

Формування квазікристалічного апроксиманту 1/1 у сплавах на основі титану, легованих Fe та Cr

С. О. Фірстов, О. А. Рокицька, М. В. Карпець, В. Ф. Горбань,
М. О. Крапивка, А. В. Самелюк, Ю. Ю. Зубець

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: olenka2403@ukr.net

Досліджено вплив легування Cr та Fe на особливості формування апроксимантної фази та її мікромеханічну поведінку у сплавах системи Ti—Me (Cr, Fe)—Al—Si—O. Встановлено, що після сумісного легування вміст апроксимантної фази у сплавах суттєво зростає до 97% (мас.). Аналіз експериментальних даних виявив, що сплав $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ після відпалення за температури 800 °C відповідає нанокристалічному стану.

Ключові слова: квазікристал, апроксимант, ідентування, фаза Лавеса, твердість, модуль пружності, структурний стан.

Вперше квазікристалічна фаза була відкрита Даном Шехтманом у 1984 р. у сплаві на основі алюмінію [1]. Пізніше квазікристали та їх апроксиманти були знайдені і в системах на основі титану, таких як Ti—Zr—Ni, Ti—V—Ni, Ti—Zr—Co, Ti—Cr—Si, Ti—Mn—Si та Ti—Fe—Si [2—5]. Квазікристали та їх апроксиманти на основі Ti є перспективними за призначеннями, зокрема для нанесення захисних зносостійких покриттів та як матеріали для збереження водню. Тому необхідно всебічне дослідження не лише особливостей фазового складу сплавів, а і визначення закономірностей зміни їх фізико-механічних характеристик.

В роботі [6] досліджено сплави системи Ti—Me (Cr, Mn, Fe)—Si—O. Авторами визначено, що для стабілізації апроксимантної фази в системі Ti—Cr—Si—O необхідно до 20% (ат.) кисню, а в системі Ti—Fe—Si—O достатньо лише 4% (ат.). Встановлено, що на дифрактограмах сплавів системи Ti—Cr—Si—O, окрім 1/1 апроксиманту $\alpha(TiCrSi)$, також фіксуються рефлекси Cr_2Ti (C14) та $\alpha-Ti$. А в сплавах системи Ti—Fe—Si—O, окрім 1/1 $\alpha(TiCrSi)$, спостерігається формування двох інтерметалідних фаз — $TiFe$ та Ti_2Fe . Також в сплавах з хромом первинно кристалізується $\alpha-Ti$, а у сплавах з залізом — апроксимантна фаза.

В роботі [7] досліджено сплави системи Ti—Fe (O, Si), закристиалізовані з різним ступенем переохолодження з рідкої фази. Було встановлено, що в бінарних сплавах системи Ti—Fe незалежно від ступеня переохолодження формуються дві фази — твердий розчин $\beta-(Ti, Fe)$ та інтерметаліди $TiFe$ (тип структури CsCl). Вміст заліза у $\beta-(Ti, Fe)$ зростає до 24,3% (ат.), що дещо вище у порівнянні із рівноважно закристиалізованими сплавами (22% (ат.)). У трьохкомпонентній системі Ti—Fe—O з 4% (ат.) кисню незалежно від ступеня переохолодження спостерігається формування чотирьох фаз — спочатку кристалізується твердий розчин на

основі α -Ti—(Ti, O), далі — Ti_4Fe_2O , β -(Ti, Fe) та TiFe. Вплив ступеня переохолодження має місце після введення у сплави кремнію. З незначним переохолодженням первинно кристалізується твердий розчин α -(Ti, O), вторинною фазою є апроксимант квазікристалічної фази — $1/1 \alpha$ (TiFeSi). Збільшення ступеня переохолодження сприяє формуванню однофазного стану $1/1 \alpha$ (TiFeSi).

В роботах [8—10] проведено дослідження особливостей формування квазікристалічних та апроксимантних фаз, а також їхніх властивостей у сплавах системи Ti—Cr—Al—Si—O.

