

УДК 546+548.734+669.017.1

*Л. Зінько, Г. Ничипорук, Р. Гладішевський***СИСТЕМА Hf–Re–Si ПРИ 1000°C****Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна**

Методами рентгенівської порошкової дифракції, скануючої електронної мікроскопії і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Hf–Re–Si у повному концентраційному інтервалі та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 1000°C. Визначено, що розчинність Si у бінарних сполуках Hf₃Re₂₄ і HfRe₂ становить 11 і 16 ат.%, відповідно. Підтверджено існування і визначено параметри кристалічної структури тернарних сполук HfReSi₂ (структурний тип ZrCrSi₂; просторова група *Pbam*; *a*=9,1271(3) Å; *b*=10,0356(4) Å; *c*=8,0708(3) Å), HfReSi (структурний тип ZrNiAl; просторова група *P-62m*; *a*=6,9240(2) Å; *c*=3,3890(1) Å) і κ-фази Hf_{9+x}Re_{4-x}Si (структурний тип Hf₉Mo₄B; просторова група *P6₃/mmc*; *a*=8,5835(12) Å; *c*=8,7135(13) Å). Виконано порівняльний аналіз взаємодії компонентів у системі Hf–Re–Si та споріднених системах.

Ключові слова: гафній, реній, силіцій, рентгенівська дифракція, фазова рівновага, тернарна сполука, кристалічна структура.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-72-76**Вступ**

Потрійні системи за участю двох d- і одного p-елементів досліджують досить давно. Проте, багато з них залишаються дотепер мало вивченими. Так, із систем {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{C, Si, Ge, Sn, Pb} найкраще вивчені системи з титаном. Ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі побудовано для частини систем з манганом Ti–Mn–Si, Ti–Mn–Ge, Ti–Mn–Sn, Zr–Mn–Sn, а також для двох систем з ренієм Zr–Re–C і Hf–Re–C [1–3]. Більшість систем досліджували лише на предмет утворення сполук окремих складів, ізоструктурних до відомих типів [4].

Мета нашої праці – побудова ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи Hf–Re–Si при температурі 1000°C.

Для подвійних систем Hf–Re, Hf–Si і Re–Si, які обмежують досліджувану потрійну, побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук [1].

Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження масою ~1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти металів (з чистотою Hf ≥ 99.9 мас.%, Re ≥ 99.9 мас.%,

Si ≥ 99.999 мас.%). Реній використовували у вигляді порошку, який перед сплавленням пресували у таблетки. З метою забезпечення гомогенізації сплави переплавили повторно. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас.%, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1000°C впродовж тижня, а тоді загартовували. Зразки, як литі, так і відпалені, стійкі до дії атмосферного середовища впродовж тривалого часу.

Масиви дифракційних даних отримали з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0М (Fe K_α-випромінювання) і Stoe Stadi P (Cu K_{α1}-випромінювання). Дослідження мікроструктур поверхонь сплавів провели на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-MaxN20. Фазовий аналіз та структурні розрахунки виконали з використанням програм STOE WinXPOW і FullProf.

Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів 39

© Л. Зінько, Г. Ничипорук, Р. Гладішевський, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

L. Zinko, G. Nychporuk, R. Gladyshevskii

подвійних і потрійних зразків побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Re–Si у повному концентраційному інтервалі за температури 1000°C (рис. 1). Нами підтверджено існування 11 бінарних сполук: $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ (структурний тип (CT) $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$), HfRe_2 (CT MgZn_2), $\text{Hf}_{21}\text{Re}_{25}$ (CT $\text{Zr}_{21}\text{Re}_{25}$), HfSi_2 (CT ZrSi_2), HfSi (CT FeB), Hf_5Si_4 (CT Zr_5Si_4), Hf_5Si_3 (CT Mn_5Si_3), Hf_2Si (CT CuAl_2), Re_4Si_7 (CT Re_4Si_7), ReSi (CT FeSi) і Re_2Si (CT Re_2Si). Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Re–Si налічує 17 однофазових, 34 двофазових і 18 трифазових ділянок. Найбільше рівноваг має сполука Re_4Si_7 . Бінарні сполуки, окрім $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ і HfRe_2 , помітних кілько-

