

PACS: 64.75+g

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

О. Швед, С. Мудрий

Фазові рівноваги та кристалічні структури фаз у системі Zr-Ru-Al за 900 °С

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, olenkawved01@gmail.com

Систему Zr-Ru-Al досліджено за 900 °С методами X-променевої дифракції та скануючої електронної мікроскопії. Встановлено низку фазових рівноваг в цій системі за вмісту Al \leq 55 ат. %. Підтверджено існування двох тернарних сполук: $ZrRu_xAl_{2-x}$ з гексагональною структурою типу $MgZn_2$ (просторова група (ПГ) $R\bar{6}3/mmc$): $a = 5,2225(5)$, $c = 8,1980(8)$ Å та кубічної $Zr_6Ru_{7+x}Al_{16-x}$ ($x = 0,58$) структурного типу Th_6Mn_{23} : $a = 12,27655(8)$ Å. Вздовж ізоконцентрати за 50 ат. % Ru виявлено неперервний твердий розчин на основі бінарних сполук RuAl та ZrRu зі структурою типу CsCl (ПГ $Pm\bar{3}m$).

Ключові слова: фазові рівноваги, кристалічна структура, X-променева дифракція, сплави цирконію з перехідними металами.

Подано до редакції 15.01.2026; прийнято до друку 03.06.2026; опубліковано 27.06.2026.

Вступ

Сплави цирконію із перехідними металами викликають інтерес науковців і інтенсивно досліджуються завдяки широким перспективам використання у галузях від ядерної промисловості до спортивних товарів та медичних імплантів [1-2]. Найбільш досліджуваними із цього типу матеріалів є сплави на основі систем Zr-Ni-(Cu)-Al у зв'язку із їх великою здатністю до аморфізації та утворенням об'ємних аморфних сплавів [3,4]. Останнім часом увагу дослідників привертають сплави на основі системи Zr-Ru-Al у вигляді тонких плівок [5-6], які розглядаються як перспективні надтонкі покриття для мікроелектромеханічних систем чи газових турбін і обладнання атомних електростанцій. Незважаючи на це, упродовж останніх років система Zr-Ru-Al не була предметом систематичних досліджень. Зокрема, відсутня інформація щодо діаграми стану, кристалічних структур сполук і здатності сплавів на основі цієї системи до аморфізації. На сьогодні відомі тільки обмежені дані щодо формування двох потрійних фаз, які опубліковані досить давно. Так, у 1966 році було повідомлено про формування у системі

Zr-Ru-Al потрійної фази типу G структурного типу (СТ) Th_6Mn_{23} [7]. Пізніше у роботі [8] було описано гексагональну фазу Лавеса СТ $MgZn_2$. Проте інформація щодо структурних параметрів обох фаз обмежена значеннями тільки параметрів їх елементарних комірок.

Таким чином, дослідження фазових рівноваг і кристалічних структур сполук системи Zr-Ru-Al є актуальним науковим завданням. У цій роботі представлено результати вивчення фазових рівноваг у центральній частині ізотермічного перерізу діаграми стану системи Zr-Ru-Al за 900°C, а також кристалічні структури потрійних фаз, що утворюються у цій концентраційній області.

I. Експеримент

Потрійні сплави системи сплавляли із металів чистотою 99,98 ат. % у високочастотній індукційній печі в атмосфері очищеного аргону. Для забезпечення кращої гомогенності зразки сплавів переплавлялись п'ять разів у кожному випадку. Високотемпературний відпал за 900°C здійснено у вакуумованих кварцових ампулах протягом 336 год.

Фазовий склад сплавів вивчали за даними X-променевої дифракції, отриманими з допомогою дифрактометра Aeris (Cu-K α -випромінювання). Аналіз даних здійснювали з допомогою програми PowderCell. Кристалічні структури сполук уточнено методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, користуючись комплексом програм FullProf2k.

Мікроструктурні дослідження та контроль складу сплавів здійснювався з допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) Zeiss Evo 10 із вольфрамовим катодом з використанням методу енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС).

