

**СИНТЕЗ И СТАБИЛЬНОСТЬ Ti-Zr-Ni-КВАЗИКРИСТАЛЛОВ**

*В.М. Ажажа, А.М. Бовда, С.Д. Лавриненко, Л.В. Онищенко,  
С.В. Малыхин\*, А.Т. Пугачёв\*, М.В. Решетняк\*, А.Н. Стеценко\*, Б.А. Савицкий\**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина; E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua;*

*\*Национальный технический университет «Харьковский политехнический  
институт», г. Харьков, 61002, ул. Фрунзе, 21, Украина;  
E-mail: malykhin@kpi.kharkov.ua; тел. (057)707-68-31*

Для лент системы Ti-Zr-Ni, полученных спиннингом из расплава, исследована зависимость фазового состава, структуры, субструктуры, напряженного состояния и отдельных физических свойств от элементного состава и найдены оптимальные параметры синтеза однофазных икосаэдрических квазикристаллов. Исследовано совершенство икосаэдрической структуры и рассчитаны параметр квазикристалличности, размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и величина средних микродеформаций для различных режимов синтеза. Установлено, что в поперечном сечении ленты характеризуются градиентным типом изменения размера зерна, микро- и нанотвердости, модуля Юнга, остаточных напряжений и параметров субструктуры.

**ВВЕДЕНИЕ**

Квазикристаллы (QCs), открытые Д. Шехтманом и др. в 1984 году [1], представляют собой новый класс вещества в твердом состоянии. Обычно их получают путем быстрой закалки расплава, или в ходе твердофазных реакций при длительном отжиге, или при отжиге аморфных лент, или способом скоростного осаждения в вакууме и др. [2,3]. Все способы термодинамически сводятся к эвтектической квазикристаллизации или перитектоидному превращению, при котором из первичных фаз Лавеса и твердого раствора формируется икосаэдрическая фаза.

Структура QC не может быть сформирована трансляцией и поворотом классических решеток Браве. Тем не менее при отсутствии трансляционной инвариантности она обладает хорошим дальним позиционным порядком, что позволяет формировать большое количество узких и интенсивных максимумов на картинах дифракции. Наибольшее распространение получили икосаэдрические квазикристаллы, демонстрирующие поворотную симметрию пятого порядка. В качестве обязательного элемента структуры таких квазикристаллов входят многоатомные кластеры либо Маккея, либо Бергмана, либо Тсая [4], построенные из встроженных друг в друга икосаэдров и додекаэдров.

Практический интерес к квазикристаллам Ti-Zr-системы, составляющим второй наибольший класс известных стабильных i-QCs [2], обусловлен их свойством накапливать водород в твердом растворе в количестве до 2 H/Me [3, 6, 7]. Целью данной работы являлось экспериментальное изучение взаимосвязи между параметрами получения Ti-Zr-Ni-квазикристаллов и их структурным и фазовым состоянием.

## 1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходные сплавы состава  $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ ,  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  и  $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$  получали в дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода в атмосфере аргона под давлением  $10^{-5}$  Па. В качестве исходных компонентов были взяты йодидные Ti и Zr - чистотой 99,9 % и Ni - электронно-лучевого переплава (99,9 %). Слитки весом 10...20 г выплавлялись в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе с обязательным переплавом и переворачиванием 2-3 раза для обеспечения гомогенизации по всему объему образца. Для предотвращения загрязнения слитков активными газами остаточной атмосферы во время плавки производилась предварительная плавка циркониевой стружки. Ленточные образцы толщиной от 20 до 100 мкм получали из повторно расплавленного слитка способом сверхбыстрой закалки на быстровращающемся медном охлаждаемом диске. Над расплавом создавалось контролируемое избыточное давление специальной образом очищенных инертных Ag или He. Скорость закалки  $\sim 10^5$  K/c варьировали, изменяя линейную скорость поверхности закалочного диска в пределах от 10 до 30 м/с.

