). Приведено ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al та V-Cu-Al при різних температурах.

У **другому розділі** описано використані методи експериментальних досліджень. Зразки масою 0,5-2,0 г виготовляли сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону. Для подальшого дослідження сплави піддавали гомогенізуючому відпалу. Відпал сплавів

проводили при 800°C у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах опору з автоматичним регулюванням температури; час відпалу становив від 168 до 720 год.

Основними методами дослідження були рентгенівський фазовий (ідентифікація фаз, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану) та структурний (встановлення кристалічної структури сполук) аналізи. Для рентгеноструктурного аналізу використовували моно- та полікристалічні зразки. Хімічний склад окремих сплавів визначено рентгенофлуоресцентною спектроскопією та локальним рентгеноспектральним аналізом.

Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН-2.0М з характеристичним відфільтрованим промінням Fe K α за схемою Бреґга-Брентано (метод на відбивання). Для ідентифікації фаз було використано базу даних Pearson's Crystal Data (структурні характеристики неорганічних сполук). Для визначення кристалічної структури методом порошку використали масиви дифракційних даних, одержані на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu K α_1) з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє (метод на проходження). Уточнення параметрів структури проведено методом Рітвельда, що ґрунтується на повнопрофільному аналізі, без врахування інтегральної інтенсивності спостережуваних піків (відбиттів) за допомогою програми DBWS або FullProf.

Для визначення кристалічної структури методом монокристалу масив експериментальних інтенсивностей був одержаний на автоматичному дифрактометрі Agilent Super Nova (Женевський університет, Швейцарія). Повнопрофільне уточнення структурних параметрів проведено з використанням F^2 за допомогою програми SHELX.

Визначення елементного складу зразків рентгенофлуоресцентною спектроскопією проводили в Центрі колективного користування науковим обладнанням "Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук" Львівського національного університету імені Івана Франка на спектрометрі ElvaX Pro.

Енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз проводили в ЦККНО "Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук" на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, в лабораторії електронної мікроскопії Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі PEMMA-102-02 та в Інституті матеріалознавства та машинобудування САН, м. Братислава, Словаччина на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-7600F, обладнаним рентгенівським енергодисперсійним спектрометром з аналізатором Oxford Instruments.

Диференціальний термічний аналіз зразків для визначення температурних меж існування сполук проводили на приладі Linseis STA PT1600 в атмосфері динамічного аргону (6 л/год) зі швидкістю нагріву та охолодження 10°C/хв.

Для вимірювання мікротвердості використали мікротвердометр FM-100 в Інституті матеріалознавства та машинобудування САН.

Вимірювання питомого електроопору проводили двозондовим методом з використанням автоматизованого вимірювально-обчислювального комплексу,

обладнаним криостатною системою Advanced Research Systems (США) на базі гелієвого рефрижератора із замкнутим циклом, з робочим діапазоном температур 11-310 К.

У **третьому розділі** наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу, рентгенофлуоресцентного аналізу, диференціального термічного аналізу зразків, представлено ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Sc,Ti,V}-Cu-Al при 800°C у повному концентраційному інтервалі. Подано результати визначення кристалічної структури сполук, а також механічні та електричні властивості для деяких з них.

Система Sc-Cu-Al. Ізотермічний переріз діаграми стану при 800°C. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc-Cu-Al при 800°C (рис. 1) містить 19 однофазних, 41 двофазну та 23 трифазних областей. Бінарні сполуки систем Sc-Cu та Sc-Al розчиняють не більше 2 ат.% третього компонента, за винятком сполук ScCu та ScAl, на основі яких утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-1$). В області існування сполук $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ (склад сполуки в ат.% $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$), $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$ ($\text{Sc}_{15,4}\text{Cu}_{48,1}\text{Al}_{36,5}$) та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ ($\text{Sc}_{16,8}\text{Cu}_{41,6}\text{Al}_{41,6}$), які характеризуються близькими складами, фазові рівноваги на ізотермічному перерізі діаграми стану системи позначено пунктирною лінією. В системі Sc-Cu-Al при 800°C існує сім тернарних сполук (табл. 1). Тернарна сполука $\text{ScCu}_{4,88-5,97}\text{Al}_{7,12-6,03}$ (структурний тип CeMn_4Al_8) характеризується значною областю гомогенності (8,4 ат.% Cu(Al)).

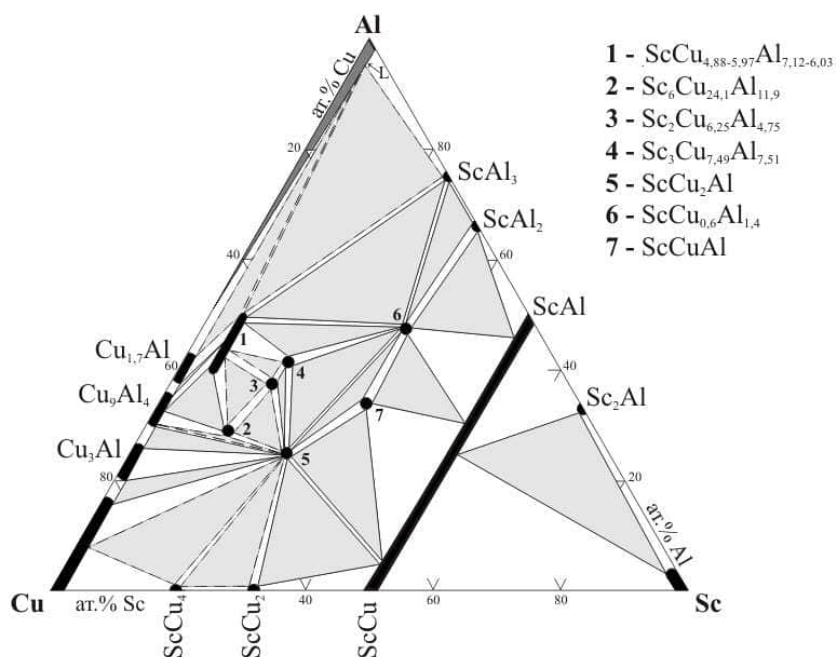


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sc-Cu-Al при 800°C.

Кількісний елементний склад сплавів. Методом локального рентгеноспектрального (електронні мікроскопи PEMMA-102-02 та TESCAN Vega 3 LMU) та рентгенофлуоресцентного (спектрометр ElvaX Pro) аналізів досліджено низку зразків системи Sc-Cu-Al. На рис. 2 представлено фотографії у вторинних електронах поверхонь шліфів 7 полікристалічних зразків.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Sc-Cu-Al

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	a , Å	b , Å	c , Å
$\text{ScCu}_{4,88(2)-5,97(2)} \times \text{Al}_{7,12(2)-6,03(2)}$	CeMn_4Al_8	$tI26$	$I4/mmm$	8,5715(8)- 8,5900(8)	—	5,0683(5)- 5,0789(5)
$\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1(2)}\text{Al}_{11,9(2)}$	$\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$	$cI176$	$Im-3$	13,5337(5)	—	—
$\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$	$\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$	$oS108$	$Cmmm$	8,351(1)	21,959(3)	8,319(1)
$\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49(8)}\text{Al}_{7,51(8)}$	$\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$	$hP38$	$P6_3/mmc$	8,4848(1)	—	8,8593(1)
ScCu_2Al	MnCu_2Al	$cF16$	$Fm-3m$	6,1946(4)	—	—
$\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$	MgNi_2	$hP24$	$P6_3/mmc$	5,2327(4)	—	17,066(2)
ScCuAl	MgZn_2	$hP12$	$P6_3/mmc$	5,214(2)	—	8,433(4)

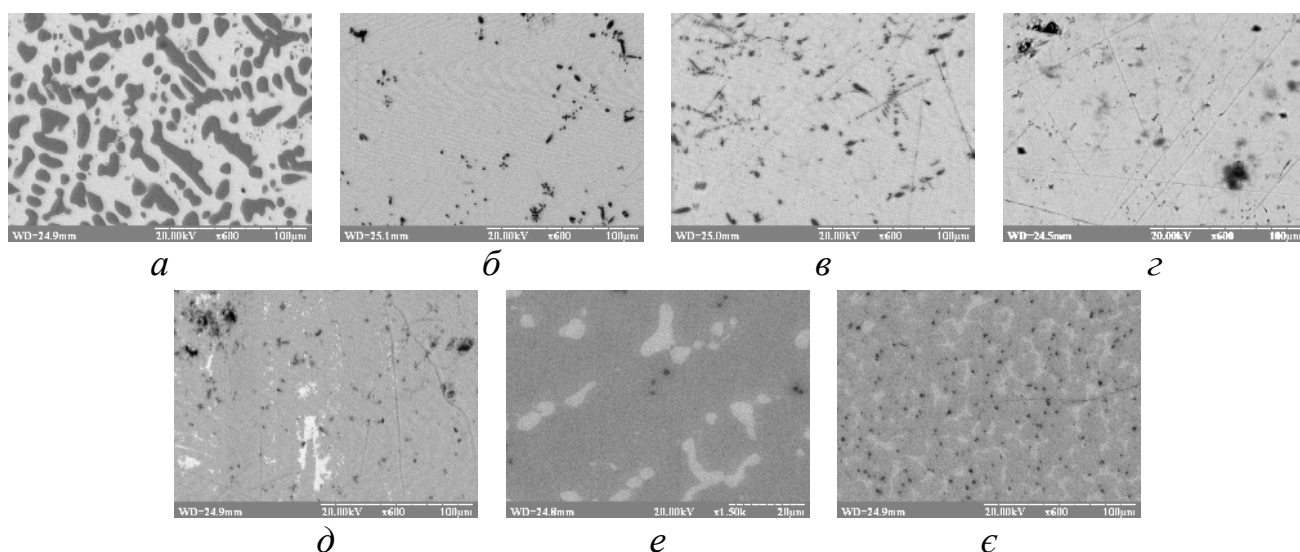


Рис. 2. Фотографії поверхні шліфів зразків $\text{Sc}_{7,7}\text{Cu}_{30,8}\text{Al}_{61,5}$ (світла фаза – $\text{ScCu}_{4,88}\text{Al}_{7,12}$, темна фаза – ScAl_3) (а), $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$ (світла фаза – $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$) (б), $\text{Sc}_{15,4}\text{Cu}_{48,1}\text{Al}_{36,5}$ (світла фаза – $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$) (в), $\text{Sc}_{16,7}\text{Cu}_{41,6}\text{Al}_{41,7}$ (світла фаза – $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$) (г), $\text{Sc}_{33,3}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{46,7}$ (сіра фаза – $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$) (д), $\text{Sc}_{33,3}\text{Cu}_{33,3}\text{Al}_{33,3}$ (сіра фаза – ScCuAl , світла фаза – ScCu_2Al) (е), $\text{Sc}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{25}$ (сіра фаза – $\text{ScCu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$, світла фаза – Sc_2Al) (є).

