

Раздел третий
**ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

УДК 669.17:539.9:539.25

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
Ti-Zr-Ni-КВАЗИКРИСТАЛЛОВ**

В.М. Ажажа, С.В. Малыхин, Б.А. Мерисов**,
А.Т. Пугачёв*, Г.Я. Хаджай***

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина;*

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
E-mail: malykhin@kpi.kharkov.ua, тел. +38(057)707-68-31;*

***Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина*

*E-mail: george.ya.khadjai@univer.kharkov.ua,
тел. +38(057)707-51-52*

Для образцов Ti-Zr-Ni-системы: отливок, полученных равновесной кристаллизацией в изложнице, и лент толщиной от 20 до 100 мкм, полученных скоростной закалкой на одном диске, исследована зависимость фазового состава от состава шихты из сверхчистых компонентов и скорости вращения диска. Найденные технологические параметры синтеза образцов однофазных или с преобладающей долей икосаэдрической квазикристаллической структуры. Исследованы особенности структуры, субструктуры и напряженного состояния лент. Установлено, что в сечении лент имеется градиентное изменение фазового состава, размера зерна, микро- и нанотвердости, модуля Юнга, а также параметров структуры, субструктуры и величины остаточных макронапряжений. Распределение зависит от скорости закалки. Изучен температурный характер изменения электрического сопротивления без поля и с наложением магнитного поля. Обнаружен переход в состояние сверхпроводимости. Исследованы свойства накопления водорода и параметры его диффузии, механические свойства и характер деформации, а также теплофизические свойства Ti-Zr-Ni-квазикристаллов. Изучена эволюция структурного и напряженного состояния квазикристаллов в результате теплового воздействия, насыщения водородом и облучения.

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение Д. Шехтманом квазипериодических металлических фаз, дифракционные снимки от которых выявляли запрещенную симметрию пятого порядка [1], явилось одним из важных открытий в физике твердого тела, совершенных в конце XX века. Квазикристаллы (QCs) являются физическим воплощением квазипериодических объектов, новым классом вещества в твердом состоянии. Понятие квазипериодичности, квазипериодических функций было введено К. Эскладоном и Х. Бором задолго до открытия самих квазипериодических фаз [2]. Авторы открытия QCs (термин введен Ч. Киттелем) определяли их как металлические фазы с дальним ориентационным порядком при отсутствии трансляционной симметрии. Структура QCs является хорошо упорядоченной на атомном уровне, но не периодичной. Формируются они в сплавах из двух-четырех металлов, атомные радиусы которых соотносятся строго определенным образом и которые берутся в пропорции, обеспечивающей строго определенную электронную концентрацию на атом [3, 4].

Большой класс стабильных QC-фаз формируется при сплавлении алюминия с переходными металлами. Их атомная структура характеризуется присутствием высокосимметричных кластеров Маккея, включающих 44 атома. Такие квазикристаллы имеют высокую твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения, низкую истираемость, свойства несмачиваемости и отличное сопротивление окислению и коррозии. Им характерны особые оптические свойства, высокое удельное электросопротивление и неметаллическая температурная зависимость его, низкий коэффициент теплопроводности и др. Понятно, что основной целью большинства исследований квазикристаллов является определение свойств QCs и почему они отличаются от свойств металлических кристаллов [4].

Второй большой класс стабильных QCs, к которому относятся и Ti-Zr-Ni-квазикристаллы, строится на основе 55-атомного кластера Бергмана [5]. Такой кластер имеет большое количество тетраэдрически координированных атомов Zr и Ti, что позволяет растворять водород в количестве до 2 H/Me [6]. Этот факт делает эти квазикристаллы весьма

перспективными для практического использования в водородной энергетике, а исследование их структур и свойств особо актуальными.

Ниже представлены результаты исследований по синтезу квазикристаллов в Ti-Zr-Ni- и Ti-Hf-Ni-системах и изучения особенностей их структурного состояния и свойств. Излагаются особенности структурного состояния, свойств электронного транспорта, диффузии водорода, механических и теплофизических свойств квазикристаллических образцов, а также устойчивости структуры и свойств при внешнем воздействии [7-25].

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходные слитки составов $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$, $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ и $Ti_{30}Hf_{56}Ni_{14}$, $Ti_{41,5}Hf_{41,5}Ni_{17}$ получали в дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода в атмосфере аргона под давлением 10^{-5} Па. В качестве исходных компонентов использовали йодидные Ti, Zr, Hf и электролитический Ni, которые подвергались двукратному электронно-лучевому переплаву в сверхвысоковакуумных условиях. Ленточные образцы толщиной от 20 до 100 мкм получали из повторно расплавленного слитка способом сверхбыстрой закалки на быстровращающемся медном диске, охлаждаемом проточной водой. Подробное изложение методики приготовления образцов дано в [25].

Структурные исследования выполняли методами дифракции рентгеновских лучей, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии. Квазикристаллическую фазу идентифицировали в соответствии с методикой, предложенной Д. Каном [26] и развитой в [27]. Подробное изложение данной методики можно найти также в [25].

2. ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа химический состав Ti-Zr-Ni- и Ti-Hf-Ni-слитков и лент отвечал номинальному составу шихты с погрешностью не выше $\pm 0,5$ об.%. Рентгеновский анализ шлифов Ti-Zr-Ni-слитков (массивных образцов) и образцов в виде лент показал, что они являются поликристаллическими. Массивные образцы содержат икосаэдрическую квазикристаллическую фазу (i-фазу) с примитивной (P) элементарной ячейкой, а также фазу Лавеса (Ti,Zr)Ni, структурный тип C14 (L) и твердый раствор α -Ti(Zr). В тонких лентах отдельные зерна размером от ≤ 1 до ≈ 20 мкм имеют вид пятиугольников или треугольников, характерный для граней монокристаллических квазикристаллов.

Установлено, что фазовый состав и совершенство структуры образцов определяются такими параметрами синтеза, как состав шихты, а также скорость вращения закалочного диска V . Так ленты состава $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$ при $V = 20$ м·с⁻¹ содержат кристаллическую фазу (1/1-аппроксимант, W-фаза) и α -Ti(Zr) твердый раствор. Для лент сплава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ основными фазами являются i- и L-фаза. Отмечено,

что увеличение скорости вращения диска (скорости закалки) при неизменности элементного состава приводит к существенному повышению содержания i-фазы. При составе $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ по данным дифракции электронов и рентгенографическим в лентах выявляются i- и W-фаза. Содержание W-фазы снижается при увеличении скорости закалки практически до нуля (рис.1).

Для характеристики структуры икосаэдрической фазы и степени её совершенства принято использовать так называемый параметр квазикристаллическости a_q .

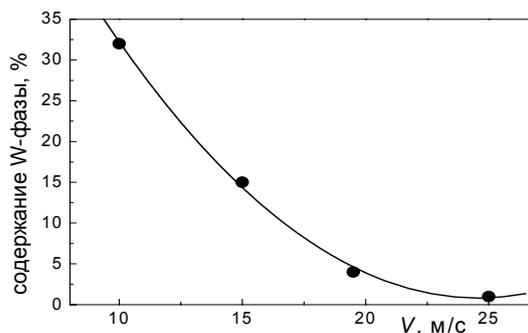


Рис. 1. Изменение содержания W-фазы кристалла-аппроксиманта в зависимости от линейной скорости поверхности закалочного барабана

Он рассчитывается из положения дифракционных максимумов ϑ согласно выражению:

$$a_q = \frac{\lambda}{4 \sin \vartheta} \cdot \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}} = \frac{d}{2} \cdot \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}},$$

где N, M – индексы отражений; d – межплоскостное расстояние; $\tau = 1,618034\dots$ – "золотое число".