Состав образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного и микронзондового анализа. Структурные исследования выполняли методами дифракции рентгеновских лучей, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии. Присутствие в образцах кристаллических фаз выявляли путем сравнения положения экспериментальных отражений 2 $\theta$  и их интенсивностей с данными картотеки JCPDS [8], а также с теоретическими штрих-дифрактограммами, рассчитанными с использованием программного пакета «PowderCell 2.1». Квазикристаллическую фазу идентифицировали в соответствии с методикой [9,10]. Присвоение индексов отражениям выполнено согласно схеме, предложенной J.W. Каном и др. [9] в двухиндексном обозначении (N, M). Следует

подчеркнуть, что индцирование дифракционных картин от вещества в конденсированном состоянии представляет собой не просто рутинную операцию, поскольку благодаря ей в действительности можно доказать, что структура является периодической или квазипериодической. Остановимся более подробно на данном вопросе.

Индцирование икосаэдрических квазикристаллов основано на том, что обязательным элементом их структуры является икосаэдр. Икосаэдр – один из пяти правильных многогранников, который имеет 20 треугольных граней, 30 ребер, 12 вершин. В каждой вершине сходятся 5 ребер. Особенностью структуры икосаэдра является то, что, переходя к обратному пространству, вновь получают икосаэдр, вписанный в гиперкуб с периодом  $a_{6D}^*$  [3,9,11]. Вводимое шестимерное пространство для икосаэдрических структур не противоречит трансляционной инвариантности. Вектор такой обратной решетки тоже является шестимерным, и для удобства математического описания его раскладывают на два трехмерных вектора  $Q = Q_{||} + Q_{\perp}$ , где  $Q_{||}$  соответствует компоненте вектора в физическом пространстве, а  $Q_{\perp}$  – компоненте вектора в перпендикулярном (дополнительном) пространстве. В косоугольной системе координат, использованной в [11-13] и основанной на шести направленных в вершины икосаэдра базисных векторах  $q_i$  вида  $\vec{q}_1=(1,\tau,0)$ ,  $\vec{q}_2=(1,-\tau,0)$ ,  $\vec{q}_3=(0,1,\tau)$ ,  $\vec{q}_4=(0,1,-\tau)$ ,  $\vec{q}_5=(\tau,0,1)$  и  $\vec{q}_6=(-\tau,0,1)$ , индексы отражений от атомных плоскостей определяются как величины, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым на базисных векторах. Здесь  $\tau = (1+5^{1/2})/2 = 1,618034\dots$  – иррациональное число так называемое "золотое сечение". Прямой решетке с векторами  $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5, \vec{q}_6$  отвечает обратная решетка с векторами  $\vec{q}_1^*, \vec{q}_2^*, \vec{q}_3^*, \vec{q}_4^*, \vec{q}_5^*, \vec{q}_6^*$ , а безразмерный вектор обратного пространства задают в виде  $Q^* = \sum_{i=1}^6 n_i q_i^*$ , где  $n_i$  имеют смысл

индексов плоскостей отражения, а индексы отражений записываются в виде  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6$ . Связь дифракционного вектора  $\vec{k} = 2 \sin \theta / \lambda$  и вектора обратной решетки записывают в виде интерференционного уравнения Эвальда типа

$$\vec{k} = \vec{Q}^* / d_0, \quad (1)$$

где  $d_0$  – трехмерная константа квазирешетки или так называемый базисный вектор, который вводится по аналогии с индцированием кристаллов как размерный множитель в правой части уравнения. В качестве  $d_0$  используют межплоскостное расстояние первого отражения (100000), имеющего наибольшее значение. Длина константы шестимерной обратной решетки  $a_{6D}^*$  при этом связана с  $d_0$  соотношением

$$a_{6D}^* \cdot d_0 = \sqrt{2(2 + \tau)}, \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что межплоскостное расстояние для любого другого отражения определяется выражением

$$d = \frac{a_{6D}}{\left| \sum_{i=1}^6 n_i q_i \right|}. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что отношение квадратов базисного  $d_0$  и последующих межплоскостных расстояний должно быть, как и в случае кристаллов, равно целому числу – сумме квадратов индексов  $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2$ .

