

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Рокицька Олена Анатоліївна

УДК 538.9:539.26.539.533:539.23

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІВ ТА ЇХ АПРОКСИМАНТІВ У
СПЛАВАХ СИСТЕМИ Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O**

Спеціальність 01.04.13 – Фізика металів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.А. Рокицька
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Фірстов Сергій Олексійович**, академік, д. ф.-м. н.,
професор

Київ 2021

АНОТАЦІЯ

Рокицька О.А. Особливості формування та фізико-механічні властивості квазікристалів та їх апроксимантів у сплавах системи Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O.- Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021

В дисертаційній роботі встановлено закономірності формування квазікристалічних та апроксимантних фаз в системі Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O в залежності від легування та умов кристалізації, а також фізико-механічних властивостей одержаних матеріалів. Системний підхід, продемонстрований при вивченні матеріалів на основі системи Ti-Cr-Me-Al-Si-O, що містять квазікристалічні або апроксимантні фази, дозволив виявити закономірності отримання оптимального комплексу механічних властивостей. Зокрема, визначити кореляцію хімічний склад – структура – властивості. Досліджено фізико-механічні властивості сплавів у різних структурних станах.

Встановлені температурні інтервали механізмів деформації сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та визначено, що він має високу жароміцність у порівнянні із традиційними сплавами на основі титану, які не працюють вище $650^{\circ}C$. Вперше методом автоматичного індентування проведено дослідження фізико-механічних властивостей сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O та Ti-Cr-Me-Al-Si-O. Встановлено, що твердість одержаних сплавів є близькою до значень теоретичної твердості. Встановлено загальну пропорційність між значеннями H та E, яка характерна для інших квазікристалічних матеріалів ($H/E=0,05$), проте відношення для досліджених сплавів із вмістом апроксимантної фази є вищим ($H/E=0,075$). Вперше методом магнетронного напилення із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ одержано аморфно-наноквазікристалічне покриття, що має високі показники твердості та зносостійкості і є перспективним для

застосування у вигляді зносостійких, жаростійких та термобар'єрних покриттів.

Ключові слова: квазікристали, апроксимантні фази, фазовий склад, структура, інденування, твердість, покриття, жаростійкість.

SUMMARY

Rokytska O.A. Features of formation and physical and mechanical properties of quasicrystals and their approximants in alloys of the Ti-Cr-(Me) -Al-Si-O system.– Manuscript.

Thesis for candidate's degree, specialty 01.04.13 – physics of metal – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The regularities of the formation of quasicrystalline and approximant phases in the Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O system are established depending on the alloying and crystallization conditions, as well as the mechanical properties of the materials obtained. The systematic approach demonstrated in the study of materials based on the Ti-Cr-Me-Al-Si-O system containing quasicrystalline or approximant phases made it possible to reveal the regularities of obtaining an optimal set of mechanical properties. In particular, determine the correlation of chemical composition - structure - properties.

The physical and mechanical properties of alloys in various structural states have been investigated for the first time. The temperature ranges of the deformation mechanisms of the $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ alloy have been established and it has been determined that it has a high heat resistance in comparison with traditional titanium-based alloys, which do not work above 650°C. For the first time, the method of automatic indentation was used to study the physical and mechanical properties of alloys of the Ti-Cr-Al-Si-O and Ti-Cr-Me-Al-Si-O systems. It was found that the hardness of the obtained alloys is close to the values of the theoretical hardness. A

general proportionality was established between the values of H and E, which is characteristic of other quasicrystalline materials ($H/E = 0.05$), but the ratio for the investigated alloys with the content of the approximant phase is higher ($H/E = 0.075$).

For the first time, an amorphous-nanocrystalline coating was obtained from the $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ alloy by magnetron sputtering, it has high hardness and wear resistance and is promising for use in the form of wear-resistant, heat-resistant and thermal barrier coatings

Key words: quasicrystals, approximants, phase composition, structure, indentations, hardness, coating, oxidation resistance.

АННОТАЦИЯ

Рокицкая Е.А. Особенности формирования и физико-механические свойства квазикристаллов и их аппроксимантов в сплавах системы Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 – физика металлов – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Установлены закономерности формирования квазикристаллических и аппроксимантных фаз в системе Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O в зависимости от легирования и условий кристаллизации, а также физико-механических свойств полученных материалов. Системный подход, продемонстрированный при изучении материалов на основе системы Ti-Cr-Me-Al-Si-O, содержащих квазикристаллические или аппроксимантные фазы, позволил выявить закономерности получения оптимального комплекса механических свойств. В частности, определить корреляцию химический состав - структура - свойства. В сплавах системы Ti-Cr-Al-Si-O установлено влияние варьирования содержания Ti от 50-72% ат. и Al от 2-13% ат. на фазовый состав и механические свойства.

Сплавы $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ и $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ содержат аппроксимант $1/1\alpha(TiCrSi)$ и фазу Лавеса $TiCr_2$ (C14). При увеличении содержания титана до 72% ат, возникает титаноматричный композит, содержащий аппроксимант и два твердые растворы на основе α и β модификаций Ti. Наилучшее сочетание свойств имеет сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, в котором благодаря термической обработке можно получить 100% масс. аппроксимантной фазы, а при кристаллизации с высокой скоростью (спинингования) достичь 100% квазикристаллическое состояния. Методом просвечивающей электронной микроскопии тонкой структуры лент сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ установлено формирование округлых квазикристаллических частиц, которые показывают икосаэдрическую симметрию и имеют средний размер 150-250 нм. После двойной Фурье обработки структуры высокого разрешения в двух парах рефлексов, внутри квазикристаллических частиц наблюдается кластерная структура (со средним размером кластеров 0,6-1,4 нм), которые, возможно, обусловлены фазонными дефектами. Исследованы физико-механические свойства сплавов в различных структурных состояниях. Установлены температурные интервалы механизмов деформации сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ и определено, что он имеет высокую жаропрочность по сравнению с традиционными сплавами на основе титана, которые не работают выше 650°C. Значение длительной твердости сплава при 700 °C составляет 1,92 ГПа, что значительно превышает значение длительной твердости жаропрочных титановых сплавов системы Ti-Al-Si и некоторых γ -алюминидов, следовательно исследованный в работе сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ характеризуется повышенной жаропрочностью. Исследовано влияние легирования (замены части хрома на V, Mn, Fe, Cu) на формирование аппроксимантных фаз и их свойства. Установлено, что при частичной замене хрома 10 % ат. марганца или 10% ат. железа в сплавах $Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ и $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, по сравнению с базовым сплавом $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, наблюдается резкий рост количества аппроксимантной фазы до 84% масс. и сопровождается повышением твердости до 11,8 и 13 ГПа соответственно. При

одновременном введении Mn и Fe (по 10 % ат. каждого элемента) количество аппроксиманта увеличивается до 94% масс., что свидетельствует о том, что выбранные легирующие элементы положительно влияют на стабилизацию фазы $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$. Установлено, что такое легирование способствует существенному росту твердости до 14,4 ГПа. Твердость сплава $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ составляет значение $E/13$, который является близким к значению теоретической твердости ($E/10$). Установлено, что частичная замена хрома 10% ат. V приводит к формированию в литом сплаве $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ 100% аппроксимантной фазы. Твердость сплава при этом достигает значения 14 ГПа, а модуль упругости является самым высоким среди всех дополнительно легированных сплавов и составляет 166 ГПа. Установлена общая пропорциональность между значениями H и E , которая характерна для других квазикристаллических материалов ($H/E = 0,05$), однако отношение для исследованных сплавов с содержанием аппроксимантной фазы выше ($H/E = 0,075$). Впервые методом магнетронного напыления из сплава $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ получено аморфно-наноквазикристаллическое покрытие, которое имеет высокие показатели твердости и износостойкости и является перспективным для применения в виде износостойких, жаростойких и термобарьерных покрытий. Его твердость составляет 23 ГПа в аморфном состоянии и 19,6 ГПа в квазикристаллическом. Исследование структуры магнетронного покрытия показало присутствие наноразмерной квазикристаллической фазы. Установлено, что магнетронное покрытие из сплава $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ имеет коэффициент трения на уровне 0,041-0,045. Исследование субструктуры магнетронного покрытия показало присутствие наноразмерной квазикристаллической фазы. Согласно уравнению индентирования (зависимости $H/E_r - h_s/h_c$), рекордное значение $H/E_r = 0,131$ соответствует аморфному состоянию.

Ключевые слова: квазикристаллы, аппроксимантные фазы, фазовый состав, структура, индентирование, твердость, покрытие, жаростойкость.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фірстов С.О. Дослідження високотемпературних властивостей сплавів на основі титану з фазою п'ятого порядку / С.О. Фірстов, В.Ф. Горбань, Н.Ю. Порядченко, О.А.Рокицька, М.О Крапивка, М.В.Карпець // ФХММ.– 2010.– № 8 (спец. вип.).– С. 151-156.
2. Firstov S. A. Structure and Mechanical Properties of Quasicrystalline and Approximant Phases Obtained from Titanium-Based Quinary Alloy / S. A. Firstov, V. F. Gorban', M. V. Karpets, N. A. Krapivka, N. I. Danilenko, É. P. Pechkovskii, E.A. Rokitskaya // Strength of Materials. – 2015. – Vol.47.–№6. – P.781-788.
3. Firstov S.A. The effect of composition on the formation of a BCC approximant in Ti–Cr–Al–Si–O alloys / Firstov S.A., Gorban V.F., Karpets M.V., Krapivka M.O., Rokyt'ska O.A., Samelyuk A.V. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2019.–Vol.57– №11/12.–P.731-739.
4. Фірстов С.О. Формування квазікристалічного апроксиманту у сплавах на основі титану, легованих Fe та Cr/ Фірстов С.О., Рокицька О.А., Карпець М.В., Горбань В.Ф., Крапивка М.О., Самелюк А.В., Зубець Ю.Ю. // Збірник “Электронная микроскопия и прочность материалов”–2018.– № 24.–С.3-11.
5. Brodnikovskii N. P. Resistance of titanium– chromium and zirconium–chromium alloys to air oxidation / N. P. Brodnikovskii, I. V. Oryshich, N. E. Poryadchenko, T.L. Kuznetsova, N. D. Khmelyuk, E. A. Rokitskaya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2010.–Vol.49–№7/8.– P.454-459.
6. Крапивка М.О. Вплив швидкості кристалізації на формування квазікристалічної фази в сплаві системи Ti-Cr-Al-Si/ М. О. Крапивка, О.А.Рокицька, С.О.Фірстов, В.Ф Горбань, М. В. Карпець // Металознавство та обробка–2017.–№4.–С.20-24.
7. Фирстов С.А. Стойкость к окислению сплавов титана на основе системы Ti-Cr-Si/ С.А. Фирстов, Н.Е. Порядченко, Е.А.Рокицкая, В.Ф., Горбань, Н.А

Крапивка // Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали і покриття в екстремальних умовах».– Крим, 2010. –С.299.

8. Фирстов С.А. Исследование стабильности фазового состава и физико-механических свойств сложных сплавов титана с наличием фаз пятого порядка / С.А. Фирстов, В.Ф.Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, Е.А. Рокицкая, Н.И. Даниленко, М. В. Карпец // 49-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности».– Киев, 2010–С.257.

9. Рокицька О.А. Вплив термічної обробки на формування апроксимантної фази у сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ / О.А.Рокицька, В.Ф.Горбань, М.В.Карпець, М.О.Крапивка // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».–Київ, 2015–С.235.

10. Рокицька О.А. Вплив титану на фазовий склад сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O/ О.А.Рокицька, М. О. Крапивка, С.О.Фірстов, М. В. Карпець // 6 Міжнародна наукова конф-я «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».– Київ, 2016–С.256.

11. Rokytska O.A. Influence of Fe on content of aproximant phase in Ti-Cr-Al-Si-O system/ О.А.Rokytska, М. О. Krapivka, V. F. Gorban, S. O. Firstov, М. V. Karpets// Joint conferences on advanced materials and technologies “The 14th Workshop on Functional and Nanostructured Materials-FNMA’17” and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems-PDS’17”–Poland-Ukraine.– Lviv - Yaremche, 2017.–P.130-131.

12. Горбань В.Ф. Структура та фазовий склад мікроплазмового покриття на основі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ / В.Ф.Горбань, М.В.Карпець, О.А.Рокицька, Ю.С.Борисов, М.О.Крапивка, А.В. Самелюк // VI-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений”.– Киев, 2018 .–P.156.

13. Рокицька О.А. Вплив Ni на вміст апроксиманту квазікристалічної фази у сплаві системи Ti-Cr-Ni-Al-Si/ О.А.Рокицька, Карпець М.В., Крапивка М.О.// International scientific conference materials for use in extreme conditions – 8

Supported by Representation of the Polish academy of Sciences.– Kyiv, 2018.– С.298-301.

14. Gorban V. Phase composition of Ti-Cr-Al-Si-O coatings prepared by different methods/ Gorban V., Karpets M., Krapivka M., Rokytska O.A., Borisov Yu. // 10-th International Conference “advanced materials and technologies: from idea to market”.–Ninghai, 2018.– P.164.