Диференціальний термічний аналіз зразків. З метою визначення температур утворення та розкладу (плавлення) тернарних сполук системи Sc-Cu-Al методом диференціального термічного аналізу проведено дослідження відпалених при 800°C зразків: $\text{Sc}_{7,7}\text{Cu}_{50,8}\text{Al}_{41,5}$, $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$, $\text{Sc}_{15,4}\text{Cu}_{48,1}\text{Al}_{36,5}$, $\text{Sc}_{16,7}\text{Cu}_{41,6}\text{Al}_{41,7}$, $\text{Sc}_{25}\text{Cu}_{50}\text{Al}_{25}$, $\text{Sc}_{33,3}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{46,7}$, $\text{Sc}_{33,3}\text{Cu}_{33,3}\text{Al}_{33,3}$ та $\text{Sc}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Al}_{52}$. Термограми двох зразків, які містять нові сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ наведено на рис. 3. На обох термограмах присутні по два піки: пік при $954,1^\circ\text{C}$ відповідає температурі плавлення сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$, а пік при $926,5^\circ\text{C}$ – температурі її кристалізації; пік при $945,1^\circ\text{C}$ відповідає температурі плавлення сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$, а пік при $927,9^\circ\text{C}$ – температурі її кристалізації. Із результатів диференціального термічного аналізу можна зробити висновок, що обидві сполуки, $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$, плавляться конгруентно та існують у широкому інтервалі температур.

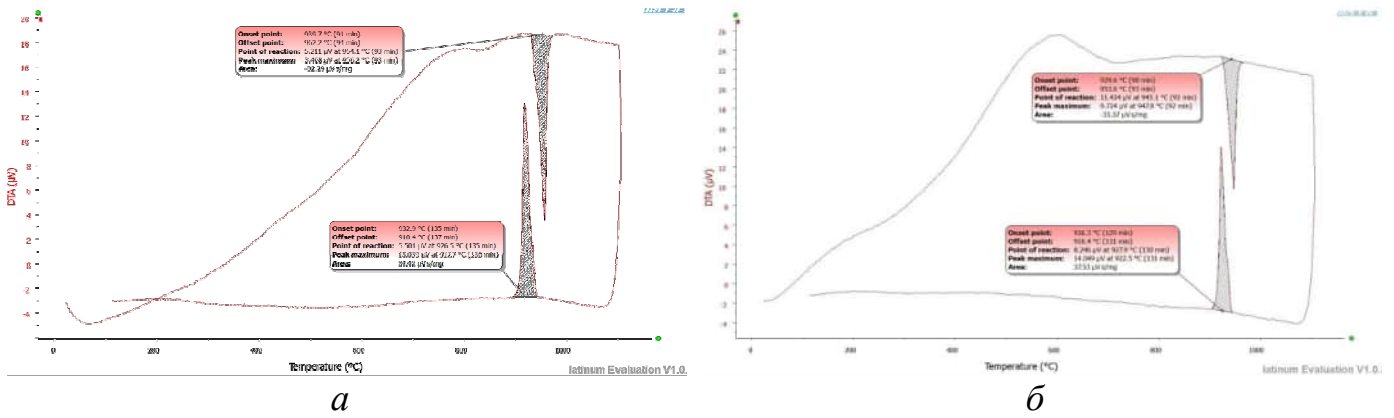


Рис. 3. Термограми зразків $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$ (а) та $\text{Sc}_{16,7}\text{Cu}_{41,6}\text{Al}_{41,7}$ (б).

Кристалічна структура сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$. Метод порошку. Для зразка $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$ отримано масив рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$). Основна фаза відповідає сполуці, яка описується формулою $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$. Кристалічну структуру сполуки розшифровано прямими методами з використанням пакету програм WinCSD та уточнено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf: власний структурний тип, $cI176$, $Im-3$, $a = 13,5337(5)$ Å.

Метод монокристалу. Монокристал для дослідження відібрано зі зразка $\text{Sc}_{14,3}\text{Cu}_{57,4}\text{Al}_{28,3}$. Масив одержано на монокристалльному дифрактометрі Agilent Super Nova. Кристалічну структуру сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ розшифровано прямими методами за допомогою програми SHELXS-97. Параметри структури (табл. 2), визначені методом монокристалу, повністю узгоджуються із результатами рентгенівської порошкової дифрактометрії.

Таблиця 2

Координати та еквівалентні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1(2)}\text{Al}_{11,9(2)}$ (структурний тип $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$, $cI176-8$, $Im-3$, $a = 13,52728(17)$ Å)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв.}}$, Å ²
Sc	24g	0	0,18670(15)	0,30428(15)	0,0068(5)
Cu1	24g	0	0,40229(10)	0,34614(9)	0,0071(5)
Cu2 ¹	16f	0,0669(5)	0,0669(5)	0,0669(5)	0,178(7)
M1 ²	48h	0,11073(13)	0,34246(11)	0,19936(12)	0,0189(6)
M2 ³	24g	0	0,2477(2)	0,09338(17)	0,0304(9)
M3 ⁴	16f	0,1614(2)	0,1614(2)	0,1614(2)	0,0405(17)
M4 ⁵	12d	0,4084(3)	0	0	0,0308(15)
Al	12e	0,1920(4)	0	1/2	0,0149(18)

¹ Cu2 = 0,5Cu; ² M1 = 0,457(10)Cu + 0,543(10)Al; ³ M2 = 0,549(15)Cu + 0,451(15)Al; ⁴ M3 = 0,363(19)Cu + 0,637(19)Al; ⁵ M4 = 0,49(2)Cu + 0,51(2)Al.

В кубічній елементарній комірни є 168 атомів, які розподілені у восьми правильних системах точок просторової групи $Im-3$. Одне положення зайняте атомами Sc, два – атомами Cu, ще одне – атомами Al, а інші чотири – статистичною сумішшю атомів Cu та Al у різних співвідношеннях. Положення 16f зайняте атомами Cu лише наполовину. Ці атоми знаходяться навколо початку системи

координат та в центрі елементарної комірки, утворюючи куби (рис. 4). Однак, довжина ребра куба є закороткою, щоб положення було заповнене на 100 %. Замість куба реалізується лише один (з двох можливих) тетраедр, оскільки положення зайняте лише наполовину. Навколо цього тетраедра можна виокремити ікосаедр з атомами Sc у вершинах. Координаційним многогранником атома Sc є 16-вершинник з атомів Cu та Al. Ці 16-вершинники з'єднуються, утворюючи каркас, в ікосаедричних порожнинах якого знаходяться тетраедри з атомів Cu.

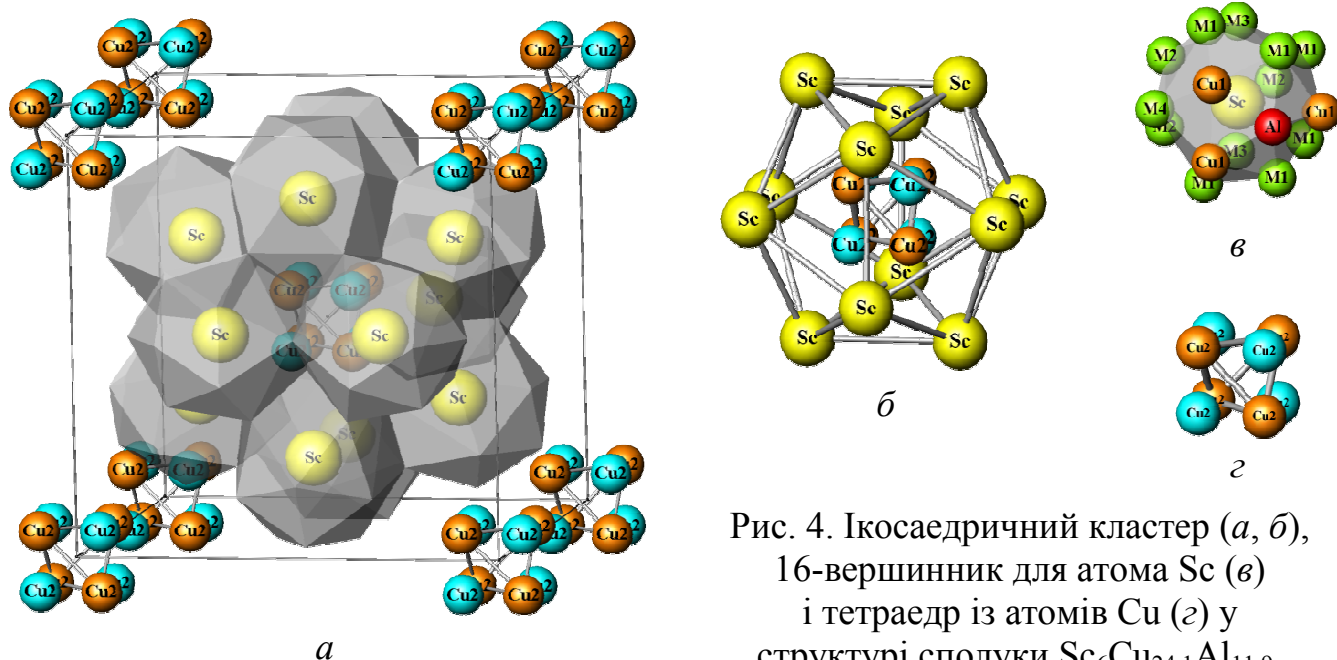


Рис. 4. Ікосаедричний кластер (а, б), 16-вершинник для атома Sc (в) і тетраедр із атомів Cu (г) у структурі сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$.

Кристалічна структура сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$. Рентгенівським методом порошку отримано масив дифракційних даних для зразка $\text{Sc}_{20}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{40}$. Основною фазою (89 мас.%) у зразку є сполука $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$, кристалічну структуру якої уточнено методом Рітвельда. Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ подано у табл. 3.

Таблиця 3

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49(8)}\text{Al}_{7,51(8)}$ (структурний тип $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, $hP38-2$, $P6_3/mmc$, $a = 8,4848(1)$, $c = 8,8593(1)$ Å; $R = 0,0671$, $wR = 0,1407$)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо.}}, \text{Å}^2$
Sc	$6h$	0,1980(2)	0,3960(2)	$\frac{1}{4}$	1,19(6)
$\text{Cu}1^1$	$2b$	0	0	$\frac{1}{4}$	1,58(9)
$\text{Cu}2^2$	$2a$	0	0	0	
$M1^3$	$12k$	0,1563(2)	0,3126(2)	0,5900(2)	1,04(2)
$M2^4$	$6h$	0,5665(2)	0,1330(2)	$\frac{1}{4}$	
$M3^5$	$6g$	$\frac{1}{2}$	0	0	
$M4^6$	$4f$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0026(4)	

¹ $\text{Cu}1 = 0,612(3)\text{Cu}$; ² $\text{Cu}2 = 0,388(3)\text{Cu}$; ³ $M1 = 0,446(6)\text{Cu} + 0,554(6)\text{Al}$; ⁴ $M2 = 0,443(5)\text{Cu} + 0,557(5)\text{Al}$; ⁵ $M3 = 0,738(7)\text{Cu} + 0,262(7)\text{Al}$; ⁶ $M4 = 0,136(6)\text{Cu} + 0,864(6)\text{Al}$.

Гексагональна елементарна комірка сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ містить атоми у семи правильних системах точок просторової групи $P6_3/mmc$. Одне із положень зайняте атомами Sc, два – атомами Cu та чотири – статистичною сумішшю атомів Cu та Al у різному співвідношенні. Дві правильні системи точок (2a і 2b) зайняті атомами Cu лише частково і взаємно виключають одна одну.

