

АНОТАЦІЯ

Зінько Л. А. **Системи Hf–Re–{Al, Si}: фазові рівноваги, кристалічні структури та властивості фаз.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія” галузі знань 10 “Природничі науки”. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню взаємодії компонентів у потрійних системах Hf–Re–{Al, Si}, встановленню фазових рівноваг при 1000 °С, визначенню кристалічної структури тернарних сполук, які в них утворюються, та вимірюванню окремих хімічних і фізичних властивостей.

Проаналізовано літературні відомості про діаграми стану подвійних систем Hf–{Al, Si, Re} і Re–{Al, Si} та потрійних систем {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb}, споріднених із досліджуваними, а також про кристалічні структури сполук, що в них утворюються, та зроблено припущення щодо взаємодії компонентів у системах Hf–Re–Al і Hf–Re–Si.

Зразки для досліджень синтезували методом сплавлення шихти металів високої чистоти в електродуговій печі з подальшим гомогенізуючим відпалом при 1000 °С. Гафній, алюміній і кремній використовували у вигляді компактних металів, а порошок ренію пресували у вигляді таблеток. Фазовий аналіз і визначення параметрів структур виконували з використанням масивів рентгенівських дифракційних даних, одержаних на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (Fe K α проміння) та STOE Stadi P (Cu K α_1 проміння). Хімічний склад зразків та окремих фаз визначали також за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (скануючі електронні мікроскопи: PEMMA-102-02 з спектрометром ЕДАР і Tescan Vega 3 LMU з детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20). Мікротвердість фаз

визначали на твердомірі NOVOTEST ТС-МКВ методом Віккерса. Розрахунки електронної структури фаз здійснювали згідно з теорією функціонала густини (DFT). Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. вимірювали потенціометричним методом відносно міді, а значення електроопору – двозондовим методом. Електрохімічне гідрування сплавів виконували у двохелектродних моделях хімічних джерел електричної енергії типу “Swagelok-cell”. Гідрогенсорбційні характеристики вимірювали впродовж 50 заряд-розрядних циклів.

На підставі результатів рентгенівського фазового, спектрального та мікроструктурного аналізів 44 зразків системи Hf–Re–Al при 1000 °C підтверджено існування 13 бінарних сполук і визначено існування нової тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$. Сполуки HfAl_3 , Hf_2Al_3 , HfAl , Hf_4Al_3 , Hf_3Al_2 та Hf_2Al не розчиняють помітних кількостей ренію. Розчинність Hf у сполуках $\text{Re}_{14}\text{Al}_{54,75}$, $\text{Re}_4\text{Al}_{11}$ і Re_2Al є також незначною. У сполуці $\text{Hf}_{21}\text{Re}_{25}$ розчиняється приблизно 5 ат. % Al. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Re–Al налічує 17 однофазних, 32 двофазних і 16 трифазних областей. Кристалічну структуру тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ визначено рентгенівським дифракційним методом порошку: уточнений склад $\text{Hf}_5\text{Re}_{2,02(3)}\text{Al}_{1,98(3)}$, структурний тип Hf_5CuSn_3 , просторова група $P6_3/mcm$, $a = 8,0738(6)$, $c = 5,7012(11)$ Å. У системі Hf–Re–Al також існують два обмежені тверді розчини $\text{HfRe}_{2-0,88(1)}\text{Al}_{0-1,12(1)}$ і $\text{HfAl}_{2-1,74(1)}\text{Re}_{0-0,26(1)}$ зі структурою типу MgZn_2 ($P6_3/mmc$, $a = 5,239-5,2443(2)$, $c = 8,584-8,5281(4)$ Å і $a = 5,250-5,2545(3)$, $c = 8,680-8,5660(4)$ Å, відповідно).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Hf–Re–Si побудований у результаті дослідження 40 зразків методами рентгенівського фазового, спектрального та мікроструктурного аналізів. Він налічує 17 однофазних, 34 двофазних і 18 трифазних областей. Сполука Re_4Si_7 перебуває у рівновазі з найбільшою кількістю бінарних і тернарних сполук. Бінарні сполуки, окрім $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ і HfRe_2 , помітних кількостей третього компонента не розчиняють.