II. Результати

За узгодженими результатами аналізу методами X-променевої дифракції та ЕДХС відпалених за 900 °С зразків виявлено низку фазових рівноваг та побудовано частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ru–Al в інтервалі концентрацій, які відповідають Zr₅Al₄-Zr-Ru-RuAl (рис 1). Дослідження обмежені вмістом до 55 ат. % Al.

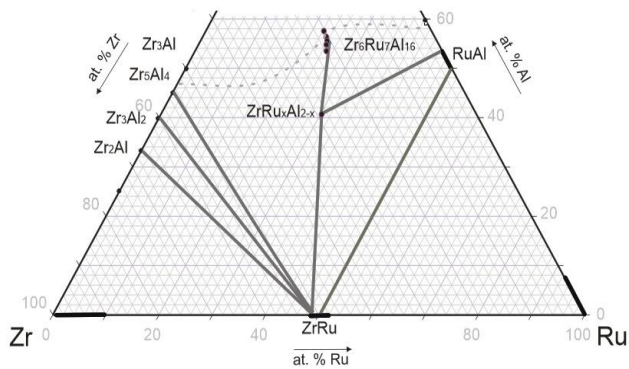
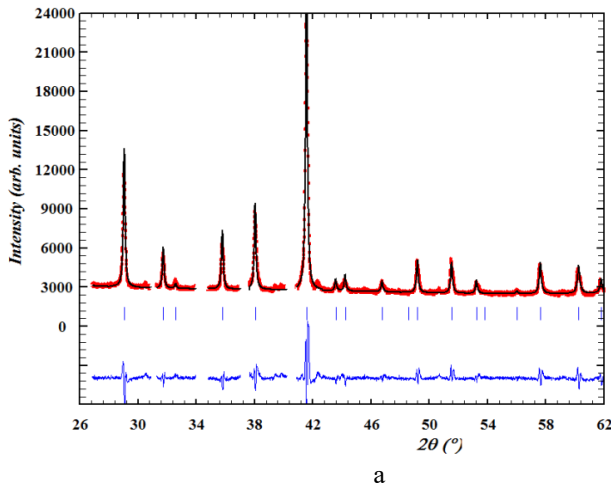


Рис. 1. Частковий ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ru–Al за 900°C.

У системі виявлено існування неперервного твердого розчину заміщення на основі бінарних сполук СТ CsCl – ZrRu та RuAl – вздовж ізоконцентрати при 50 ат. % Ru. Уточнена,



експериментальна та різницева дифрактограми сплаву, що відповідає складу шихти Zr₂₅Ru₅₀Al₂₅ представлені на рис. 2. Встановлено, що сплав однофазний. В результаті уточнення виявлено часткове заповнення позиції 1a атомами Zr та Al. Інша позиція повністю зайнята атомами Ru. Згідно із розрахунком параметр комірки потрібної фази становить $a = 3.09778(7)$ Å, а склад такого розчину – Zr_{24.8}Ru₅₀Al_{25.2} – незначно відрізняється від вихідного складу шихти і може бути представлений формулою Zr_xRuAl_{1-x} (де $x = 0.504$). Уточнення параметрів здійснено до низьких факторів розбіжності ($R_f = 4.26$).

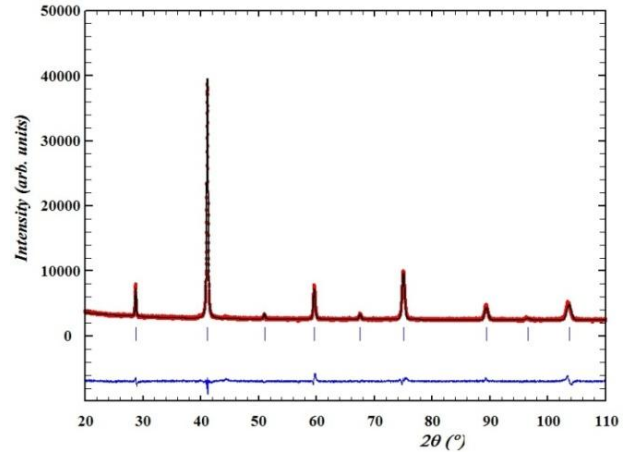


Fig. 2. Experimental, calculated and differential XRD data of the Zr₂₅Ru₅₀Al₂₅ alloy annealed at 900 °C.