стей третього компонента не розчиняють. До 11 ат. % Si розчиняється у сполуці $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ ($a=9,5135(8)$ Å) і до 16 ат. % Si – у HfRe_2 ($a=5,1899(1)$ Å; $c=8,5009(3)$ Å) [5]. За температури дослідження в системі Hf–Re–Si підтверджено існування та уточнено кристалічну структуру тернарних сполук: HfReSi (CT ZrNiAl) [6], HfReSi_2 (CT ZrCrSi_2) [7] і κ -фази $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$ (CT $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$) [8].

Для зразка складу $\text{Hf}_{29}\text{Re}_{31}\text{Si}_{40}$ на основі масивів експериментальних відбиттів hkl з використанням програмного пакета FullProf проведено уточнення кристалічної структури фаз (рис. 2): HfReSi (CT ZrNiAl [6], ПГ $P-62m$, $a=6,9240(2)$ Å; $c=3,3890(1)$ Å; $V=140,71(1)$ Å³; $B_{\text{overall}}=0,72(3)$ Å²; $R_{\text{Bragg}}=0,053$; $R_F=0,039$; вміст 64 мас. %); HfReSi_2 (CT ZrCrSi_2 [7], ПГ $Pbam$, $a=9,1271(3)$ Å; $b=10,0356(4)$ Å; $c=8,0708(3)$ Å; $V=739,25(5)$ Å³; $B_{\text{overall}}=1,19(5)$ Å²; $R_{\text{Bragg}}=0,164$; $R_F=0,119$; вміст 34 мас. %) і Hf_4Si_7 (CT Re_4Si_7 , ПГ Cm , $a=23,260(6)$ Å; $b=3,1377(7)$ Å; $c=8,2810(16)$ Å; $\beta=92,711(16)^\circ$; $V=603,7(2)$ Å³; $R_{\text{Bragg}}=0,144$; $R_F=0,133$; вміст 2 мас. % – параметри атомів не уточнювали). Координати атомів у структурах сполук HfReSi і HfReSi_2 подано в табл. 1.

Уточнення кристалічної структури фаз проведено також для зразка складу $\text{Hf}_{75}\text{Re}_{18}\text{Si}_7$ (рис. 3): $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$ (CT $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ [8], ПГ $P6_3/mmc$, $a=8,5835(12)$ Å; $c=8,7135(13)$ Å; $V=555,97(18)$ Å³; $B_{\text{overall}}=0,22(3)$ Å²; $R_{\text{Bragg}}=0,060$; $R_F=0,037$; вміст 71 мас. %) та Hf (CT Mg , ПГ $P6_3/mmc$; $a=3,1952(5)$ Å; $c=5,0638(8)$ Å; $V=44,77(1)$ Å³; $R_{\text{Bragg}}=0,049$; $R_F=0,033$; вміст

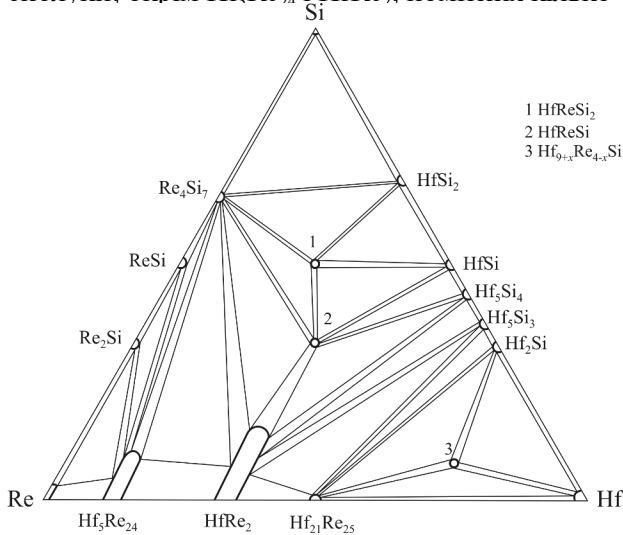


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Re–Si при 1000°C: 1 – HfReSi_2 , 2 – HfReSi , 3 – $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$