Для характеристики совершенства структуры и определения параметров субструктуры (размеров областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций) нами впервые был внедрен способ аппроксимации, а также применен впервые метод рентгеновских многократных наклонных съемок (метод рентгеновской тензометрии) для изучения остаточных макронапряжений. Установлено, что как и фазовый состав, так и напряженное состояние и субструктура лент, параметр квазикристаллическости i-фазы и микротвердость H_m зависят от скорости закалки, определяемой V . Установлено, что чем меньше содержание примесных фаз, тем более совершенной оказывается структура квазикристаллической фазы – больше размер ОКР (L) и параметр a_q (табл. 1).

В лентах, полученных из сплавов, в которых цирконий заменен на гафний, при составе $Ti_{41,5}Hf_{41,5}Ni_{17}$ также наблюдается двухфазное состояние. Совместно с i-фазой присутствует значительное (до 50 %) количество W-фазы даже при максимальной реализованной скорости закалки.

Длительный (до 35 ч) отжиг Ti-Zr-Ni массивных образцов и лент при давлении $\leq 10^{-6}$ Па и температурах от 673 до 823 К способствовал повышению содержания i-фазы за счет L-фазы и α -Ti(Zr). С увеличением длительности отжига совершенство структуры i-фазы повышается, а параметр квазикри-

сталличности растет от 0,51600 до 0,51910 нм (в массивных) и до 0,52100 нм (в ленточных образцах).

При температурах >900 К отмечено превращение *i*-фазы в фазу Лавеса или *W*-фазу. Можно утверждать, что икосаэдрическая фаза является ста-

бильной при температурах ниже 900 К. Таким образом, в результате комплексных исследований для системы Ti-Zr-Ni отработаны оптимальные параметры синтеза однофазных квазикристаллов.

Таблица 1

Зависимость фазового состава, параметров структуры, макронапряжений и микротвердости от химического состава и скорости вращения закалочного диска по данным анализа свободной стороны (СС) лент

Сплав	Ti _{41,5} Zr _{41,5} Ni ₁₇	Ti _{41,5} Zr _{41,5} Ni ₁₇	Ti ₄₅ Zr ₃₈ Ni ₁₇	Ti ₅₃ Zr ₂₇ Ni ₂₀
<i>V</i> , м/с	25	19,5	25	20
Фазовый состав	<i>i</i> -QC	<i>i</i> -QC	<i>i</i> -QC + "следы" фазы Лавеса	тв. раствор α-Ti(Zr)+ <i>i</i> -QC
<i>a_q</i> , нм	0,52226	0,52092	0,51866	0,51180
<i>L</i> , нм	150±3	50±3	30±3	16±3
$\epsilon \cdot 10^3$	1,1±0,1	1,4±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1
σ , МПа	48±5	10±5	80±5	50±5
$H_{ц}$, ГПа	6,9±0,2	7,1±0,2	5,5±0,2	3,9±0,4

3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ

Согласно результатам исследований элементный и фазовый составы, параметры структуры и субструктуры фаз, распределение макронапряжений и отдельных свойств по объему Ti-Zr-Ni-лент являются неоднородными. Размер зерна в латеральном направлении со СС на порядок превышает размер с контактировавшей стороны (КС) лент (рис.2,а). С КС распределение зерен по размерам имеет два максимума. Области очень мелких зерен (≤ 1 мкм) чередуются с областями крупных (до 10 мкм). В поперечном сечении можно выделить три характерные зоны. Первая (периферийная) зона, которая непосредственно контактировала с диском - зона мелких зерен; вторая – зона вытянутых зерен в нормальном к поверхности направлении и третья - зона крупных ограниченных равноосных зерен (см. рис. 2,б). Известно, что такое распределение характерно для кристаллизации в изложнице и осаждения тонких пленок, когда наблюдается градиент температуры по нормали к поверхности. Известно, что общей чертой отмеченных процессов является также формирование текстуры. Установлено, что и в лентах обнаруживается преимущественная ориентация кристаллографических плоскостей, когда оси второго и пятого порядка преимущественно параллельны поверхности. Ширина кривой качания со ВС составляет 4...6 град, а с КС - в 2...4 раза больше.

Согласно данным ВИМС и РЭММА распределение Ti, Zr и Ni является однородным по поверхности со СС. С КС состав мелких зерен отвечает номинальному, а в середине больших зерен концентрация никеля на 4,5 % ниже. Неоднородность распределения никеля и является причиной контраста (см. рис. 2,в). На РЭМ-изображениях в суммарном режиме

вторичных и упруго отраженных электронов наблюдается сложный контраст с чередованием светлых, серых и темных областей (см. рис. 2,г). Он обусловлен вариацией проводимости в точке падения электронного пучка из-за изменения в среднем атомном составе. Светлые области, где более существенна доля упруго отраженных электронов, приписываются квазикристаллической фазе, поскольку по проводимости теоретически и экспериментально она приближается к полупроводникам. Металлический тип проводимости отвечает темным областям. Предполагается, что в объеме лент, а точнее на контактировавшей стороне сосуществуют несколько фаз с близким элементным составом, но с разной структурой и свойствами. Со свободной стороны икосаэдрическая фаза является единственной.

Факт фазовой неоднородности согласуется со сложным характером температурной зависимости электросопротивления, о чем речь будет идти ниже. Его причиной может быть то, что различные по сечению слои расплава кристаллизуются при разных степенях переохлаждения и с разной скоростью. Это может приводить к формированию в лентах остаточных макронапряжений.

Их существование действительно установлено методом рентгеновской тензометрии, причем со СС действуют напряжения растяжения величиной до 150 МПа, а с КС они уравниваются напряжениями сжатия (рис. 3). При исследовании с КС лент, сопоставимых с глубиной проникновения рентгеновских лучей, $a_q \cdot \sin^2 \psi$ -графики оказываются нелинейными. Рассчитанное распределение напряжений по глубине согласуется с размерами отмеченных выше зон (см. рис. 2,б) и зависит от скорости закалки. В сечении лент выявляется градиентный характер изменения параметров, что характеризует струк-

туру и напряженное состояние. Можно видеть (см. рис. 3,в), что параметр квазикристалличности с учетом напряжений a_{q0} из ВС лент выше, чем с КС. Кроме того, с КС он практически не зависит от скорости V и составляет 0,5200...0,5205 нм, тогда как с противоположной стороны параметр с ростом ско-

рости от 10 до 25 м·с⁻¹ линейно растет до 0,5223 нм. Увеличение значения a_{q0} при существенном снижении количества примесных фаз свидетельствует о вхождении всех элементов в икосаэдрическую структуру.