Уточнення структурних параметрів G фази СТ Th₆Mn₂₃ здійснено на основі даних дифрактометричного аналізу (рис. 3) сплаву складу Zr_{20.7}Ru_{24.2}Al_{55.1} (склад відповідає співвідношенню 6:7:16). Результати повнопрофільного уточнення відпаленого за 900 °С сплаву подано у таблиці 1. Розрахований параметр елементарної комірки $a = 1.227655(8)$ нм виявився меншим від повідомленого раніше (1.240 нм [7]). Це може бути пов'язано із частковим заповненням обидвох позицій Al атомами Ru. Встановлений склад фази (табл. 1) незначно відрізняється від вихідного складу шихти і

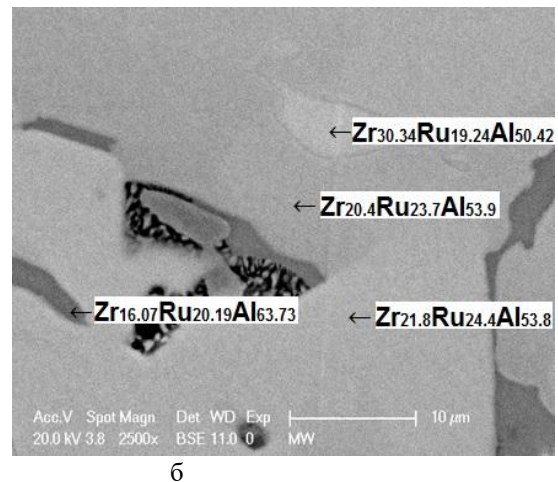


Рис. 3. Експериментальна, уточнена та різницева дифрактограми (а) сплаву Zr_{20.7}Ru_{24.2}Al_{55.1}, відпаленого за 900°C та мікроструктура поверхні і дані ЕДХС аналізу (б).

може бути представлений формулою $Zr_6Ru_{7+x}Al_{16-x}$ ($x = 0.58$). Варто зазначити, що за даними СЕМ (рис. 4б) та елементного аналізу виявлено незначні відмінності у складі сплаву на ділянках, що відповідають цій фазі. Крім того, склад цієї фази, у рівноважному із гексагональною фазою Лавеса сплаві, відрізняється. Це вказує на можливе існування області гомогенності, про яке крім цього можна припустити із розширення максимумів основної фази на дифрактограмі при високих кутах дифракції.

Проводилось уточнення структурних параметрів фази за зразком цього ж сплаву одержаного безпосередньо після індукційної плавки. Розрахований параметр елементарної комірки становить $a = 1.227107(11)$ нм. Аналогічно до відпаленого сплаву, часткове заповнення позицій атомів Al атомами Ru призвело до незначного відхилення від початкового співвідношення.

У невідпаленому сплаві дифракційні максимуми демонструють майже ідентичним співвідношенням інтенсивностей рефлексів що і за відпалу при 900 °С. Густина фази мало відрізняється до та після відпалу і становить 6.251 та 6.211 г/см³, відповідно. Це свідчить про достатньо високу стабільність фази та відсутність структурних перетворень у досліджуваному температурному інтервалі.

Уточнення структурних параметрів фази СТ MgZn₂ здійснено на основі відпаленого сплаву складу Zr₃₀Ru₃₀Al₄₀. Сплав при 900 °С одержано трифазним. Крім основної фази, яка відповідає СТ MgZn₂ (табл. 1),

на дифрактограмі присутнє аморфне гало та максимуми неідентифікованої кристалічної фази. Результати аналізу СЕМ (рис. 4б) є в доброму узгодженні із даними дифракції і вказують на трифазність сплаву. Згідно з даними основною є фаза, інтегральний елементний склад якої (Zr_{31.13}Ru_{29.73}Al_{39.14}) близький до вихідного складу сплаву. Хоча слід зазначити неоднорідність цієї фази по всьому об'єму досліджуваного сплаву, що може вказувати на існування області гомогенності.