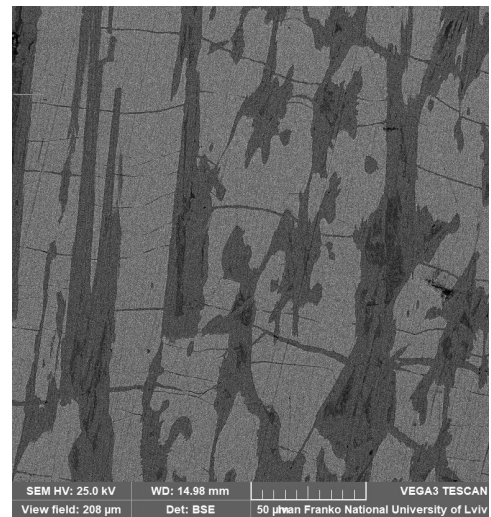
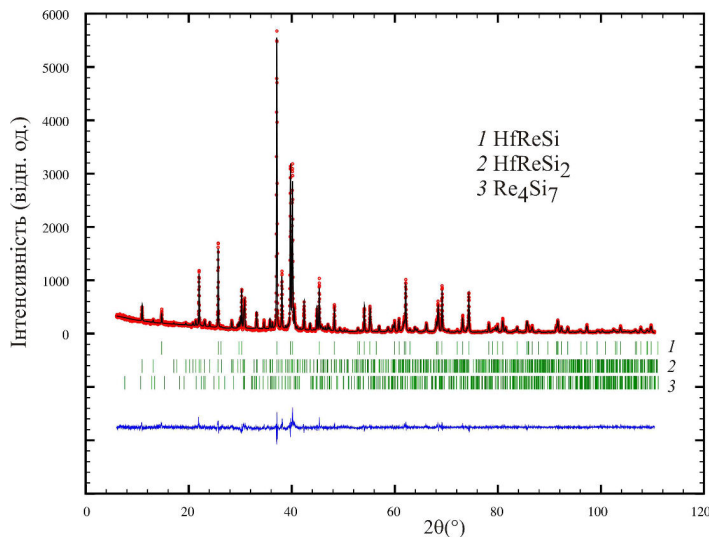


Рис. 2. Дифрактограма (а) (дифрактометр Stoe Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання) і фотографія мікروشліфа (б) (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) зразка складу $\text{Hf}_{29}\text{Re}_{31}\text{Si}_{40}$ (світла фаза – HfReSi ; сіра фаза – HfReSi_2 ; темна фаза – Re_4Si_7)

Таблиця 1
Координати атомів у структурах сполук HfReSi (ПГ P-62m) і HfReSi_2 (ПГ P6am)

Атом	ПСТ	x	y	z
HfReSi				
Hf	3f	0,5965(3)	0	0
Re	3g	0,2557(2)	0	0
Si1	2d	1/3	2/3	1/2
Si2	1a	0	0	0
HfReSi_2				
Hf1	8i	0,3274(6)	0,0458(5)	0,2477(9)
Hf2	4g	0,3349(12)	0,3166(8)	0
Re1	8i	0,0880(5)	0,2601(5)	0,2462(9)
Re2	4e	0	0	0,2424(14)
Si1	8i	0,327(4)	0,326(3)	0,363(3)
Si2	4h	0,058(7)	0,375(5)	1/2
Si3	4h	0,147(7)	0,105(5)	1/2
Si4	4g	0,019(7)	0,375(5)	0
Si5	4h	0,111(7)	0,115(5)	0

27 мас.%). Вміст фази Hf_2Si (СТ Cu_2Al , ПГ I4/mcm; $a=6,8403(12)$ Å; $c=4,6472(11)$ Å) становив 2 мас.%, і структурні уточнення для неї не проводили. Координати атомів у структурі сполуки κ -фази $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$ подано в табл. 2.