Аналіз фазових рівноваг у багатокомпонентних сплавах системи Ti—Cr—Al—Fe—Si у литому, відпаленому та загартованому станах з постійним вмістом Al (7,5% (мас.)) та Si (0,3% (мас.)) проведено в роботі [11]. Встановлено, що сплави із сумарним вмістом 30% (мас.) хрому та заліза є однофазними твердими розчинами на основі β -модифікації титану. Після загартування від температури 1100 °C у сплавах спостерігається виділення другої фази: у сплавах з підвищеним вмістом Fe — це δ -фаза (інтерметаліди TiFe), у сплавах з підвищеним вмістом Cr — фаза Лавеса Cr_2Ti (C14). Після відпалу за температури 800 °C та загартування від цієї температури сплави з вищим вмістом Cr є двофазними — β -Ti + Cr_2Ti , а сплави з вищим вмістом Fe містять три фази — β -Ti + Cr_2Ti + TiFe.

Але вплив сумісного легування залізом та хромом на формування квазікристалічної та апроксимантної фаз та їх властивості у сплавах на основі титану в літературі освітлено недостатньо. Тому метою даного дослідження є встановлення закономірностей впливу вказаних елементів, як β -стабілізаторів, на зміну фазового складу та властивостей сплавів системи Ti—Cr—Al—Fe—Si—O у литому та відпаленому станах.

Матеріали та методика

Всі сплави виплавляли в дуговій печі МІФІ-9-3 в атмосфері високо-чистого аргону. Відпал зразків протягом 3 год за температури 800 °C проведено у вакуумній печі. Фазовий склад сплавів досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-УМ1) у монохроматичному CuK_{α} -випромінюванні. Як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дані дифрактометричного експерименту обробляли з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4. Для повнопрофільного аналізу дифракційних картин враховували кристалографічну текстуру по текстурній моделі March-Dollase [12]. Поправка в інтенсивність любого максимуму hkl в цій моделі відбувається введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (1)$$

де τ — коефіцієнт текстури; m — кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$; φ — найменше значення кута з нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ та заданим вектором текстури. Згідно з виразом (1), за відсутності текстури $\tau = 1$, за умови $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ та інтенсивність максимуму hkl стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, якщо $\tau > 1$ — значення

$M_{hkl} < 1$ та інтенсивність максимуму hkl стає меншою в порівнянні з нетекстурованим зразком.

Мікроструктуру сплавів досліджували методами оптичної металографії (МІМ-9) та растрової електронної мікроскопії (Jeol Superprobe-733).

Фізико-механічні властивості визначали за допомогою методу автоматичного індентування на приладі Мікрон-Гамма алмазною пірамідкою Берковича з навантаженням до 3 Н.

Результати та їх обговорення

За даними рентгенівського дифрактометричного дослідження визначено фазовий склад литого сплаву $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (рис. 1, а). У вихідному стані він містить три фази: $1/1 \alpha(\text{TiFeSi})$ з кубічною кристалічною ґраткою і параметром $a = 1,3088$ нм та $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ (типу $\eta\text{-Ti}_2\text{Ni}$) з параметром $a = 1,1228$ нм (табл. 1), яка має структуру, що суттєво відрізняється від сплавів, описаних у роботі [7], оскільки, за їхніми даними, відбувається формування інших фаз — $\alpha\text{-Ti}$ та $1/1 \alpha(\text{TiFeSi})$. Окрім того, на рентгенограмі сплаву виявлено кілька рефлексів від фази з гексагональною кристалічною структурою (просторова група $P6_3/mmc$), яка нами ідентифікована як $\text{Ti}_9\text{Fe}_3(\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})\text{O}_3$ (χ -фаза), що вперше спостерігається у сплавах такого типу за кімнатної температури. Дану фазу вперше фіксували за температури вище 1150°C в потрійній системі Ti-Fe-O у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Fe}_{20}\text{O}_{20}$, яка знаходиться в рівновазі з фазою типу $\eta\text{-Ti}_2\text{Ni}$ ($\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$) [13]. Отже, присутність Si у сплаві $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ сприяє формуванню кубічного апроксиманту квазікристалічної фази та стабілізації складної χ -фази $\text{Ti}_9\text{Fe}_3(\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})\text{O}_3$, ефективно знижуючи її температуру існування. Після відпалу за температури 800°C протягом 3 год у сплаві присутні лише дві фази — $1/1 \alpha(\text{TiFeSi})$ та $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$. Кількість апроксиманту в цьому разі зростає до 65% (мас.), його параметр ґратки зменшується, а параметр ґратки $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ суттєво збільшується і становить $a = 1,12371$ нм, що може свідчити про дифузійний перерозподіл титану.