До 11 ат. % Si розчиняється у сполучі $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ і до 16 ат. % Si – у HfRe_2 . При 1000 °C у цій системі рентгенівським дифракційним методом порошку підтверджено існування і уточнено кристалічну структуру сполук HfReSi_2 (ZrCrSi_2 , *Pbam*, $a = 9,1271(3)$, $b = 10,0356(4)$, $c = 8,0708(3)$ Å), HfReSi (ZrNiAl , *P-62m*, $a = 6,9240(2)$, $c = 3,3890(1)$ Å) і $\text{Hf}_{10,26(3)}\text{Re}_{2,74(3)}\text{Si}$ ($\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$, *P6₃/mmc*, $a = 8,5835(12)$, $c = 8,7135(13)$ Å).

Тернарні сполуки систем Hf-Re-Al і Hf-Re-Si кристалізуються у чотирьох структурних типах і мають шаруваті структури. Усі тернарні сполуки системи Hf-Re-Si належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (клас 10 згідно з класифікацією П.І. Крип'якевича). У структурі сполуки HfReSi_2 можна виділити призми, у вершинах яких знаходяться атоми Hf і Re (Hf_4Re_2 і Hf_2Re_4). У структурі сполуки HfReSi є два типи призм: одні утворені виключно атомами Hf, інші – атомами Re. Тільки атоми Hf утворюють тригональні призми у структурі сполуки $\text{Hf}_{10,26}\text{Re}_{2,74}\text{Si}$. Атоми Re, як правило, центрують ікосаедри, а атоми Hf – пентагональні призми з додатковими атомами.

Встановлено, що у досліджених системах при переході від Al до Si ускладнюється характер взаємодії компонентів. Твердість зразків систем Hf-Re-Al і Hf-Re-Si зростає зі збільшенням вмісту ренію в них. Сплави, що містять силіцій, мають більші значення мікротвердості, ніж сплави, що містять алюміній (для фази $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ – 783 HV, для фази $\text{Hf}_5\text{Re}_{21}\text{Si}_3$ – 1675 HV).

Температурні залежності питомого електроопору і термо-е.р.с. фаз зі структурою типу MgZn_2 вказують на те, що вони є провідниками металічного типу. Це засвідчують також розрахунки функції розподілу електронної густини сполук HfRe_2 і HfAl_2 та змодельованої впорядкованої фази $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$.

Електроди на основі сплавів $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{10}\text{Al}_{60}$ та $\text{Hf}_{32}\text{Re}_{53}\text{Al}_{15}$ характеризуються питомою розрядною ємністю 62 і 59 мА·год/г і номінальною розрядною напругою 1,35 і 1,24 В, відповідно. Вищі значення розрядної

ємності, 68 мА·год/г, і номінальної розрядної напруги, 1,35 В, має прототип хімічного джерела електричної енергії з електродом на основі $\text{Hf}_{30}\text{Re}_{15}\text{Al}_{55}$.

Здійснене прогнозування зайнятості пустот атомами водню у структурах фаз Лавеса (структурний тип MgZn_2) вказало на можливість включення атомів Н в пустоти Hf_2M_2 з центром в правильній системі точок bh просторової групи $P6_3/mmc$.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Hf-Re-Al і Hf-Re-Si при 1000 °С у повних концентраційних інтервалах і визначено кристалічні структури тернарних сполук. Встановлено існування нової сполуки $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ зі структурою типу Hf_5CuSn_3 . Визначено області протяжності для трьох твердих розчинів зі структурою типу MgZn_2 . Виміряно значення мікротвердості фаз і встановлено, що вона зростає зі збільшенням вмісту ренію в них. Виконано розрахунки функції розподілу електронної густини сполук HfRe_2 і HfAl_2 та змодельованої впорядкованої фази $\text{Hf}(\text{Re}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2$, що вказують на металічний тип провідності у них. Визначено вплив природи p -елемента на характер температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. та електроопору фаз зі структурою типу MgZn_2 . Показано, що електродні матеріали на основі зразків системи Hf-Re-Al піддаються оборотному електрохімічному гідруванню/дегідруванню.