Усі тернарні сполуки цієї системи (рис. 4) належать до структур з триногально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (клас 10) згідно з класифікацією П.І. Крип'якевича. Зокрема, у структурі сполуки HfReSi_2 можна виділити призми, у вершинах яких знаходяться атоми Hf і Re (міжатомні віддалі $\delta(\text{Hf}-$

Таблиця 2
Координати атомів у структурі κ -фази $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$ ($x=1,26$) (ПГ P6₃/mmc)

Атом	ПСТ	x	y	z
Hf1	12k	0,19892(3)	0,39786(3)	0,04805(2)
Hf2	6h	0,53753(6)	0,07502(13)	1/4
M1*	6h	0,88991(4)	0,77986(9)	1/4
Re2	2a	0	0	0
Si	2c	1/3	2/3	1/2

*M1=0,58(1)Re+0,42(1)Hf

$\text{Si})=2,685$ Å; $\delta(\text{Re}-\text{Si})=2,684$ Å). У структурі сполуки HfReSi є два типи призми: одні утворені атомами Hf, інші – атомами Re (міжатомні віддалі $\delta(\text{Hf}-\text{Si})=2,704$ Å; $\delta(\text{Re}-\text{Si})=2,451$ Å). Атоми Hf утворюють тригональні призми у структурі κ -фази $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$ (міжатомні віддалі $\delta(\text{Hf}-\text{Si})=2,662$ Å). Варто зазначити, що віддалі від центрального атома до вершин у цих призмах є близькими до суми атомних радіусів відповідних елементів ($r_{\text{Hf}}=1,564$ Å; $r_{\text{Re}}=1,370$ Å; $r_{\text{Si}}=1,17$ Å).

Якщо порівняти досліджену систему з подібними потрійними системами за участю d-металу IV групи (Ti, Zr, Hf) з Mn або Re і p-елементом IV групи (C, Si, Ge, Sn, Pb), то можна зауважити, що сполуки у них існують на ділянках з невисоким (не більше 33,3 ат.%) Mn або Re. Закономірно найбільша подібність є між системами з Si та Ge, яка виявляється в існуванні сполук зі структурами типів ZrNiAl і ZrCrSi_2 [4].

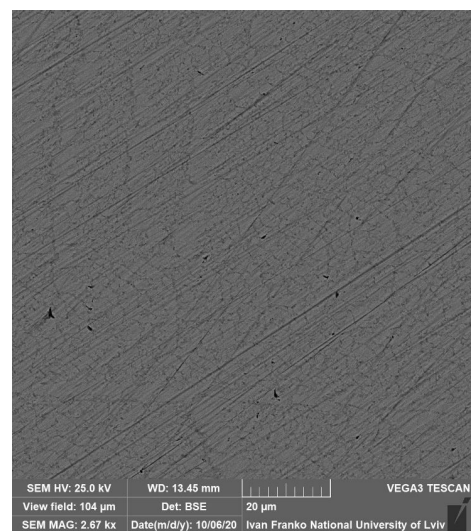
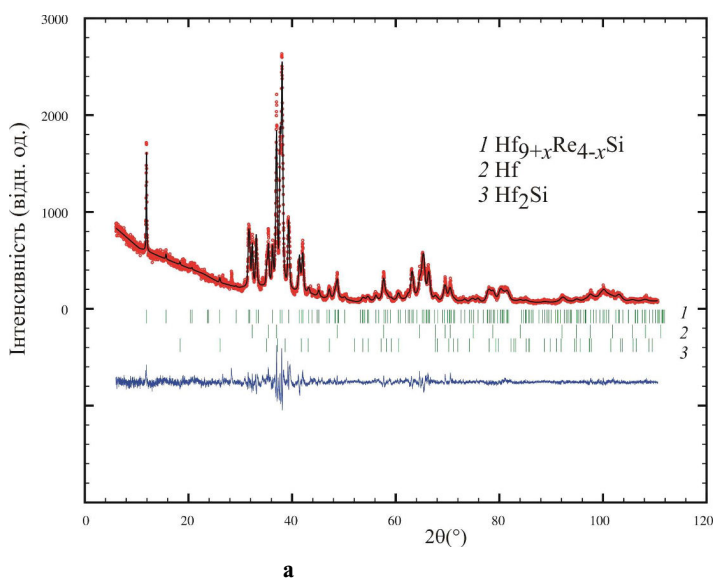