Атоми Sc (рис. 5) знаходяться в центрах пентагональних призм ($M_8\text{Sc}_2$) з сімома додатковими атомами ($M_6\text{Cu}$), атоми Cu – всередині тригональних призм (M_6) з трьома додатковими атомами (Sc_3) або тригональних антипризм (M_6). Координаційними многогранниками для статистичної суміші атомів Cu та Al є ікосаедри складу $M_8\text{CuSc}_3$ – для статистичної суміші атомів M1, $M_{10}\text{Sc}_2$ – для M2, $M_8\text{Sc}_4$ – для M3 та $M_9\text{Sc}_3$ – для M4.

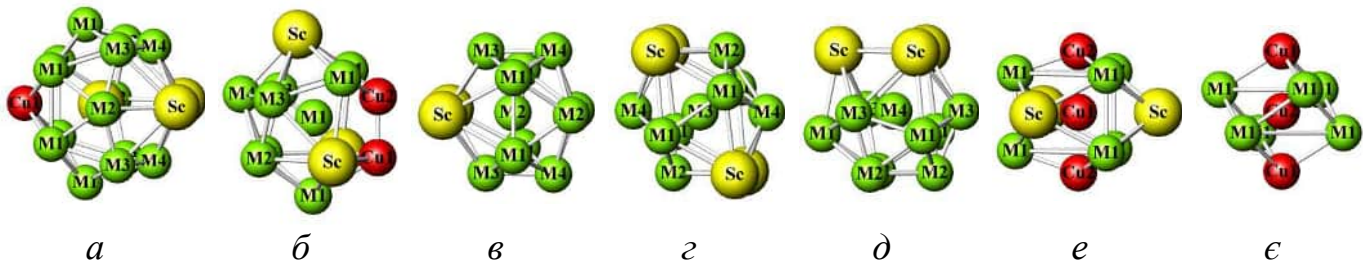


Рис. 5. Координаційні многогранники атома Sc (a), статистичних сумішей атомів M1 (б), M2 (в), M3 (г) та M4 (д), атомів Cu1 (e) та Cu2 (є).

Неперервний ряд твердих розчинів ScCu-ScAl. За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів сплавів на ізоконцентраті 50 ат. % Sc при 800°C підтверджено існування ізоструктурних бінарних сполук ScCu та ScAl (структурний тип CsCl, $cP2$, $Pm-3m$), а також встановлено утворення неперервного ряду твердих розчинів на їхній основі $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-1$, $a = 3,2486(6)-3,4511(3)$ Å). Параметр кубічної елементарної комірки поступово збільшується за переходу від сполуки ScCu до сполуки ScAl, що пов'язано з поступовим заміщенням менших за розміром атомів Cu ($r_{\text{Cu}} = 1,28$ Å) на більші за розміром атоми Al ($r_{\text{Al}} = 1,43$ Å).

Цікавим є існування в системі Sc-Cu-Al, разом із неперервним рядом твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$, тернарної сполуки ScCu_2Al . Її структура належить до кубічного типу MnCu_2Al , який є тернарним варіантом заміщення типу CsCl (рис. 6). За переходу від типу CsCl до MnCu_2Al параметр елементарної комірки подвоюється, а об'єм, відповідно, збільшується у вісім разів. Співвідношення група-підгрупа між просторовими групами $Pm-3m$ і $Fm-3m$ описують кодом Ib (відмінні елементарні комірки та просторові групи, однакова точкова група). Тип MnCu_2Al , як і тип CsCl, є похідним структури типу W ($cI2$, $Im-3m$), однак структуру сполуки ScCu_2Al не можна вивести зі структури $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($0 < x \leq 1$) впорядкуванням атомів Cu та Al. Її можна вивести лише у випадку $x = 0$, тобто зі структури бінарної сполуки ScCu впорядкованою заміною половини атомів Sc на атоми Al. У структурі ScCu_2Al координаційними многогранниками атомів Sc та Al є куби Cu_8 (віддаль від центру до вершини $2,686$ Å) з додатковими октаедрами Al_6 або Sc_6 ($3,101$ Å), відповідно. Атоми Cu розташовані в центрах кубів Sc_4Al_4 , що є комбінацією тетраєдрів Sc_4 та Al_4 , з шістьма додатковими атомами Cu. Відповідними поліедрями атомів у

структурі неперервного ряду твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ є: атомів Sc – куб M_8 (2,813-2,989 Å) + октаедр Sc_6 (3,249-3,451 Å), атомів M – куб Sc_8 + октаедр M_6 . Отже, у випадку структури сполуки ScCu_2Al , яка характеризується відсутністю контактів між атомами Sc, простежується зменшення міжатомних віддалей на 4,5-10,1 % порівняно з близькоспорідненою структурою неперервного ряду твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$.

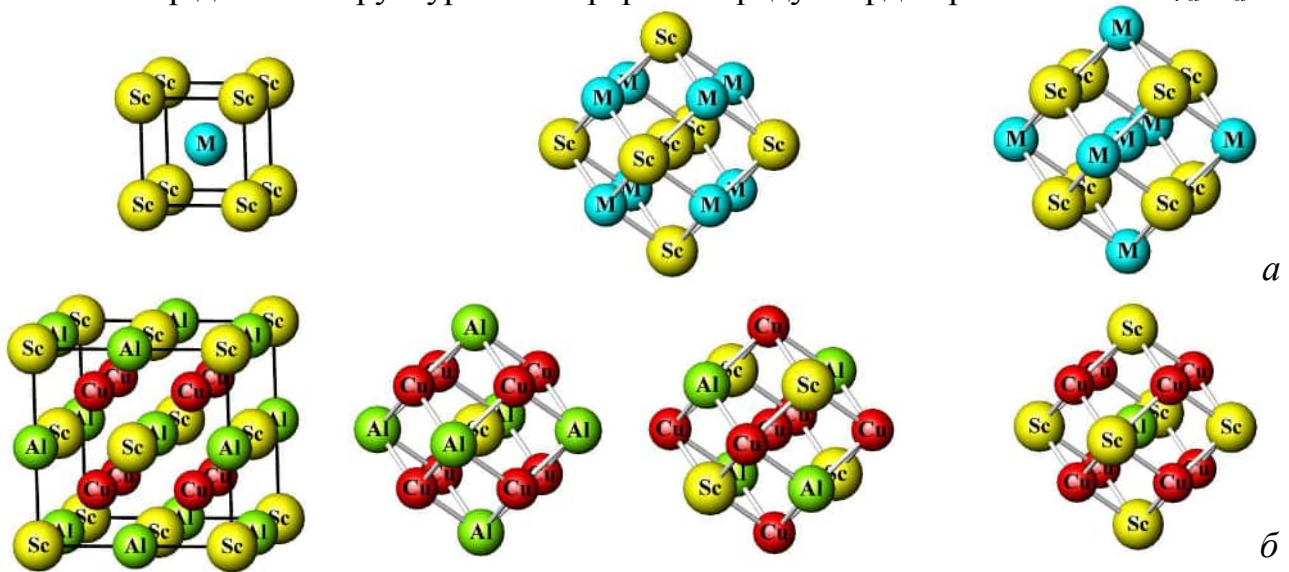


Рис. 6. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі неперервного ряду твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ (а) та сполуки ScCu_2Al (б).

Електричні властивості сполук. На рис. 7 зображені температурні залежності електроопору для сполук $\text{ScCu}_{4,88}\text{Al}_{7,12}$, $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$, $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$, $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$, $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$, ScCuAl та $\text{ScCu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$. Усі сполуки мають металічний тип електричної провідності з лінійною залежністю $\rho(T)$ у широкому температурному інтервалі нижче кімнатної температури та відносно низькі значення питомого електроопору. Виняток становлять сполуки $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$. Високі значення питомого електроопору очевидно пов'язані із особливостями кристалічної структури сполук.

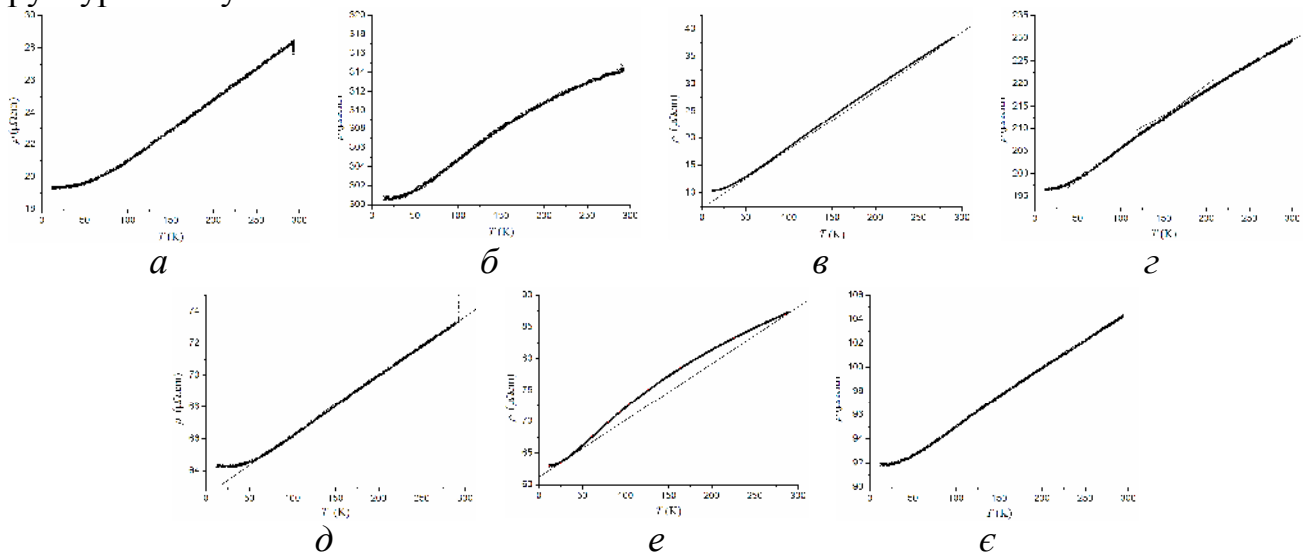


Рис. 7. Температурні залежності питомого електроопору сполук $\text{ScCu}_{4,88}\text{Al}_{7,12}$ (а), $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ (б), $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$ (в), $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ (г), $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$ (д), ScCuAl (е) та $\text{ScCu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ (є).

Система Ti-Cu-Al. Ізотермічний переріз діаграми стану при 800°C. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti-Cu-Al при 800°C (рис. 8) містить 19 однофазних, 39 двофазних та 21 трифазну область. Бінарні сполуки систем Ti-Cu та Ti-Al розчиняють не більше 2 ат.% третього компонента. В системі Ti-Cu-Al при 800°C існує чотири тернарні сполуки (табл. 4). Три з них, $TiCu_xAl_{3-x}$ ($x = 0,30-0,60$) (структурний тип Cu_3Au), $TiCu_{2+x}Al_{1-x}$ ($x = 0-0,52$) ($MnCu_2Al$) та $TiCu_xAl_{2-x}$ ($x = 0,54-1,14$) ($MgZn_2$), характеризуються значними областями гомогенності (7,5, 13 та 20 ат.% Cu (Al), відповідно). Сполука $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$, структура якої належить до типу $ZrAl_3$, перебуває у рівновазі зі сполукою $TiCu_xAl_{3-x}$, яка в свою чергу перебуває у рівновазі з двома тернарними сполуками, $TiCu_{2+x}Al_{1-x}$ та $TiCu_xAl_{2-x}$.

