

КВАЗИКРИСТАЛЛЫ В СИСТЕМЕ Ti–Zr–Ni

С.А. Сибирцев, В.Н. Чеботников, В.В. Молоканов,
Ю.К. Ковнеристый

В быстрозакаленных сплавах системы Ti–Zr–Ni в широкой области концентраций обнаружена икосаэдрическая фаза состава $Ti_{80-x}Zr_xNi_{20}$ ($x = 20 - 60$). Исследована структура и физические свойства квазикристалла $Ti_{53,5}Zr_{26,5}Ni_{20}$.

Метастабильная фаза, обладающая симметрией икосаэдра (икосаэдрическая) и имеющая дальний ориентационный и дальний трансляционный порядок, впервые была открыта в быстрозакаленном сплаве $Al_{18}Mn_{16}$ ¹. К настоящему времени квазипериодические фазы идентифицированы уже в ряде сплавов (в том числе $(Ti_{1-x}V_x)_2Ni$, $x = 0, 0-0,3$ ²), большинство из которых в равновесном состоянии содержат фазу типа Франка–Каспера. Анализ равновесных диаграмм состояния показал, что многие быстрозакаленные икосаэдрические фазы располагаются вблизи эвтектик, образованных взаимодействием фаз Франка–Каспера с неупорядоченным ОЦК или ГЦК твердым раствором. Исходя из этой предпосылки для исследования был выбран разрез $Ti_{80}Ni_{20} - Zr_{80}Ni_{20}$ диаграммы Ti–Zr–Ni, проходящий через эвтектические области, образованные взаимодействием интерметаллических соединений Ti_2Ni , тройной фазы Лавеса ZrTiNi (тип $MgZn_2$) и Zr_2Ni (тип $CuAl_2$) с ОЦК-твердым раствором Ti, Zr.

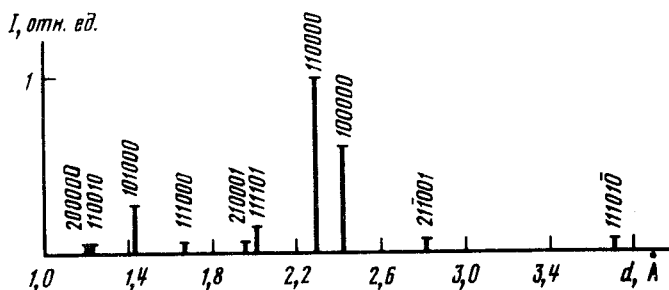
Сплавы $Ti_{80-x}Zr_xNi_{20}$ ($x = 0, 0; 20,0; 26,5; 33,0; 40,0; 47,0; 60,0; 80,0$) были приготовлены из йодидного Ti и Zr (99,98 %) и электролитического Ni (99,99 %) в дуговой печи в атмосфере гелия. Быстрозакаленные ленты сплавов толщиной 50 мкм, шириной 1,5–2,0 мм получали методом спиннингования расплава в атмосфере гелия. При приготовлении быстрозакаленной ленты сплава $Ti_{53,5}Zr_{26,5}Ni_{20}$ осуществляли торможение закалочного диска в процессе разлива расплава, что позволило получить ленту толщиной от 10 до 300 мкм.

Рентгенодифракционный фазовый анализ проводили на порошках в излучении $Cu - K_{\alpha}$. Погрешность измерения межплоскостного расстояния составляла не более 0,01 Å. Индексирование дифракционных линий в системе икосаэдрических индексов проводили по методике³. Микротвердость HV измеряли при нагрузке 0,98 Н. Удельное электросопротивление лент измеряли при постоянном токе четырехконтактным методом на образцах длиной 200 мм. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили при непрерывном нагревании/охлаждении в диапазоне 300 – 1173 К со скоростью 7,5; 15; 30; 60 К/мин.

Быстрозакаленные ленты всех составов были хрупкими. Рентгеновским анализом установлено, что икосаэдрическая фаза присутствует в широком интервале составов при содержании Zr от 20 до 60 ат. %. Дифракционных максимумов, принадлежащих другим фазам, при использованной скорости охлаждения лент $v_{охл} = 10^6$ К/с, не обнаружено. В лентах составов $Ti_{80}Ni_{20}$ и $Zr_{80}Ni_{20}$ присутствия икосаэдрической фазы не зафиксировано.