Отже, встановлені нами параметри елементарних комірок фаз суттєво відрізняються від повідомлених раніше. Крім того, враховуючи спостереження розщеплення максимумів та візуальної неоднорідності ділянок, що відповідають цим потрійним фазам на фотографіях їх мікрошліфів, можна припустити наявність областей гомогенності у обох фаз. Аналіз літературних даних показує, що фазам цих СТ справді зазвичай властиво мати протяжні області гомогенності. Окрім того, із СЕМ та елементного аналізу сплаву складу Zr_{66.6}Ru_{11.1}Al_{22.3} (рис. 4б), який показує рівновагу у цирконієвому куті перерізу діаграми стану між твердим розчином Zr, сполукою Zr₂Al та фазою ZrRu завжди присутній додатковий вміст третього компонента. Наприклад, Zr₂Al одержано у складі Zr₆₆Al_{33.3}Ru_{0.7}, а ZrRu замість 50:50 містить на додачу 1,6 ат. % Al. Виходячи із таких результатів, можна зробити припущення, що атоми усіх трьох елементів цієї системи здатні заміщати одне одного у кристалічних ґратках сполук.

Таблиця 1.

Кристаліграфічні характеристики тернарних фаз системи Zr–Ru–Al за 900 °С

Вихідний склад сплаву	Zr ₃₀ Ru ₃₀ Al ₄₀	Zr _{20.7} Ru _{24.2} Al _{55.1}
Розрахований склад	Zr _{33.3} Ru _{27.4} Al _{39.3}	Zr _{20.7} Ru _{26.2} Al _{53.1}
Просторова група	<i>P6₃mmc</i> ; № 194	<i>Fm$\bar{3}m$</i> ; № 225
СТ	MgZn ₂	Th ₆ Mn ₂₃
Параметри елементарних комірок		
<i>a</i> [Å]	5.2225(1)	12.27655(8)
<i>c</i> [Å]	8.1980(8)	-
Фактори достовірності		
- $R_F = \sum F_o - F_c / \sum F_o$	0.0244	0.0476
- $R_{exp} = [(N-P+C) / \sum w_i y_{oi}^2]^{1/2}$	0.0798	0.0179
GOF : - $\chi^2 = (R_{wp}/R_e)^2$	25.11	14.3
Zr ₁ ;	4f (1/3, 2/3, x)	24b (x, 0, 0)
Зап., U_{eq} (B _{iso})	x = 0.43606(28) 1.00 Zr, 0.30(6)	x = 0.28765(28) 1.00 Zr, 0.585(9)
Al ₁ ;		32f (x, x, x)
Осс., U_{eq} (B _{iso})	-	x = 0.12309(24) 0.987 (7) Al, 0.633(15) 0.013(7) Ru, 0.633(15)
Al ₂ ;		32f (x, x, x)
Осс., U_{eq} (B _{iso})	-	x = 0.33700(25) 0.939(9) Al, 1.43(15) 0.061(9) Ru, 1.43(15)
Ru ₁ ;	2a (0, 0, 0)	24d (0, 1/4, 1/4)
Осс., U_{eq} (B _{iso})	0.395(6) Ru, 1.0(8) 0.605(6) Al, 1.0(8)	1.00 Ru, 0.44(9)
Ru ₂ ;	6h (x, y, 1/4)	4a (0, 0, 0)
Осс., U_{eq} (B _{iso})	x = 0.8300 ; y = 0.6600 0.416(6) Ru, 0.5 0.584(6) Al, 0.5	1.00 Ru, 0.23(10)