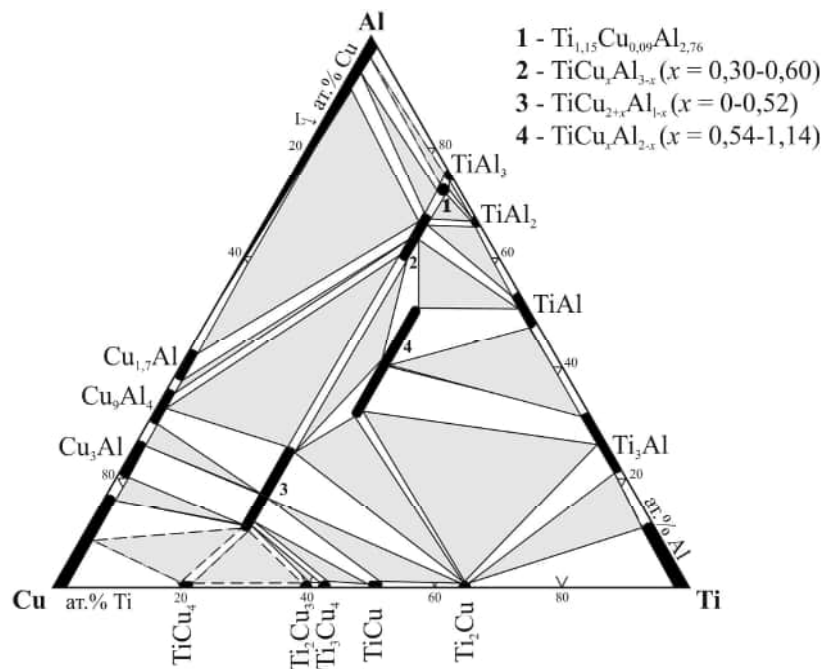


Рис. 8. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ti-Cu-Al при 800°C.

Таблиця 4

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ti-Cu-Al

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	a , Å	b , Å	c , Å
$Ti_{1,15(2)}Cu_{0,09(1)}Al_{2,76(3)}$	$ZrAl_3$	$tI16$	$I4/mmm$	3,9159(3)	—	16,556(2)
$TiCu_{0,30(3)-0,60(3)} \times Al_{2,70(3)-2,40(3)}$	Cu_3Au	$cP4$	$Pm-3m$	3,9384(6)- 3,9193(5)	—	—
$TiCu_{2-2,52(2)}Al_{1-0,48(2)}$	$MnCu_2Al$	$cF16$	$Fm-3m$	6,016(1)- 5,976(3)	—	—
$TiCu_{0,54(3)-1,14(3)} \times Al_{1,46(3)-0,86(3)}$	$MgZn_2$	$hP12$	$P6_3/mmc$	5,0615(5)- 5,0053(5)	—	8,1789(9)- 8,0906(8)

Кількісний елементний склад сплавів. Методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-7600F, обладнаним рентгенівським енергодисперсійним спектрометром з аналізатором Oxford Instruments, досліджено окремі зразки системи Ti-Cu-Al (рис. 9).

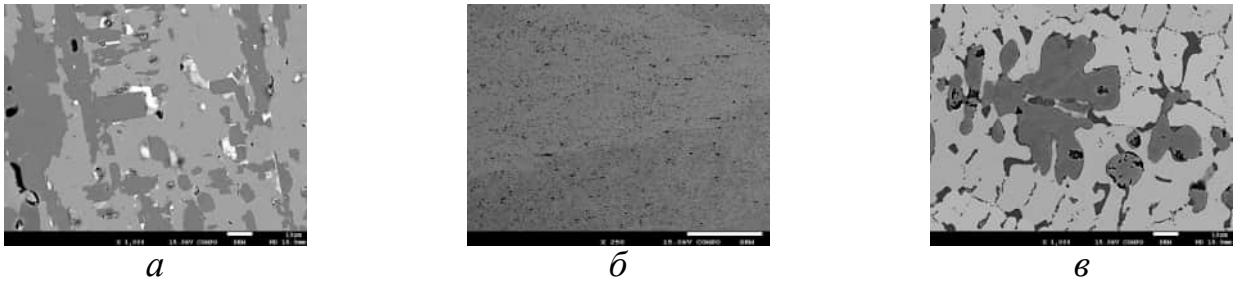


Рис. 9. Фотографії поверхні шліфів зразків $Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$ (темна фаза – $Ti_{1,15(2)}Cu_{0,09(1)}Al_{2,76(3)}$, сіра фаза – $TiCu_{0,45(4)}Al_{2,55(4)}$) (а), $Ti_{25}Cu_{50}Al_{25}$ (сіра фаза – $TiCu_{2,11(4)}Al_{0,89(4)}$) (б), $Ti_{33,3}Cu_{23,0}Al_{43,7}$ (світла фаза – $TiCu_{0,72(3)}Al_{1,28(3)}$, темна фаза – $Ti_{0,93(2)}Al_{1,07(2)}$) (в).

Диференціальний термічний аналіз зразків. З метою визначення температур утворення та розкладу (плавлення) тернарних сполук системи Ti-Cu-Al проведено дослідження відпалених при $800^{\circ}C$ зразків $Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$, $Ti_{25}Cu_{50}Al_{25}$ та $Ti_{33,3}Cu_{23}Al_{43,7}$ методом диференціального термічного аналізу. В результаті встановлено, що сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$, $TiCu_{0,45}Al_{2,55}$ та $TiCu_{0,72}Al_{1,28}$ плавляться при $943,6$, $1352,5$, $1081,5$ та $1251,3^{\circ}C$ і кристалізуються при $935,1$, $1350,3$, $1054,0$ та $1236,2^{\circ}C$, відповідно.

Кристалічна структура сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$. Рентгенівським методом порошку отримано масив дифракційних даних для зразка $Ti_{27}Cu_2Al_{71}$. Зразок є однофазним із сполукою, яка описується складом $Ti_{1,15(2)}Cu_{0,09(1)}Al_{2,76(3)}$. Кристалічну структуру сполуки розшифровано прямими методами з використанням програми WinCSD та уточнено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$ подано у табл. 5. Тетрагональна елементарна комірка структури $ZrAl_3$ містить 16 атомів у чотирьох правильних системах точок просторової групи $I4/mmm$, одна з яких зайнята атомами Zr та три – Al. У випадку структури сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$, положення атомів Zr займають атоми Ti, а два положення атомів Al – статистичні суміші атомів Ti та Al і Cu та Al. Положення $4d$ зайняте виключно атомами Al (рис. 10).

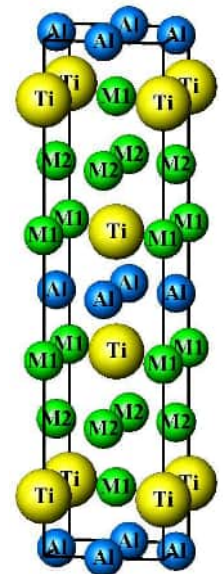


Рис. 10. Кристалічна структура сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$.

Таблиця 5

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ti_{1,15(2)}Cu_{0,09(1)}Al_{2,76(3)}$ (структурний тип $ZrAl_3$, $tI16$, $I4/mmm$, $a = 3,9159(3)$, $c = 16,556(2)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{130.}, \text{Å}^2$
Ti	$4e$	0	0	0,1293(3)	0,76(12)
$M1^1$	$4c$	0	$\frac{1}{2}$	0	0,8(2)
$M2^2$	$4e$	0	0	0,3599(3)	0,6(2)
Al	$4d$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,8(2)

¹ $M1 = 0,15(2)Ti + 0,85(2)Al$, ² $M2 = 0,09(1)Cu + 0,91(1)Al$.

Механічні властивості сполук. Результати вимірювання мікротвердості для чотирьох фаз, які присутні у зразках $Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$, $Ti_{25}Cu_{50}Al_{25}$ та $Ti_{33,3}Cu_{23}Al_{43,7}$, подано у табл. 6. Значення мікротвердості (HV) сполук системи Ti-Cu-Al коливаються від 324 до 894 МПа. Найвище значення мікротвердості належить фазі зразка із найбільшим вмістом Ti (зразок $Ti_{33,3}Cu_{23}Al_{43,7}$). Мікротвердість зростає при переході від сполуки $TiCu_{0,45}Al_{2,55}$ з кубічною найщільнішою упаковкою атомів типу Cu_3Au , коефіцієнт заповнення простору атомами для якої становить $f = 79\%$, до сполуки $TiCu_{0,72}Al_{1,28}$ з найщільнішою тетраедричною упаковкою атомів типу $MgZn_2$ ($f = 84\%$).

Таблиця 6

Мікротвердість та кристалографічні характеристики сполук системи Ti-Cu-Al

Зразок	$Ti_{25}Cu_{6,25}Al_{68,75}$		$Ti_{25}Cu_{50}Al_{25}$	$Ti_{33,3}Cu_{23}Al_{43,7}$
Фаза	$TiCu_{0,45}Al_{2,55}$ (Cu_3Au)	$Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$ ($ZrAl_3$)	$TiCu_{2,11}Al_{0,89}$ ($MnCu_2Al$)	$TiCu_{0,72}Al_{1,28}$ ($MgZn_2$)
Мікротвердість HV, МПа	324(5)	517(5)	524(2)	894(6)
$f, \%$	79	79	77	84
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	3,679	4,344	6,097	5,019
Міжатомні віддалі $\delta, \text{Å}$	Ti – M	Ti – M	Ti – M	Ti – M
	2,785	2,752	2,605	2,455
	M – M	M – M	M – M	M – M
	2,785	2,758	2,598	2,430

Система V-Cu-Al. Ізотермічний переріз діаграми стану при 800°C . Ізотермічний переріз діаграми стану системи V-Cu-Al при 800°C (рис. 11) містить 8 однофазних, 15 двофазних та 6 трифазних областей. Бінарні сполуки систем V-Al та Cu-Al розчиняють до 10 ат.% третього компонента. При 800°C у потрійній системі існують протяжні тверді розчини на основі чотирьох бінарних сполук – VAl_3 , V_5Al_8 , $Cu_{1,7}Al$ та Cu_9Al_4 . Твердий розчин заміщення $V_{1-x}Cu_xAl_3$ ($x = 0-0,40(3)$, $a = 3,777(1)-3,754(2)$, $c = 8,330(6)-8,356(8) \text{ Å}$) (структурний тип $TiAl_3$, $I18$, $I4/mmm$) простягається вздовж ізоконцентрати 75 ат.% Al та становить 10 ат.% Cu, а твердий розчин заміщення $V_{5-x}Cu_xAl_8$ ($x = 0-0,85(3)$, $a = 9,207(2)-9,189(2) \text{ Å}$) (Cu_5Zn_8 , $cI52$, $I-43m$) характеризується протяжністю 6,5 ат.% Cu та простягається вздовж ізоконцентрати 61,5 ат.% Al. Твердий розчин заміщення $V_xCu_{1,7-x}Al$ ($x = 0-0,24(2)$, $a = 4,1080(1)-4,1086(6)$, $c = 5,0110(1)-5,0351(1) \text{ Å}$) ($Co_{1,75}Ge$, $hP6$, $P6_3/mmc$) характеризується протяжністю 8,9 ат.% V вздовж ізоконцентрати 37,0 ат.% Al, тоді як вздовж ізоконцентрати 30,8 ат.% Al простягається твердий розчин $V_xCu_{9-x}Al_4$ ($x = 0-0,94(4)$, $a = 8,6940(1)-8,7120(1) \text{ Å}$) (Cu_9Al_4 , $cP52$, $P-43m$) протяжністю 7,2 ат.% V.