Рис. 3. Дифрактограма (а) (дифрактометр Stoe Stadi P, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання) і фотографія мікрощліфа (б) (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) зразка складу $\text{Hf}_{7.5}\text{Re}_{1.8}\text{Si}_7$ (сіра фаза – $\text{Hf}_{9+x}\text{Re}_{4-x}\text{Si}$; темна фаза – Hf)

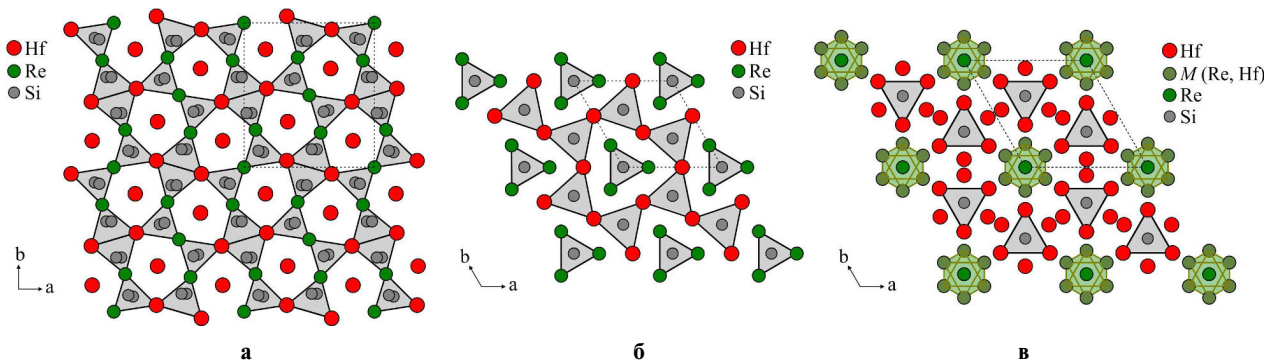


Рис. 4. Тригональні призми з атомів Hf і Re у структурах сполук: HfReSi₂ (а), HfReSi (б), κ-фази Hf_{9+x}Re_{4-x}Si (в)

Подяка

Автори вдячні провідному науковому співробітнику П.Ю. Демченку (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка) за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм окремих сплавів та науковому співробітнику В.М. Кордану (Центр колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук”) за допомогу у дослідженні мікроструктур зразків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Villars P., Okamoto H., Cenzual K. ASM alloy phase diagram database, release 2006/2022 – Materials Park: ASM International, 2022.
2. Phase equilibria in the Ge–Mn–Ti ternary system at 973 K, 1073 K and 1173 K / Sun Y., Zeng W.J., Hu K., Liu H.S., Cai G.M., Jin Z.P. // *Calphad*. – 2017. – Vol.56. – P.139-149.
3. Peculiarity of component interaction in Zr–Mn–{Sn, Sb} ternary systems / Romaka L., Tkachuk A., Stadnyk Y., Romaka V.V., Horyn A., Korzh R. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol.611. – P.401-409.
4. Villars P., Cenzual K. Pearson’s crystal data, crystal structure database for inorganic compounds, release 2018/19 – Materials Park: ASM International, 2018.
5. Interaction of the components in the system Hf–Re–Si / Zinko L., Matselko O., Kordan V., Nychyporuk G., Gladyshevskii R. // *Chem. Met. Alloys*. – 2019. – Vol.12. – P.88-92.
6. Yarmolyuk Y.P., Gladyshevskii E.I. New ternary compounds of equiatomic composition in the systems of two transition metals and silicon or germanium // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B*. – 1974. – P.1030-1032. (in Ukrainian).
7. The crystal structure of ZrCrSi₂ / Yarmolyuk Y.P., Sikiritsa M., Akselrud L.G., Lysenko L.A., Gladyshevskii E.I. // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1982. – Vol.27. – P.652-653.