Ключові слова: гафній, реній, алюміній, силіцій, рентгенівська дифракція, рентгенівська спектроскопія, фазові рівноваги, діаграма стану, кристалічна структура, електронна структура, мікротвердість, електрокінетичні властивості, воднюсорбційні властивості, електродні матеріали.

SUMMARY

Zinko L. A. **Hf–Re–{Al, Si} systems: phase equilibria, crystal structures and properties of the phases.** – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 Chemistry of the field of knowledge 10 Natural sciences. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

This dissertation is devoted to the study of the interaction of the components in the ternary systems Hf–Re–Al and Hf–Re–Si: establishment of the phase equilibria at 1000 °C, determination of crystal structures of ternary compounds, and measurement of selected chemical and physical properties.

Literature data on the phase diagrams of the boundary binary systems Hf–{Al, Si, Re} and Re–{Al, Si} and of related ternary systems, {Ti, Zr, Hf}–{Mn, Re}–{B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Pb}, were analyzed, together with information on the crystal structures of compounds formed in these systems, and preliminary assumptions were made about the interaction of the components in the Hf–Re–Al and Hf–Re–Si systems.

Samples for the experiments were synthesized by fusing charges of high-purity metals in an electric arc furnace and then carrying out homogenizing annealing at 1000 °C. Hafnium, aluminum and silicon were used in the form of compact metals, and rhenium powder was pressed into tablets. Phase analysis and determination of structure parameters were performed on arrays of X-ray diffraction data obtained on powder diffractometers DRON-2.0M (Fe $K\alpha$ radiation) and STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ radiation). The chemical composition of the samples and individual phases was also determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy (REMMA-102-02 scanning electron microscope with an EDAR spectrometer and a Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope with an Oxford Instruments SDD X-Max^N20 detector). The microhardness of the phases was determined on a

NOVOTEST TC-MKV hardness tester by the Vickers method. Calculations of the electronic structure were carried out according to the density functional theory (DFT). The temperature dependence of the coefficient of thermo- e.m.f. was measured by the potentiometric method relative to copper, and the electrical resistivity was measured by the two-probe method. Electrochemical hydrogenation was performed in two-electrode cells of the Swagelok type. Hydrogen sorption characteristics were measured during 50 charge-discharge cycles.

As a result of X-ray diffraction, spectral and microstructural analyses of 44 samples of the Hf–Re–Al system at 1000 °C, the existence of 13 binary compounds was confirmed and a new ternary compound, $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$, was discovered. The compounds HfAl_3 , Hf_2Al_3 , HfAl , Hf_4Al_3 , Hf_3Al_2 , and Hf_2Al do not dissolve appreciable amounts of rhenium. The solubility of Hf in the compounds $\text{Re}_{14}\text{Al}_{54.75}$, $\text{Re}_4\text{Al}_{11}$ and Re_2Al is also insignificant. Approximately 5 at.% Al dissolves in the compound $\text{Hf}_{21}\text{Re}_{25}$. The isothermal section of the phase diagram at 1000 °C has 17 single-phase, 32 two-phase, and 16 three-phase regions. The crystal structure of the ternary compound $\text{Hf}_5\text{Re}_2\text{Al}_2$ was determined by the powder X-ray diffraction method: refined composition $\text{Hf}_5\text{Re}_{2.02(3)}\text{Al}_{1.98(3)}$, structure type Hf_5CuSn_3 , space group $P6_3/mcm$, $a = 8.0738(6)$, $c = 5.7012(11)$ Å. Two limited solid solutions, $\text{HfRe}_{2-0.88(1)}\text{Al}_{0-1.12(1)}$ and $\text{HfAl}_{2-1.74(1)}\text{Re}_{0-0.26(1)}$ with structures of the MgZn_2 type ($P6_3/mmc$, $a = 5.239-5.2443(2)$, $c = 8.584-8.5281(4)$ Å and $a = 5.250-5.2545(3)$, $c = 8.680-8.5660(4)$ Å, respectively), were also observed at 1000 °C.