Відомо [14], що добавка кисню в кількості понад 10% (ат.) стабілізує квазікристалічну фазу в сплавах системи Ti-Cr-Si-O , а у сплавах системи Ti-Fe-Si-O його достатньо лише 4% (ат.). Тому важливо встановити необхідне співвідношення Cr та Fe у сплавах, коли вони вводяться одночасно, це дасть змогу знизити кількість необхідного кисню. Окрім того, додавання деякої кількості алюмінію також сприятиме зниженню вмісту введеного кисню, оскільки, як і кисень, він є α -стабілізатором і також матиме позитивний вплив на властивості сплавів.

Проведеним рентгенівським дифрактометричним дослідженням встановлено, що в литому стані в обох сплавах $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається формування апроксимантних фаз типу $1/1 \alpha(\text{TiCrSi})$ (у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$) та $1/1 \alpha(\text{TiCrFeSi})$ (у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$) з кубічною кристалічною ґраткою та фаз Лавіса типу $\text{MgZn}_2(\text{C14})\text{-Cr}_2\text{Ti}$ (у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$) та $(\text{Cr, Fe})_2\text{Ti}$ (у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$) (рис. 1, б, в). Кількість апроксимантної фази у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ становить 74% (мас.), а у сплаві, в якому частина хрому замінена залізом, її кількість зростає до 84% (мас.). Параметр ґратки фази $1/1 \alpha(\text{TiCrSi})$ у сплаві

$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ у вихідному стані становить $a = 1,3144$ нм, а інтерметаліду Cr_2Ti $a = 0,4925$ нм і $c = 0,8026$ нм (табл. 1). У порівнянні з фазою $1/1 \alpha(TiFeSi)$ параметр ґратки $1/1 \alpha(TiCrSi)$ суттєво зростає, оскільки Cr та Al мають більші атомні радіуси у порівнянні з Fe.

Додавання до сплаву 10% (ат.) Fe з одночасним зменшенням кількості хрому у сплаві до 20% (ат.) сприяє зменшенню параметра ґратки апроксиманту до $a = 1,3135$ нм, у цьому разі параметр a фази Лавеса зростає до $0,4938$ нм, а параметр c зменшується до $0,7995$ нм. Оскільки Fe та Cr мають близькі значення атомних радіусів ($0,126$ і $0,128$ нм відповідно), тому залізо ізоморфно заміщує хром в ґратці апроксимантної фази, що і призводить до зменшення її параметра у порівнянні із сплавом $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, який не містить в своєму складі Fe.

Після відпалу за температури 800 °C в обох сплавах фазовий склад не змінюється — відбувається лише зміна їх кількісного співвідношення. У сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ кількість апроксимантної фази зростає лише до 79% (мас.), а у сплаві $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ — до 97% (мас.), що свідчить про стабілізуючий вплив Fe. Окрім того, у відпаленому сплаві з залізом спостерігається текстура, яка проявляється у невідповідності експериментальних інтенсивностей — апроксимант $1/1 \alpha(TiCrFeSi)$ проявляє текстуру у напрямку $[600]$ з коефіцієнтом $\tau = 0,58$, а інтерметалід Cr_2Ti має текстуру у напрямку $[004]$ з коефіцієнтом $\tau = 0,40$.