Для более детального исследования был выбран сплав $Ti_{53,5}Zr_{26,5}Ni_{20}$, принадлежащий низкотемпературной области составов на равновесной диаграмме состояния. По данным рентгеновского анализа структура сплава в исходном литом состоянии состоит из фазы Лавеса ZrTiNi и твердого раствора на основе низкотемпературной полиморфной ГП-модификации Ti и Zr. В быстрозакаленной ленте пластичные участки толщиной до 15 мкм являются аморфными. В диапазоне толщин 20 – 80 мкм ($v_{охл} = 10^7 - 6 \cdot 10^5$ К/с) ленты имели (в пределах чувствительности метода) однофазную икосаэдрическую структуру. При толщинах лент выше 100 мкм фиксировалось, наряду с икосаэдрической фазой, присутствие фазы ZrTiNi, количество которой возрастало с увеличением толщины.

На рисунке приведена штрих-диаграмма дифрактограммы быстрозакаленного сплава $Ti_{53,5}Zr_{26,5}Ni_{20}$, имеющего икосаэдрическую структуру. Экспериментальные значения отношения d_{100000}/d_i хорошо совпадают с расчетными. Дифракционная картина икосаэдрической фазы качественно более всего соответствует дифрактограммам икосаэдрических фаз $Mg-Al-Zn$ ⁴ и $Ga-Mg-Zn$ ⁵ и, вместе с последними, отличается от таковой для икосаэдрической фазы $Al-Mn$ ³ соотношением интенсивностей двух самых сильных линий (100000), (110000) и практически отсутствием малоугловых линий (110001) и (111010).



Штрих-диаграмма дифрактограммы быстрозакаленного сплава $Ti_{53,5}Zr_{26,5}Ni_{20}$, имеющего икосаэдрическую структуру. Указаны индексы отражающих плоскостей, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий

Удельное электросопротивление икосаэдрической фазы составляет $\rho_{300} = 185 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Это значение близко к полученным нами ранее значениям ρ аморфных сплавов, кристаллизующихся по полиморфному типу с выделением фазы Лавеса $ZrTiNi$. Микротвердость икосаэдрической фазы составляет $HV = 7300 \text{ МПа}$ и близка к значению, полученному для литого сплава этого состава.

Методом ДТА установлено, что икосаэдрическая фаза сохраняет устойчивость до 968 К (скорость нагревания 30 К/мин). Процесс перекристаллизации фиксировали по эндоэффекту, по интенсивности равному эффекту полиморфного перехода. Энергия активации фазового превращения, рассчитанная по методу Киссинджера, составила $E_a = 5,5 \text{ эВ/атом}$. Обычно стадии кристаллизации и перекристаллизации при нагреве быстрозакаленных сплавов сопровождаются экзоэффектами. Отмеченный тип перехода икосаэдрической фазы свидетельствует о ее термодинамической стабильности по отношению к высокотемпературному структурному состоянию.

Распад икосаэдрической фазы проходит до конца только после трех циклов нагревания — охлаждения в интервале 300 — 1000 К. Каждый последующий нагрев приводит к уменьшению эффекта на термограмме и снижению температуры фазового превращения на 20 — 50 К (в зависимости от скорости нагревания), что, видимо, обусловлено изменением состава икосаэдрической фазы.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в сплаве, нагретом до 973 К и охлажденном до 300 К, структура икосаэдрической фазы полностью сохраняется. После трех циклов нагревания — охлаждения (300 — 1000 К) икосаэдрическая фаза в сплаве не присутствует. Его структура состоит из фазы $ZrTiNi$ и ГП-твердого раствора Ti, Zr .

Относительная термическая стабильность икосаэдрической фазы является довольно высокой и составляет 0,87 от температуры плавления $T_{пл} = 1113 \text{ К}$. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования высокотемпературных термических воздействий для получения стабильных объемных квазикристаллических образцов.

Литература

1. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.* Phys. Rev. Lett., 1984, **53**, 1951.
2. *Zhang Z., Ye H.Q., Kuo K.H.* Phil. Mag., 1985, **A52**, 49.
3. *Bancel P.A., Heiney P.A., Stephens P.W. et al.* Phys. Rev. Lett., 1985, **54**, 2422.
4. *Rajasekharan T., Akhtar D., Gopalan R., Muraleedharan K.* Nature, 1986, **322**, 528.
5. *Chen H.S., Inoue A.* Scripta Metall., 1987, **21**, 527.

Институт металлургии им. А.А.Байкова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 мая 1988 г.