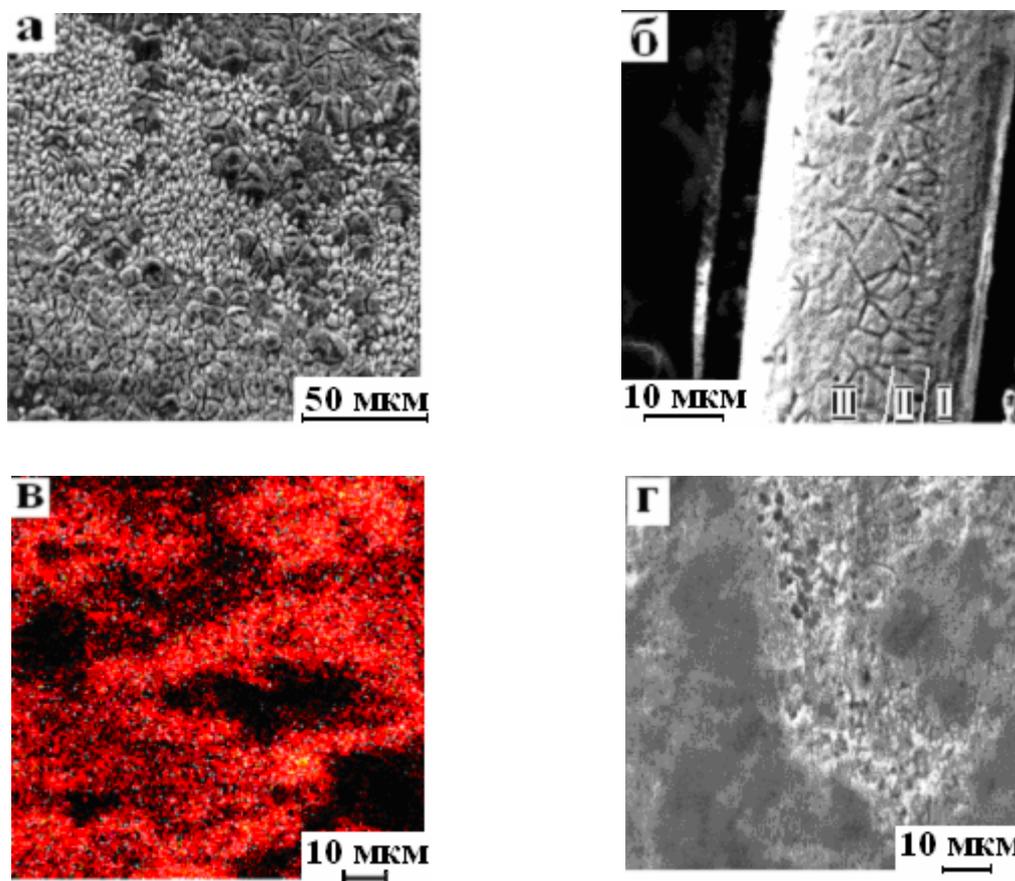


Рис. 2. РЭМ-изображения контактировавшей стороны (а) и поперечного сечения (б) ленты $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, полученной при $V=19,5$ м·с⁻¹, в свете электронов отражения, а также в режиме вторичных электронов (г) и изображение в ионах Ni^+ (в) согласно данным ВИМС

Причиной этого считается относительно более высокая температура СС ленты. Это способствует диффузионному отжигу, ликвидации внутризеренной ликвации никеля.

Кроме того, следует отметить, что совершенство структуры со ВС выше, чем противоположной. Об этом свидетельствует и более высокое значение размера ОКР, что растет до 150 нм при увеличении скорости V . Это отвечает снижению приблизительно на порядок плотности дислокаций, что собраны в стенки и параллельные поверхности. Рентгеновские данные о неоднородности напряжений, структуры и субструктуры коррелируют с таким же неоднородным распределением по сечению образцов значений микро- и нанотвердости. Примечательный тот факт, что микродеформации, а следовательно, и плотность дислокаций, хаотически распределенных внутри ОКР, выше со свободной стороны. Поскольку при $V=10$ м·с⁻¹ разница $\Delta\epsilon = \epsilon_{BC} - \epsilon_{KS}$ небольшая, можно считать, что вклад частиц W -фазы в суммарную деформацию икосаэдрической матрицы является также небольшим. Разница $\Delta\epsilon$ непрерывно растет

(рис.4), несмотря на то, что с увеличением скорости V микродеформации изменяются немонотонно: вначале растут приблизительно в 1,5 раза, а затем несколько снижаются. Отмеченная особенность свидетельствует о накоплении при больших скоростях деформаций от дополнительных дефектов структуры. Этими дефектами являются так называемые «фазонные» дефекты. Этот тип дефектов вносит топологический и химический беспорядок в структуру, и является специфическим для квазикристаллов. Об их присутствии свидетельствует анализ зависимости положения, ширины и интенсивности дифракционных отражений от длины $Q_{\text{перп}}$ - перпендикулярной компоненты дифракционного. Установлено, что при скоростной закалке хаотически распределенные фазонные дефекты накапливаются преимущественно с КС. Именно фазонные деформации определяют немонотонный вид зависимости $\epsilon(V)$. С увеличением скорости V область мелких зерен (I) на рис. 2,б существенно сужается, а градиент теплового поля в сечении соответственно возрастает. Свободная сторона лент испытывает от-

жиг. Дислокации получают возможность перемещаться в поле остаточных напряжений. При этом последние частично снижаются. Возле дислокаций из первичных "фазонов" формируются дискретные

дилатационные шнуры и вводятся "собственные фазонные дефекты". Суммарная плотность «фазонных» дефектов возрастает, образуется доменная структура.