Після відпалу у сплаві без заліза відбувається збільшення параметра ґратки апроксиманту $1/1 \alpha(TiCrSi)$ до $a = 1,3150$ нм і одночасне зменшення обох значень параметрів Cr_2Ti (C14) до $a = 0,4920$ нм і $c = 0,7998$ нм. А у сплаві $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, навпаки, відмічається суттєве зменшення параметра ґратки апроксимантної фази до $a = 1,3118$ нм і зростання параметрів фази Лавеса $(Cr, Fe)_2Ti$ (C14) до $a = 0,5001$ нм і $c = 0,8220$ нм, що може свідчити про дифузійний перерозподіл атомів хрому та заліза.

Т а б л и ц я 1. Фазовий склад, періоди ґратки та коефіцієнт текстури фаз у литому та відпаленому станах

Склад сплаву	Стан сплаву	Фазовий склад	Просторова група	Кількість фази, % (мас.)	Параметри ґратки, нм		Коефіцієнт текстури τ
					a	c	
$Ti_{68}Fe_{28}Si_2(SiO_2)_5$	Литий	$1/1 \alpha(TiFeSi)$ Ti_4Fe_2O $Ti_9Fe_3(Ti_{10}Fe_3)O_3$	$Im-3$ $Fd-3m$ $P6_3/mmc$	54 32 14	,3088 1,1230 0,78334	0,78171	—
	Відпал, 800 °C, 3 год	$1/1 \alpha(TiFeSi)$ Ti_4Fe_2O	$Im-3$ $Fd-3m$	65 35	1,30861 1,12371		—
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	Литий	$1/1 \alpha(TiCrSi)$ Cr_2Ti (C14)	$Im-3$ $P6_3/mmc$	74 26	1,3144 0,4925	0,8026	—
	Відпал, 800 °C, 3 год	$1/1 \alpha(TiCrSi)$ Cr_2Ti (C14)	$Im-3$ $P6_3/mmc$	79 21	1,3150 0,4920	0,7998	—
$Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	Литий	$1/1 \alpha(TiCrFeSi)(Cr,Fe)_2Ti$ (C14)	$Im-3$ $P6_3/mmc$	84 16	1,3135 0,4938	0,7995	—
	Відпал, 800 °C, 3 год	$1/1 \alpha(TiCrFeSi)$ $(Cr,Fe)_2Ti$ (C14)	$Im-3$ $P6_3/mmc$	97 3	1,3118 0,5001	0,8220	$(0,58)_{600}$ $(0,40)_{004}$