15. Firstov S. O. The influence of Mn and Fe on the content of the 1/1 approximant of quasicrystalline phase in Ti-Cr-Al-Si-O alloys / Firstov S. O., Rokytska O.A., Karpets M.V., Gorban V. F., Krapivka M.O., Sameliuk A.V. // HighMatTech – Kyiv, 2019. P.52

16. Горбань В.Ф. Фазовий склад покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ із вмістом квазікристалічної фази / В.Ф. Горбань, О.А. Рокицька, М.В.Карпець, А.В.Самелюк // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9».– Київ, 2019– С.56-58.

17. Рокицька О.А. Вплив Mn та Cu на вміст апроксиманту квазікристалічної фази у сплавах системи Ti-Cr-Me-Al-Si-O / О.А. Рокицька, М.В. Карпець, М.О.Крапивка, К.М.Гриненко// Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах–10».– Київ, 2020.–С.202-205.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1_СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІВ.....	21
1.1 Методи опису структури ікосаедричних квазікристалів.....	22
1.2 Умови формування квазікристалів та критерії їх стабільності.....	27
1.3 Структура апроксимантів квазікристалічних фаз.....	30
1.4 Методи одержання квазікристалів.....	31
1.5 Властивості квазікристалів.....	35
1.6 Квазікристалічні фази у сплавах на основі титану.....	40
1.7 Постановка завдань дослідження.....	47
РОЗДІЛ 2_МЕТОДИКА ЕСПЕРИМЕНТУ.....	49
2.1 Виготовлення зразків литих сплавів	49
2.2 Методика швидкої кристалізації сплавів з розплаву.....	50
2.3 Методи нанесення покриттів.....	53
2.4 Рентгеноструктурний аналіз.....	54
2.5 Методи визначення механічних властивостей.....	56
2.6 Методи дослідження мікроструктури.....	60
2.7 Визначення жаростійкості.....	60
2.8 Визначення коефіцієнту тертя.....	61
РОЗДІЛ 3 _ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КВАЗІКРИСТАЛІЧНОЇ ТА АПРОКСИМАНТНОЇ ФАЗИ У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Ti-Cr-Si-Al-O.....	62
3.1 Фазовий склад, структура сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O у литому стані.....	62
3.2 Вплив відпалу на еволюцію фазового складу та структури сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-.....	68
3.3 Визначення фізико-механічних характеристик сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O методом автоматичного індентування.....	75

3.4 Дослідження фазового складу сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ методом <i>in situ</i> високотемпературного рентгенівського дослідження	78
3.5 Особливості формування квазікристалічної структури при гартуванні з рідкого стану сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	82
3.6 Формування квазікристалічних плівок та покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та визначення їхніх фізико-механічних властивостей.....	89
3.6.1 Структура та фазовий склад детонаційного покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	91
3.6.2 Структура та фазовий склад мікроплазмового покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	93
3.6.3 Структура та фазовий склад магнетронного покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	96
3.6.4 Визначення коефіцієнту тертя одержаних покриттів.....	99
3.7 Висновки за розділом 3.....	100
РОЗДІЛ 4 _ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЗМИ ДЕФОРМАЦІЇ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	103
4.1 Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	103
4.2 Високотемпературна тривала твердість сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	110
4.3 Високотемпературна повзучість сплаву $Ti_{62}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	112
4.4 Високотемпературна міцність сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)$ при стисненні.....	113
4.3 Висновки до розділу 4.....	115
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Cr-Me(Mn, Fe, V, Cu)-Si-O.....	117
5.1 Фазовий склад та мікроструктура сплавів системи Ti-Cr-Me(Mn, Fe, V, Cu)-Si-O.....	117

5.2 Визначення фізико-механічних властивостей комплексно легованих сплавів методом автоматичного інденування.....	128
5.3 Дослідження стійкості до окислення сплавів	130
5.1 Висновки до розділу 5.....	137
ВИСНОВКИ.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТКИ.....	160

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

H – твердість;

E – модуль Юнга;

ϵ_{es} – характеристика пружної деформації;

ν - коефіцієнт Пуассона;

U – енергія активації руху дислокацій;

V – активаційний об'єм;

δ_H – характеристика пластичності при індентуванні;

α – коефіцієнт термічного розширення КТР;

σ – границя плинності;

ГЦК – гранецентрована кубічна;

ОЦК – об'ємцентрована кубічна;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ВСТУП

Квазікристали привернули велику увагу наукової спільноти відразу після їх відкриття у 1984 році Д. Шехтманом. Було показано, що звичайна для кристалів періодичність не є необхідною умовою для формування дальнього порядку в твердих тілах, і це призвело до суттєвого перегляду розуміння природи кристалічного стану. Кореляційна довжина структури квазікристалів, визначена за результатами рентгеноструктурного аналізу, може сягати декількох мікрометрів, що ставить їх за структурною якістю в один ряд з найбільш досконалими періодично впорядкованими кристалами. В той же час, квазікристали принципово відрізняються від періодично впорядкованих кристалів відсутністю трансляційної симетрії. Вони мають особливий тип аперіодичного дальнього порядку та симетрію, несумісну з періодичністю. За своїми властивостями квазікристалічні (або близькі по локальній укладці атомів апроксимантні) фази займають проміжне місце між аморфними та кристалічними матеріалами. Вони характеризуються дуже високим рівнем твердості, до того ж, ікосаедричні квазікристали мають високі співвідношення Н/Е, що вказує на їх здатність до пружного відновлення при пластичній деформації. Унікальні властивості та різноманітний діапазон областей застосування даного класу матеріалів й обумовлює необхідність проведення всебічних досліджень.

На сьогоднішній день квазіперіодичні фази та їх кристалічні апроксиманти ідентифіковані у великій кількості сплавів на основі алюмінію, титану, цирконію, магнію. Хоча найбільш широко досліджено формування та властивості квазікристалів в сплавах на основі алюмінію (в роботах Ю.В.Мільмана, D.Shechtman, D.Gratias, M.Galano, A.P.Tsai, J.M.Dubois та ін.) титанові сплави формують другий великий клас. Незважаючи на значну кількість досліджень квазікристалічних сплавів на основі Ti (K.F.Kelton, J.L.Libbert, P.C.Gibbons, J.Y.Kim, b.Z.Liu та ін.), до цього часу існує ряд невисвітлених питань. Зокрема, недостатньо проаналізовано закономірності структуроутворення квазікристалів та апроксимантних кристалічних фаз у сплавах на основі Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O, які

значною мірою можуть впливати на формування їх властивостей. Також в літературі практично відсутні дані щодо досліджень фізико-механічних характеристик та механізмів деформації таких сплавів. Тому дослідження особливостей структуроутворення, мікромеханічної поведінки, механізмів деформації та високотемпературних властивостей матеріалів на основі системи Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O набувають важливого значення з точки зору перспективності застосування таких матеріалів для створення виробів, які працюють в умовах високих температур та зношування, наприклад, у вигляді покриттів на газотурбінні лопатки із титанових сплавів. Це і визначає актуальність теми даної роботи.

Метою дисертаційної роботи є дослідження структури та фізико-механічних характеристик квазікристалічних фаз та їх апроксимантів у сплавах системи Ti-Cr-Me(Fe, Mn, Cu, V)-Al-Si-O.

Досягнення поставленої мети потребувало вирішення наступних завдань:

1. Дослідити вплив хімічного складу сплавів Ti-Cr-Al-Si-O на зміну їх фазового складу, структури та механічних властивостей (визначених методом автоматичного індентування).
2. Проаналізувати вплив умов кристалізації та термічної обробки на фазовий склад, структуру та мікромеханічні властивості базового сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$.
3. Визначити параметри термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та встановити механізми деформації, провести дослідження механічних властивостей на стиснення в температурному інтервалі 20-900°C.
4. Дослідити вплив легування Fe, Mn, Cu, V на формування апроксимантних фаз у сплавах та їхні механічні властивості.
5. Оцінити стійкість до окиснення сплавів із різним вмістом апроксимантної фази при різних температурах та витримках.

Перевірити можливість створення квазікристалічних покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, одержаних різними методами напилення (детонаційний, мікроплазмовий та магнетронний), і визначити їх структуру, мікромеханічні та триботехнічні властивості

Об'єкт дослідження: особливості формування кристалічних, квазікристалічних та аморфно-кристалічних станів при різних умовах кристалізації (дугова плавка, спінінгування, напилення) у сплавах системи Ti-Cr-Me-Al-Si-O.

Предмет дослідження: закономірності формування структури та фазового складу, фізико-механічні властивості сплавів системи Ti-Cr-Me(Fe,Mn,Cu,V)-Al-Si-O у різних структурних станах

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз з використанням методу Рітвельда (програма PowderCell 2.0) для обробки даних дифрактометричного дослідження, оптична, скануюча (SEM) та просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), локальний мікрорентгеноспектральний аналіз, метод автоматичного індентування, випробування на стиснення, оцінка триботехнічних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках бюджетних тем: «Структурні основи створення комплекснолегованих матеріалів на базі титану, цирконію, хрому з підвищеною та зниженою жорсткістю та оптимальним сполученням міцності та пластичності» (№ державної реєстрації 0109U002362, 2009-2013р.р.); «Дослідження впливу легування на зміцнення сплавів на основі систем Ti-Cr Zr-Cr та Fe-Cr для створення жаростійких сплавів та зносостійких покриттів» (№ державної реєстрації 0109U002356, 2010-2015 р.р.); «Основи створення наноструктурованих металевих матеріалів як з максимальним

зміцненням, так і з регульованим поєднанням твердості та пластичності» (№ державної реєстрації 0011U005585, 2011-2012 р.р).

Наукова новизна отриманих результатів:

1. У сплавах на основі системи Ti-Cr-Al-Si-O вперше виявлено вплив кількісного вмісту Ti, Cr та Al на фазовий склад і механічні властивості (твердість H_{IT} , модуль пружності E , співвідношення H/E) та визначено перспективність даного підходу у створенні нових in-situ титаноматричних композитів.
2. Вперше встановлено закономірності впливу умов і швидкості кристалізації на особливості структурно-фазового стану сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та його властивості. Показано, що з підвищенням швидкості охолодження відбувається суттєва зміна фазового та структурного стану завдяки формуванню 100% квазікристалічної ікосаедричної фази, яка сприяє різкому зростанню значення твердості до 15 ГПа. Визначено температурний інтервал стабільності ікосаедричної фази.
3. Встановлено температурні інтервали механізмів пластичної деформації сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та визначено, що сплав має високу жароміцність (до $T \sim 750$ °C) в порівнянні із традиційними сплавами на основі титану, які не працюють вище 650°C.
4. Вперше проведено дослідження впливу додаткового легування на фазовий склад та властивості сплавів. Встановлено, що заміна частини хрому залізом та марганцем сприяє зростанню кількості апроксиманту у сплаві в литому стані до 94%, а при введенні у сплав ванадію спостерігається формування 100% апроксимантної фази.
5. Вперше методом автоматичного індентування проведено дослідження фізико-механічних властивостей сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O та Ti-Cr-Me-Al-Si-O. Визначено, що твердість одержаних сплавів становить $E/13$, і є близькою до значень теоретичної твердості $E/10$.
6. Вперше методом магнетронного напилення отримано покриття зі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, твердість якого становить 23 ГПа в аморфному стані та 19,6 ГПа в квазікристалічному.

7. Визначено трибологічні характеристики одержаних матеріалів у литому стані та у вигляді покриттів. Показано, що сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ у вихідному стані має значення коефіцієнту тертя на рівні 0,056-0,058, а у вигляді магнетронного покриття – 0,041-0,045 та 0,144-0,156 у вигляді плазмового покриття.

8. У відповідності до рівняння індентування визначено структурний стан сплавів, який відповідає областям квазікристалічного та аморфно-нанокристалічного станів.

Практичне значення отриманих результатів. Системний підхід, застосований при вивченні матеріалів на основі системи Ti-Cr-Me-Al-Si-O, що містять квазікристалічні або апроксимантні фази, дозволив виявити закономірності отримання оптимального комплексу механічних властивостей. Зокрема, вперше було визначено кореляцію хімічний склад – структура – властивості.

Вперше досліджено фізико-механічні властивості сплавів у різних структурних станах. Встановлено, що при дослідженні на стиснення сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має високі значення міцності при 873 К: $\sigma_{\text{шц}}=1496\text{МПа}$, $\sigma_{\text{в}}=1587\text{МПа}$, що є значно вище, ніж відомі в літературі.

Вперше методом магнетронного напилення із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ одержано аморфно-наноквазікристалічне покриття, що має високі показники твердості та зносостійкості, і є перспективним для застосування у вигляді зносостійких, жаростійких та термобар'єрних покриттів.

Встановлені закономірності формування структури та фазового складу сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O та Ti-Cr-Me-Al-Si-O у литому та відпаленому станах, а також у вигляді покриттів, можна розглядати як суттєвий вклад в фундаментальні уявлення фізичного матеріалознавства. Одержані результати є матеріалом для цілеспрямованої розробки нових матеріалів для використання в якості зміцнюючої фази в жароміцних сплавах титану, композиційних матеріалів, захисних та зносостійких покриттів.

Особистий внесок здобувача. Визначення мети, постановка задачі досліджень та обговорення отриманих результатів здійснювалось разом з науковим керівником академіком С.О.Фірстовим.