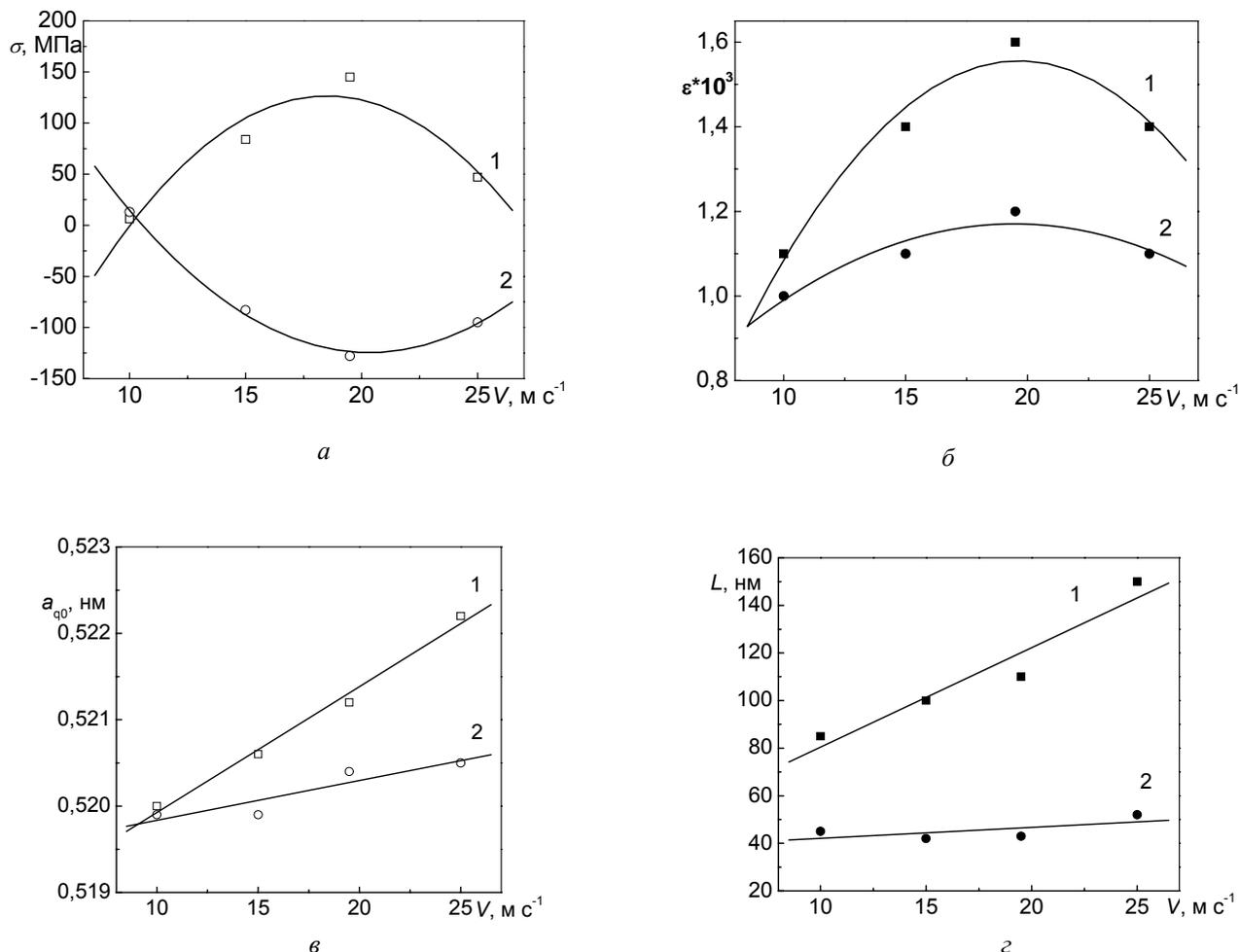


Рис.3. Изменение остаточных макронапряжений (а) в лентах $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, средних микродеформаций (б), параметра квазикристалличности икосаэдрической фазы (в) и размеру ОКР (г) в зависимости от скорости вращения диска при съемке 1 – со свободной стороны и 2 – с контактирующей стороны лент

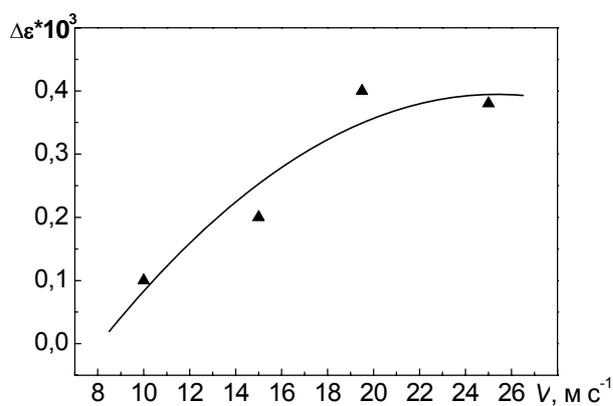


Рис.4. Зависимость от скорости вращения диска разницы величины микродеформации со СС и с КС лент

Деформация структуры становится пространственно неоднородной. Следует отметить, что ди-

фракционное проявление «фазонных» дефектов подобно эффектам дислокационных петель в соответствии с теорией М.Я. Кривоглаза [28].

4. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

Экспериментальные результаты по температурной зависимости электрического сопротивления квазикристаллов в интервале 0,3...300 К приведены в [7, 9, 12, 14] и на рис. 5. Для температурного хода электросопротивления исследованных образцов, содержащих i -фазу, характерны следующие особенности.

В интервале от ~ 2 до 20...50 К наблюдается уменьшение сопротивления с ростом температуры, что может быть вызвано влиянием слабой локализации электронов при низких температурах [29]. Мелкий минимум на зависимости $\rho(T)$ связан с переходом к «металлической» проводимости при более

высоких температурах. Для образца с более совершенной по рентгеновским данным структурой минимум сдвинут в область более высоких температур ($T_{min} \approx 50$ К), для менее совершенного образца - $T_{min} \approx 20$ К. Таким образом, для более совершенного образца область отрицательной температурной производной электросопротивления увеличивается.

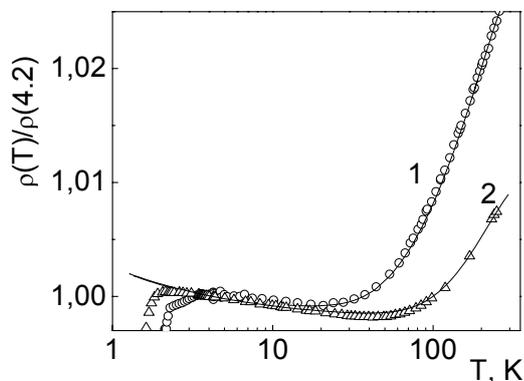


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления лент $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, полученных при скорости V равной $19,5 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (1) и $25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (2)

Отметим, что для наиболее совершенных икосаэдрических квазикристаллов характерно именно уменьшение электросопротивления с ростом температуры ($d\rho/dT < 0$) во всей температурной области существования квазикристалла [29].

Выше T_{min} температурную зависимость сопротивления можно аппроксимировать с погрешностью не хуже 3% следующим соотношением:

$$\rho(T) = \rho_0 + c_3 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot J_3^*\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

$$J_n^*(\theta/T) = \int_A^{\theta/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

где 1-й член представляет собой остаточное сопротивление, а 2-й член учитывает межзонные s - d переходы при рассеянии электронов на фононах [30]. Введение ненулевого нижнего предела интегрирования в дебаевский интеграл обусловлено тем обстоятельством, что электроны с длиной свободного пробега l_e , меньшей длины волны фонона, уже не рассеиваются фононами, поэтому область интегрирования для однофононных процессов сужается до

$$X_{min} = \left(\frac{\pi}{l_e q_D}\right) \left(\frac{\theta}{T}\right) \leq X \leq \left(\frac{\theta}{T}\right) \quad [31-33].$$

Все исследованные образцы являются сверхпроводниками. В [7] мы наблюдали полный сверхпроводящий переход ($\rho=0$) для образца состава $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$, тогда как для образцов $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ было обнаружено только резкое падение сопротивления, свидетельствующее о начале сверхпроводящего перехода. Для образцов состава $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ переход в сверхпроводящее состояние начинается ниже 1,6 К (рис.6).

Ход кривых $\rho(T)$ при $T < 2$ К оказывается ступенчатым. Анализ показал, что число ступеней на температурной зависимости электросопротивления и их высота согласуются с числом и составом фаз, которые выявляются рентгенографически при разделении асимметричных дифракционных профилей на составные максимумы, аппроксимируемые функциями Коши (рис.7).

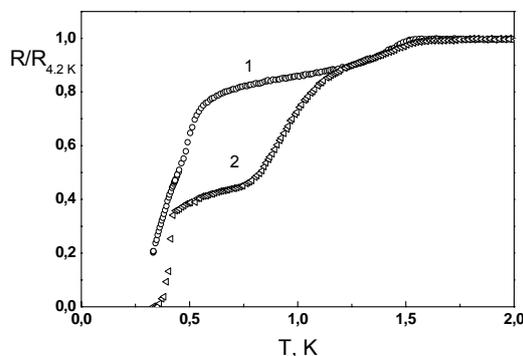


Рис.6. Переход в сверхпроводящее состояние лент $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, полученных при скорости V , равной $19,5 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (1) и $25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (2)

Опираясь на результаты собственных исследований и литературные данные, мы нашли, что составы фаз, соответствующие максимумам 2, 3 и 4 на рис.7, есть $Ti_{40}Zr_{42,5}Ni_{17,5}$; $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ и $Ti_{43,5}Zr_{43,5}Ni_{13}$, соответственно. Из них две первые фазы являются квазикристаллическими, а третья отождествляется с $1/1$ -аппроксимантом (W -фаза). Мы полагаем, что причиной неоднородности фазового состава является неоднородность температурного поля при спиннинговании.