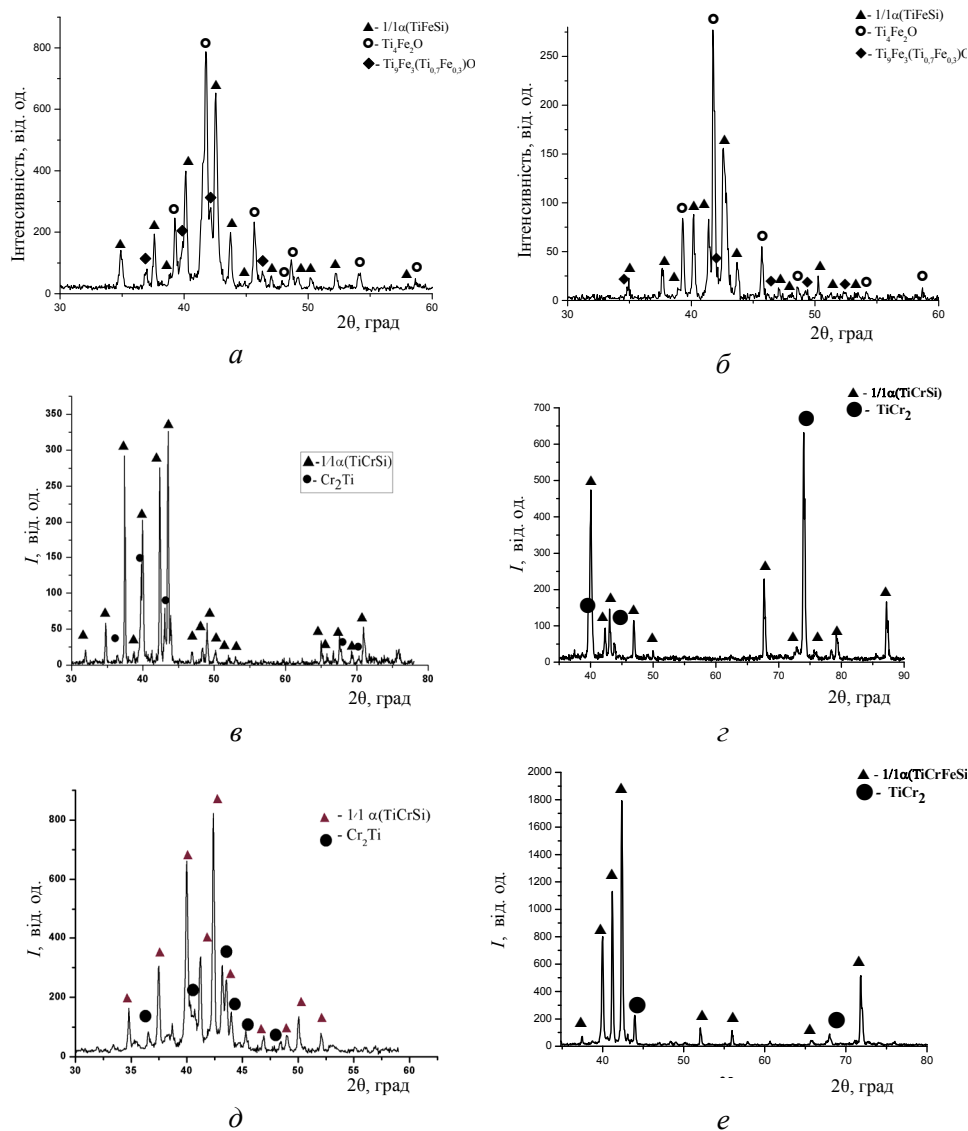


Рис. 1. Дифрактограми сплавів у вихідному та відпаленому станах: *a, б* — $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$; *в, г* — $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$; *д, е* — $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

Дослідження мікроструктури сплавів у вихідному стані показало (рис. 2), що незалежно від складу сплаву всі вони проявляють дендритний характер кристалізації, а у міждендритному просторі формується евтектика. У сплаві $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігаються два види евтектики — перша, так звана вироджена евтектика, формування якої відбувається навколо первинних кристалів апроксиманту $1/1 \alpha(\text{TiFeSi})$ (дендритів), та класична зеренна евтектика, що містить суміш з $\chi\text{-Ti}_9\text{Fe}_3(\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_3$ та $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ у міждендритному просторі. Після відпалу за температури 800°C протягом 3 год мікроструктура сплавів зазнає деяких змін — так, у сплаві $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ змінюється форма дендритів та зменшуються їх розміри. А в сплавах $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ дендрити набувають більш округлої форми.