Автором роботи проведено пошук та аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи, металографічні дослідження та дослідження жаростійкості сплавів. Здобувач безпосередньо брала участь у обробці та узагальненні отриманих результатів досліджень, у підготовці та написанні наукових статей і доповідей на конференціях.

Співавтори сумісно опублікованих робіт допомогли автору при виготовленні експериментальних зразків сплавів у литому стані (к.т.н. Крапівка М.О), отриманні первинних результатів досліджень методами: рентгеноструктурного аналізу (д.ф.-м.н. Карпець М.В), автоматичного індентування (д.т.н Горбань В.Ф.), растрової електронної мікроскопії (н.с. А.В. Самелюк), просвічуючої електронної мікроскопії (к.ф.-м.н. Даниленко М.І.)

Апробація отриманих результатів. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на міжнародних наукових конференціях: «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» (Крим, Україна 2010р), 49 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», АПП-2010 (2010, Киев, Украина); 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» (Київ, 2015), 6 Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», (Київ, 2016); Joint conferences on advanced materials and technologies The 14th Workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 (Польща-Україна, 2017); 6-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (2018, Киев, Украина); International scientific conference materials for use in extreme conditions – 8 (Supported by Representation of the Polish academy of Sciences in Kyiv, Ukraine), 10-th International Conference «Advanced materials and technologies: from idea to

market» (Ninghai, China, 2018); HighMatTech (Kyiv 2019); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9» (Київ, 2019); Міжнародна наукова конференція “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10” (Київ, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих праць, з них 6 статей – 5 у фахових журналах (4 статті включені до наукометричної бази даних Scopus) та 12 публікацій в матеріалах науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 158 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 162 сторінок та містить 77 рисунків і 27 таблиць.

Розділ 1

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІВ

Квазікристали викликали велику увагу наукової спільноти відразу після їх відкриття у 1984 г. Д. Шехтманом, И. Блехом, Д. Гратіа и Дж. У. Каном [1], котре продемонструвало, що звичайна для кристалів періодичність не є необхідною умовою для формування дальнього порядку в твердих тілах, та призвело до суттєвого перегляду розуміння природи кристалічного стану. Кореляційна довжина структури квазікриссталів, визначена за результатами рентгеноструктурного аналізу, може досягати декількох мікрометрів, що ставить їх за структурною якістю в один ряд з найбільш досконалими періодично впорядкованими кристалами. В той же час, квазікристали принципово відрізняються від звичайних кристалів відсутністю трансляційної симетрії. Вони мають особливий тип аперіодичного дальнього порядку та мають обертову симетрію, несумісну з періодичністю. Окрім ікосаедричних фаз, до таких квазікриссталів належать аксіальні фази з октагональною, декагональною та додекагональною структурами.

Поняття квазікристалу має фундаментальний інтерес, тому що воно узагальнює та завершує визначення кристалу.

Про аперіодичний дальній атомний порядок вперше повідомили автори роботи [1], які спостерігали незвичайні картини дифракції електронів у швидко охолодженому сплаві $Al_{86}Mn_{14}$. Було чітко видно наявність дальнього порядку, не властивого кристалічним тілам – гострі Бреггівські піки при наявності вісі симетрії десятого порядку. На відміну від періодично впорядкованих кристалів, інтенсивність дифракційних плям не знижувалась з відстанню від центра дифракційної картини (рис. 1.1). Окрім того, при розгляді послідовності рефлексів від центру дифракції до її краю, виявилось, що відстань між рефlekсами визначається ступенями числа $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2 \approx 1,618$, так званого «золотого перерізу». Окрім того, було встановлено, що для опису такої структури необхідно

використання шести індексів, а не трьох індексів Міллера у випадку класичної кристалографії.

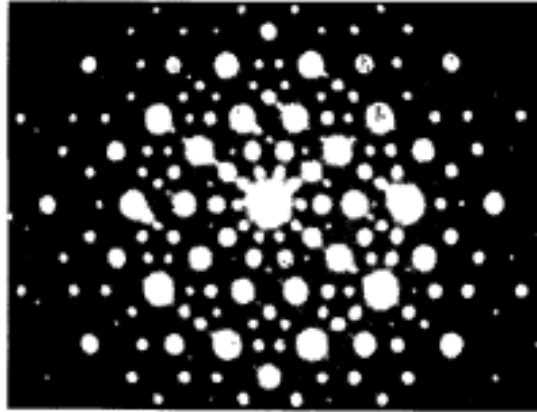


Рисунок 1.1 – Дифракція від квазикристалічної фази Al_6Mn одержаної авторами [1]

До того ж повний аналіз дифракційних картин, одержаних уздовж різних кристалографічних напрямків показав наявність шести вісей симетрії 5 порядку, десяти вісей 3 порядку та 15 вісей другого, що дало їм підстави визначити структуру сплаву $Al_{86}Mn_{14}$ до групи $m\bar{3}5$, тобто у групу симетрії ікосаедра.

Майже одночасно з Шехтманом, Левін та Штейнхард [2] теоретично обґрунтували існування Бреґівських піків в системі з ікосаедричною симетрією. Вони показали, що дифракційна картина аперіодичної упаковки має рефлекси на множині вузлів оберненого простору з інтенсивностями, близькими для сплаву Al-Mn. Цей нетрадиційний дальній порядок було описано двома наборами векторів оберненого простору, із співвідношенням довжин, які визначаються значенням «золотого перерізу».

1.1 Методи опису структури ікосаедричних квазікристалів

Ікосаедричні квазікристали являють собою єдиний клас квазікристалів, в котрих атоми розташовані квазіперіодично у всіх трьох просторових напрямках (в інших класах квазікристали принаймі в одному, а інколи в декількох напрямках мають звичайну для кристалів періодичність). Для розуміння фізико-механічних

властивостей квазікристалів (як і будь-якого твердого тіла) необхідно насамперед знати характер взаємного розташування атомів, тобто кристалічну (а точніше, квазікристалічну) структуру.

Ікосаедр має симетрію п'ятого порядку: в кожній його вершині з'єднується 5 граней. Ікосаедри неможливо упакувати так, щоб вони заповнювали весь простір, тому вони не можуть служити елементарними комірками кристалів. Хорошим аналогом квазікристалу може слугувати так звана мозаїка Пенроуза. Розгляд подібного заповнення простору зручно починати з одновимірного квазікристалу (ланцюга атомів).

В одновимірному випадку зручною моделлю заповнення є ланцюг, що складається з короткого S та довгого L відрізків, порядок укладення котрих вздовж ланцюга описується послідовністю чисел Фібоначчі. Числова послідовність Фібоначчі визначається за формулою:

$$f_0 = 1, f_1 = 1, f_k + f_{k+1} = f_{k+2}, \quad (1)$$

тобто кожне наступне число є в висловому ряду Фібоначчі дорівнює суммі двох попередніх. Добре відомо, що

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f_{k+1}}{f_k} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1.618\dots, \quad (2)$$

де τ - так званий золотий переріз, - є ірраціональним числом. Беручи два відрізки S та L та укладаючи їх вздовж прямої так, як показано на рис.1.2, одержимо квазіперіодичну послідовність Фібоначчі.

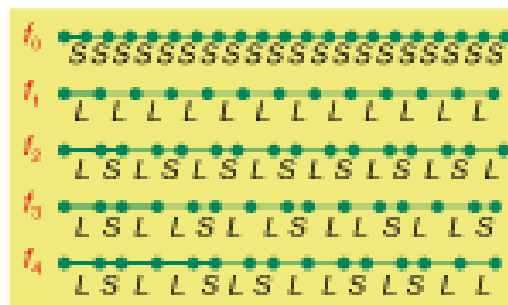


Рисунок 1.2 – Періодичне наближення одновимірного квазікристалу

Жирною лінією на рис.1.3 виділена елементарна ґратка або мотив одновимірної структури. Ланцюги із все більшим і більшим періодом послідовно генеруються заміною $S \rightarrow L$ $L \rightarrow LS$. По мірі збільшення в мотиві відношення числа довгих відрізків до коротких, період одновимірної структури зростає та прямує до нескінченності. Так одержують одновимірний квазікристал. Таку саму одновимірну квазіперіодичну структуру можна отримати і іншим способом, проектуючи позиції атомів із двовимірної періодичної структури на певним чином орієнтовану вісь (рис. 1.3) так, що $\text{tg}\theta = \tau^{-1}$, де θ - кут між даною віссю та віссю абсцис.

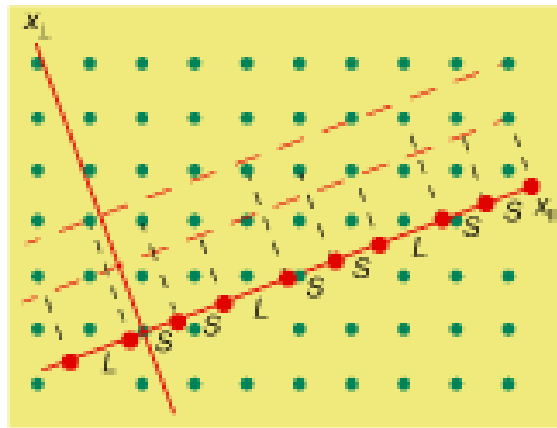


Рисунок 1.3 - одновимірна квазіперіодична структура, одержана проекцією двовимірної періодичної ґратки

У двовимірному випадку зручною моделлю квазікристалу є паркет Пенроуза (рис. 1.4), розроблений за 10 років до відкриття квазікристалів [3].

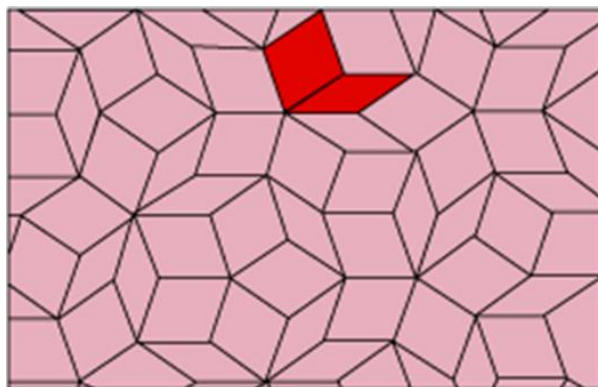


Рисунок 1.4 - квазіперіодичний паркет Пенроуза [3]

В мозаїці Пенроуза потрібні лише дві фігури, щоб закрити всю площину без пустот і перетину фігур: це два ромби. Внутрішні кути одного ромбу рівні 36° та 144° (тонкий ромб), а другого – 72° та 108° (товстий ромб) (рис. 1.5). В нескінченній мозаїці Пенроуза співвідношення числа тонких та товстих ромбів до числа тонких точно дорівнює величині золотого перерізу (1,618...), і, оскільки це число ірраціональне, в такій мозаїці неможливо виділити елементарну ґратку, яка б вміщувала ціле число ромбів кожного типу.

Паркет Пенроуза не є періодичним заповненням, оскільки не переходить в себе ні при яких зсувах. Проте в ньому існує певний порядок, тому люба кінцева частина цього заповнення спостерігається у всьому заповненні незчислену кількість разів. На рис. 1.5 видно, що це заповнення має вісь 5-го порядку, тобто переходить в себе при повороті на кут 72° навколо деякої точки.

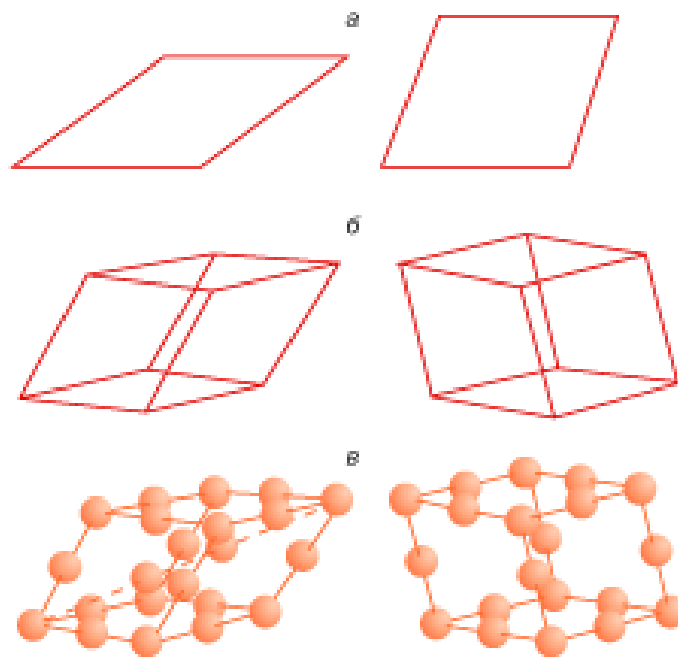


Рисунок 1.5 – Структурні блоки квазікристалів: тонкий та товстий ромби, що утворюють двовимірний паркет Пенроуза (а); гострий та тупий ромбобедри, що є складовими сітки Аммана-Маккея (б); декоровані атомами ромбобедри (в)

Аналіз дифракційної картини сітки Аммана-Маккея дозволив виявити ряд цікавих закономірностей [4, 5, 6, 7]: дифракція призводить до появи

щільної картини плям, проте лише деякі є сильними, а решта у відсутності базиса та при ігноруванні атомними факторами розсіювання, суттєво пригнічуються залежністю структурного фактора від q_{\perp} . Індксація рефлексів дифракційної картини можлива з використанням шести цілих індексів та базиса векторів, які мають напрямок уздовж шести вісей 5 порядку ікосаедра. У одних рефлексів сума індексів може бути парною і пов'язаною відношенням відстаней до центру дифракційної картини із ступенями числа τ , а у інших – із непарною сумою індексів і мають ступінь τ^3 . Ці особливості сітки Аммана-Маккея дозволяють використовувати її в якості основи для структурного аналізу реальних квазікристалів.