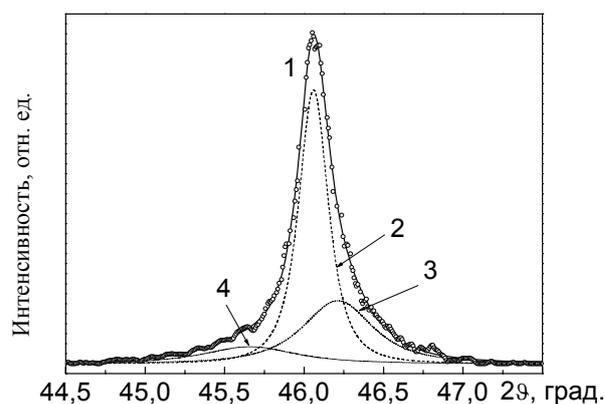


Рис.7. Распределение интенсивности дифракционного пика (18,29) от ленты $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$, что получена с $V=25 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, по результатам съемки в $\lambda_{K\alpha}$ -Fe-излучении: 1 - экспериментальное распределение интенсивности; 2, 3, 4 - составные максимумы по данным полнопрофильного компьютерного моделирования

В табл. 2 приведены характеристики указанных гипотетических фаз. Сопоставляя рис. 6 с данными табл. 2, можно предположить следующее.

1) Ступенька в области 0,9 К есть только для образца с $V=25$ м/с, поэтому ее следует связать с W -

фазой состава $Ti_{43,5}Zr_{43,5}Ni_{13}$, которая имеется в этом образце, но отсутствует в образце с $V=19$ м/с.

2) Полное обращение сопротивления в нуль ($T_C \approx 0,4$ К) можно связать с преобладающей в обоих образцах икосаэдрической фазой гипотетического состава $Ti_{40}Zr_{42,5}Ni_{17,5}$ [9, 12]. В образце с $V=19$ м/с структура этой фазы менее совершенна, чем для об-

разца с $V=25$ м/с, поэтому сверхпроводящий переход для $V=19$ м/с шире, и в исследованном температурном диапазоне ($T > 0,3$ К) нулевое сопротивление не достигается.

3) Фаза состава $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ ответственна за ступеньки в области 1,4 К, которые также наблюдаются для обоих образцов.

Таблица 2

Усредненные величины параметра квазикристалличности a_q , ширины линий (на половине высоты) B и объёмных долей различных фаз в образцах

Состав фазы	$V=19,5$ м/с			$V=25$ м/с		
	$a_q, \text{Å}$	B , град	Объёмная доля	$a_q, \text{Å}$	B , град	Объёмная доля
$Ti_{40}Zr_{42,5}Ni_{17,5}$	5,217	0,22	0,75	5,214	0,13	0,73
$Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$	5,184	0,33	0,22	5,188	0,32	0,17
$Ti_{43,5}Zr_{43,5}Ni_{13}$	5,267	0,49	0,03	5,282	0,36	0,10

В интервале 0,3...2 К изучено влияние магнитного поля до 16 кЭ на сверхпроводящий переход в квазикристаллах $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$. По началу отклонения $\rho(T)$ от уровня нормального состояния определяли поле H_{C2} . Температурная зависимость поля H_{C2} для фазы $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ может быть аппроксимирована соотношением, учитывающим влияние парамагнетизма на H_{C2} в случае «грязного» сверхпроводника. Аппроксимация даёт $H_{C2}(0) \approx 14$ кЭ для образца с $V=19$ м/с и $H_{C2}(0) \approx 12$ кЭ для образца с $V=25$ м/с, т. е. в более совершенных образцах $H_{C2}(0)$ несколько меньше, чем в менее совершенных образцах. В [11] были получены зависимости $H_{C2}(T)$ для икосаэдрических квазикристаллов Al-Cu-Li и Al-Cu-Mg. Аппроксимация этих данных показывает отсутствие парамагнитного эффекта и существенно более низкие значения $H_{C2}(0) \approx 2$ кЭ.

Отметим, что все известные сейчас квазикристаллические сверхпроводники – Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li и Ti-Zr-Ni принадлежат к ТС-классу, для которого характерны более высокие по сравнению с MI-классом значения электронной концентрации ($e/a \geq 2,1$) и отношения квазирешеточной константы к среднему атомному диаметру ($a_R/d \sim 1,75$) [3].

5. НАКОПЛЕНИЕ И ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА

Квазикристаллы Ti-Zr-Ni-системы поглощают в виде твёрдого раствора водород в концентрации до $H/M = 1,9$. Отношение числа водородных атомов к числу атомов металла больше, чем интерметаллидов $LaNi_5$, ZrV_2 , $ZrNi$ и др. Например, для $LaNi_5$ $H/M = 1,1$ [4, 33]. Поэтому указанные квазикристаллы могут представлять интерес для использования их в качестве аккумуляторов водорода или водородосодержащих соединений. Для расчета характерных времен выравнивания концентрации водорода, его сорбции и десорбции необходимы данные о диффузии водорода в этих материалах, поэтому исследование диффузии водорода в них

представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Образцы для исследований в виде брусков прямоугольного сечения (1×1 мм) и длиной около 15 мм вырезались из слитка номинального состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ электроискровым способом.

Коэффициент диффузии определяли по увеличению электросопротивления образца по мере поступления в его объём водорода из тонкого поверхностного слоя. Сопротивление измеряли четырёхзондовым методом вдоль длинной стороны образца. Наводороженный поверхностный слой создавали быстрым электролитическим насыщением. Непосредственно после наводороживания сопротивление образца практически не изменялось, поскольку насыщенный слой был столь узким, что его вкладом в общее сопротивление образца можно было пренебречь.

Для расчета коэффициента диффузии использовали начальные и граничные условия диффузии из слоя в объём при условии отсутствия потока через границы:

$$C(X, 0) = \begin{cases} C_0, & 0 < X < h < l \\ 0, & h < X < l, \end{cases}$$

$$\partial C / \partial X |_{X=0, l} = 0.$$

В этом случае количество водорода в исследуемом объёме можно представить в виде [34]:

$$M(t) = -D \int_0^l \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} |_{x=h} dx, \text{ т. е.}$$

$$M(t) = A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right],$$

где t – время; D – коэффициент диффузии; $A \sim 2C_0 l / \pi^2$.

В области твёрдого раствора прирост электросопротивления $\Delta\rho$ можно считать пропорциональным количеству водорода в образце. Варьируя параметры A и D , можно аппроксимировать экспериментальную зависимость $\Delta\rho(t)$, добываясь минимального значения среднего квадратичного отклонения.

Расчет по приведенной выше формуле для диффузионного отжига при 354 К дает значение коэффициента диффузии водорода в образце $Ti_{4,5}Zr_{3,8}Ni_{1,7}$ равным $D = 1,47 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при минимальном значении среднего квадратичного отклонения 4%. Это значение по порядку величины близко к соответствующему значению D для титана [35].