Для твердого розчину $V_{1-x}Cu_xAl_3$ спостерігається закономірне зменшення параметра елементарної комірки a та об'єму комірки V (параметр c дещо збільшується) при поступовому заміщенні більших за розміром атомів V ($r_V = 1,34 \text{ Å}$) на менші за розміром атоми Cu ($r_{Cu} = 1,28 \text{ Å}$). Подібна закономірність спостерігається також для твердого розчину заміщення $V_{5-x}Cu_xAl_8$. Параметри елементарної комірки a та c та її об'єм V в межах твердого розчину $V_xCu_{1,7-x}Al$ при збільшенні вмісту ванадію поступово зростають як і параметр a та об'єм V елементарної комірки в межах твердого розчину $V_xCu_{9-x}Al_4$.

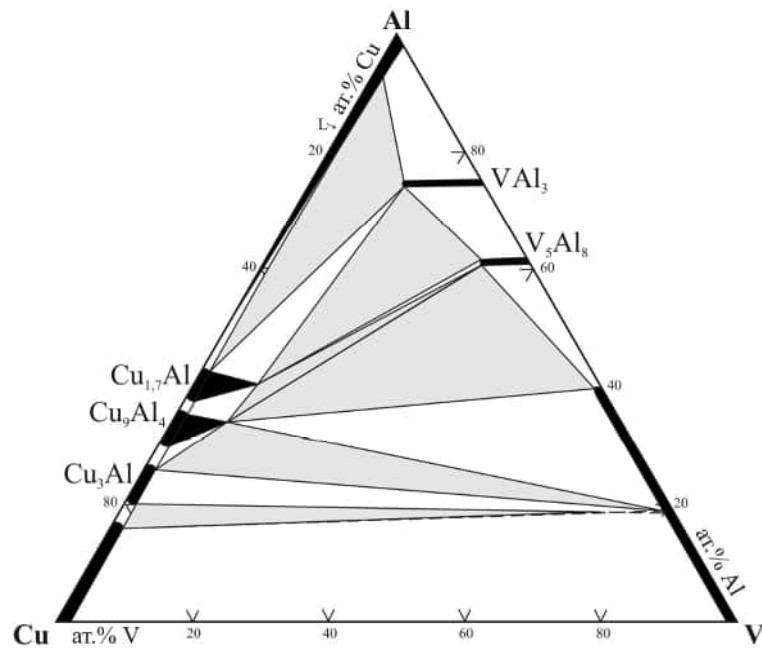


Рис. 11. Ізотермічний переріз діаграми стану системи V-Cu-Al при 800°C.

Для твердого розчину $V_{1-x}Cu_xAl_3$ спостерігається закономірне зменшення параметра елементарної комірки a та об'єму комірки V (параметр c дещо збільшується) при поступовому заміщенні більших за розміром атомів V ($r_V = 1,34 \text{ \AA}$) на менші за розміром атоми Cu ($r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$). Подібна закономірність спостерігається також для твердого розчину заміщення $V_{5-x}Cu_xAl_8$. Параметри елементарної комірки a та c та її об'єм V в межах твердого розчину $V_xCu_{1,7-x}Al$ при збільшенні вмісту ванадію поступово зростають як і параметр a та об'єм V елементарної комірки в межах твердого розчину $V_xCu_{9-x}Al_4$.

Кількісний елементний склад сплавів. Методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-7600F, обладнаним рентгенівським енергодисперсійним спектрометром з аналізатором Oxford Instruments, досліджено окремі зразки системи V-Cu-Al (рис. 12).

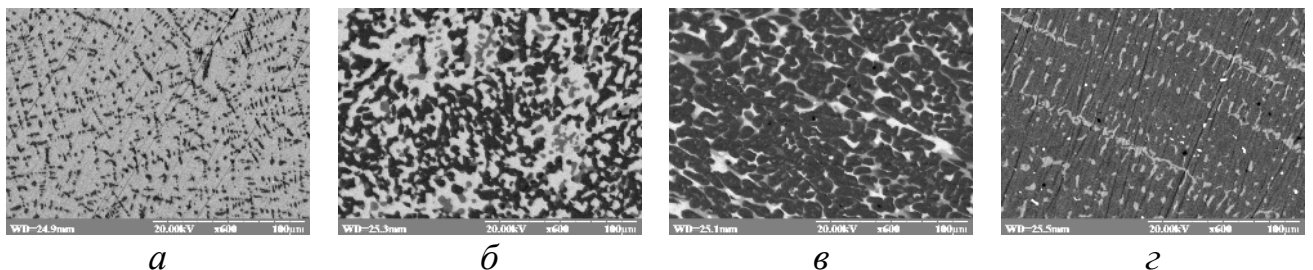


Рис. 12. Фотографії поверхні шліфів зразків $V_{10}Cu_{59}Al_{31}$ (сіра фаза – $V_{0,94}Cu_{8,06}Al_4$) (а), $V_{17}Cu_{33}Al_{50}$ (сіра фаза – $V_{0,6}Cu_{0,4}Al_3$, світла фаза – $V_{0,24}Cu_{1,46}Al$, темна фаза – $V_{4,15}Cu_{0,85}Al_8$) (б), $V_{25}Cu_{10}Al_{65}$ (сіра фаза – $V_{0,6}Cu_{0,4}Al_3$, світла фаза – $V_{0,24}Cu_{1,46}Al$, темна фаза – $V_{4,15}Cu_{0,85}Al_8$) (в), $V_{33}Cu_{5,46}Al_{61,54}$ (світла фаза – $V_{0,6}Cu_{0,4}Al_3$, темна фаза – $V_{4,35}Cu_{0,65}Al_8$) (г).

У четвертому розділі проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено кристалохімічні особливості сполук, а також зроблено порівняння досліджених потрійних систем із спорідненими.

Особливості взаємодії компонентів у системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al. Для систем Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al та V-Cu-Al спостерігається закономірність в утворенні тернарних фаз. У випадку системи Sc-Cu-Al при 800°C існує сім тернарних сполук: $\text{ScCu}_{4,88}\text{Al}_{7,12}$ - $\text{ScCu}_{5,97}\text{Al}_{6,03}$ (структурний тип CeMn_4Al_8), $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ ($\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$), $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$ ($\text{Sc}_2\text{Cu}_{6,25}\text{Al}_{4,75}$), $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$), ScCu_2Al (MnCu_2Al), $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$ (MgNi_2) та ScCuAl (MgZn_2), а також неперервний ряд твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ (CsCl). Одна із сполук характеризується областю гомогенності 8,4 ат.% Cu (Al) вздовж ізоконцентрати 7,7 ат.% Sc. У системі Ti-Cu-Al при 800°C існують чотири тернарні сполуки: $\text{Ti}_{1,15}\text{Cu}_{0,09}\text{Al}_{2,76}$ (ZrAl_3), $\text{TiCu}_{0,30}\text{Al}_{2,70}$ - $\text{TiCu}_{0,60}\text{Al}_{2,40}$ (Cu_3Au), TiCu_2Al - $\text{TiCu}_{2,52}\text{Al}_{0,48}$ (MnCu_2Al) та $\text{TiCu}_{0,54}\text{Al}_{1,46}$ - $\text{TiCu}_{1,14}\text{Al}_{0,86}$ (MgZn_2), три з яких характеризуються протяжними областями гомогенності. У системі V-Cu-Al при 800°C виявлено існування чотирьох твердих розчинів на основі бінарних сполук: $\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_3$ (TiAl_3), $\text{V}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Al}_8$ (Cu_5Zn_8), $\text{V}_x\text{Cu}_{1,7-x}\text{Al}$ ($\text{Co}_{1,75}\text{Ge}$) та $\text{V}_x\text{Cu}_{9-x}\text{Al}_4$ (Cu_9Al_4).

Подібним у випадку систем із Sc та Ti є утворення сполук, які належать до родини фаз Лавеса: $\text{ScCu}_{0,6}\text{Al}_{1,4}$ (структурний тип MgNi_2), ScCuAl (MgZn_2), $\text{TiCu}_{0,54}\text{Al}_{1,46}$ - $\text{TiCu}_{1,14}\text{Al}_{0,86}$ (MgZn_2), а також фаз Гейслера: ScCu_2Al (MnCu_2Al) та TiCu_2Al - $\text{TiCu}_{2,52}\text{Al}_{0,48}$ (MnCu_2Al).

Таким чином, при переході $\text{Sc} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V}$ у системах Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al та V-Cu-Al при 800°C спостерігається зменшення кількості тернарних сполук, що, очевидно, пов'язано із природою відповідних *d*-елементів. Важливий вплив на характер взаємодії компонентів у системах має також розмірний фактор атомів. У випадку систем із скандієм та титаном утворюються тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрат Sc та Ti і статистичні суміші атомів Al та Cu (двох елементів з меншими атомними радіусами) у структурах тернарних фаз, тоді як у випадку системи з ванадієм – також тверді розчини, але вздовж ізоконцентрат Al, і статистичні суміші атомів V та Cu (також двох елементів з меншими атомними радіусами).

Порівняння системи Sc-Cu-Al із спорідненими системами R-Cu-Al. Для систем R-Cu-Al характерним є утворення великої кількості інтерметалічних тернарних фаз. Досліджена нами при 800°C система Sc-Cu-Al характеризується утворенням восьми тернарних фаз. Згідно з літературними відомостями у системі в області 0-33,3 ат.% Sc при 500°C існує 9 тернарних сполук, для 5 з них був повідомлений тип структури. У системі Sc-Cu-Al реалізуються відносно прості структурні типи: CeMn_4Al_8 , MgZn_2 , MgNi_2 , CsCl та MnCu_2Al . Подібна ситуація в реалізації цих типів спостерігається і для інших систем R-Cu-Al, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи.

Структурний тип CeMn_4Al_8 , який є тернарною похідною заміщення структури ThMn_{12} реалізується майже у всіх системах R-Cu-Al, за винятком систем із La, Gd та Tb, для яких характерним є реалізація прототипу ThMn_{12} .