1.2 Умови формування квазікристалів та критерії їх стабільності

Більшість квазікристалів є метастабільними фазами, і одержати їх можна лише при надшвидкому охолодженні розплаву.

Із основних критеріїв і факторів формування стабільних ікосаедричних кристалів з точки зору авторів роботи [8] можна виділити такі:

1. Квазікристали формуються лише в металічних бінарних A_mB_n або потрійних $(A,C)_mB_n$ системах.
2. Співвідношення розмірів атомів компонентів є не випадковим, а повинно складати $r_B/r_A \approx$ або $r_B/r_{AC} \approx 1,225$, що ріднить i -фазу з фазами Лавеса.
3. Компоненти та їх концентрація підбираються таким чином, щоб електронна концентрація e/a складала 1,75 або 2,0...2,1. Даний факт поєднує квазікристали з електронними фазами Юм-Розері.

Таким чином, стабільність квазікристалів може бути обумовлена електронним механізмом Юм-Розері, коли при певному співвідношенні числа валентних електронів на атом (e/a) рівень Фермі попадає у псевдощілину і реалізується структура, яка відповідає мінімуму енергії системи. Псевдощілина є важливим фактором, який визначає стабільність структури та властивостей квазікристалів. У

метастабільних квазікристалів псевдощілина невелика, у стабільних – глибока із шириною до 0,5 eV (рис.1.6) [9,10, 11].

Псевдощілина є не єдиним фактором, який визначає структурну стабільність квазікристалів. Наприклад, фазонний ентропійний вклад (фазони – це дефекти, які спричиняють порушення укладки структурних блоків, що утворюють просторову аперіодичну ґратку) повинен стабілізувати квазікристалічні структури при високих температурах.

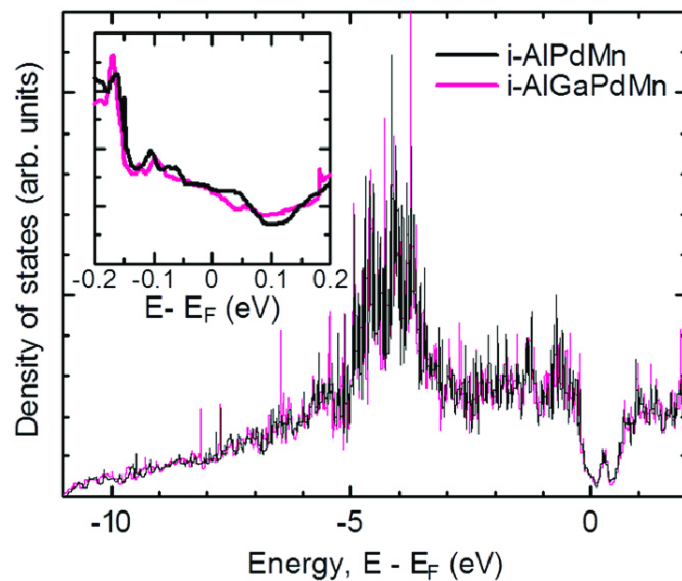
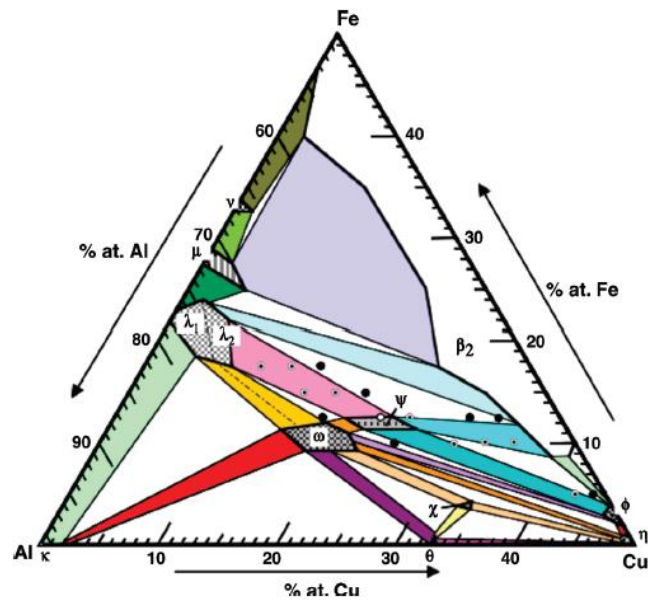
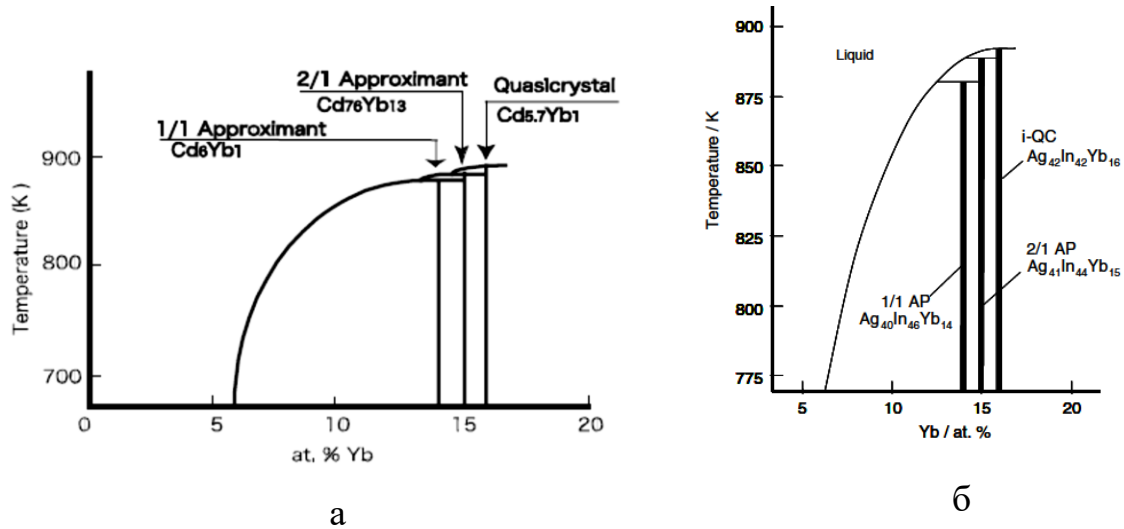


Рисунок 1. 6 – Електронна щільність станів (DOS) квазікристалів системи Al-Pd-Mn [9-11]

Квазікристали найчастіше утворюються в області складів, характерних для формування апроксимантних фаз. Тому одним із основних та зручних способів пошуку нових квазікристалічних сполук є дослідження на фазових діаграмах композиційних областей, близьких за складом до їхніх апроксимантів (рис. 1.7)

Відмінною рисою рівноважних фазових діаграм систем, в яких можливе формування квазікристалічних фаз є наявність перитектичного перетворення (рис. 1.7, а,б) [12]. Це типово для систем, де спостерігається сильна міжатомна взаємодія компонентів сплавів та тенденція до формування інтерметалічних сполук.

Наприклад, в системі Al—Cu—Fe, в якій формуються стабільні квазікристали (рис. 1.7, в), на початку кристалізації з рідини виділяються кристалічні фази різного складу і для формування квазікристалічної фази необхідна значна дифузія елементів у твердому стані [13,14].



в

Рисунок 1.7 – Области існування квазікристалічної фази у системі Cd–Yb (а) та квазібінарний розріз діаграми системи In–Ag–Yb (б) [12] та в системі Al—Cu—Fe (ψ -квазікристалічна фаза) [13]

При низькій швидкості кристалізації в концентраційній області її існування одночасно з квазікристалом утворюються і кристалічні фази. Така багатофазна

система важко піддається переходу у однофазний квазікристалічний стан [15]. Тому, не дивлячись на те, що формування квазікристалу в системі Al—Cu—Fe має рівноважний характер, проте для його отримання необхідно швидке проходження температурного інтервалу двофазного розпаду, яке можна забезпечити високою швидкістю кристалізації з використанням методів швидкісного лиття, спінінгування або розпилення порошків із розплаву. При надзвичайно високих швидкостях охолодження сплаву системи Al—Cu—Fe, які забезпечує метод магнетронного напилення, спочатку формується аморфна фаза, яка при відпалі перетворюється у квазікристалічну [16].

1.3 Структура апроксимантів квазікристалічних фаз

З моменту відкриття квазікристалів однією важливою проблемою є питання їх атомної структури, оскільки поряд з аперіодичним дальнім порядком у квазікристалі існує ближній порядок кластерного типу, тобто їх структура побудована із неперіодично повторюваних атомних кластерів, влаштованих таким чином, що кожен атом одного сорту оточений атомами другого сорту [8]. Великим прогресом у визначенні структури ікосаедричної фази стало встановлення в системі Al-Mn-Si двох складних кристалічних фаз $Mn_{12}(AlSi)_{57}$ та $Mn_{12}(AlSi)_{57}$, які проявляють локальний ізоморфізм із структурою відповідних квазікристалів. Розрізняють три види кластерів: Маккея (54 атоми) [17, 18], Бергмана (44-45 атомів) [19, 20] та Тсяя (суміщує в собі перших два). Подібні сполуки з періодичною структурою були названі кристалічними апроксимантами квазікристалів. Локально структури квазікристалів та апроксимантів є ізоморфними, лише в ікосаедричних квазікристалах відповідні кластери розташовані у просторі аперіодично, декоруючи просторову ґратку та взаємно проникаючи один в одного так, що квазікристал є не простим агломератом кластерів, а просторовою аперіодичною структурою з локальним кластерним порядком. Зображення кластерів Маккея і Бергмана наведено на рис.1.8. Кожна з

цих сполук має ОЦК упаковку кластерів, які складаються з кількох концентричних атомних оболонок з ікосаедричною симетрією (рис.1.9).

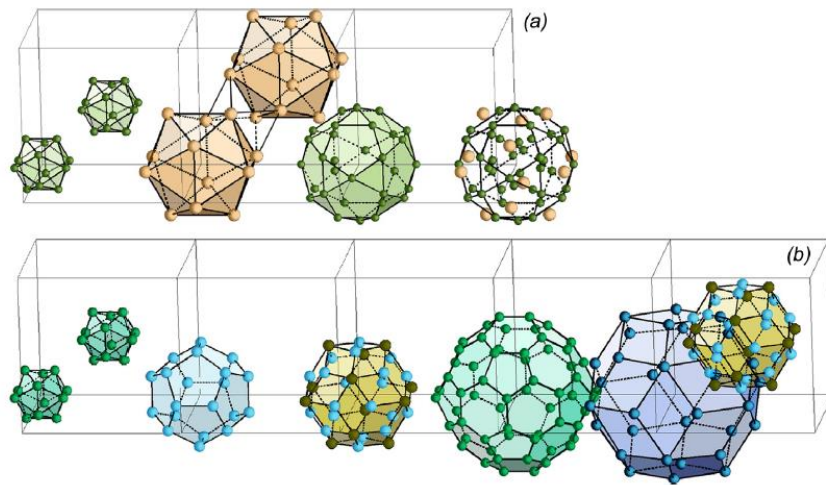


Рисунок 1.8 – 54 атомний кластер Маккея AlMnSi (а) [17,18] та 137 атомний кластер Бергмана AlLiCu (б) [19, 20]

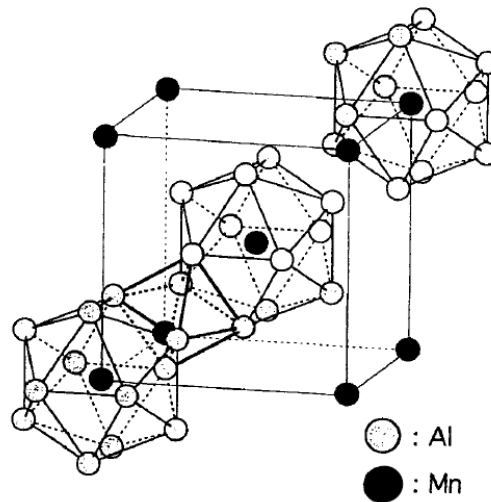


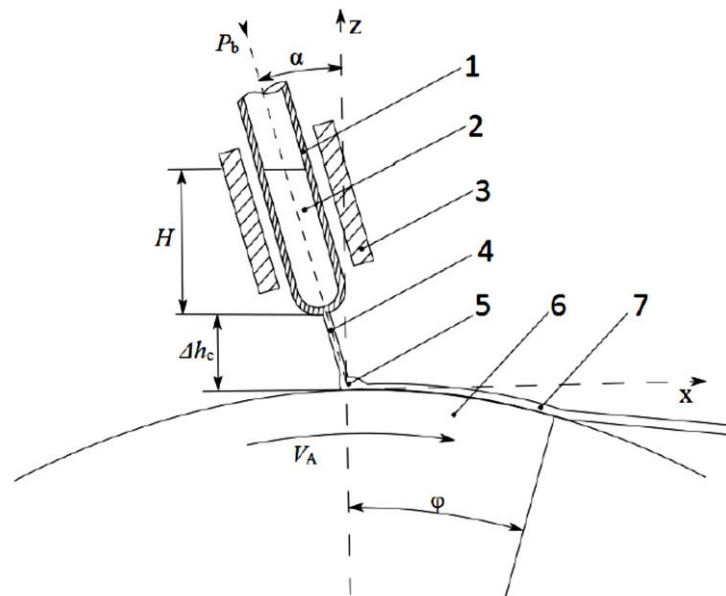
Рисунок 1.9 – ОЦК структура ікосаедричного кластеру Al_{12}Mn [21]

1.4 Методи одержання квазікристалів

Квазікристали займають проміжне становище між кристалічним та аморфним станом, зокрема тому, що швидкість охолодження для їх отримання

повинна бути вища, ніж для звичайної кристалізації, але менша, ніж для аморфного стану. Відомо, що для одержання квазікристалічних фаз необхідні високі швидкості переходу ($10^4 - 10^6$ K/c) із рідкого стану у твердий [22-28]. Квазікристали можуть утворюватись при газотермічному напиленні [29-35], конденсації із газової фази [36-39], у результаті швидкого охолодження краплі розплаву [27], при одержанні аморфної стрічки сплаву [40], у результаті розмолу часток сплаву в шаровому млині [41-43], а також у процесі розстеклювання аморфного сплаву, або відпалу сплаву, загартованого з рідкого стану [25].