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИЯ Ti-Zr-Ni-КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

Механические свойства образцов исследовали методом наноиндентирования [36, 37] на установке Nano Indenter-II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA с использованием трёхгранного индентора Берковича. Точность измерения глубины отпечатка составляла $\pm 0,04 \text{ нм}$, нагрузки на индентор $\pm 75 \text{ нН}$. Отпечатки наносились на расстоянии 30 мкм друг от друга, и на каждом образце производилось по 5 измерений. Каждое испытание состояло из двух циклов. 1-й цикл предназначался для определения модуля упругости и твёрдости образца по методике Оливера и Фарра [36]. Во 2-м цикле повторного индентирования при сформированном отпечатке получали кривую упругопластического нагружения, которая характеризует механическое поведение при контактном нагружении. Отметим, что размер отпечатка при испытаниях не превышал размера зерна.

В результате испытаний установлено, что наибольшие значения нанотвёрдости $H=8 \text{ ГПа}$ и модуля Юнга $E=(113\pm 4) \text{ ГПа}$ наблюдается в однофазных квазикристаллических $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ образцах с самой совершенной структурой [13, 14, 25]. В неоднократных испытаниях, что приходилось на разные зерна поликристалла, отмечено, что все линейные начальные участки разгрузки параллельные между собой с относительной погрешностью до 1%. Такой результат позволяет утверждать, что модуль Юнга, который рассчитывается из наклона начального участка разгрузки, является величиной, изотропной для икосаэдрических квазикристаллов. Было отмечено, что степень упругого возобновления H/E квазикристаллической фазы является более высокой, чем для кристалла, и зависит от совершенства икосаэдрической структуры.

Обработка экспериментальных графиков нагрузки-перемещения на второй степени упругопластичной деформации позволила установить, что энергия активации пластической деформации Ti-Zr-Ni квазикристалла при комнатной температуре составляет $\approx (0,70 \pm 0,5) \text{ эВ/ат}$. Эта величина является близкой к энергии термической активации пластической деформации для квазикристаллов на основе алюминия.

Определено, что фазовый состав образцов и совершенство структуры i -фазы определяют механизм деформации квазикристаллов. Особенности деформации квазикристалла по сравнению с кристаллом отображены на рис.8. Выявлено, что пластическая деформация квазикристалла на стадии контактной деформации с нарастанием нагрузки протекает ступенчато. Чередуются участки медленной упруго-

пластической и очень быстрой пластичной деформации.

Основываясь на литературных данных по высокотемпературной деформации, предлагается качественная модель пластической деформации квазикристаллов при комнатной температуре. Начальный этап деформации связан с диффузионным переползанием дислокаций и накоплением фазонных дефектов. Увеличение плотности фазонных дефектов способствует "деформационному размягчению". Каждый следующий этап пластической деформации проходит более быстро и при все меньшем значении контактного давления. Всплеск скорости деформации обусловлен "скольжением" расщепленных дислокаций по полю "фазонов" с формированием единичной полосы скольжения [13].

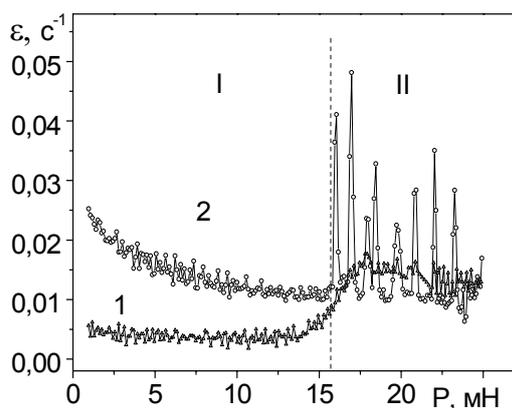


Рис.8. Графики зависимости скорости относительной деформации $\dot{\epsilon}$ от величины нагрузки P для эталонного кристаллического образца $W+12\%Ta$ (1) и для самого совершенного ленточного $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ образца (2), где I – участок упругой деформации, II – участок пластической деформации

7. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ti-Zr-Ni-КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

Несмотря на значительный прогресс в исследовании квазикристаллов, их теплофизические свойства остаются одной из малоизученных сторон. В первую очередь это касается характеристик, что определяются динамикой решетки. Для однофазных образцов $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ при изменении рабочей температуры в вакуумной камере от 80 до 300 К выполнен анализ положения и интенсивности дифракционных максимумов от нескольких непараллельных кристаллографических плоскостей. Следует отметить, что понижением температуры было подавлено накопление фазонных дефектов, что могло бы внести погрешность в эксперимент. Эталонном в экспериментах служила сверхчистая (99,95) медь. В результате рентгенографических исследований были получены данные о величине коэффициента термического расширения, среднеквадратичных отклонений атомов и характеристической температуры квазикристаллической фазы. Определено, что в указанном температурном интервале средний линейный коэффициент термического расширения α составляет $(8\pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а величина среднеквадратичных от-

клонений атомов $\overline{U^2}$ при комнатной температуре - $4,2 \cdot 10^{-4}$ нм². Рентгеновская характеристическая температура Дебая оценена равной $\Theta_D = (340 \pm 20)$ К. Это значение практически совпадает с Θ_D , которое использовали как параметр подгонки при аппроксимации температурной зависимости электросопротивления в области металлической проводимости.

О достоверности полученных данных свидетельствует тот факт, что значение Θ_D , определенное для меди ((310 ± 20) К), хорошо согласуется с литературными данными ($\Theta_D = (315 \pm 10)$ К).

Поскольку значения теплофизических характеристик, определенные из анализа различных дифракционных максимумов, совпадают в рамках ошибки эксперимента, то делается заключение, что указанные выше теплофизические характеристики для квазикристалла являются величинами изотропными.

8. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОГО И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Известно, что структуры, сформированные в неравновесных условиях, к которым относится и скоростная закалка, характеризуются гетерофазностью, существованием остаточных макро- и микронапряжений, повышенной дефектностью. В условиях внешнего воздействия они должны стремиться перейти в новое квазиравновесное состояние. Вопрос об устойчивости структуры квазикристаллов в настоящее время является мало изученным.

Изучение структурных изменений в однофазных $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ -лентах при тепловой обработке в области стабильности икосаэдрической фазы [38] проводили путем изохронных (1 ч) отжигов в безмасляном вакууме при 10^{-10} Па и температуре от 673 до 823 К. Установлено, что в исходно напряженных лентах наблюдаются стимулированные температурой изменения структурного состояния. Они проявляются в изменении параметра квазикристалличности, размера областей когерентного рассеяния, величины микродеформаций и плотности фазонных дефектов. С повышением температуры характер изменений меняется. В интервале до 700...723 К происходит отжиг ростовых дефектов структуры. При температуре $T \approx 723$ К наблюдается частичное $i' \rightarrow i + W$ фазовое превращение, при котором первичная неупорядоченная и пресыщенная квазикристаллическая фаза распадается на две равновесные фазы. Механизм превращения включает скольжение дислокаций в поле напряжений, диффузионное собирание возле дислокаций исходных "замороженных фазонных дефектов" и накопление скоррелированных фазонных стенок, что приводит к формированию зародыша W -фазы. Движущей силой превращения является снижение энергии упругой деформации при уменьшении остаточных микронапряжений максимально на 80%.

8.1. Влияние водорода на структуру, субструктуру и свойства

Водород является наименьшей примесью, вводимой в материалы. Для расчета процессов обратимой сорбции-десорбции необходимо знать как макроскопический коэффициент диффузии при различных концентрациях и температурах, так и особенности структурного состояния растворителя. Степень насыщения водородом материалов удобно оценивать по величине дилатации решетки. Для $Ti-Zr-Ni$ -квазикристаллов необходимая для расчетов информация содержится в [6]. Наряду с эффектом дилатации насыщение структуры QC водородом приводит к изменению электронной концентрации и перераспределению сил межатомного взаимодействия. Поэтому можно ожидать, что гидрогенизация приведет к изменению физических свойств квазикристаллов.