Альтернативой икосаэдрическому служит более удобный кубический базис, когда три базисных вектора выбираются вдоль осей второго порядка, проходящих через середины ребер икосаэдра. В кубическом обратном пространстве индексы узлов обратного пространства записываются с помощью трех индексов (H, K, L). Эти индексы реально оказываются иррациональными, так как в них входит иррациональное число  $\tau$ , что несколько неудобно. Практически легче оперировать целыми числами. Переход к целым индексам выполняют, записывая индексы (HKL) в виде:  $h+h'\tau, k+k'\tau, l+l'\tau$ , где  $h, h', k, k', l, l'$  – шесть целых чисел таких, что

$$H=h+h'\tau, \quad K=k+k'\tau, \quad L=l+l'\tau. \quad (4)$$

Связь шестииндексного обозначения  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6$  и шестииндексного  $h/h', k/k', l/l'$  имеет вид:

$$\begin{aligned} h &= n_1 - n_4, & h' &= n_2 + n_5, \\ k &= n_3 - n_6, & k' &= n_1 + n_4, \\ l &= n_2 - n_5, & l' &= n_3 + n_6, \end{aligned} \quad (5)$$

и, наоборот,

$$\begin{aligned} 2n_1 &= h + k', & 2n_4 &= -h + k', \\ 2n_2 &= l + h', & 2n_5 &= -l + h', \\ 2n_3 &= k + l', & 2n_6 &= -k + l'. \end{aligned} \quad (6)$$

В методике индцирования, предложенной в работе [9] Дж. Каном, используются два индекса (N, M), вводимых как

$$N = 2 \sum_{i=1}^6 n_i^2 = h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + l^2 + l'^2, \quad (7)$$

$$M = h' + k' + l' + 2(hh' + kk' + ll'). \quad (8)$$

Квадрат дифракционного вектора Q при этом составляет

$$Q^2 = N + M\tau, \quad (9)$$

а индексы N и M, кроме того, характеризуют длины трехмерных векторов, спроецированных соответственно на физическое пространство  $Q_{||}$  и на перпендикулярное пространство  $Q_{\perp}$ , так что длина вектора  $Q_{||} = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(2 + \tau)}} \cdot \sqrt{(N + M\tau)}$ , а длина

$$Q_{\perp} = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(2 + \tau)}} \cdot \sqrt{\tau(N - M)}. \quad (3)$$

для межплоскостного расстояния преобразуется к виду

$$d = \frac{a_{6D} \sqrt{2(2 + \tau)}}{\sqrt{N + \tau M}}. \quad (10)$$

В системе индцирования Дж. Кана базовый вектор отражения (100000) имеет вид (2,4). Отражение это обычно малой интенсивности и

практически не всегда обнаруживается. Его межплоскостное расстояние можно вычислить, используя соотношение кратности первого и второго порядков отражений икосаэдрической структуры вдоль оси второго порядка вида  $d_{(2,4)} = d_{(18,29)} \cdot \tau^3$ , а в дальнейшем использовать для нахождения индексов остальных отражений. Эта операция выполняется на том основании, что исходя из выражений (2), (3), (7) и (10) отношение квадратов межплоскостного расстояния базового вектора и любого другого последующего есть целое число, равное N. Зная N, можно вычислить индекс M. Как видно из приведенных выше формул, значения  $Q_0^2$  есть величины универсальные и характеризующие структуру всех икосаэдрических квазикристаллов и интенсивность их отражений. Поэтому в данной работе использовались значения  $Q^2$  из работы [9]. При известной длине волны излучения  $\lambda$  и экспериментально найденных углах дифракции  $2\theta$ , пользуясь выражением

$$a_q = \frac{\lambda}{4 \sin \theta} \cdot \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}} = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}}, \quad (11)$$

определяют параметр квазирешетки  $a_q$ . При правильном индцировании дифракционной картины от квазикристаллической фазы всем отражениям без пропусков характерно одно значение параметра квазикристалличности  $a_q$ , что подтверждает причастность исследованной структуры к икосаэдрической.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа установлено, что по большой площади образцов химический состав с ошибкой не выше  $\pm 0,5$  % отвечает номинальному составу шихты. Однородность состава лент иллюстрируется изображением поверхности в излучении рентгеновской флюоресценции (рис.1). Можно отметить практически однородную по площади цветовую гамму. РЭМ-изображение поверхности ленты дано на рис. 2. Здесь хорошо просматривается зеренная структура поверхности образцов. Видно, что отдельные зерна имеют вид пятиугольников или треугольников, а эти фигуры, как известно, характерны граням монокристаллов.