Найбільше поширеним методом надшвидкої кристалізації є спінінгування, при якому розплав охолоджується на мідному диску, який швидко обертається. В результаті одержують тонкі, товщиною у кілька мікрон, стрічки сплавів. Саме цим методом були отримані перші квазікристалічні матеріали, зокрема і широко відомий Al_6Mn (схему спінінгування розплаву наведено на рис.1.10).



1 – тигель; 2 – розплавлений метал; 3 – нагрівач; 4 – струміння розплаву;
5 – калюжка; 6 – диск; 7 – стрічка

Рисунок 1.10 – Схема спінінгування розплаву

Даний метод полягає у подачі стисненим газом струменю розплаву із сопла на зовнішню поверхню мідного диску, що обертається. У місці контакту розплаву з диском формується тонкий шар розплаву, який кристалізується у формі стрічки, і під дією відцентрової сили відокремлюється від охолоджуючої поверхні.

Квазікристалічні порошки отримують за допомогою кількох методів – подрібненням у млині, газовою атомізацією та водним розпиленням.

Механічне сплавлення використовують для отримання сплавів у метастабільному стані, як правило, у аморфному, з наступною термобробкою для формування квазікристалічного стану [43,44]. Процес заключається в подрібненні оброблюваного матеріалу у млинах різного типу. Механоактивація відбувається при контакті мелючих тіл одного з іншим, а також із стінками контейнера. При низькій інтенсивності перетирання формується аморфна фаза. Подрібнення з високою інтенсивністю та тривале перетирання формують кристалічні порошки. В проміжних станах існують всі умови для одержання квазікристалічних матеріалів. У деяких випадках відпал, проведений після подрібнення, призводить до утворення квазікристалічної фази. Серйозним недоліком такої технології, окрім значної тривалості процесу, є складність забезпечення заданого складу компонентів при їх перемішуванні у вібромліні через велику різницю властивостей елементів, що перемішуються (щільності, пластичності і т.п.).

В промисловості широко поширеним є метод газової атомізації – спочатку в печі плавиться сплав необхідного хімічного складу, потім розплав з постійною швидкістю розпилюється потужним потоком інертного газу, дрібні крапельки рідкого металу швидко охолоджуються та кристалізуються.

Також існує інший спосіб одержання квазікристалічних порошків – водне розпилення, технологію якого було розроблено Ю.В.Мільманом та О.Д.Нейковим [45-47], структуру одержаних порошків показано на рис.1.11.

На сьогоднішній день розроблено багато методів одержання квазікристалічних покриттів та плівок. Методи їх одержання можна розділити на дві групи: порошкові та плівкові. Для порошкових можна використовувати

газотермічні методи напилення, такі як плазмове, високошвидкісне газоплазмове, детонаційне та ін.

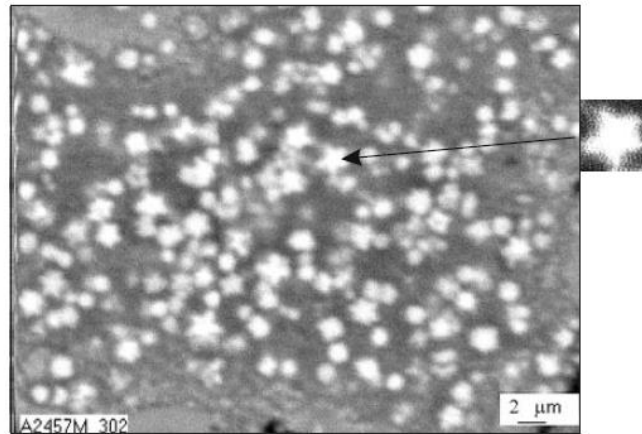


Рисунок 1.11 -Квазікристалічні частинки які одержано водним розпиленням сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{3.5}$ [45]

Для створення плівкових покриттів використовують фізичні методи осадження з газової пари – електронно-променеве та іонно-плазмові, зокрема магнетронне. Так, в роботах Ю.В.Мільмана [48] та А.І Устінова методом електронно-променевого осадження було отримано серію бездефектних квазікристалічних покриттів із сплавів Al-Cu-Fe [36-38, 49, 50] та досліджено їхню структуру та властивості. Широко досліджені і квазікристалічні магнетронні покриття, хоча основна увага була зосереджена на Al сплавах [51-54]. Розроблено термобар'єрне магнетронне покриття із сплаву системи Al-Co-Fe-Cr для використання в якості захисного на газотурбінних лопатках авіаційної техніки (рис. 1.12) [55].



Рисунок 1.12 – Магнетронне покриття із сплаву системи Al-Co-Fe-Cr нанесене на лопатку газотурбінного двигуна [55]

Незважаючи на високі механічні та трибологічні характеристики квазікристалічних покриттів із Al сплавів, їх основним недоліком є досить низькі робочі температури, оскільки алюміній має невисоку температуру плавлення ~660 °С.

1.5 Властивості квазікристалів

Квазікристали є корисними матеріалами з унікальними фізико-хімічними властивостями. Їх застосування стало можливим після систематичного вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей – це низька щільність; висока твердість, у тому числі високотемпературна; високий модуль Юнга; низька теплопровідність (на рівні оксидної кераміки); висока жаро-корозійна стійкість; низька поверхнева енергія; низький коефіцієнт тертя; коефіцієнт термічного розширення, який є близьким до КТР металів; широкий діапазон електроопору. Основні галузі застосування квазікристалів різних систем наведено в таблиці 1.1 [56].

Таблиця 1.1 – Використання квазікристалічних матеріалів у різних галузях виробництва [56]

Галузь застосування	Властивість	Склад
Акумулявання водню	Висока адсорбційна здатність	На основі Ti
Термічні бар'єри	низька теплопровідність і КТР, близький до значення металів	Al-Co-Cr-Fe; Al-Cu-Fe
Селективні поглиначі світла	Поглинання світлового випромінювання певних довжин хвиль	Al-Cu-Fe; Al-Cu-Fe-Cr
Антипригарні покриття для хім. Реакторів, кухонного посуду, тощо	Опір корозії, висока твердість, низька поверхнева енергія (відсутність прилипання)	Al-Cu-Fe-Cr
Покриття для інструменту	Опір зносу, низький коефіцієнт тертя	Al-Cu-Fe-B; Al-Pd-Mn
Дисперсійно-зміцнювальні частинки	Твердість і високі механічні властивості за підвищених температур	Al-Fe-Cr

Відомо, що квазікристалічні фази характеризуються дуже високим рівнем твердості [57]. Окрім високих значень твердості, ікосаедричні квазікристали мають високі співвідношення H/E , що вказує на їх здатність до пружного відновлення при пластичній деформації [57]. Цікаві властивості пружності та пластичності квазікристалів. Пружні модулі квазікристалів менші за величиною, ніж модулі близьких за складом кристалічних фаз. За пружними властивостями вони ближчі до аморфних металів, ніж до кристалів. Знижене значення модулів пружності вказують на більш слабку міжатомну взаємодію, і, на перший погляд, вони повинні легше деформуватися, ніж їх кристалічні аналоги. Проте висока сила опору руху дислокацій (лінійних дефектів, відповідальних за пластичну деформацію) в квазікристалах робить їх менш пластичними і, відповідно, перспективними кандидатами на роль ефективних зміцнювачів у сплавах.

Оскільки квазікристалам властива підвищена крихкість, тому найпоширенішим методом дослідження їх механічних властивостей є вимірювання твердості, причому її надійне значення можна отримати лише при низькому прикладеному навантаженні без утворення тріщин. В роботах [58-69] було проведено визначення твердості за Віккерсом для ряду ікосаедричних квазікристалів та декогональних квазікристалів. За їхніми даними значення твердості при кімнатній температурі квазікристалічних фаз типу Маккея досягають 10 ГПа, що можна порівняти із значення твердості ковалентного Si при кімнатній температурі. На рис. 1.13 наведено графік залежності значення твердості (H_V) від модуля пружності E при кімнатній температурі для різних типів квазікристалів.

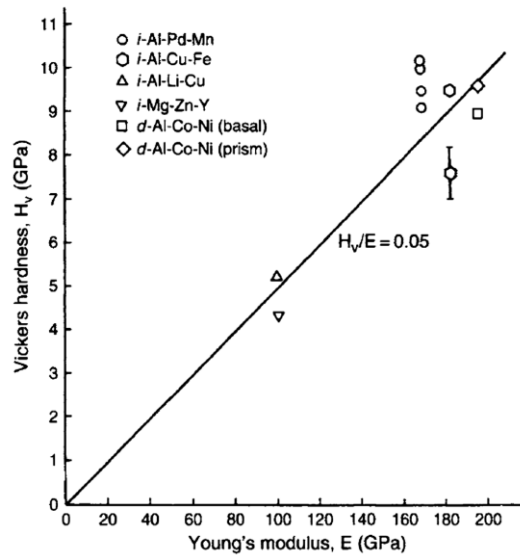


Рисунок 1.13 - Hardness value plotted against Young's modulus for i-Al-Pd-Mn [58], i-Al-Cu-Fe [60, 63], i-Al-Li-Cu [58], i-Mg-Zn-Y [64] and d-Al-Cu-Ni [58]

Було встановлено [57], що H_v співвідноситься з E відповідно до $H_v/E \sim 0,05$, що свідчить про те, що твердість квазікристалів в цілому регулюється механізмом деформації. Цікаво відзначити, що визначене відношення $H_v/E \sim 0,05$ для квазікристалів є близьким до співвідношення $H_v/E \sim 0,06 \pm 0,005$, яке було встановлено для металевих стекл [70, 71, 72]. В серії робіт було досліджено зміну твердості ікосаедричних квазікристалів [61,62,64,66,70] та декагонального квазікристалу Al-Ni-Co [70] при підвищених температурах. Результати показують, що твердість зменшується поступово приблизно до 600 К, а потім відбувається її різке падіння, що свідчить про зміну механізму деформації у сплавах вище 600 К (рис.1.14).

В роботі Ю.В. Мільмана [73] встановлено, що на відміну від кристалічних матеріалів, де нормальним є процес деформаційного зміцнення, а відпал, що зумовлює зменшення дефектності структури, знижує напруження плинності, у квазікристалах вдосконалення структури при відпалі призводить до його підвищення, а пластична деформація — до його зниження (рис. 1.15).