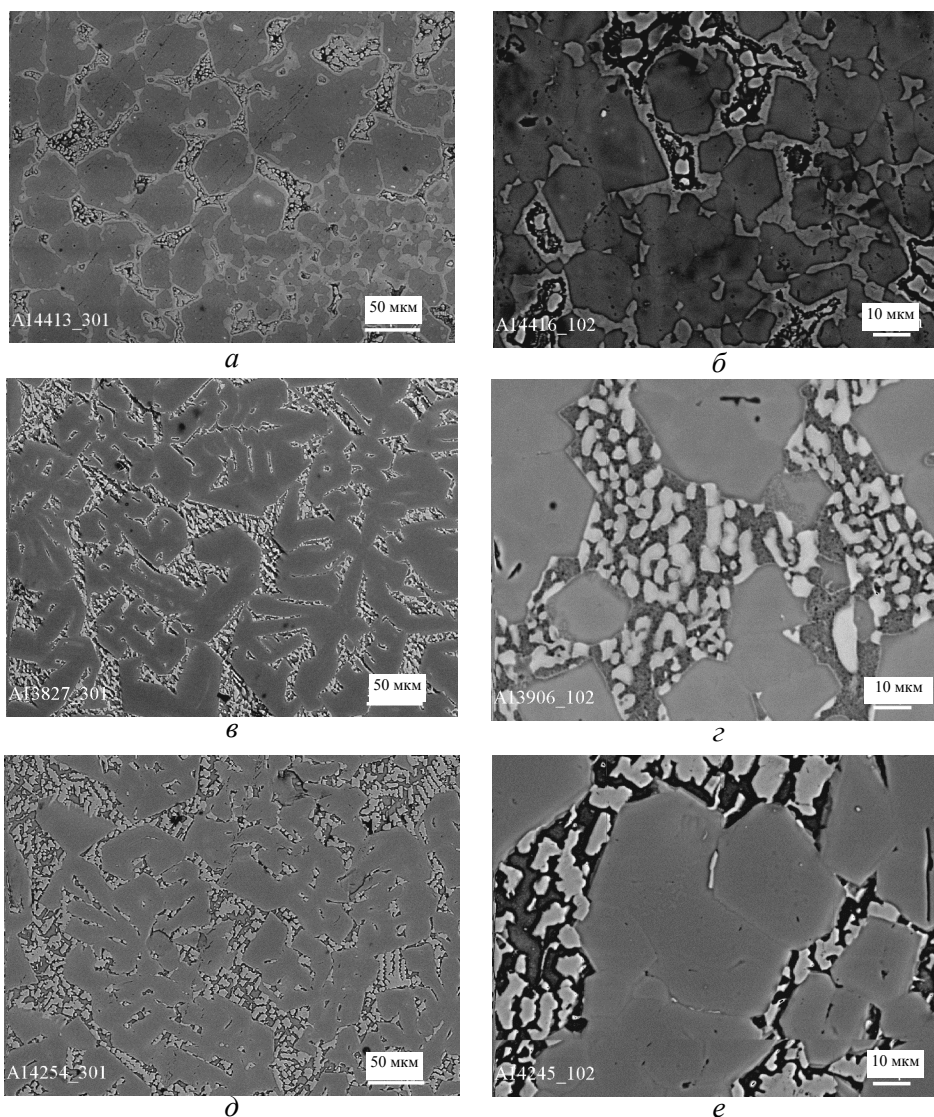


Рис. 2. Мікроструктура сплавів (PEM) у литому та відпаленому станах: *a, б* — $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$; *в, г* — $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$; *д, е* — $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

Дослідження фізико-механічних властивостей методом автоматичного індентування показало, що всі сплави мають високу твердість (табл. 2). Так, сплав $\text{Ti}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ у литому стані має твердість $H_{IT} = 12,6$ ГПа, після відпалу спостерігається її зростання до 14 ГПа, модуль пружності E у порівнянні з вихідним станом ($E_r = 126$ ГПа) суттєво зменшується до 163 ГПа.

Автори роботи [15] встановили інтервали значень співвідношення H/E , які визначають структурний стан матеріалу — значення $H/E_r < 0,04$ мають крупнокристалічні матеріали (метали та сплави), значення $H/E_r \approx 0,05—0,09$ — дрібнокристалічні матеріали та наноматеріали (багатофазні сплави, покриття, плівки), а $H/E_r \geq 0,1$ — аморфні, аморфно-нанокристалічні (квазікристалічні) матеріали. Як бачимо, даний сплав в литому стані близький до аморфно-нанокристалічного стану ($H/E_r = 0,099674$).

Т а б л и ц я 2. Фізико-механічні властивості сплавів у литому та відпаленому станах

Сплав	Стан сплаву	H_{IT} , ГПа	E , ГПа	H/E_r	$H^{гран}$, ГПа
$Ti_{65}Fe_{28}Si_2(SiO_2)_5$	Литий	12,6	126	0,099674	22,72
	Відпалений, 800 °С, 3 год	14	163	0,085687	
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	Литий	13,7	140	0,097574	25,24
	Відпалений, 800 °С, 3 год	9,79	136	0,071885	
$Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	Литий	12	139	0,085838	25,06
	Відпалений, 800 °С, 3 год	11,6	122	0,094685	

Примітка: H_{IT} — мікротвердість; H/E_r — нормована твердість; E — модуль пружності; $H^{гран}$ — розраховане граничне значення твердості.

Сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ у вихідному стані має твердість на рівні 13,7 ГПа, модуль пружності становить 140 ГПа. Значення нормованої твердості $H/E_r = 0,097574$, що свідчить про його нанокристалічний стан. Відпал за температури 800 °С призводить до суттєвого зниження твердості до 9,79 ГПа, модуль пружності також знижується до 136 ГПа, а H/E_r становить 0,071885, що свідчить про перехід до дрібнокристалічного стану, який пояснюється збільшенням розмірів структурних складових.

Для сплаву $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ спостерігається незначне зменшення твердості з 12 ГПа у литому стані до 11,6 ГПа після відпалу, значення модуля пружності знижується до 122 ГПа. Значення H/E_r , навпаки, зростає до 0,094685 і свідчить про перехід даного сплаву до нанокристалічного стану. Зниження E після відпалу в обох випадках можна пояснити формуванням у міждендритному просторі дуже дрібної фази, яка має низький Z-контраст і, очевидно, може бути збагачена Al та Si (рис. 2, з, е).

Використавши виведену у роботі [15] формулу для визначення граничного значення твердості $H^{гран}$ (з використанням пірамідки Берковича)

$$H^{гран} = 0,1803E_r, \quad (2)$$

можна розрахувати його значення для обраних сплавів. Так, наприклад, для сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ розраховане значення становить $H^{гран} = 25,24$ ГПа, що є досить близьким до експериментально отриманого нами значення твердості $H = 23$ ГПа в роботі [16].

Висновки

Проведені дослідження показали, що сплав $Ti_{65}Fe_{28}Si_2(SiO_2)$ у литому стані містить три фази — апроксимантну фазу 1/1 $\alpha(TiFeSi)$, Ti_4Fe_2O та $Ti_9Fe_3(Ti_{0,7}Fe_{0,3})O_3$, а сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, окрім апроксиманту 1/1 $\alpha(TiCrSi)$, — фазу Лавеса Cr_2Ti (C14). Кількість апроксимантної фази становить 54% (мас.) для сплаву з залізом та 74% (мас.) — для сплаву з

хромом. Відпалення вказаних сплавів за температури 800 °С приводить до збільшення її кількості до 65 та 79% (мас.) відповідно. Одночасна присутність хрому та заліза у сплаві $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ ефективно сприяє зростанню кількості апроксимантної фази у литому стані до 84, а у відпаленому — до 97% (мас.). Аналіз експериментальних даних показав, що після відпалу сплав відповідає наноструктурному стану ($H/E_r \approx 0,095$).