Рентгенографически насыщение водородом проявляется в сдвиге дифракционных максимумов, изменении их интенсивности и ширины на половине высоты. По величине сдвига максимальное содержание водорода в i -фазе оценено для наших образцов как $H/M \leq 0,4$.

Выявлено, что в массивных образцах водород уже при малых концентрациях стимулирует фазовое превращение фазы Лавеса в икосаэдрическую фазу. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности линий i -фазы по отношению к линиям фазы Лавеса. Предполагается, что определяющую роль в этом играет электронный фактор. Водород располагается в тетраэдричных междоузлиях и отдает частично электрон. Электронная концентрация повышается до уровня стабильности i -фазы.

Введение водорода в ленточные образцы в малых ($< 0,1$ Н/М) количествах приводит к совершенствованию структуры и субструктуры i -фазы. Увеличивается размер ОКР и снижаются микродеформации. При $H/M > 0,15$ снижается концентрация однородных фазонных деформаций, но начинает увеличиваться плотность дислокаций и в стенках, и хаотически распределенных. Установлено, что введение водорода в структуру квазикристалла приводит к изменению механических свойств: снижаются модуль Юнга на $\approx 15\%$, микротвердость на 30%, а H/E увеличивается на 30 % независимо от исходного фазового состава. Приблизительно также ослабляется температурная зависимость электросопротивления на участке металлической проводимости. Все эти данные свидетельствуют о совершенствовании икосаэдрической структуры при растворении в квазикристалле малого количества водорода.

8.2. Влияние радиационного воздействия

Поскольку структуре квазикристаллов не свойственна трансляционная инвариантность, то квазикристаллы рассматривают как перспективные материалы в плане радиационной стойкости [39]. Эксперименты в этом направлении в настоящее время являются единичными. В данной работе использовано облучение квазикристаллических лент $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ квантами ВУФ (τ до 17 ч), рентгеновским тормозным излучением ($h\nu_{max} = 1$ МэВ, D до

4000 рад), а также потоком электронов и протонов с энергией 100 кэВ и дозой до $1,3 \cdot 10^{17}$ см⁻² [23, 24]. Эти условия моделируют длительное пребывание в условиях открытого космического пространства.

Согласно экспериментальным данным в объеме всех образцов далеко за пределами проективного пробега или скин-слоя происходят структурные превращения, которые заключаются в изменении уровня начальных макронапряжений, параметров структуры и субструктуры квазикристаллической фазы. Так, ВУФ-облучение квазикристалла стимулирует снижение на 60...90 % остаточных макронапряжений, увеличение параметра квазикристалличности с учетом напряжений на $(9...12) \cdot 10^{-5}$ нм, рост размера ОКР и величины микродеформаций на 20%. При электрон-протонном облучении параметр квазикристалличности и уровень микродеформации, как правило, уменьшаются. Определено, что масштаб стимулируемых изменений определяется совершенством исходной структуры и ее однородностью. Так, изменения субструктурных характеристик тем выше, чем выше дефектность в исходном состоянии. Стимулируемые структурные изменения объясняются в рамках теории радиационной ползучести. Изменение параметров структурного состояния связано со снижением плотности начальных точечных дефектов закалочной природы и в отдельных случаях с накоплением в объеме образцов дислокационных петель. Уменьшение величины микродеформаций и роста размера областей когерентного рассеяния обусловлено перемещением дислокаций в поле начальных макронапряжений и отжигом их в результате эффективной сорбции точечных дефектов. Немонотонность процессов свидетельствует о последовательности стадий отжига первичных дефектов и накопления вторичных радиационных дефектов при больших дозах облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1984, v. 53, p. 1951-1953.
2. C. Esclandon // *C.R. Acad. Sci. Paris.* 1902, v. 135, p. 891-893.
3. C. Janot. *Quasicrystals*. Oxford: Clarendon press, 1994, 409 p.
4. Z.M. Stadnik. *Physical properties of quasicrystals*. Berlin: Springer, 1999, 365 p.
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) // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1998, v. 58, p. 2578-2585.
6. A.M. Viano, E.H. Maizoub, R.M. Stroud, M.J. Kramer, S.T. Misture, P.C. Gibbons, K.F. Kelton. Hydrogen absorption and storage in quasicrystalline and related Ti-Zr-Ni alloys // *Phil. Mag. A.* 1998, v. 78, p. 131-141.
7. V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malykhin, B. Merisov, A. Pugachov. Superconductivity of Ti-Zr-Ni Alloys Containing Quasi-Crystals // *Physics Letters A.* 2002, v. 303, p. 87-90.
8. V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malykhin, B. Merisov, A. Pugachov. Diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003, v. 15, p. 5001-5004.
9. V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malykhin, B. Merisov, A. Pugachov. The electrical resistivity of Ti-Zr-Ni quasicrystals in the interval 1.3-300 K // *Physics Letters A.* 2003, №349, p. 539-543.
10. V. Azhazha, S. Dub, G. Khadzhay, S. Malykhin, B. Merisov, A. Pugachov. Structure and peculiarities of nanodeformation in Ti-Zr-Ni quasicrystals // *Phil. Mag.* 2004, v. 84, № 10, p. 983-990.
11. В.М. Ажажа, А.Т. Пугачёв, С.С. Борисова, А.Н. Гриб, С.В. Малыхин, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, С.Н. Дуб. Изменение структуры, субструктуры и физических свойств Ti-Zr (Hf)-Ni квазикристаллов при насыщении водородом // *Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение.* 2004, в. 1.15, с.7-11.
12. В.М. Azhazha, G.Ya. Khadzhay, S.V. Malykhin, B.A. Merisov, H.R. Ott, A.T. Pugachov, A.V. Sologubenko. The electrical resistivity of $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ quasicrystals in the temperature region 0.3-300 K // *Fizika Nizkikh Temperatur.* 2005, v. 31, № 6, p. 629-633.
13. В.М. Ажажа, С.С. Борисова, С.Н. Дуб, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай. Механическое поведение Ti-Zr-Ni-квазикристаллов при наноиндентировании // *Физика твердого тела.* 2005, т. 47, № 12, с. 2170-2175.
14. В.М. Ажажа, С.М. Дуб, А.Н. Гриб, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Л.И. Гладких. Синтез, структура, субструктура, остаточные напряжения и отдельные физические свойства Ti-Zr-Ni-квазикристаллов // *Вісник Харківського національного університету. Сер. Фізика.* 2006, № 9, № 739, с103 -107.
15. S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, E.E. Chernokhvo-stenko. Thermal Expansion and Debye Temperature of Ti-Zr-Ni Quasicrystal // *Functional Materials.* 2006, v. 13, № 4, p. 596-599.
16. S. Malykhin. Residual stresses in $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ quasi-crystalline ribbons measured by X-ray diffraction // *Functional Materials.* 2007, v. 14, №2, p. 223-227.
17. В.М. Ажажа, С.С. Борисова, А.Н. Гриб, С.Н. Дуб, С.В. Малыхин, Б.А. Мерисов, А.Т. Пугачев, Г.Я. Хаджай. Особенности структуры и механических свойств сплавов Ti-Zr-Ni, содержащих квазикристаллическую фазу // *Сб. докл. 9-го Международного симпозиума "Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы"*. Харьков, 21-26 апреля 2003 г. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2003, с 152-159.
18. В.М. Ажажа, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Л.И. Гладких, С.С. Борисова, Б.А. Савицкий. Структура, субструктура и напряженное состояние ленточных квазикристаллов Ti-Zr-Ni // *Труды V Международной конференции "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении"*. Воронеж, 3-5 октября 2004 г. Воронеж: Вор. гос. техн. ун-т, 2004, с. 91-92.
19. В.М. Ажажа, С.Н. Дуб, А.Н. Гриб, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв.