У системі Sc-Cu-Al при 800°C існує неперервний ряд твердих розчинів $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ (структурний тип CsCl) на основі бінарних сполук ScCu і ScAl. Для інших споріднених систем спостерігається утворення обмежених твердих розчинів заміщення $\text{RCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,2$ для $R = \text{Er}$, $x = 0-0,35$ для $R = \text{Lu}$, $x = 0-0,4$ для $R = \text{Dy}$, $x = 0-0,6$ для $R = \text{Tb}$, $x = 0-0,7$ для $R = \text{Ho}$) з цією ж структурою.

Порівняння систем {Ti,V}-Cu-Al із спорідненими системами T-Cu-Al. Система Ti-Cu-Al була попередньо досліджена при температурі 800°C в обмеженому концентраційному інтервалі та при 500 і 540°C в повному концентраційному інтервалі. За результатами наших досліджень у системі при 800°C існує ще одна тернарна сполука, структура якої належить до типу ZrAl_3 . Цікавим є існування в системі Ti-Cu-Al на ізоконцентраті 25 ат.% Ti чотирьох сполук: TiAl_3 (структурний тип TiAl_3), $\text{Ti}_{1,15}\text{Cu}_{0,09}\text{Al}_{2,76}$ (ZrAl_3), $\text{TiCu}_x\text{Al}_{3-x}$ (Cu_3Au) та TiCu_2Al (MnCu_2Al). Слід зазначити, що згідно з літературними відомостями при 800°C у рівновазі перебувають тернарна сполука TiCu_2Al та бінарна Ti_3Al , тоді як згідно з результатами наших досліджень в цій області діаграми стану утворюється рівновага $\text{TiCuAl-Ti}_2\text{Cu}$.

Система V-Cu-Al характеризується відсутністю тернарних сполук при різних температурах (800°C – наші результати, 600 та 900°C – літературні відомості). При вищих температурах спостерігається утворення протяжних твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук V_5Al_8 , VAl_3 , $\text{Cu}_{1,7}\text{Al}$ та Cu_9Al_4 . Однак, на відміну від літературних відомостей, в результаті наших досліджень встановлено, що тверді розчини простягаються вздовж ізоконцентрат Al (пояснено розмірним фактором атомів).

Якщо порівнювати системи {Ti,V}-Cu-Al із спорідненими системами T-Cu-Al ($T = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$), то подібними є системи Ti-Cu-Al, Zr-Cu-Al та Hf-Cu-Al. Зокрема, існують ізоструктурні тернарні сполуки – фази Лавеса та Гейслера, що робить ці системи подібними навіть до систем R-Cu-Al.

Кристалохімічні закономірності сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$. Тернарний структурний тип $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, до якого належить структура сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$, належить до родини похідних бінарних типів $\text{EuMg}_{5,2}$ та ErZn_5 , особливістю яких є кластерування атомів РЗМ. Відносно велика кількість представників відома для структурного типу $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, іншого представника тієї ж родини, серед яких більшість описується стехіометрією 3:4:12. Аналогічно зі структурами типів $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ та $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, структуру сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ можна розглядати як укладку двох типів шарів атомів вздовж кристалографічного напрямку [001]: плоский шар складу $\text{Sc}_3\text{M}_3\text{Cu}_{0,61}$ та гофрований шар $\text{M}_{11}\text{Cu}_{0,39}$. Чотири шари у структурі розташовані в межах елементарної комірки у такій послідовності: $\text{M}_{11}\text{Cu}_{0,39}$ - $\text{Sc}_3\text{M}_3\text{Cu}_{0,61}$ - $\text{M}_{11}\text{Cu}_{0,39}$ - $\text{Sc}_3\text{M}_3\text{Cu}_{0,61}$ (рис. 13).

У плоскому шарі $\text{Sc}_3\text{M}_3\text{Cu}_{0,61}$ атоми Sc та атоми статистичної суміші M_2 ($0,443\text{Cu} + 0,557\text{Al}$) формують трикутники Sc_3 та M_3 , відповідно. Ці трикутники мають аналогічну орієнтацію в шарі. Міжатомні віддалі в межах трикутників становлять $\delta_{\text{Sc-Sc}} = 3,446$ та $\delta_{\text{M}_2-\text{M}_2} = 2,551$ Å. Віддаль Sc-Sc є співвимірною із контактною віддаллю у металічному скандії (3,253 Å). Таким чином, однією із особливостей цієї структури є кластерування атомів Sc у трикутники. Шар $\text{M}_{11}\text{Cu}_{0,39}$ є щільно упакованим, проте злегка гофрованим (1,595 Å). Шари з атомів

статистичної суміші $M1$ ($0,446\text{Cu} + 0,554\text{Al}$) знаходяться не зовсім у центрі шару, а трохи зміщені вгору та вниз по відношенню до центральної площини. Центральний шар складається із атомів статистичної суміші $M3$ ($0,738\text{Cu} + 0,262\text{Al}$), які формують сітку кагоме, трикутники якої центровані атомами статистичної суміші $M4$ ($0,136\text{Cu} + 0,864\text{Al}$). Атоми Cu у положенні $2a$ та $2b$ розташовані вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ у статистичному неупорядкуванні (61,2 % при $z = 1/4$ та $3/4$, 38,8 % при $z = 0$ та $1/2$).

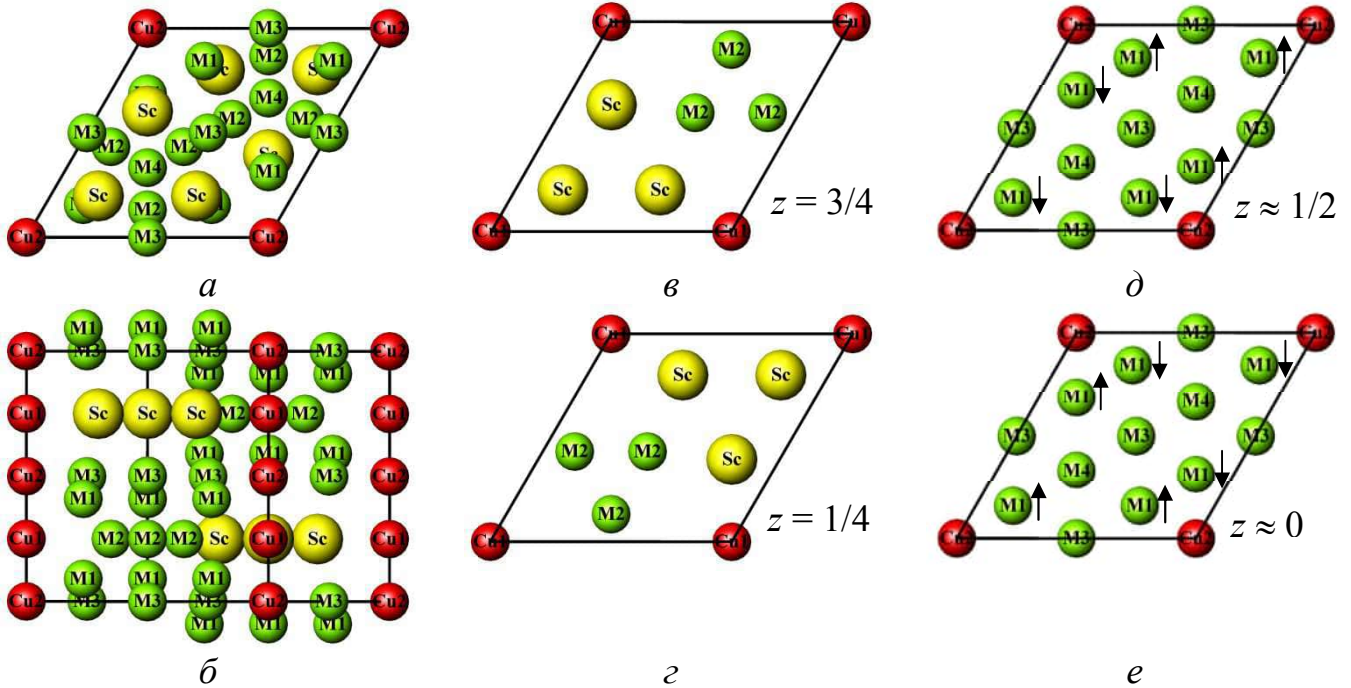


Рис. 13. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (а), укладка шарів вздовж напрямку $[001]$ (б) та шари $\text{Sc}_3\text{M}_3\text{Cu}_{0,61}$ (в, з) і $\text{M}_{11}\text{Cu}_{0,39}$ (д, е). Стрілки вказують на розміщення атомів по відношенню до центральної площини.

Реалізація сполук еквіатомного складу у системах $R\text{-Cu}$ та $R\text{-Al}$. Кристалічна структура сполук RCu належить до кубічного типу CsCl (11 представників) та ромбічного типу FeV (8 представників). Крім цих типів, для сполук RCu реалізуються ще два структурні типи: AuCd (високотискава модифікація сполуки GdCu) та CuTi (низькотемпературна модифікація сполуки TbCu). Можна простежити розподіл сполук за структурними типами: CsCl – сполуки із Sc , Y , Eu , Sm та лантаноїдами ітрієвої підгрупи (за винятком Yb), тоді як FeV – сполуки з лантаноїдами церієвої підгрупи, Gd та Yb . Варто зазначити, що для сполук із Sm , Eu та Gd , що є на межі поділу лантаноїдів церієвої та ітрієвої підгруп, відомо по дві поліморфні модифікації, кристалічні структури яких належать до обох структурних типів. Такий розподіл сполук за структурними типами можна пояснити співвідношенням радіусів атомів R та Cu . У випадку Sc , Y та лантаноїдів ітрієвої підгрупи співвідношення r_{Cu}/r_R є більшим, ніж у випадку лантаноїдів церієвої підгрупи та Yb , і чим більше значення r_{Cu}/r_R , тим більше координаційне число для атомів Cu . У структурі сполук типу CsCl атоми Cu розташовані в центрах кубів із атомів R з шістьма додатковими атомами Cu навпроти граней (формують октаедр),

тобто в центрах ромбододекаедрів (координаційне число 8+6). У структурі сполук типу FeV атоми Cu центрують тригональні призми з атомів R із трьома додатковими атомами (два атоми Cu та один атом R формують трикутник) навпроти прямокутних граней (координаційне число 6+3).

Кристалічні структури сполук RAl належать до п'яти структурних типів: кубічного CsCl (7 представників), ромбічних CeAl (4 представники) та DyAl (10 представників), які є структурами зрощення однакових фрагментів, та ромбічних типів CrB та EuAl, і мають по одному представнику у системах R-Al. Структура типу CsCl притаманна стабілізованим, високотемпературним чи метастабільним алюмінідам. Вона реалізується також в потрійних системах R-Cu-Al ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ та Lu), де утворюються обмежені тверді розчини Al у відповідних бінарних сполуках RCu: $\text{TbCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,50$), $\text{DyCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,55$), $\text{HoCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,70$), $\text{ErCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,40$) та $\text{LuCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-0,55$) (рис. 14).

Варто зазначити, що структура низькотемпературної модифікації сполуки CuAl (власний структурний тип, $mS20$, $C2/m$) є варіантом деформації, заміщення та віднімання частини атомів у прототипі CsCl ($\text{Cu}_4\text{Al}_2\text{CuAl}_5$).