Типичный результат рентгеновского дифрактометрического исследования образца, вырезанного из слитка, показан на рис. 3. Идентификация фаз показала, что в массивных образцах, как правило, присутствуют следующие фазы: фаза Лавеса TiZrNi (L, структурный тип C14),  $\alpha$ -твердый раствор Ti-Zr и квазикристаллическая икосаэдрическая фаза. Такой результат находится в хорошем согласии с данными [14-16]. Присутствие указанных фаз в слитке является реальным, поскольку в различных бинарных и тройных металлических системах квазикристаллическая фаза, как правило, формируется в ходе эвтектического, перитектического или перитектоидного превращения с участием именно этих фаз [3,14]. Содержание фаз определяется

исходным элементным составом и полнотой превращения.

В ленточных образцах согласно результатам исследования фазовый состав и совершенство структуры определяются технологическими параметрами синтеза, такими как состав шихты и скорость вращения барабана  $V$ . Влияние последнего фактора особенно заметно на примере исследования закаленных лент состава  $Ti_{53}Zr_{33}Ni_{14}$ .

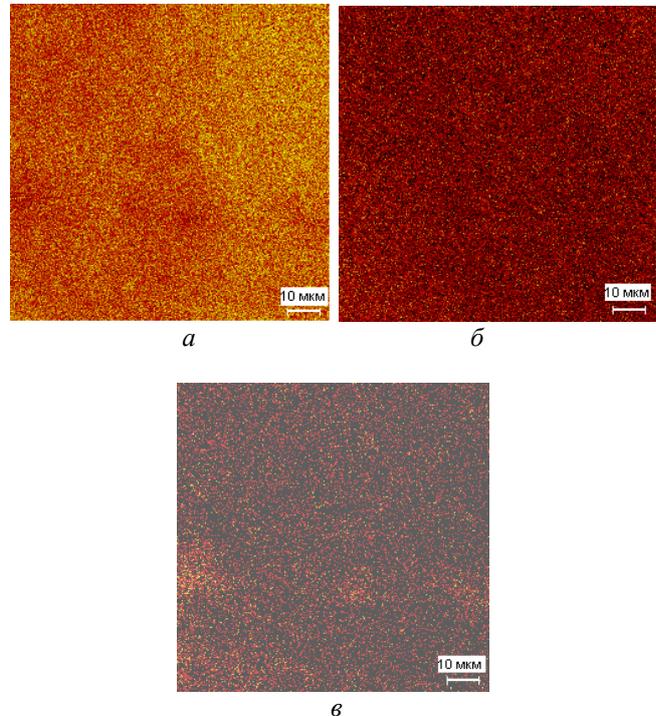
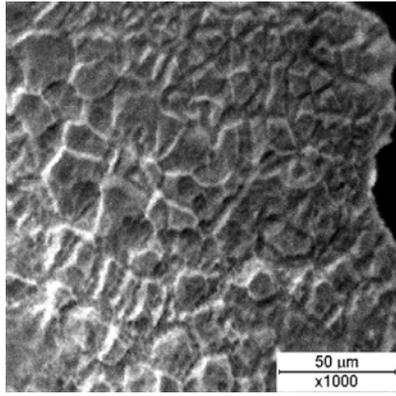


Рис. 1. Изображение поверхности лент  $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$  во флюоресцентном излучении: а - титана; б – циркония; в – никеля

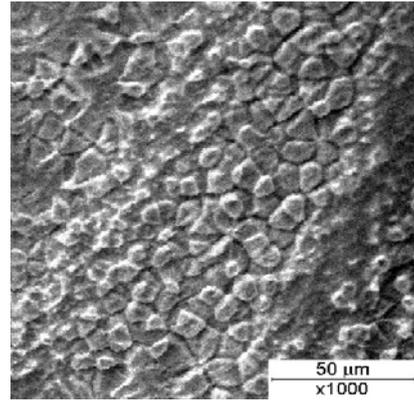
Данные дифрактометрических исследований таких образцов приведены на рис.4. Из рисунка видно, как изменение скорости существенно изменяет вид дифракционной картины: изменяется количество, положение, интенсивность и ширина дифракционных максимумов.

Дифрактограммам от лент, полученных при  $V=30$  м·с<sup>-1</sup>, характерен триплет линий на малых углах, а также наличие слабых размытых линий как со стороны малых, так и со стороны больших углов дифракции по отношению к основным линиям.