- Синтез, структура, субструктура, остаточные напряжения и отдельные физические свойства Ti-Zr-Ni-квазикристаллов // *Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали 7-ї Міжнародної конференції*. Харків, 14-15 грудня 2005 р. Харків: ХНУ. 2005, с. 74.
20. V. Azhazha, S. Malykhin, A. Pugachov, S. Dub, A. Grib, G. Khadzhay, B. Merisov. Synthesis, structure, substructure, residual stresses and properties of Ti-Zr-Ni and Ti-Hf-Ni icosahedral quasicrystals // *Crystal materials'2005.ICCM'2005*. Kharkov, Ukraine, 30 May-2 June 2005. Kharkov, 2005, p.26.
21. В.М. Ажажа, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Е.Н. Решетняк, М.В. Решетняк. Структура, субструктура и напряженное состояние Ti-Zr-Ni-квазикристаллов // *Современное материаловедение: достижения и проблемы: Международная конференция MMS-2005*, Киев, 26-30 сент. 2005 г. К., 2005, т. 1, с. 414-415.
22. V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malykhin, B. Merisov, A. Pugachov. Diffusion of hydrogen in Ti-Zr-Ni quasicrystals // *VII International Conference "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS'2003)*. Судак, Крым, 14-20 сент. 2003 г. Судак, 2003, с. 238-241.
23. В.М. Ажажа, С.Д. Лавриненко, Ю.Ф. Лонин, Н.Н. Пилипенко, Б.В. Середа, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Е.Н. Решетняк, А.Л. Топтыгин, Н.А. Кузьменко. Структурные изменения в быстро-закаленных лентах металлических сплавов при радиационном воздействии // *XVII Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта, Крым, 4-9 сент. 2006 г. Харьков, 2006, с. 76.
24. Н.А. Кузьменко, С.В. Малыхин, Ю.А. Похил, А.Т. Пугачёв, М.В. Решетняк, А.Л. Топтыгин. Влияние облучения на структуру и субструктуру $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ -квазикристаллов // *Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: III-Всероссийская конференция ФАГРАН-2006*. Воронеж, Россия, 8-14 окт. 2006 г. Воронеж, 2006, т. 1, с. 562-565.
25. 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. Синтез и стабильность Ti-Zr-Ni-квазикристаллов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники"*. 2007, №4, с. 82-87.
26. J. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // *J. Mat. Res.* 1986, v. 1, № 1, p. 30-54.
27. P. Lu, K. Deffeyes, P. Steinhard, N. Yao. Identifying and indexing icosahedral quasicrystals from powder diffraction patterns // *Phys.Rev.Lett.* 2001, v. 87, № 27, p. 275507-1-275507-4.
28. М.А. Кривоглаз. *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*. Киев: "Наукова думка", 1983, 408 с.
29. L. Colquitt. Electrical and thermal resistivities of the nonmagnetic transition metals with a two-band model // *J. Appl. Physics*. 1965, v. 36, N 8, p. 2454-2458.
30. A.B. Pippard // *Phil. Mag.* 1955, v. 46, p. 1104.
31. M. Kaveh, N. Wiser // *Phys. Rev. B.* 1987, v. 36, p. 6339.
32. R. Berman. *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976, 348 p.
33. R. Nicula, A. Jianu, A.R. Biris, D. Lupu, R. Manaila, A. Devenyi, C. Kumpf, E. Burkel. Hydrogen storage in icosahedral and related phases of rapidly solidified Ti-Zr-Ni alloys // *European Physical Journal B.* 1998, v. 3, № 2, p. 1-5.
34. А.И. Райченко. *Математическая теория диффузии в приложениях*. Киев: "Наукова думка", 1981.
35. *Водород в металлах*. Т. 1. *Основные свойства* / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькия. М.: «Мир», 1981, с. 475.
36. W.C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1992, v. 7, № 6, p. 1564-1583.
37. С.И. Бульчев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский, Г.Д. Шнырев. Определение модуля Юнга по диаграмме вдавливания индентора // *Заводская лаборатория*. 1973, № 39, с. 1242-1247.
38. K.F. Kelton, A.K. Gangopadhyay, G.W. Lee, L. Hanne, 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.
39. Ш.Х. Ханнанов. Кристаллическое, квазикристаллическое и аморфное состояния металлов // *ФММ*. 1993, т. 75, № 2, с.26-37.

Статья поступила в редакцию 05.10.2009 г.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ Ti-Zr-Ni-КВАЗІКРИСТАЛІВ

В.М. Ажажа, С.В. Малихін, Б.О. Мерісов, А.Т. Пугачов, Г.Я. Хаджай

Для зразків Ti-Zr-Ni-системи: масивних, отриманих рівноважною кристалізацією в виливниці, та стрічок товщиною від 20 до 100 мкм, отриманих швидкісним загартуванням на одному диску, досліджена залежність фазового складу від складу шихти з надчистих компонентів і швидкості обертання диска. Знайдені технологічні параметри синтезу зразків однофазних або з переважаючою часткою ікосаедричної квазікристалічної структури. Досліджені особливості структури, субструктури і напруженого стану стрічок. Встановлено, що в перетині стрічок має місце градієнтна зміна фазового складу, розміру зерна, мікро- та нанотвердості, модуля Юнга, а також параметрів структури, субструктури і величини залишкових макронапружень. Розподіл залежить від швидкості загартування. Вивчений температурний характер зміни електричного опору без поля і з накладенням магнітного поля. Знайдений перехід в стан надпровідності. Досліджені властивість накопичення водню і параметри його дифузії, механічні властивості і характер деформації, а також теплофізичні властивості Ti-Zr-Ni-квазікристалів. Вивчена еволюція структурного і напруженого стану квазікристалів в результаті теплової дії, насичення воднем і опромінювання.

STRUCTURE AND PROPERTIES FEATURES OF Ti-Zr-Ni-QUASICRYSTALS

V.M. Azhazha, S.V. Malykhin, B.A. Merisov, A.T. Pugachov, G.Ya. Khadzhay

For Ti-Zr-Ni ingots prepared by equilibrium crystallization, and 20 to 100 μm ribbons obtained by rapid quenching on the same disc, the dependence of phase composition on the super-pure components charge mixture composition and on the disc velocity has been studied. The technology parameters for synthesis of QC single-phase structures or ones with prevailing portion of icosahedral quasicrystalline structure were determined. The peculiarities of structure, substructure and stress state of the ribbons were studied. Through the ribbon section, the gradient variations of phase composition, grain size, micro- and nano-hardness, Young modulus, structure and substructure parameters, and residual stress level were established. The gradient distributions depend on the quenching speed. The temperature behaviour of electrical resistivity without external magnetic field and under magnetic field was investigated. The transition to superconductivity state was found. The properties of hydrogen accumulation and the parameters of its diffusion, as well as mechanical properties and deformation features, and thermo-physical properties of Ti-Zr-Ni quasicrystals were studied. The evolution of structure and stress state in quasicrystals as a result of thermal influence, hydrogen saturation, and irradiation was analyzed.