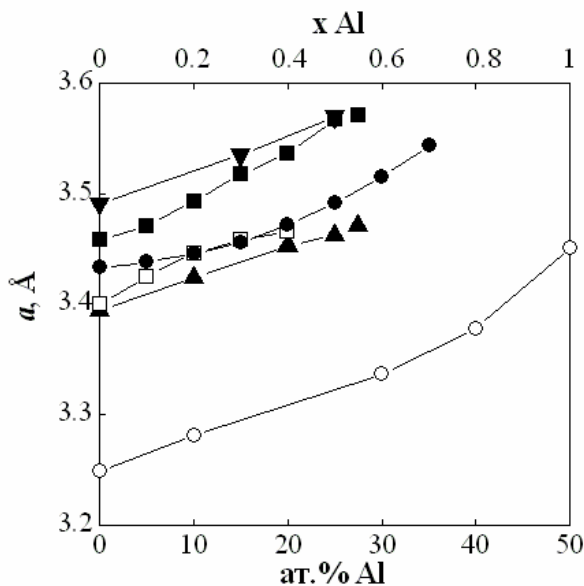


Рис. 14. Зміна параметра елементарної комірки в межах твердих розчинів $\text{RCu}_{1-x}\text{Al}_x$ вздовж ізоконцентрат 50 ат.% R:

- ▼ – $\text{TbCu}_{1-0,50}\text{Al}_{0-0,50}$;
- – $\text{DyCu}_{1-0,45}\text{Al}_{0-0,55}$;
- – $\text{HoCu}_{1-0,30}\text{Al}_{0-0,70}$;
- – $\text{ErCu}_{1-0,60}\text{Al}_{0-0,40}$;
- ▲ – $\text{LuCu}_{1-0,45}\text{Al}_{0-0,55}$;
- – $\text{ScCu}_{1-0}\text{Al}_{0-1}$.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, локального рентгено-спектрального, рентгенофлуоресцентного та диференціального термічного аналізів 98 сплавів визначено фазові рівноваги з побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану та кристалічну структуру сполук у системах Sc-Cu-Al, Ti-Cu-Al та V-Cu-Al при 800°C . На основі результатів вимірювання механічних та електричних властивостей окремих фаз систем {Sc,Ti}-Cu-Al встановлено взаємозв'язок між їхньою кристалічною структурою та властивостями. У порівнянні з літературними відомостями результати нашого дослідження дозволили побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем у повному концентраційному інтервалі, визначити межі розчинності третього компонента у бінарних сполуках, встановити існування нових тернарних сполук, розшифрувати кристалічну структуру усіх фаз.

1. У системі Sc-Cu-Al при 800°C існує сім тернарних алюмінідів, шість з яких мають точковий склад (ScCu_{4,88(2)}Al_{7,12(2)}-ScCu_{5,97(2)}Al_{6,03(2)}) (структурний тип CeMn₄Al₈, *tI26*, *I4/mmm*, $a = 15(8)$ -8,5900(8), $c = 5,0683(5)$ -5,0789(5) Å), Sc₆Cu_{24,1(2)}Al_{11,9(2)} (Sc₆Cu_{24,1}Al_{11,9}, *cI176*, *Im-3*, $a = 13,5337(5)$ Å), Sc₂Cu_{6,25}Al_{4,75} (Sc₂Cu_{6,25}Al_{4,75}, *oS108*, *Cmmm*, $a = 8,351(1)$, $b = 21,959(3)$, $c = 8,319(1)$ Å), Sc₃Cu_{7,49(8)}Al_{7,51(8)} (Sc₃Ni₁₁Ge₄, *hP38*, *P6₃/mmc*, $a = 8,4848(1)$, $c = 8,8593(1)$ Å), ScCu₂Al (MnCu₂Al, *cF16*, *Fm-3m*, $a = 6,1946(4)$ Å), ScCu_{0,6}Al_{1,4} (MgNi₂, *hP24*, *P6₃/mmc*, $a = 5,2327(4)$, $c = 17,066(2)$ Å) та ScCuAl (MgZn₂, *hP12*, *P6₃/mmc*, $a = 5,214(2)$, $c = 8,433(4)$ Å), і неперервний ряд твердих розчинів ScCu-ScAl (CsCl, *cP2*, *Pm-3m*), в межах якого параметр елементарної комірки збільшується при заміщенні атомів Cu на атоми Al ($a = 3,2486(6)$ -3,4511(3) Å). Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент.

2. У системі Ti-Cu-Al при 800°C існує чотири тернарні алюмініди, три з яких мають протяжні області гомогенності вздовж ізоконцентрат Ti (Ti_{1,15(2)}Cu_{0,09(1)}Al_{2,76(3)}) (ZrAl₃, *tI16*, *I4/mmm*, $a = 3,9159(3)$, $c = 16,556(2)$ Å), TiCu_{0,30(3)}Al_{2,70(3)}-TiCu_{0,60(3)}Al_{2,40(3)} (Cu₃Au, *cP4*, *Pm-3m*, $a = 3,9384(6)$ -3,9193(5) Å), TiCu₂Al-TiCu_{2,52(2)}Al_{0,48(2)} (MnCu₂Al, *cF16*, *Fm-3m*, $a = 6,016(1)$ -5,976(3) Å) та TiCu_{0,54(3)}Al_{1,46(3)}-TiCu_{1,14(3)}Al_{0,86(3)} (MgZn₂, *hP12*, *P6₃/mmc*, $a = 5,0615(5)$ -5,0053(5), $c = 8,1789(9)$ -8,0906(8) Å). Заміщення атомів Cu на атоми Al супроводжується збільшенням параметрів елементарних комірок. Бінарні сполуки не розчиняють третій компонент.

3. У системі V-Cu-Al при 800°C існують тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрат Al на основі чотирьох бінарних сполук (VAl₃-V_{0,60(3)}Cu_{0,40(3)}Al₃) (TiAl₃, *tI8*, *I4/mmm*, $a = 3,777(1)$ -3,754(2), $c = 8,330(6)$ -8,356(8) Å), V₅Al₈-V_{4,15(3)}Cu_{0,85(3)}Al₈ (Cu₅Zn₈, *cI52*, *I-43m*, $a = 9,207(2)$ -9,189(2) Å), Cu_{1,7}Al-V_{0,24(2)}Cu_{1,46(2)}Al (Co_{1,75}Ge, *hP6*, *P6₃/mmc*, $a = 4,1080(1)$ -4,1086(6), $c = 5,0110(1)$ -5,0351(1) Å) та Cu₉Al₄-V_{0,94(4)}Cu_{8,06(4)}Al₄ (Cu₉Al₄, *cP52*, *P-43m*, $a = 8,6940(1)$ -8,7120(1) Å). В межах твердих розчинів спостерігається зменшення об'ємів елементарних комірок при заміщенні атомів V на атоми Cu.

4. Методом монокристалу та порошку визначено кристалічну структуру 11 тернарних алюмінідів, два з яких нові (Sc₆Cu_{24,1}Al_{11,9}, Sc₃Cu_{7,49}Al_{7,51}). Розшифровано новий структурний тип Sc₆Cu_{24,1(2)}Al_{11,9(2)} (символ Пірсона *cI176*, просторова група *Im-3*, $a = 13,52728(17)$ Å; $R = 0,0671$), який характеризується утворенням ікосаедричного кластеру, що складається із з'єднаних між собою 16-вершинників з атомів Sc та центрований тетраедром з атомів Cu.

5. Тернарні сполуки ScCu_{4,88}Al_{7,12}, Sc₆Cu_{24,1}Al_{11,9}, Sc₂Cu_{6,25}Al_{4,75}, Sc₃Cu_{7,49}Al_{7,51}, ScCu_{0,6}Al_{1,4}, ScCuAl, а також ScCu_{0,5}Al_{0,5} мають металічний тип електричної провідності з лінійною залежністю $\rho(T)$ у температурному інтервалі 11-310 К. Для сполук Sc₆Cu_{24,1}Al_{11,9} та Sc₃Cu_{7,49}Al_{7,51} значення питомого електроопору є відносно високими (300,7 та 196,7 мкОм·см, відповідно), що пояснено позиційним невпорядкуванням атомів у структурах сполук.

6. Тернарні сполуки Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}, TiCu_{0,45}Al_{2,55}, TiCu_{2,11}Al_{0,89} та TiCu_{0,72}Al_{1,28} характеризуються значеннями мікротвердості HV в межах 324(5)-894(6) МПа. Найбільше значення притаманне тетраедричній щільноупакованій структурі типу MgZn₂; мікротвердість залежить від значення коефіцієнта заповнення простору, який для TiCu_{0,72}Al_{1,28} становить 84 %.

7. Встановлено закономірність утворення тернарних сполук у системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al. У ряді Sc-Ti-V спостерігається зменшення кількості сполук (7-4-0). Діаграми стану потрійних систем {Sc,Ti}-Cu-Al подібні до діаграм стану інших систем {R,T}-Cu-Al, зокрема існуванням тернарних сполук зі структурами фаз Лавеса та Гейслера. Кристалічні структури тернарних фаз, навіть точкового складу, у досліджених системах характеризуються утворенням статистичних сумішей атомів з меншими радіусами (Cu/Al чи V/Al).

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Klymentiy N.** Crystal structure of the ternary compound $Sc_6Cu_{24.1}Al_{11.9}$ / **N. Klymentiy**, N. Semuso, S. Pukas, Ya. Tokaychuk, L. Akselrud, R. Gladyshevskii // Solid State Phenom. – 2016. – Vol. 257. – P. 26-29.

Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенівський фазовий аналіз зразків проведено спільно з н.сп. Семусьо Н.З. та ст.н.сп. Токайчуком Я.О., масиви дифракційних даних отримано разом з доц. Пукасом С.Я., визначення та уточнення кристалічної структури здійснено спільно з ст.н.сп. Токайчуком Я.О. та пр.н.сп. Аксельрудом Л.Г.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

2. **Klymentiy N.** Crystal structure of the ternary compound $Sc_3Cu_{7.5}Al_{7.5}$ / **N. Klymentiy**, N. Semuso, S. Pukas, Ya. Tokaychuk, L. Akselrud, R. Gladyshevskii // Chem. Met. Alloys. – 2016. – Vol. 9. – P. 78-83.

Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенівський фазовий аналіз зразків проведено спільно з н.сп. Семусьо Н.З. та ст.н.сп. Токайчуком Я.О., масиви дифракційних даних отримано разом з доц. Пукасом С.Я., визначення та уточнення кристалічної структури здійснено спільно з ст.н.сп. Токайчуком Я.О. та пр.н.сп. Аксельрудом Л.Г.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

3. **Климентій Н.** Неперервний ряд твердих розчинів ScCu-ScAl / **Н. Климентій**, С. Пукас, Н. Семусьо, Р. Гладішевський // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2017. – Вип. 58. – С. 34-41.

Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенівський фазовий аналіз зразків проведено спільно з н.сп. Семусьо Н.З., масиви дифракційних даних отримано разом з доц. Пукасом С.Я., визначення та уточнення кристалічної структури здійснено спільно з доц. Пукасом С.Я. та проф. Гладішевським Р.Є.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

4. **Klymentiy N.** The ternary systems {Sc,Ti}-Cu-Al at 800°C / **N. Klymentiy**, S. Pukas, V. Kuzhel, R. Gladyshevskii // Solid State Phenom. – 2019. – Vol. 289. – P. 28-34.

Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенівський фазовий аналіз зразків проведено самостійно; масиви дифракційних даних отримано разом з доц. Пукасом С.Я.; побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем здійснено спільно з доц. Пукасом С.Я., вимірювання електричних властивостей проведено спільно з ст.н.сп. Кужелем Б.С.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

5. **Klymentiy N.** Reinvestigation of the system Ti-Cu-Al at 800°C / **N. Klymentiy**, S. Pukas, L. Orovčik, R. Gladyshevskii // *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2019. – No. 4. – P. 62-72.

Особистий внесок здобувача: синтез і рентгенівський фазовий аналіз зразків, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи проведено самостійно; масиви дифракційних даних отримано разом з доц. Пукас С.Я., локальний рентгеноспектральний аналіз зразків і вимірювання механічних властивостей сполук проведено спільно з інж. Оровчиком Л.; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Klymentiy N.** Crystal structure of the ternary compound $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24.1}\text{Al}_{11.9}$ / **N. Klymentiy**, N. Semuso, S. Pukas, Y. Tokaychuk, L. Akselrud, R. Gladyshevskii // *Coll. Abstr. XX Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem.* – Zaragoza, 2016. – P. 344-345. (*стендова доповідь*)

2. **Klymentiy N.** Ternary compounds in the Sc-Cu-Al system / **N. Klymentiy**, N. Semuso, S. Pukas, R. Gladyshevskii // *Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd.* – Lviv, 2016. – P. 95. (*стендова доповідь*)

3. **Klymentiy N.** Electric properties of compounds in the Sc-Cu-Al system / **N. Klymentiy**, S. Pukas, B. Kuzhel, R. Gladyshevskii // *Book Abstr. XXI Int. Sem. Phys. Chem. Solids.* – Czestochowa, 2018. – P. 78. (*стендова доповідь*)

4. **Klymentiy N.** The ternary systems {Sc,Ti,V}-Cu-Al at 800°C / **N. Klymentiy**, S. Pukas, R. Gladyshevskii // *Coll. Abstr. XXI Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem.* – Vienna, 2018. – P. 29. (*стендова доповідь*)

5. **Климентій Н.** Мікротвердість сполук системи Ti-Cu-Al / **Н. Климентій**, С. Пукас, Л. Оровчик, Р. Гладішевський // *Зб. наук. праць 17 Наук. конф. Львів. хім. читання.* – Львів, 2019. – С. Н27. (*стендова доповідь*)

6. **Klymentiy N.** The ternary system V-Cu-Al at 800°C / **N. Klymentiy**, S. Pukas, R. Gladyshevskii // *Coll. Abstr. XIV Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd.* – Lviv, 2019. – P. 59. (*стендова доповідь*)

АНОТАЦІЯ

Климентій Н.О. Системи {Sc,Ti,V}-Cu-Al: фазові рівноваги, кристалічні структури, механічні та електричні властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – “Неорганічна хімія”. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Sc,Ti,V}-Cu-Al при 800°C побудовано в повному концентраційному інтервалі за допомогою методів рентгенівської дифракції, рентгеноспектрального та диференціального термічного аналізів. Кристалічні структури тернарних сполук визначено з рентгенівських порошкових і монокристалічних даних. Виміряно механічні та електричні властивості окремих сполук систем {Sc,Ti}-Cu-Al.

У потрійній системі Sc-Cu-Al підтверджено існування п'яти тернарних сполук і вперше встановлено існування двох тернарних алюмінідів $Sc_6Cu_{24,1}Al_{11,9}$ та $Sc_3Cu_{7,49}Al_{7,51}$, а також утворення неперервного ряду твердих розчинів $ScCu_{1-x}Al_x$. Розшифровано новий структурний тип $Sc_6Cu_{24,1}Al_{11,9}$. У кристалічних структурах сполук системи Sc-Cu-Al утворюються статистичні суміші атомів Cu та Al. У системі Ti-Cu-Al підтверджено існування чотирьох тернарних сполук та визначено межі їхніх областей гомогенності вздовж ізоконцентрат Ti. Встановлено існування тернарної сполуки $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$ при $800^\circ C$. У системі V-Cu-Al встановлено існування твердих розчинів заміщення на основі чотирьох бінарних сполук та визначено межі їхньої протяжності вздовж ізоконцентрат Al.

На основі експериментальних даних визначено особливості взаємодії компонентів у системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al, зроблено висновки про закономірності утворення тернарних сполук у цих системах при переході від Sc до Ti та V, зроблено порівняння одержаних результатів вимірювання механічних та електричних властивостей сполук.

Ключові слова: скандій, титан, ванадій, купрум, алюміній, рентгенівська дифракція, ізотермічний переріз, діаграма стану, інтерметалічна сполука, твердий розчин, кристалічна структура, мікроструктура, електроопір, мікротвердість.

АННОТАЦИЯ

Климентий Н.О. Системы {Sc,Ti,V}-Cu-Al: фазовые равновесия, кристаллические структуры, механические и электрические свойства. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – “Неорганическая химия”. – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Изотермические сечения диаграмм состояния систем {Sc,Ti,V}-Cu-Al при $800^\circ C$ построены в полном концентрационном интервале с использованием методов рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального и дифференциального термического анализ. Кристаллические структуры тройных соединений определены из рентгеновских порошковых и монокристаллических данных. Измерены механические и электрические свойства некоторых соединений систем {Sc,Ti}-Cu-Al.

В тройной системе Sc-Cu-Al подтверждены пять тройных соединений и впервые найдены два новые тройные алюминиды $Sc_6Cu_{24,1}Al_{11,9}$ и $Sc_3Cu_{7,49}Al_{7,51}$ и непрерывный ряд твердых растворов $ScCu_{1-x}Al_x$. Расшифрован новый структурный тип $Sc_6Cu_{24,1}Al_{11,9}$. В кристаллических структурах соединений системы Sc-Cu-Al образуются статистические смеси атомов Cu и Al. В системе Ti-Cu-Al подтверждены четыре тройные соединения и определены границы их областей гомогенности. Установлено существование тройного соединения $Ti_{1,15}Cu_{0,09}Al_{2,76}$ при $800^\circ C$. В системе V-Cu-Al подтверждены твердые растворы замещения на основе четырех двойных соединений и определены границы их протяженности вдоль изоконцентрат Al.

На основе экспериментальных данных определены особенности взаимодействия компонентов в системах {Sc,Ti,V}-Cu-Al, сделаны выводы о закономерностях образования тройных соединений в этих системах при переходе от Sc к Ti и V, проанализированы результаты измерений механических и электрических свойств соединений.

Ключевые слова: скандий, титан, ванадий, медь, алюминий, рентгеновская дифракция, изотермическое сечение, диаграмма состояния, интерметаллическое соединение, твердый раствор, кристаллическая структура, микроструктура, электросопротивление, микротвердость.

SUMMARY

Klymentiy N. {Sc,Ti,V}-Cu-Al systems: phase equilibria, crystal structures, mechanical and electrical properties. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, speciality 02.00.01 “Inorganic chemistry” – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

The isothermal sections at 800°C of the phase diagrams of the {Sc,Ti,V}-Cu-Al systems were constructed in whole concentration ranges using X-ray powder diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy and differential thermal analysis, and the crystal structures of the ternary compounds were refined on X-ray powder or single-crystal diffraction data. Mechanical and electrical properties of alloys of the {Sc,Ti}-Cu-Al systems were measured.

In the ternary system Sc-Cu-Al, the existence of five ternary compounds was confirmed: $\text{ScCu}_{4.88(2)}\text{Al}_{7.12(2)}$ - $\text{ScCu}_{5.97(2)}\text{Al}_{6.03(2)}$ (structure type CeMn_4Al_8), $\text{Sc}_2\text{Cu}_{6.25}\text{Al}_{4.75}$ ($\text{Sc}_2\text{Cu}_{6.25}\text{Al}_{4.75}$), ScCu_2Al (MnCu_2Al), $\text{ScCu}_{0.6}\text{Al}_{1.4}$ (MgNi_2), and ScCuAl (MgZn_2). The existence of two other ternary aluminides was revealed: $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24.1(2)}\text{Al}_{11.9(2)}$ ($\text{Sc}_6\text{Cu}_{24.1}\text{Al}_{11.9}$) and $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7.49(8)}\text{Al}_{7.51(8)}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$), and the formation of a continuous solid solution $\text{ScCu}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0-1$) (CsCl) was established. The ternary compound $\text{ScCu}_{4.88}\text{Al}_{7.12}$ - $\text{ScCu}_{5.97}\text{Al}_{6.03}$ has the homogeneity region 8.4 at.% Cu(Al). A new structure type, $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24.1}\text{Al}_{11.9}$ (Pearson symbol $cI176$, space group $Im-3$, $a = 13.52728(17)$ Å), was discovered. The crystal structures of the compounds of the Sc-Cu-Al system are characterized by statistical mixtures of Cu and Al atoms. Measurements of the specific electrical resistance of the seven ternary compounds confirmed the good electrical conductivity of alloys based on copper and aluminum.

In the Ti-Cu-Al system, the existence of three ternary compounds was confirmed: $\text{TiCu}_{0.30(3)}\text{Al}_{2.70(3)}$ - $\text{TiCu}_{0.60(3)}\text{Al}_{2.40(3)}$ (structure type Cu_3Au), TiCu_2Al - $\text{TiCu}_{2.52(2)}\text{Al}_{0.48(2)}$ (MnCu_2Al), and $\text{TiCu}_{0.54(3)}\text{Al}_{1.46(3)}$ - $\text{TiCu}_{1.14(3)}\text{Al}_{0.86(3)}$ (MgZn_2), and the boundaries of the homogeneity regions were defined. The existence of the ternary compound $\text{Ti}_{1.15(2)}\text{Cu}_{0.09(1)}\text{Al}_{2.76(3)}$ (ZrAl_3) at 800°C was established. For all of the ternary compounds, measurements of the microhardness were performed.

In the V-Cu-Al system, the existence of substitutional solid solutions on the basis of four binary compounds was confirmed: $\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_3$ (structure type TiAl_3), $\text{V}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Al}_8$ (Cu_5Zn_8), $\text{V}_x\text{Cu}_{1.7-x}\text{Al}$ ($\text{Co}_{1.75}\text{Ge}$), and $\text{V}_x\text{Cu}_{9-x}\text{Al}_4$ (Cu_9Al_4), and the limits of their extent into the ternary system were determined along the corresponding Al isoconcentrates.

On the basis of the experimental data, the peculiarities of the interaction of the components in the {Sc,Ti,V}-Cu-Al systems were analyzed and conclusions were drawn concerning the formation of ternary compounds in the systems on moving from Sc to Ti and V. The mechanical and electrical properties of the investigated compounds were compared.

Key words: scandium, titanium, vanadium, copper, aluminum, X-ray diffraction, isothermal section, phase diagram, intermetallic compound, solid solution, crystal structure, microstructure, specific electrical resistance, microhardness.