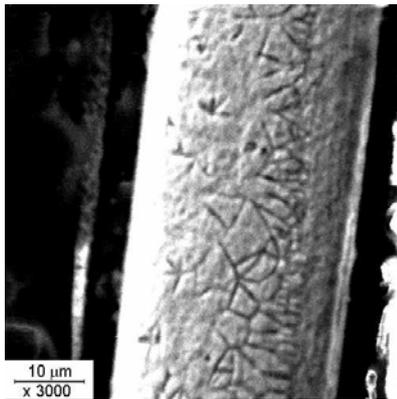
Моделирование дифракционной картины с помощью программы Powder Cell 2.1 обнаруживает отличное совпадение положения отражений экспериментальной и штрих-дифрактограммы для кристаллического 1/1 аппроксиманта (W-фазы) при периоде решетки  $a_w \approx 1,416$  нм. Данные базиса структуры 1/1 аппроксиманта взяты в [5]. Отметим, что полученное значение близко, но несколько меньше приведенного значения 1,43 нм для состава  $Ti_{49}Zr_{35}Ni_{16}$ .



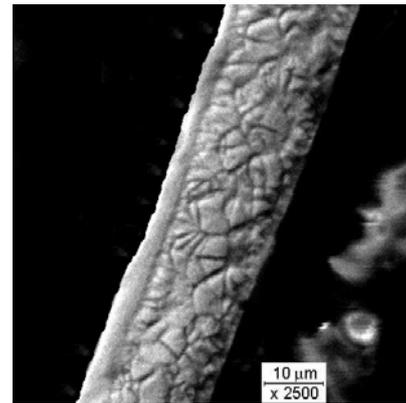
*a*



*б*

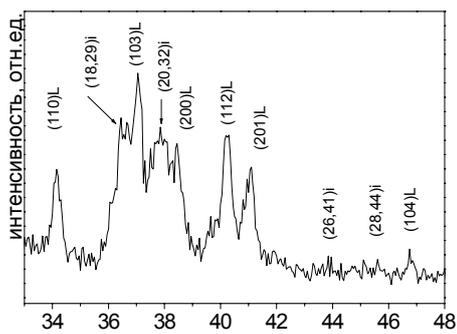


*в*

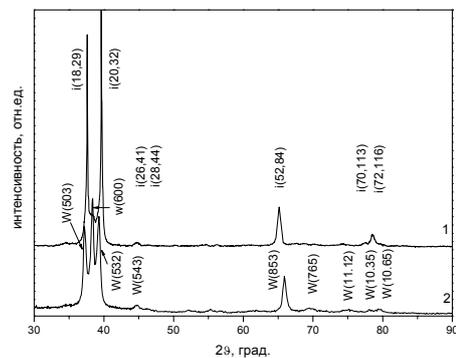


*г*

*Рис.2. РЭМ-изображения быстроохлажденных лент состава  $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ , полученные от свободной поверхности (а) и (б) и от поперечного сечения образцов с  $V=15 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  (в) и  $V=25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  (г). Контактная сторона справа*



*Рис.3. Участок дифрактограммы массивного образца состава  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ , снятой в фильтрованном излучении медного анода*



*Рис.4. Результаты рентгеновских дифракционных исследований, выполненных в  $Cu-K_{\alpha}$ -излучении, лент состава  $Ti_{53}Zr_{33}Ni_{14}$ , полученных при линейной скорости обращения барабана  $30 \text{ м}/\text{с}$  (1) и  $20 \text{ м}/\text{с}$  (2)*

В равновесном состоянии икосаэдрическая фаза и аппроксимант согласно данным работ [14] стабильны в фазовой области размером до 10 ат.% Ni. Последнее предполагает варьирование периодов решеток  $a_W$  и  $a_Q$  в достаточно широких пределах. Несколько отличными оказались экспериментальная и расчетная интенсивность отражений. Так особенно завышена интенсивность отражения (600)

W-фазы по сравнению с её расчетным значением. Противоречие удастся исключить, если предположить, что помимо низкотемпературной W-фазы в лентах имеется еще фаза, представляющая собой  $\alpha$ -Ti(Zr) твердый раствор, получающийся из первично солидифицирующейся фазы  $\beta$ -Ti(Zr), отражение от которой накладываются на (600) W-фазы.