The isothermal section of the phase diagram of the Hf–Re–Si system at 1000 °C was constructed based on the study of 40 samples by X-ray diffraction, spectroscopy and microstructural analysis. It has 17 single-phase, 34 two-phase, and 18 three-phase regions. The compound Re_4Si_7 has the most equilibria. The binary compounds, except $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ and HfRe_2 , do not dissolve significant amounts of the third component. Up to 11 at.% Si dissolves in the compound $\text{Hf}_5\text{Re}_{24}$ and up to 16 at.% Si in HfRe_2 . The existence of the previously known ternary compounds was confirmed by X-ray powder diffraction and the crystal structures of the compounds

HfReSi₂ (ZrCrSi₂, *Pbam*, $a = 9.1271(3)$, $b = 10.0356(4)$, $c = 8.0708(3)$ Å), HfReSi (ZrNiAl, *P-62m*, $a = 6.9240(2)$, $c = 3.3890(1)$ Å) and Hf_{10.26(3)}Re_{2.74(3)}Si (Hf₉Mo₄B, *P6₃/mmc*, $a = 8.5835(12)$, $c = 8.7135(13)$ Å) were refined.

The ternary compounds of the Hf–Re–Al and Hf–Re–Si systems crystallize in four structure types and have layered structures. All the ternary compounds of the Hf–Re–Si system belong to the class of structures with trigonal-prismatic coordination of the smallest atoms (class 10 according to the classification by P.I. Kropyakevych). In the structure of the compound HfReSi₂ it is possible to distinguish prisms, at the vertices of which there are Hf and Re atoms (Hf₄Re₂ and Hf₂Re₄). There are two types of prism in the structure of the compound HfReSi: one is formed exclusively by Hf atoms, the other one by Re atoms. Only Hf atoms form trigonal prisms in the structure of the compound Hf_{10.26}Re_{2.74}Si. The Re atoms, as a rule, center icosahedrons, and the Hf atoms pentagonal prisms with additional atoms.

It was established that in the investigated systems, the nature of the interaction of the components becomes more complicated when going from Al to Si. The hardness of samples of the Hf–Re–Al and Hf–Re–Si systems increases with increasing rhenium content. Alloys containing silicon have higher values of microhardness than alloys containing aluminum (783 HV for the Hf₅Re₂Al₂ phase, 1675 HV for the Hf₅Re₂₁Si₃ phase).

The temperature dependencies of the specific electrical resistance and thermo-e.m.f. of the phases with MgZn₂-type structures indicate that they are metallic-type conductors. This was also confirmed by calculations of the electron density distribution function for HfRe₂ and HfAl₂ and the simulated ordered phase Hf(Re_{0.5}Al_{0.5})₂.

Electrodes based on Hf₃₀Re₁₀Al₆₀ and Hf₃₂Re₅₃Al₁₅ alloys showed specific discharge capacities of 62 and 59 mA·h/g and nominal discharge voltage of 1.35 and 1.24 V, respectively. The prototype of an electrochemical cell with an electrode based on Hf₃₀Re₁₅Al₅₅ showed the highest value of discharge capacity, 68 mA·h/g (nominal discharge voltage 1.35 V).

A study of the occupation of voids by hydrogen atoms in the structures of Laves phases (structure type $MgZn_2$) indicated the possibility of inclusion of H atoms in Hf_2M_2 voids centered in Wyckoff position $6h$ of the space group $P6_3/mmc$.