8. Harsta A., Wennebo E. New κ-phase in the system Hf–W–{S, As, Se} and Hf–Re–{Si, P, S, Ge, As, Fe, Co, Ni} // *Acta Chem. Scand.* – 1982. – Vol.36A. – P.547-548.

Надійшла до редакції 23.02.2023

THE SYSTEM Hf–Re–Si AT 1000°C

L. Zinko *, G. Nychyporuk, R. Gladyshevskii

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

* e-mail: lianazinko@gmail.com

The interaction of the components in the ternary system Hf–Re–Si was investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The isothermal section of the phase diagram at 1000°C was constructed in the full concentration range. The limits of solubility of Si in the binary compounds Hf₃Re₂₄ and HfRe₂ were found to be 11 and 16 at.%, respectively. The existence of three ternary compounds was confirmed and their crystal structures were refined: HfReSi₂ (ZrCrSi₂-type structure, space group Pbam, a=9.1271(3) Å, b=10.0356(4) Å, c=8.0708(3) Å), HfReSi (ZrNiAl-type structure, space group P-62m, a=6.9240(2) Å, c=3.3890(1) Å) and κ-phase Hf_{9+x}Re_{4-x}Si (Hf₉Mo₄B-type structure, space group P6₃/mmc, a=8.5835(12) Å, c=8.7135(13) Å). The character of the interaction between the components in the Hf–Re–Si system and related ternary systems is briefly discussed.

Keywords: hafnium; rhenium; silicon; X-ray diffraction; phase equilibrium; ternary compound; crystal structure.

REFERENCES

1. Villars P, Okamoto H, Cenzual K. *ASM alloy phase diagram database*, release 2006/2022. Materials Park: ASM International; 2022.
2. Sun Y, Zeng WJ, Hu K, Liu HS, Cai GM, Jin ZP. Phase equilibria in the Ge–Mn–Ti ternary system at 973 K, 1073 K and 1173 K. *Calphad*. 2017; 56: 139-149. doi: 10.1016/j.calphad.2016.12.005.
3. Romaka L, Tkachuk A, Stadnyk Yu, Romaka VV, Horyn A, Korzh R. Peculiarity of component interaction in Zr–Mn–{Sn, Sb} ternary systems. *J Alloys Compd*. 2014; 611: 401-409. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.078.
4. Villars P, Cenzual K. *Pearson’s crystal data, crystal structure database for inorganic compounds*, release 2018/19. Materials Park: ASM International; 2018.

5. Zinko L, Matselko O, Kordan V, Nychporuk G, Gladyshevskii R. Interaction of the components in the system Hf–Re–Si. *Chem Met Alloys*. 2019; 12: 88-92. doi: 10.30970/cma12.0398.

6. Yarmolyuk YP, Gladyshevskii EI. New ternary compounds of equiatomic composition in the systems of two transition metals and silicon or germanium. *Dopov Akad Nauk Ukr RSR Ser B*. 1974; 1030-1032. (in Ukrainian).

7. Yarmolyuk YP, Sikiritsa M, Akselrud LG, Lysenko LA, Gladyshevskii EI. The crystal structure of ZrCrSi₂. *Kristallografiya*. 1982; (27): 1090-1093. (in Russian).

8. Harsta A, Wennebo E. New kappa-phases in the system Hf–W–{S, As, Se} and Hf–Re–{Si, P, S, Ge, As, Fe, Co, Ni}. *Acta Chem Scand*. 1982; 36A: 547-548. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36a-0547.