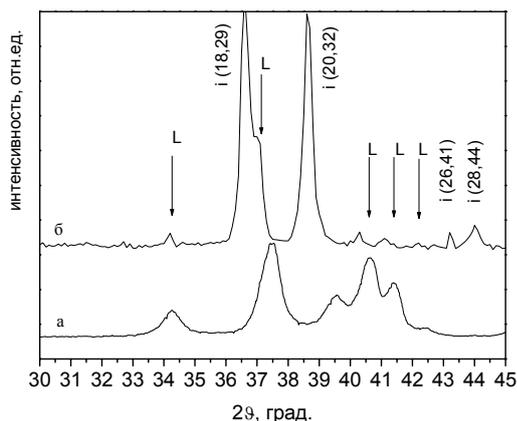


Рис. 5. Участок рентгеновских дифрактограмм для лент состава  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ , полученных при скоростях вращения барабана  $V=20$  м/с (а) и  $V=25$  м/с (б)

Увеличение скорости вращения барабана до  $30 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  приводит к существенному ослаблению отражений твердого раствора и смещению его в сторону меньших углов. Вид дифрактограммы становится типичным для квазикристалла Ti-Zr-Ni-системы. Интенсивность линий QCs существенно возрастает, что особенно заметно по линии с индексами (20,32). Малоинтенсивные "лишние" линии исчезают, а весь спектр на рис. 4 можно описать, как принадлежащий икосаэдрической фазе с параметром квазикристалличности  $a_q = 0,5110...0,5120$  нм, что в точности соответствует данным [11]. При этом, однако, несколько увеличивается полуширина (20,32): от  $(6...8)\cdot 10^{-3}$  до  $(13...14)\cdot 10^{-3}$  рад. Мы предполагаем, что наблюдаемое увеличение полуширины может быть связано с наложением близкорасположенных линий икосаэдрического квазикристалла и его 1/1 кристалла-аппроксиманта. Таким образом, можно заключить, что с увеличением скорости закалки мы вместо (W+ $\alpha$ )-фазового состава получаем (i+W+следы  $\alpha$ )-фазовый состав.

Из анализа дифракционных картин, приведенных на рис.5, следует, что для лент сплава  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  основными фазами являются икосаэдрическая фаза и фаза Лавеса (C14). Можно видеть, что увеличение

скорости вращения барабана от  $20$  до  $25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  приводит к существенному понижению интенсивности линий, а значит, и содержания фазы Лавеса. При этом также наблюдается уменьшение ширины линий квазикристаллической фазы от  $9,8\cdot 10^{-3}$  до  $5\cdot 10^{-3}$  рад, что примерно соответствует увеличению размера областей когерентного рассеяния от  $0,9$  до  $2$  мкм и свидетельствует о совершенствовании структуры квазикристаллической фазы. Линии QC при этом смещаются в сторону меньших углов дифракции, следовательно, параметр квазикристалличности  $a_q$  растет от  $0,5150$  до  $0,5210$  нм. Кроме того, наблюдается изменение соотношения интенсивностей линий (18,29) и (20,32), что свидетельствует о формировании текстуры. Угол её рассеяния для разных образцов определен в пределах от  $2$  до  $10$  град.

Таким образом, мы отмечаем, что при неизменном составе увеличение скорости закалки приводит к повышению содержания икосаэдрической фазы и снижению количества первично солидифицирующихся фаз: фазы Лавеса и твердого раствора  $\beta$ -Ti(Zr), переходящего при низких температурах в  $\alpha$ -Ti(Zr). Длительные отжиги лент рассмотренных составов в безмасляном вакууме при давлении не хуже  $10^{-6}$  Па и температурах  $727$  и  $777$  К, но не выше  $900$  К также способствовали повышению содержания икосаэдрической фазы.

При составе  $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$  в лентах рентгенографически отмечается присутствие только икосаэдрической фазы. Типичная дифрактограмма приведена на рис. 6. Из рисунка видно, что все отражения без пропусков индицируются как принадлежащие икосаэдрической фазе с примитивной решеткой и одним значением параметра квазикристалличности  $a_q$ . Варьирование скоростью вращения закалочного барабана фазовый состав не изменяет. Исследования показали, что при этом изменяются напряженное состояние, структура и субструктура образцов.