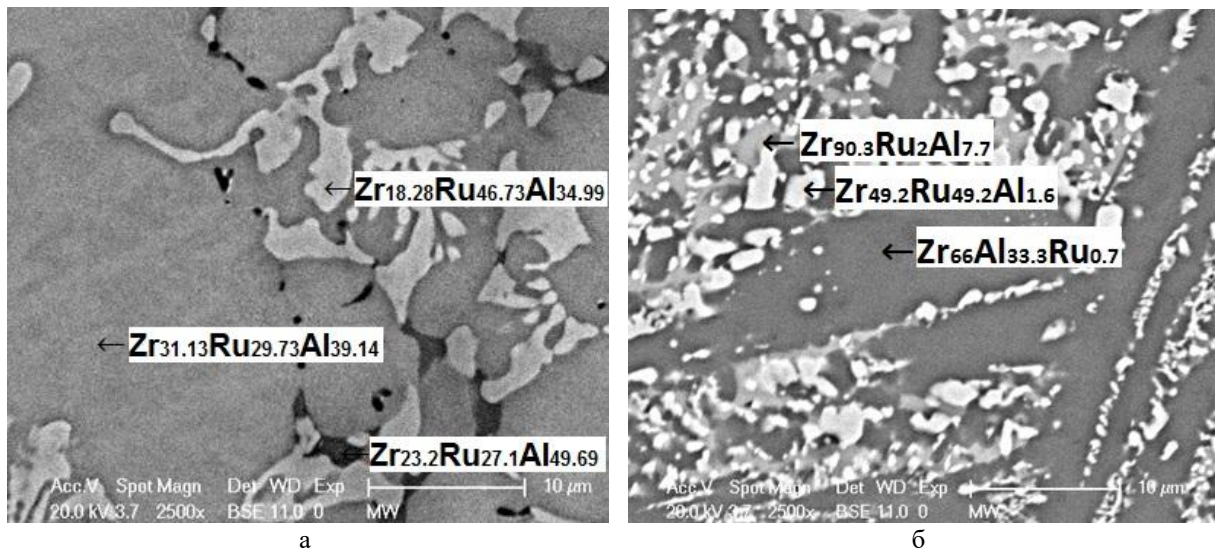


Рис. 4. Мікроструктура поверхні та дані ЕДХС аналізу сплавів $Zr_{30}Ru_{30}Al_{40}$ (а) та $Zr_{66.6}Ru_{11.1}Al_{22.3}$ (б),

Схожі до виявлених нами кристалічні структури та закономірності фазоутворення спостережені також у систематичних дослідженнях системи $Zr-Ru-Ga$ [9]. У цій системі ідентифіковано три тернарні фази, ізоструктурні структурним типам $MgZn_2$ та Th_6Mn_{23} , які утворюють значні області гомогенності. Варто зазначити, що у СТ $MgZn_2$ кристалізуються дві сполуки: із заміщенням Ru/Ga $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) [9] та Zr/Ga $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$) [10]. Крім того, бінарна фаза структурного типу $CsCl$ у системі $Zr-Ru-Ga$ характеризується власною областю гомогенності. На відміну від цього, у системі $Zr-Ru-Al$ фаза СТ $CsCl$ формує неперервні тверді розчини уздовж ізоконцентрати 50 ат. % Ru . Це може бути пов'язано із однаковим СТ сполук. Саме ця відмінність від системи $Zr-Ru-Ga$ (де СТ фази $ZrGa$ є MoB) забезпечує можливість повного взаємного заміщення атомів Al та Zr , незважаючи на відносно велику різницю їх атомних радіусів.

Порівняння отриманих результатів з літературними даними, а також спостереження розщеплення дифракційних максимумів, деякої хімічної неоднорідності мікрошліфів на ділянках, що відповідають цим фазам та відхилення розрахованого складу фаз від номінального вказують на наявність областей гомогенності в обох фазах – СТ Th_6Mn_{23} та $MgZn_2$. Це припущення узгоджується з повідомленими областями гомогенності для відповідних структур у споріднених системах [9-11].

Висновки

На основі даних X-променевої дифракції та ЕДХС побудовано частковий ізотремичний переріз діаграми стану системи $Zr-Ru-Al$ за $900^\circ C$.

Встановлено існування неперервного твердого розчину на основі бінарних фаз СТ $CsCl$ ($ZrRu-RuAl$), що формується вздовж ізоконцентрати 50 ат. % Ru

Уточнено структурні параметри фаз СТ Th_6Mn_{23} та $MgZn_2$.

Відхилення розрахованих складів від номінальних та параметрів елементарних комірок від повідомлених раніше, а також виявлені мікроструктурні неоднорідності вказують на можливі існування областей гомогенності.

Олена Швед висловлює вдячність за підтримку досліджень стипендії CEEPUS Freemover 2024 (OeAD). За поміри на сканувальному електронному мікроскопі вдячні Роберту Свагері та Моніці Ваас (Технічний університет Відня).