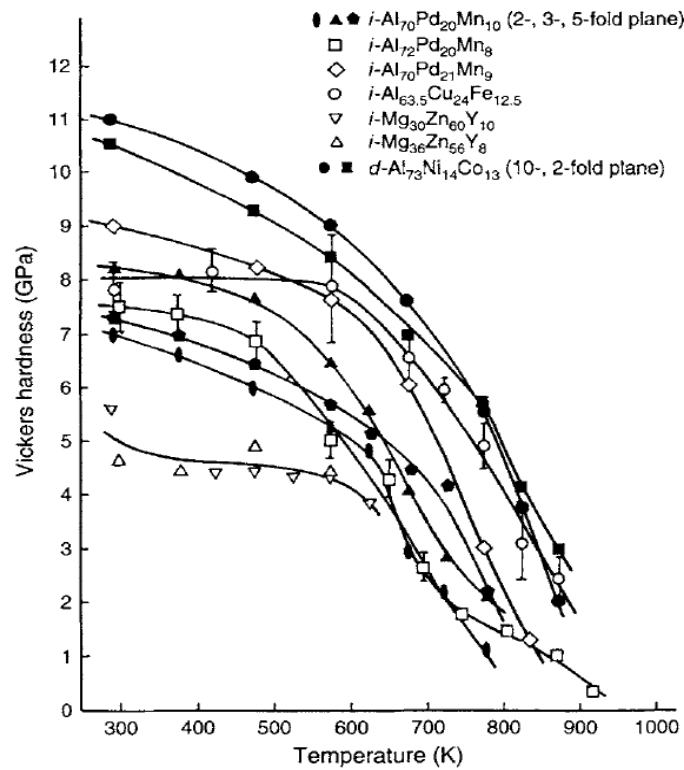


Рисунок 1.14 – Температурна залежність твердості ікосаедричних квазікристалів $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [52], $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_8$ [51], $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ [60], $\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12.5}$ [56], $\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{60}\text{Y}_{10}$ [60], $\text{Mg}_{36}\text{Zn}_{56}\text{Y}_8$ [54] та декагонального d-Al-Ni-Co [60]

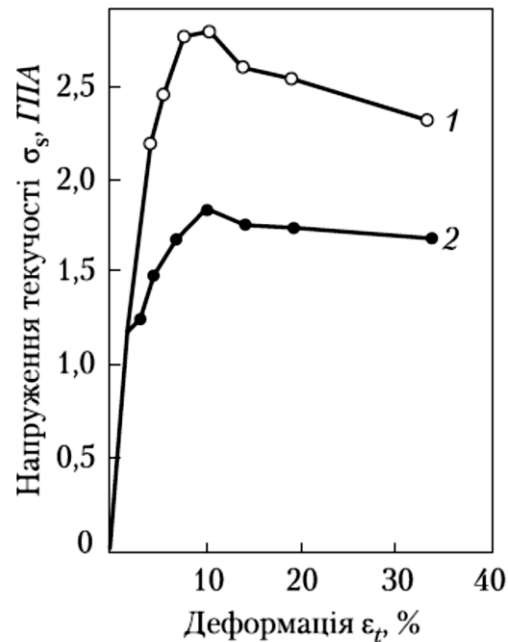


Рисунок 1.15– Криві деформації квазікристалічного сплаву отримані методом індентування, у відпаленому (1) і деформованому (2) станах [73]

Дослідження деформованого квазікристалу ϵ_{28} -Al-Pd-Mn методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) свідчить, що деформація має дислокаційний характер (рис. 1.16) [74].

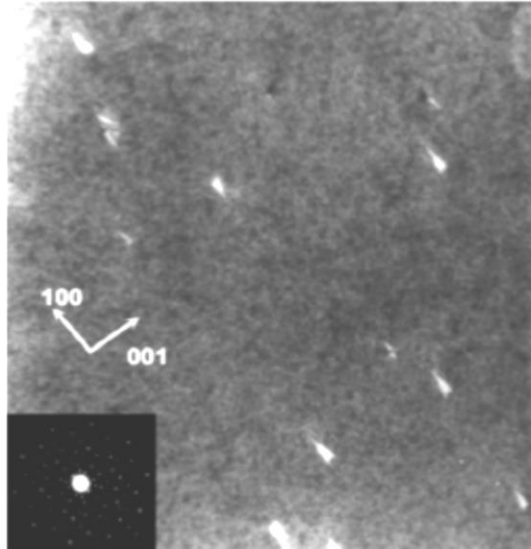


Рисунок 1.16 – Дислокації у деформованому квазікристалі ϵ_{28} -Al-Pd-Mn сплаві (ТЕМ) [74]

Дислокації в квазікристалах мають фононну і фазонну складові, а вектор Бюргерса дислокацій містить фононну і фазонну компоненти: $\vec{b} = \vec{b}_{\text{фон}} + \vec{b}_{\text{фаз}}$. Фононна компонента - це трансляційна складова. Фазонна - призводить до формування так званих фазонних дефектів, які є локальними порушеннями атомної структури квазікристалу. Тобто, головною особливістю досконалих дислокацій у квазікристалах є те, що вони створюють навколо себе як звичайні пружні викривлення, так і локальні порушення атомної структури. Оскільки фазонні дефекти переміщуються завдяки дифузії, одночасно з високим значенням напруги Пайєрлса, яке характерне для ковалентних кристалів, і це визначає високе значення межі плинності та твердості. Присутність фазонних дефектів і збільшення їхньої щільності під час деформації призводять до того, що на кривій деформації за стадією зміцнення спостерігається стадія інтенсивного знеміцнення, внаслідок локального зниження потенційних бар'єрів Пайєрлса в найбільш

дефектних ділянках. Відпал сприяє вдосконаленню квазікристалічної структури, зменшується щільність фазонних дефектів, зростає межа плинності і твердість. Така незвичайна поведінка квазікристалів протилежна звичайному поведженню металів під час деформації та відпалу [73].

1.6 Квазікристалічні фази у сплавах на основі титану

Більшість квазікристалів є метастабільними фазами, і одержати їх можна лише при надшвидкому охолодженні розплаву.

Перші стабільні квазікристалічні фази були знайдені в системах на основі Al. Вже відомо понад 400 систем сплавів, які містять квазікристалічні або апроксимантні фази. На сьогоднішній день квазіперіодичні фази ідентифіковані у великій кількості сплавів на основі алюмінію, титану, цирконію, магнію. Хоча найбільш широко досліджено формування та властивості ікосаедричної фази в сплавах на основі алюмінію, титанові сплави формують другий великий клас.

Вперше квазікристали в системах на основі титану були знайдені у 1985 році в системі $(Ti_{1-x}V_x)_2Ni$ [75]. На сьогоднішній день відомі сплави систем Ti-V-Si [76], Ti-Zr-Co (Kim, Kelton et.) [77], Ti-Zr-Fe (Kim, Kelton et) [78], Ti-Cr-Si (Kelton, Zhang,) [79,80,81].

Проте найбільш широко вивченою є система Ti-Zr-Ni [78,82,83,84], в якій визначено область існування стабільної квазікристалічної фази в рівноважному стані (рис.1.17). Сплави даної системи розглядається як перспективні акумулятори водню, оскільки вони здатні його поглинати у великій кількості (до двох атомів на кожен атом металу) [85] та циклічно його віддавати при низьких значеннях тиску та температури [86].

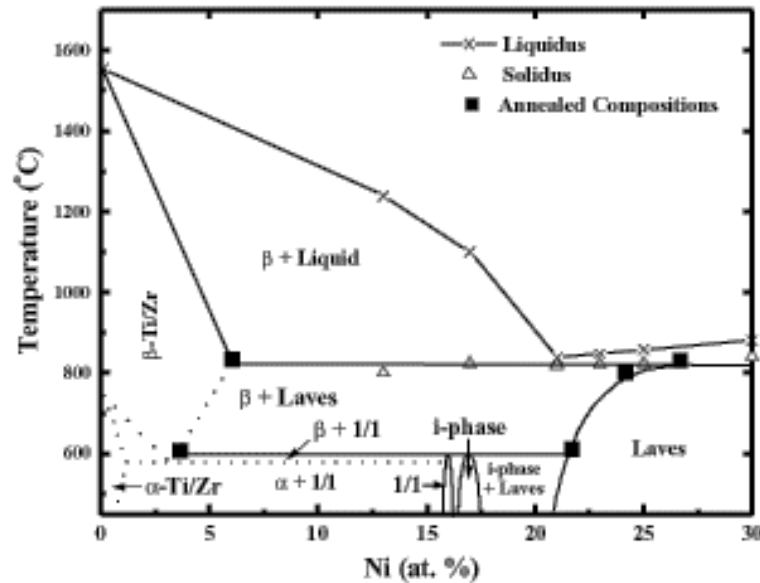


Рисунок 1.17 – Квазібінарний переріз діаграми стану Ti-Zr-Ni при еквіатомному співвідношенні Ti/Zr [82]

Окрім того, авторами [83,84] досліджено фізико-механічні характеристики: в роботі С.В. Малихіна [84] було встановлено, що сплав $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ має високу твердість $H=8$ ГПа, значення модуля $E=113\pm 4$ ГПа та визначено його особливості деформації. Зокрема, було виявлено, що пластична деформація на стадії контактної деформації із зростанням навантаження відбувається ступенево – спостерігається чергування областей повільної пружно-пластичної та дуже швидкої пластичної деформації.

При цьому початковий етап деформації пов'язаний із дифузійним переповерханням дислокацій та накопиченням фазонних дефектів. Збільшення їх густини сприяє "деформаційному пом'якшенню". Кожен наступний етап пластичної деформації відбувається швидше та при все меншому значенні контактного тиску. Сплеск швидкості деформації зумовлений "ковзанням" розчеплених дислокацій по полю "фазонів" із формуванням одиночної смуги ковзання (рис. 1.18) [84].

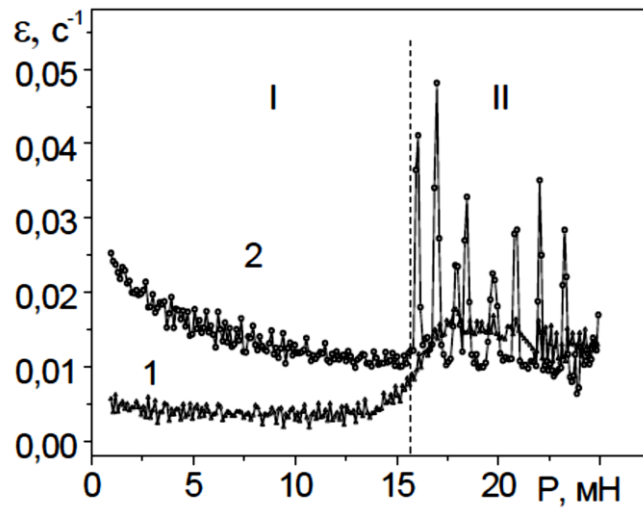


Рисунок 1.18 – Залежність швидкості відносної деформації $\dot{\epsilon}$ від величини навантаження P для еталонного кристалічного зразка $W+12\%Ta$ (1) та квазікристалу $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ (2) [84]

В роботі [79] методами ТЕМ та РФА було знайдено квазікристалічні фази в системі $Ti_{68-x}Cr_{32}Si_x$ (де $6 \leq x \leq 18$), одержані швидкісною закалкою (методом спінінгування), які мали структуру, схожу до ікосаедричної фази $Al_{83}Cr_{17}$ (рис.1.19). Також у стрічках сплаву спостерігалось формування $\beta-Ti$ у кількості 7 % мас.

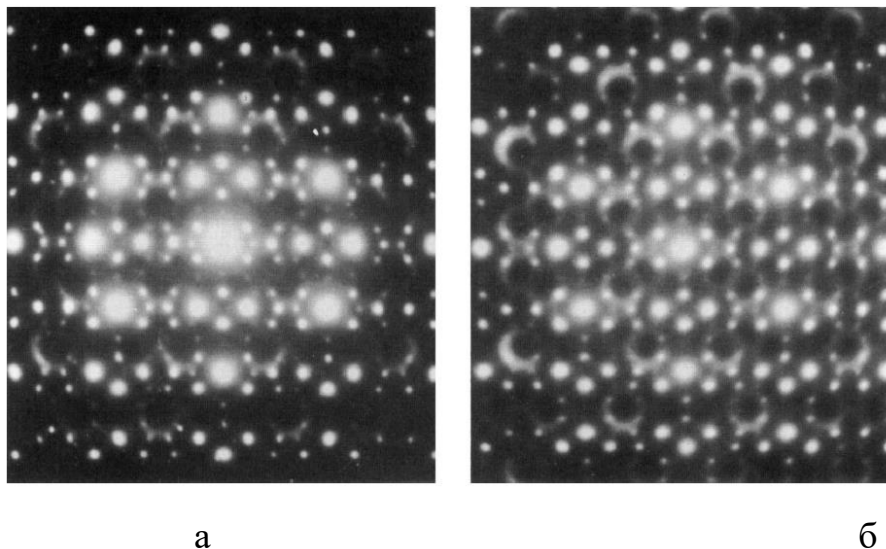


Рисунок 1.19 – Дифракційні картини квазікристалів у $Al_{83}Cr_{17}$ (а) та $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ [79]

Встановлено, що в сплавах утворюється ікосаедрична фаза типу Маккея з періодом квазікристалічності $a_q=0,477$ нм. Також було визначено, що необхідна кількість Si для формування квазікристалу становить не менше 6 % ат.

Авторами роботи [80] були досліджені сплави складів $Ti_{75-x}Cr_{25}Si_x$ (де $10 \leq x \leq 20$), в котрих відбувається утворення квазікристалічної фази після тривалого (7 діб) високотемпературного відпалення при $1200^\circ C$. В даному дослідженні також рентгенографічно було встановлено формування ОЦК кубічного апроксиманту (рис. 1.20).