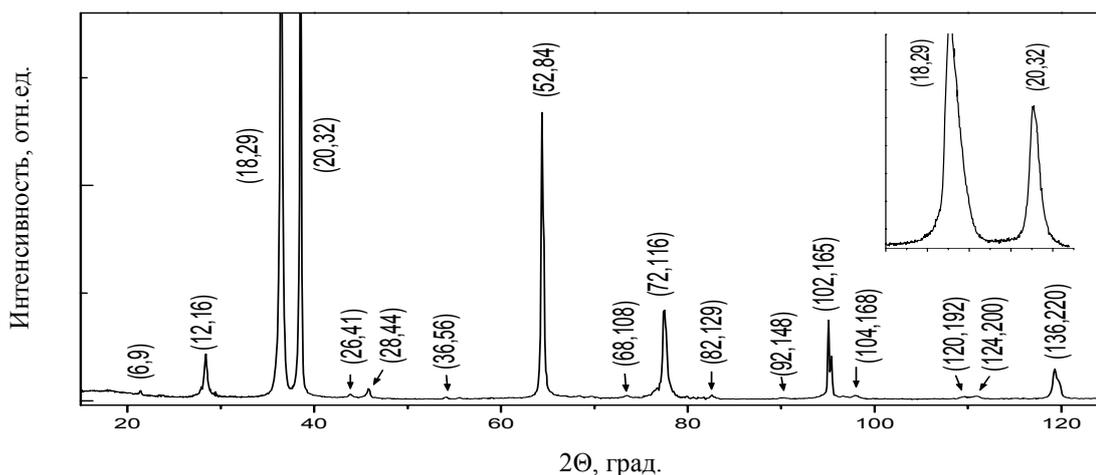


Рис.6 Рентгеновская дифрактограмма ленты соединения  $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ , полученной методом солидификации при скорости обращения барабана 19 м/с

Согласно данным рентгеновской тензометрии в лентах фиксируются остаточные макронапряжения, уравнивающиеся в поперечном сечении образцов, а именно: сжимающие со стороны, контактировавшей с поверхностью охлаждающего барабана, и растягивающие на свободной поверхности лент. Величина напряжений минимальна при скорости  $V=10$  м·с<sup>-1</sup> и максимальна (~140 МПа) при  $V=19,5$  м·с<sup>-1</sup>. Установлено, что характер распределения напряжений по сечению лент зависит от скорости закалки. Для этих образцов выявлен также градиентный характер изменения структуры и ее совершенства в поперечном сечении, количественно определяемый скоростью  $V$ . Так, с контактировавшей стороны величина параметра  $a_q$  практически не зависит от  $V$  и составляет 0,5200...0,5205 нм, в то время как с противоположной стороны параметр с ростом скорости от 10 до 25 м·с<sup>-1</sup> линейно растет от 0,5200 до 0,5223 нм. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) с контактировавшей стороны при всех  $V$  составляет примерно 45 нм. Со свободной стороны размер ОКР больше и с увеличением скорости  $V$  линейно возрастает от 80 до 150 нм. Отметим, что (см. рис.2) со свободной стороны лент больше и размер зерна. После проведения испытаний на механические свойства было установлено, что изменение микротвердости, нанотвердости и модуля Юнга по сечению лент коррелирует с изменением структурных характеристик, но их зависимости от скорости вращения барабана являются немонотонными.

### ВЫВОДЫ

Исследована зависимость фазового состава, структуры, напряженного состояния и отдельных физических свойств быстрозакаленных лент системы Ti-Zr-Ni от элементного состава и найдены оптимальные параметры синтеза однофазных икосаэдрических квазикристаллов ( $i$ -фазы).

Установлено, что чем меньше содержание примесных фаз в лентах, тем совершеннее структура квазикристаллической фазы, что проявляется в увеличении интенсивности и уменьшении ширины её отражений, а также увеличении параметра квазикристалличности  $a_q$  и размера областей когерентного рассеяния.