1. *Shechtman D.* Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / [D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn] // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — **53**. — 1951—1953.
2. *Zhang Z.* A new icosahedral phase with $m.35$ symmetry / Z. Zhang, H. Q. Ye, K. H. Kuo // *Phil. Mag. Lett.* — 1985. — **52**, No. 6. — P. 146—152.
3. *Zhang X.* Orientational relationship between a bcc phase and a new icosahedral phase in Ti—V—Si / X. Zhang and K. F. Kelton // *Ibid.* — 1991. — **63**. — P. 39—47.
4. *Kim W. J.* Icosahedral phase formation and stability in Ti—Zr—Co alloys / W. J. Kim and K. F. Kelton // *Ibid.* — 1996. — **74**. — P. 439—447.
5. *Kim W. J.* Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type W(TiZrNi) and Mackey-type M(TiZrFe) / [W. J. Kim, K. F. Kelton, P. S. Gibbons, W. B. Yelon] // *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.* — 1988. — **58**. — P. 2578—2585.
6. *Croat T. K.* Containerless solidification studies of α -1/1 crystal approximant in Ti—Cr—Si alloys / T. K. Croat, K. F. Kelton, D. Holland-Moritz // *J. Mat. Res.* — 1999. — **14**. — P. 4208—4213.
7. *Heinen O.* *In situ* diffraction studies of the phase selection in undercooled Ti—Fe—Si—O melts / [O. Heinen, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, K. F. Kelton] // *J. Crystal Growth.* — 2006. — **286**. — P. 146—151.
8. *Фірстов С. О.* Дослідження високотемпературних властивостей сплавів на основі титану з фазою п'ятого порядку / [С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, М. О. Крапивка та ін.] // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* — 2010. — № 8 (спец. вип.). — С. 151—156.
9. *Крапивка М. О.* Вплив швидкості кристалізації на формування квазікристалічної фази в сплаві системи Ti—Cr—Al—Si / [М. О. Крапивка, М. В. Карпець, С. О. Фірстов та ін.] // *Металознавство та обробка металів.* — 2017. — № 4. — С. 20—24.
10. *Фірстов С. О.* Вплив складу на формування кубічного апроксиманту в сплавах системи Ti—Cr—Al—Si—O / [С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, М. В. Карпець та ін.] // *Порошкова металургія.* — 2019. — № 1/2. — С. 134—145.
11. *Михеев В. С.* Фазовое строение сплавов системы Ti—Al—Fe—Cr—Si с постоянным содержанием Al и Si / В. С. Михеев, К. П. Мясникова // *Металловедение титана: Труды V совещания по металлургии, металлведению и применению Ti и его сплавов.* — М., 1964. — С. 30—37.
12. *Dollase W. A.* Correction of intensities for preferred orientation of the March model // *J. Appl. Cryst.* — 1986. — **19**. — P. 267—272.
13. *Rogl P.* A neutron diffraction study of the χ -phase $Ti_9Fe_3(Ti_{0,7}Fe_{0,3})O_3$ / [P. Rogl, B. Rupp, G. Wiesinger et al.] // *J. of the Less-Common Metals.* — 1985. — **113**. — P. 103—111.
14. *Davids M. W.* Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties / M. W. Davids, M. Lototsky // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2012. — **37**, No. 23. — P. 18155—18162.
15. *Фірстов С. А.* Актуальные проблемы определения характеристик деформации, упругости и прочности новых материалов, а также структурных и фазовых превращений в них методом индентирования / С. А. Фірстов, В. Ф. Горбань,

- Э. П. Печковский // Сб. докл. XLVI Междунар. конф. “Актуальные проблемы прочности”, 15—17 октября 2007 г., Витебск, Беларусь. — Т. 2. — С. 3—8.
16. Фирстов С. А. Структура и механические свойства квазикристаллической и аппроксимантной фаз, полученных из расплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, М. В. Карпец и др.] // Проблемы прочности. — 2015. — № 6. — С. 5—13.

Формирование квазикристаллического аппроксиманта в сплавах на основе титана, легированных Fe и Cr

С. А. Фирстов, Е. А. Рокицкая, М. В. Карпец, В. Ф. Горбань,
Н. А. Крапивка, А. В. Самелюк, Ю. Ю. Зубец

Исследовано влияние легирования Cr и Fe на особенности формирования аппроксимантной фазы и её микромеханическое поведение в сплавах системы Ti—Me (Cr, Fe)—Al—Si—O. Установлено, что при совместном легировании содержание аппроксимантной фазы в сплавах существенно возрастает до — 97% (мас.). Анализ экспериментальных данных выявил, что сплав $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ после отжига при 800 °C соответствует нанокристаллическому состоянию.

Ключевые слова: квазикристалл, аппроксимант, индентирование, фаза Лавеса, твердость, модуль упругости, структурное состояние.

Formation of 1/1 approximants in Ti-base alloys with Fe and Cr

S. A. Firstov, E. A. Rokitskaya, M. V. Karpets, V. F. Gorban,
N. A. Krapivka, A. V. Samelyuk, Yu.Yu. Zubets

The effect of alloying of Cr and Fe on the formation of the approximant phase and its micromechanical behavior in Ti—Me (Cr, Fe)—Al—Si—O alloys had been studied. It was established that the content of the approximant phase in the alloys increases substantially to 97% (at.) simultaneously alloying with Fe and Cr. An analysis of the experimental data revealed that the $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ alloy after annealing at 800 °C corresponds to the nanocrystalline state.

Keywords: quasicrystal, approximant, indentation, Lavesphase, hardness, elasticmodulus, structuralstate.