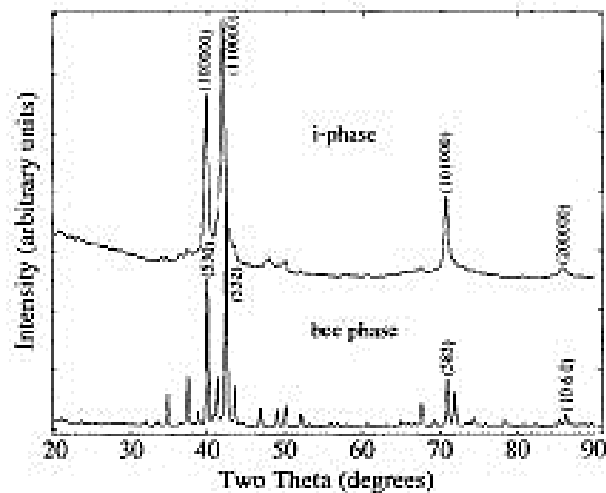


Рисунок 1.20 - Дифрактограма ікосаедричної фази та її кубічного апроксиманту в системі Ti-Cr-Si. Ікосаедрична фаза проіндексована згідно схеми Бансела [80]

В роботі [87] було проведено дослідження трьохкомпонентних сплавів $Ti_{65}Mn_{33}Si_2$ та $Ti_{60}Mn_{35}Si_5$, одержаних методом спінігування. ТЕМ аналіз стрічок показав утворення квазікристалічної фази в кількості 60-65 % та 85-90 % відповідно, решта - β -Ti. Склад *i*-фази становив $Ti_{61}Mn_{37}Si_2$. Після відпалів в температурному інтервалі $850-1150^\circ C$ було встановлено формування кількох нових фаз - α , λ та μ та виявлено присутність β -Ti. У сплаві $Ti_{65}Mn_{33}Si_2$ ікосаедрична фаза стабільна до $800^\circ C$, а у $Ti_{60}Mn_{35}Si_5$ до $850^\circ C$. α -фаза встановлена як ОЦК кубічний апроксимант, який містить в елементарній ґратці 160 атомів, структура якого подібна до α -AlMnSi, визначеного в роботі [88]. λ - орторомбічний апроксимант, схему якого наведено на рис. 1.21, в елементарній ґратці містить 594 атоми.

Також було визначено, що μ -фаза містить 62 атоми і також є структурним апроксимантом квазікристалічної фази, модель її ґратки показано на рис.1.22.

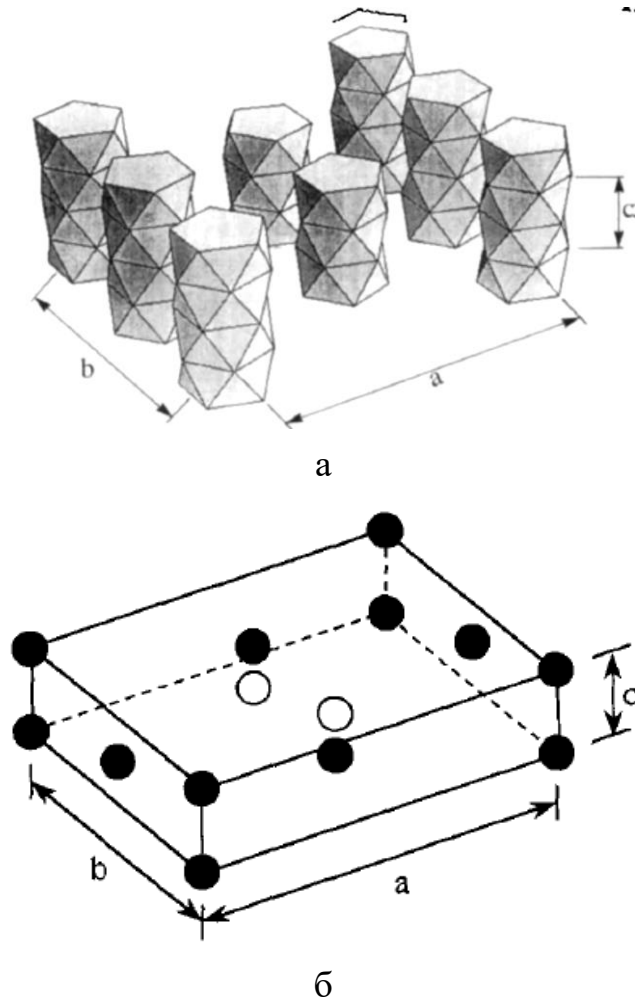


Рисунок 1.21 – Схематичне зображення λ кристалічного апроксиманту з орторомбічною структурою [87]

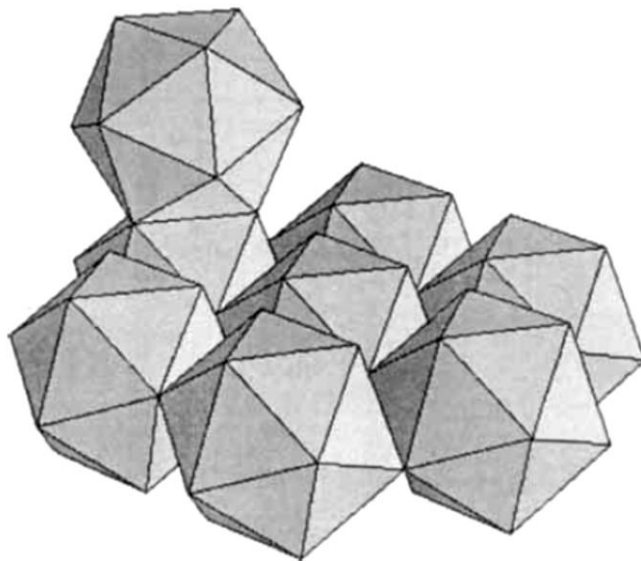


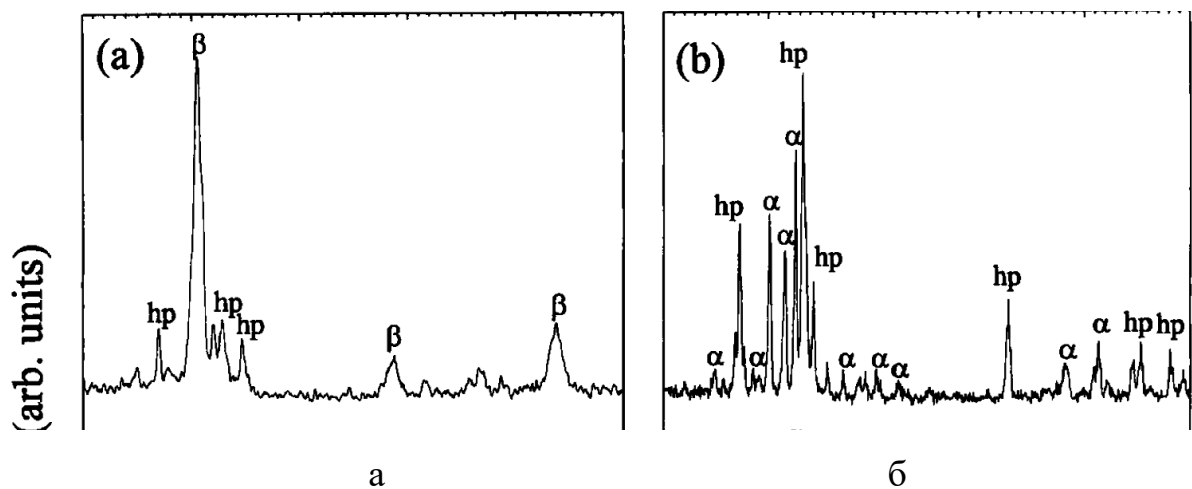
Рисунок 1.22 – Модель ґратки апроксиманту на основі μ -фази [87]

Елементний склад описаних в роботі [87] фаз наведено в табл. 1.4

Таблиця 1.4 – Склад фаз сплавів Ti-Mn-Si за даними [87]

Phase	Composition
i-Phase	$Ti_{61}Mn_{37}Si_2$
α	$Ti_{68}Mn_{29}Si_3$
λ	$Ti_{58}Mn_{40}Si_2$
μ	$Ti_{67}Mn_{30}Si_3$
β -Ti	$Ti_{72}Mn_{26}Si_2$

Пізніше було встановлено [81], що в литих сплавах системи Ti-Cr-Si добавка кисню в кількості понад 10 ат% стабілізує квазікристалічну фазу, що, в свою чергу, дає можливість її одержання безпосередньо при кристалізації зливку. Так, у сплаві без кисню основною фазою був β -Ti (рис.1.23, а), а у сплаві, який містив SiO_2 – апроксимант $1/1\alpha(TiCrSi)$ з невеликою кількістю Ti_5Si_3 та фазою Лавеса C14 ($MgZn_2$) (рис.1.23, б). Жодних оксидних фаз визначено не було.

Рисунок 1.23 – РФА сплаву $Ti_{60}Cr_{25}Si_{15}$ (а) та $Ti_{60}Cr_{25}(SiO_2)$ (б) [81]

У цій же роботі [81] були досліджені також сплави наступних систем: Ti-Mn-Si-O та Ti-Fe-Si-O. Було встановлено, що в швидкоохолоджених сплавах першим кристалізується апроксимант квазікристалічної фази $1/1\alpha(TiMeSi)$, а в повільно охолоджених - α -Ti (в системі Ti-Cr-Si-O) та β -Ti (в системі Ti-Mn-Si-O)

відповідно. Проте в сплавах із залізом, як у системі з хромом, першою кристалізується $1/1\alpha(\text{TiFeSi})$, оскільки для її формування необхідна нижча концентрація кисню. Формування твердих розчинів на основі α та β модифікацій титану не спостерігалось, але встановлено присутність інтерметалічних фаз TiFe та Ti_2Fe . Спираючись на дані локального рентгеноспектрального аналізу вказаних сплавів, ними було визначено, що необхідна кількість кисню для стабілізації апроксиманту в сплавах Ti-Cr-Si-O складає близько 20 ат.%, для Ti-Mn-Si-O близько 6 ат.%, а для сплавів системи Ti-Fe-Si-O лише 4 ат.%. При цьому кількість самої $1/1\alpha(\text{TiMeSi})$ фази в сплавах складає 85%, 80% та 60% для Ti-Cr-Si-O , Ti-Mn-Si-O та Ti-Fe-Si-O відповідно. Фазовий та відповідний елементний склад досліджених сплавів за даними [81] наведено в таб.1.5.

Таблиця 1.5- Фазовий склад сплавів $\text{Ti-(Cr, Mn, Fe)-Si-O}$ [81]

Ti-Cr-Si-O	1/1 approximant	bcc type:	$a = 13.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Si}_{10}$
	C14 TiCr_2 Laves	hexagonal:	$a = 4.9\text{\AA}$, $c = 8.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{38}\text{Cr}_{58}\text{Si}_4$
	α -Ti	hcp:	$a = 3.0\text{\AA}$, $c = 4.8\text{\AA}$	$\text{Ti}_{95}\text{Cr}_4\text{Si}_1$
Ti-Mn-Si-O	1/1 approximant	bcc type:	$a = 13.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{60}\text{Mn}_{37}\text{Si}_3$
	β -Ti	bcc:	$a = 3.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{72}\text{Mn}_{25}\text{Si}_3$
	C14 TiMn_2 Laves	hexagonal:	$a = 4.9\text{\AA}$, $c = 8.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{36}\text{Mn}_{60}\text{Si}_4$
	λ decagonal approximant	orthorhombic:	$a = 32.1\text{\AA}$ $b = 26.2\text{\AA}$ $c = 15.7\text{\AA}$	$\text{Ti}_{58}\text{Mn}_{40}\text{Si}_2$
Ti-Fe-Si-O	1/1 approximant	bcc:	$a = 13.1\text{\AA}$	$\text{Ti}_{68}\text{Fe}_{26}\text{Si}_6$
	TiFe	CsCl-type	$a = 3.0\text{\AA}$	$\text{Ti}_{58}\text{Fe}_{38}\text{Si}_4$
	Ti_2Fe	fcc:	$a = 11.3\text{\AA}$	$\text{Ti}_{64}\text{Fe}_{31}\text{Si}_5$

Інформації щодо квазікристалічних покриттів на основі титану значно менше, ніж на основі алюмінію. Одержання квазікристалічної фази шляхом напилення із сплаву Ti-Zr-Ni висвітлено в багатьох роботах [90-98]. Зокрема, було досліджено структурно-фазові перетворення [90, 94-96, 98] а також їх зносо- [90, 91, 93], корозійну [91, 92] та радіаційну стійкість [97]. Основними методами напилення були газотермічне плазмове [90-94, 96] та магнетронне напилення [95, 97, 98].

Проте існує лише кілька робіт, в яких була здійснена спроба одержання титанових квазікристалів системи Ti-Cr-Si різними методами напилення [39, 100, 101]. Так, в роботі Мовчана та Устінова [39] показано, що в мікрошаруватих покриттях (Ti,Cr)-Si, які були отримані шляхом електронно-променевого випаровування, при дифузійній взаємодії між шарами під час відпалів вище 800°C, мікрошарувата структура покриття руйнується та відбувається формування структури на основі ікосаедричної або апроксимантної фази. Встановлено, що квазікристалічна фаза утворюється в результаті протікання твердофазних реакцій із формуванням проміжних метастабільних фаз на основі $TiCr_2$ та Ti_5Si_3 (рис. 1.24.)