Показано, что получаемые ленты в нормальном к поверхности направлении характеризуются градиентным

типом изменения размера зерна, микро- и нанотвердости, модуля Юнга, остаточных напряжений, микродеформаций и размера областей когерентного рассеяния.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn. // *Phys. Rev. Lett.* 1984, v. 53, p.1951.
2. C. Janot. *Quasicrystals*. Oxford: Clarendon press, 1994, 409 p.
3. Z.M. Stadnik. *Physical properties of quasicrystals*: Berlin: Springer, 1999, 365 p.
4. Y. Kaneko, Y. Arichika, Ts. Ishimasa. Icosahedral quasicrystal in annealed Zn-Mg-Sc alloys // *Philosophical Magazine Letters*. 2001, v. 81, №11, p. 777-787.
5. W. J. Kim, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. B. Yelon. Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type W TiZrNi – and Mackay-type M— TiZrFe // *Physical review B*. 1998, v. 58, №5, p. 2578-2585.
6. J.P. Davis et al. // *Mater.Sci. Engng.* 2000, v. A294-A296, N15, p. 104-107.
7. R. Nicula et al. // *Eur.Phys. J.B*. 1998, v. 3, N 2, p. 1-5.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore, Pennsylvania / Ed.JCPDS, 1977-1988.
9. J. Cahn, D. Shechtman, D. Grafias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // *J.Mat.Res.* 1986, v.1, №1, p. 30-54.
10. P. Lu, K. Deffeyes, P. Steinhard and N. Yao. Identifying and indexing icosahedral quasicrystals from powder diffraction patterns // *Phys.Rev.Lett.* 2001, v.87, №27, p. 275507-1-275507-4.
11. S. Ebalard, F. Spaepen. The body-centered-cubic-type icosahedral reciprocal lattice of the Al-Cu-Fe quasi-periodic crystal // *J.Mater.Res.* 1989, v.4, №1, p.39-43.
12. P.A. Bancel. Structure of rapidly quenched Al-Mn // *Physical review letter*. 1985, v.54, № 22, p. 2422-2425.
13. V. Elser and C. Heuley. Crystal and quasicrystal structure in Al-Mn-Si alloys // *Physical Review Letters*. 1985, v.55, №26, p. 1115-1117.
14. K.F. Kelton, A.K. Gangopadhyay, G.W. Lee, L. Hannet et al. X-ray and electrostatic levitation undercooling studies in Ti-Zr-Ni quasicrystal forming alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002, v. 312-314, p. 305-308.
15. R.M. Stroud, K.F. Kelton, S.T. Mixture. High temperature x-ray and calorimetric studies of phase transformations in

quasicrystalline Ti-Zr-Ni alloys // *J. Mater. Res.* 1997, v.12, N. 2, p. 434-438.

16. J.B. Qiang, Y.M. Wang, D.H. Wang et al. Quasicrystals in the Ti-Zr-Ni alloy system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, v. 334–335, p. 223–227.

## **СИНТЕЗ І СТАБІЛЬНІСТЬ Тi-Zr-Ni-КВАЗІКРИСТАЛІВ**

*В.М. Ажажа, А.М. Бовда, С.Д. Лавриненко, Л.В. Онищенко,  
С.В. Малихін, А.Т. Пугачов, М.В. Решетняк, О.М. Стеценко, Б.О. Савицький*

Для стрічок системи Ti-Zr-Ni, отриманих спінінгуванням із розплаву, досліджена залежність фазового складу, структури, субструктури, напруженого стану та окремих фізичних властивостей від елементного складу і знайдені оптимальні параметри синтезу однофазних ікосаедричних квазікристалів. Досліджено досконалість ікосаедричної структури і розраховані параметр квазікристалічності, розмір областей когерентного розсіяння рентгенівського проміння і величина середніх мікродеформацій для різних режимів синтезу. Встановлено, що стрічки в поперечному перетині характеризуються градієнтним типом зміни розміру зерна, мікро- та нанотвердості, модуля Юнга, залишкових напружень і параметрів субструктури.

## **SYNTHESIS AND STABILITY OF Ti-Zr-Ni QUASICRYSTALS**

*V.M. Azhazha, A.M. Bovda, S.D. Lavrinenko, L.V. Onischenko,  
S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, M.V. Reshetnyak, O.M. Stetsenko, B.A. Savitskiy*

For the Ti-Zr-Ni ribbons prepared by melt spinning, phase composition, structure, substructure, state of stress and several physical properties were studied as functions of their element compositions; and optimum parameters for single-phase icosahedral quasicrystal synthesis have been found. The icosahedral structure perfection characteristics, namely, quasicrystallinity parameter, X-ray coherence length, and average micro-strain values were determined for different synthesis regimes. Transversal gradient-like distributions of grain size, micro- and nano-hardness, Young modulus, residual stress, and substructure parameters have been revealed in the ribbons.