Швед О.В. – канд. фіз.-мат. наук, науковий співробітник кафедри фізики металів ЛНУ ім. І. Франка;
Мудрий С.І. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізики металів ЛНУ ім. І. Франка.

- [1] Zhang, Na & Xia, Chaoqun & Qin, Jiaqian & LI, Qiang & Zhang, Xinyu & Liu, Riping, *Research progress of novel zirconium alloys with high strength and toughness*, Journal of Metals, 32, 23 (2022); <https://doi.org/10.55713/jmmm.v32i4.1526>.
- [2] Q. Dong and J. Tan, *Advances in Zr-based alloys*, Crystals, 14(4) (2024); <https://doi.org/10.3390/cryst14040351>.
- [3] T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto, *Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) Alloys with Significant Supercooled Liquid Region of Over 100 K*, Materials Transactions, JIM, 32(11), 1005 (1991); <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.1005>.
- [4] W. Chen, Y. Wang, J. Qiang, C. Dong, *Bulk metallic glasses in the Zr-Al-Ni-Cu system*, Acta Materialia, 51(7), 1899 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00596-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00596-7).
- [5] J. Sakurai, S. Hata, R. Yamauchi, A. Shimokohbe, *Combinatorial arc plasma deposition search for Ru-based thin film metallic glass*, Applied Surface Science, 254(3), 720 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.075>.

- [6] Y. Chen, J.-W. Jhang, *Thermal stability of laminated Ru–Al/Ru–Al–Zr coatings on Inconel*, Surface and Coatings Technology, 617, 361, 357 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.058>.
- [7] E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Monatshefte fuer Chemie, Neue G-Phasen 97, 829 (1966) (in German).
- [8] T.A. Spitsyna, V.Ya. Markiv, M.V. Raevskaya, E.M. Sokolovskaya, V.S. Zubcenko, Metallofizika, *Physico-chemical investigation of the interaction of the Laves phases in the systems Zirconium-Ruthenium-Aluminum and Hafnium-Ruthenium-Aluminum*, (52), 103 (1974) (in Ukrainian).
- [9] O. Myakush, V. Babizhetskyy, B. Shatalov, B. Kotur, *Phases with CsCl structure in the system Zr–Ru–Ga*, Proceedings of the III International Scientific Conference “Actual Problems of Chemistry, Materials Science and Ecology”. Lutsk, Ukraine, June 1–3, 99(2023) (in Ukrainian).
- [10] V. Babizhetskyy, O. Myakush, B. Shatalov, B. Kotur, *Crystal structure of the Gallium stabilised Laves phase Zr_xGa_xRu₂ (x=0.18)*, Visnyk Lvivs'koho universytetu, (66) (2025); <https://doi.org/10.30970/vch.6601.024>.
- [11] A. Grytsiv, J. J. Ding, P. Rogl, F. Weill, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Andre, F. Boure'e, H. Noël, P. Hundegger, G. Wiesinger, *Crystal chemistry of the G-phases in the systems Ti–{Fe,Co,Ni}–Al with a novel filled variant of the Th₆Mn₂₃-type*, Intermetallics, (11), 351 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00267-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00267-4).

O. Shved, S. Mudry

Phase equilibria and crystal structures in the Zr–Ru–Al system at 900°C

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, olenkawved01@gmail.com

The Zr–Ru–Al system was studied at 900 °C by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A number of phase equilibria were established for the system with an Al content ≤ 55 at. %. The existence of two ternary compounds was confirmed: ZrRu_xAl_{2-x} with a hexagonal structure of the MgZn₂ type (space group *P6₃/mmc*): *a* = 5.2225(5), *c* = 8.1980(8) Å and cubic Zr₆Ru_{7+x}Al_{16-x} (*x* = 0.58) with the Th₆Mn₂₃ type of structure: *a* = 12.27655(8) Å. Continuous solid solution based on binary compounds RuAl and ZrRu with a CsCl type (*PG Pm $\bar{3}$ m*) was found along the isoconcentrate at 50 at. % Ru.

Keywords: phase equilibria, crystal structure, X-ray diffraction, Zirconium with transition metals alloys.