Scientific novelty of the obtained results. For the first time, complete isothermal sections of the phase diagrams of the Hf–Re–Al and Hf–Re–Si systems at 1000 °C were constructed and the crystal structures of all of the ternary compounds were determined. The existence of a new $Hf_5Re_2Al_2$ compound with a Hf_5CuSn_3 -type structure was established. The homogeneity regions were determined for three solid solutions with $MgZn_2$ -type structure. The microhardness of the phases was measured, and it was established that it increases with increasing rhenium content. Calculations of the electron density distribution function of the compounds $HfRe_2$ and $HfAl_2$ and the simulated ordered phase $Hf(Re_{0.5}Al_{0.5})_2$ were performed, indicating metallic type of conductivity. The effect of the nature of the p -element on the temperature dependencies of the thermo-e.m.f. coefficient and electrical resistivity of the phases with $MgZn_2$ -type structures was analyzed. It was further shown that electrode materials based on samples of the Hf–Re–Al system undergo reversible electrochemical hydrogenation/dehydrogenation.

Keywords: hafnium, rhenium, aluminum, silicon, X-ray diffraction, X-ray spectroscopy, phase equilibria, phase diagram, crystal structure, electronic structure, microhardness, electrokinetic properties, hydrogen sorption properties, electrode materials.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **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* (3/4), 88–92. doi.org/10.30970/cma12.0398.
2. **Зінько, Л.** Кристалічна структура та електрохімічне гідрування фаз HfRe_{2-x}Al_x. *Chem. Met. Alloys* **2021**, *14* (3/4), 64–68. doi.org/10.30970/cma14.0428.
3. **Зінько, Л.**; Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Система Hf–Re–Si при 1000 °С. *Питання хімії та хімічної технології* **2023**, *3* (3), 72–76. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-72-76.
4. **Zinko, L.**; Nychporuk, G.; Matselko, O.; Gladyshevskii, R. Ternary system Hf–Re–Al at 1000 °С. *Phys. Chem. Solid State* **2023**, *24* (2), 361–366. doi.org/10.15330/pcss.24.2.361-366.

**Апробація основних результатів дослідження на конференціях,
симпозіумах, семінарах тощо:**

1. **Zinko, L.;** Matselko, O.; Nychporuk, G.; Gladyshevskii, R. A new hexagonal phase in the Hf–Al–Re system. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 103.
2. **Zinko, L.;** Matselko, O.; Nychporuk, G.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the $\text{Hf}_5\text{Re}_{1.36}\text{Al}_{2.64}$ compound. Coll. Abstr. 22 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Wroclaw, Poland, April 12–15, 2021; p. 139.
3. **Зінько, Л.;** Мацелко, О.; Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Взаємодія компонентів у системі Hf–Re–Al. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, Львів, Україна, 31 травня – 2 червня 2021; с. Н25.
4. **Zinko, L.;** Nychporuk, G.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. The Hf–Re–Si system. Coll. Abstr. 23 International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Bordeaux, France, June 14–17, 2022; p. 126.
5. **Зінько, Л.;** Кордан, В.; Ничипорук, Г.; Гладішевський, Р. Електрохімічне гідрування сплаву $\text{Hf}_{0.64}\text{Re}_{0.29}\text{Al}_{0.07}$. Зб. наук. праць XIX Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2023”, Львів, Україна, 29–31 травня 2023; с. Н22.
6. **Зінько, Л.;** Ничипорук, Г.; Горинь, А.; Гладішевський, Р. Електротранспортні властивості фази $\text{HfRe}_{0.4}\text{Al}_{1.6}$. Матеріали III Міжнародної наукової конференції “Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології”, Луцьк, Україна, 1–3 червня 2023; с. 35.
7. **Zinko, L.;** Nychporuk, G.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Crystal structure and electrochemical hydrogenation of the $\text{HfRe}_{1.78}\text{Si}_{0.22}$ phase. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 46.