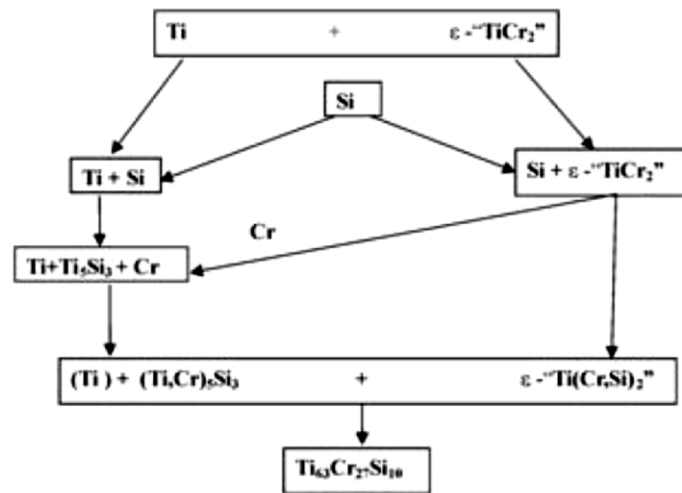


Рисунок 1.24 – Схема протікання твердофазних реакцій у покритті Ti-Cr-Si під час відпалу [39]

В роботах В.В.Vandyopadhyay методами газополуменевого та плазмового (атмосферного та вакуумного) напилення досліджено покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ та визначено їхній фазовий склад та трибологічні властивості [100, 101]. Одержані покриття містили оксиди TiO та TiO_2 у випадку газополуменевого та $TiCr_2$ та $\beta-Ti$ у випадку вакуумного плазмового. Проте отримати покриття, які містили б квазікристалічні або апроксимантні фази їм не вдалося, хоча автори і вказують на таку можливість в системі Ti-Cr-Si-O.

1.7 Постановка задач дослідження

На завершення розділу слід наголосити, що на момент постановки завдань даної дисертації у численних роботах було з'ясовано низку особливостей формування, структури та фізичних властивостей квазікристалів, їх апроксимантів та матеріалів на їх основі. На сьогоднішній день широко дослідженими та впровадженими у виробництво є сплави на основі алюмінію. По інших системах, зокрема, у сплавах на основі титану, головним чином є інформація про кристало-структурні особливості їх будови та фазовий склад в залежності від хімічного складу та режимів отримання, проте значно менше уваги приділено фізико-механічним властивостям. Серед цих розробок особливу увагу привертають до себе квазікристалічні сплави на основі системи Ti-Cr-Si, які вперше були знайдені в роботах Kelton, Libbert та Zhang. Завдяки високим значенням твердості та значно вищій температурі плавлення, ніж Al, вони є перспективними кандидатами для використання в якості зміцнюючих фаз у композиційних матеріалах, а також як зносостійкі та жаростійкі покриття. Проте, незважаючи на відомі дослідження квазікристалів цієї системи, до цього часу існує ряд невисвітлених питань. Зокрема, недостатньо проаналізовано закономірності структуроутворення квазікристалів та апроксимантних кристалічних фаз, які значною мірою можуть впливати на формування їх властивостей, узагальнені дані про які в літературних джерелах майже відсутні.

Тому дослідження структури, характеристик міцності та пластичності масивних зразків матеріалів у литому стані, що містять квазікристалічну фазу на базі титану й хрому, отриманих при різних швидкостях охолодження, зокрема і напиленні, та визначення впливу температури на стабільність їх структури та механічних властивостей є актуальним завданням.

Отже, аналіз літературних даних вказує на необхідність проведення в даній роботі досліджень за такими напрямками:

1. Встановлення впливу хімічного складу сплавів Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O на фазовий склад, структуру та механічні властивості (визначених методом автоматичного індентування).

2. Визначення впливу умов кристалізації та термічної обробки на фазовий склад, структуру та мікромеханічні характеристики сплавів.

3. Встановити механізми деформації та визначити параметри термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості сплаву системи Ti-Cr-Al-Si-O, а також провести дослідження його механічних властивостей на стиснення в температурному інтервалі 20-900°C.

4. Дослідити вплив легування Fe, Mn, Cu, V на формування апроксимантних фаз у сплавах та їхні механічні властивості.

5. Оцінити стійкість до окиснення сплавів фази при різних температурах та витримках.

6. Перевірити можливість створення квазікристалічних покриттів із сплаву на основі системи Ti-Cr-Al-Si-O, одержаних різними методами напилення (детонаційний, мікроплазмовий та магнетронний), і визначити їх структуру, мікромеханічні та тріботехнічні властивості.

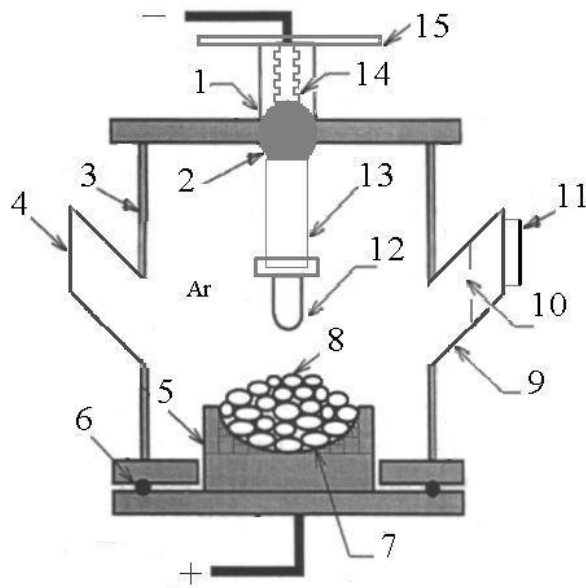
РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1 Виготовлення литих сплавів

В якості шихтових матеріалів використовували: йодидний Ti, Cr (EPX); Al – A000, зонноплавлений Si, катодну Cu ; карбонільне Fe; електролітичний Mn. Чистота вихідних матеріалів була не нижче 99,8 % мас. Введення кисню у всі досліджені сплави здійснювалось за допомогою додавання плавленого кварцу. Зразки досліджених сплавів були отримані методом аргонно-дугової плавки в печі МФІ-9-3 з використанням невитратного вольфрамового електроду переплавом високочистої шихти масою 100 г на мідній водоохолоджуваній подині в атмосфері чистого аргону з використанням титанового гетеру. Злитки переплавлялися 6 – 7 разів для гомогенізації складу; розплав охолоджувався зі швидкістю 80 – 100 К/с.

Перед плавленням шихти, для поглинання домішок кисню, які є в аргоні, розплавлявся титановий чи цирконієвий гетер. Після переплавки та охолодження гетеру плавилась шихта у вигляді шматочків чистих компонентів. Для переплавки зворотного боку, не охолоджений зразок підхоплювався та перевертався електродом та знову проплавлявся. Втрата маси при плавці була невеликою і не перевищувала 0,3 % мас. З попереднього досвіду виплавки сплавів, що містять в своєму складі Mn, коригували концентрацію даного елемента з урахуванням його випаровування при розплавленні. Решта елементів при розплавленні в умовах аргонно-дугової плавки інтенсивно не випаровуються і тому вводилися згідно номінального складу. Схематичне зображення печі МФІ-9-3 наведено на рисунку 2.1.



1 - обмежувач; 2- шарова опора; 3 - металевий водоохолоджуваний корпус;
 4- відвід для освітлювальної системи; 5 - мідний водоохолоджуваний під; 6 -
 вакуумне ущільнення; 7 - частинки чистих легкоплавких металів; 8 - шматочки
 чистих тугоплавких металів; 9- відвід для спостереження за процесом плавлення;
 10 - щілина діафрагми; 11- відкидна рамка з темним світлофільтром; 12 -
 вольфрамовий водоохолоджуваний електрод; 13 - струмопровід; 14 - сиффон;
 15 - рукоятка для управління електродом

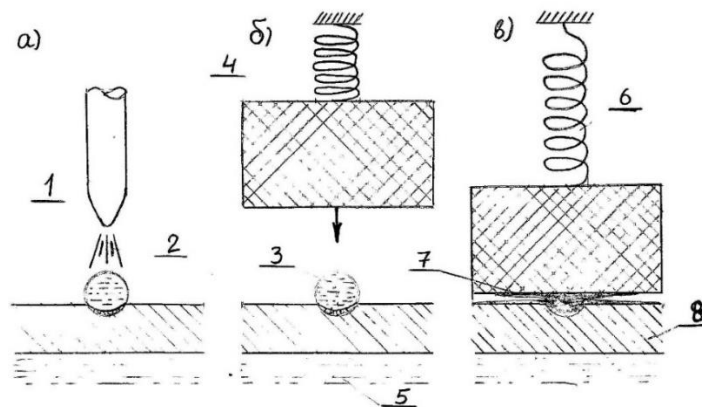
Рисунок 2.1 – Схема аргонно-дугової печі МІФІ-9-3

2.2 Методика швидкої кристалізації сплавів з розплаву

Основним методом отримання сплавів у квазікристалічному стані є його надшвидке охолодження зі швидкостями $>10000 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{сек}$. При таких швидкостях вдається не тільки подрібнювати структуру до нанорозмірів, але і фіксувати різні метастабільні фази, що сильно впливають на фізико-механічні властивості матеріалу. Враховуючи досить високу температуру плавлення T_i та його високу хімічну активність, нами була розроблена спеціальна методика кристалізації сплавів з швидкостями $>1000 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{сек}$, яка відрізняється простотою та високою експресивністю. Метод полягає у сплескуванні краплі розплавленого сплаву між двома масивними мідними пластинами. Змінюючи вагу розплавленої краплі (від

1,5 до 5 г), масу охолоджуючих пластин, швидкість їх сплескування та ступінь перегріву розплаву можна в широких межах змінювати швидкість кристалізації матеріалу. Проведення процесу сплескування в атмосфері чистого аргону запобігає забрудненню сплаву домішками втілення. Метод практично не має обмежень по температурі плавлення сплавів.

Практично метод був реалізований таким чином (рис.2.2).



а - схема плавлення дугою; б - розплавлений зразок між пластинами після відведення дуги; в - стиснення розплавленого зразка мідними пластинами

1-вольфрамовий електрод; 2-дуга; 3- розплавлений метал; 4-ударна пластина; 5-вода; 6-пружина; 7-закристалізований метал; 8-подина

Рисунок 2.2 - Схема швидкої кристалізації сплавів з розплаву

У аргонно-дуговій печі МІФІ-9-3 на водоохолоджуваній мідній подині в невеличкій лунці розплавлявся шматочок сплаву вагою в декілька грам. За рахунок поверхневого натягнення розплав набуває форми плескатої кульки (рис. 2.2, а). При цьому по перетину краплі формується температурний градієнт, величина якого залежить від теплопровідності сплаву та ступеня його перегріву дугою і може досягати декількох сотень градусів (рис. 2.3).

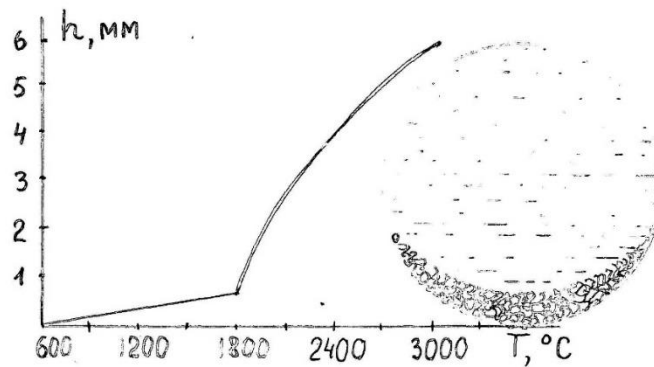


Рисунок 2.3 - Схема розподілення температури по висоті краплі розплавленого металу

Найбільш перегрітою виявляється верхня частина краплі, яку при наближенні дуги або збільшенні сили струму, можна довести до температури кипіння, тоді як тонка ділянка краплі, що контактує з подиною, взагалі не розплавляється. Після розігрівання краплі електрод відводиться в бік і відразу (через 0,2-0,5 с) на краплю опускається мідна пластина масою 300-500 г, прискорення якій додає могутня пружина (рис.2.2, б). Розтікання розплаву між двома пластинами має шаруватий характер, який визначається ступенем перегріву рідкого металу, його теплопровідністю, величиною температурного градієнту та рідкоплинністю. Радіус розтікання краплі (2-4) см, товщина від 20 до 300 мкм. Змінювати швидкість кристалізації розплаву можна за рахунок зміни маси краплі, маси ударної пластини, жорсткості пружини і ступеня перегріву краплі. Завдяки цьому можна одержувати швидкості кристалізації від 1000 °C/с до 3000 °C/с. Запропонований метод швидкої кристалізації може бути використаний для отримання не лише сильно пересичених твердих розчинів, нанокристалічних структур і метастабільних фаз, а для складно-легованих сплавів – і для аморфізації та одержання квазікристалічних сплавів.

Надшвидке гартування розплаву (спінінгування) здійснювали на установці «Лента 1» (ННЦ ХФТІ НАН України) шляхом виливання розплаву на

охолоджений мідний диск, який швидко обертається. Схему установки наведено на рис.2.4.

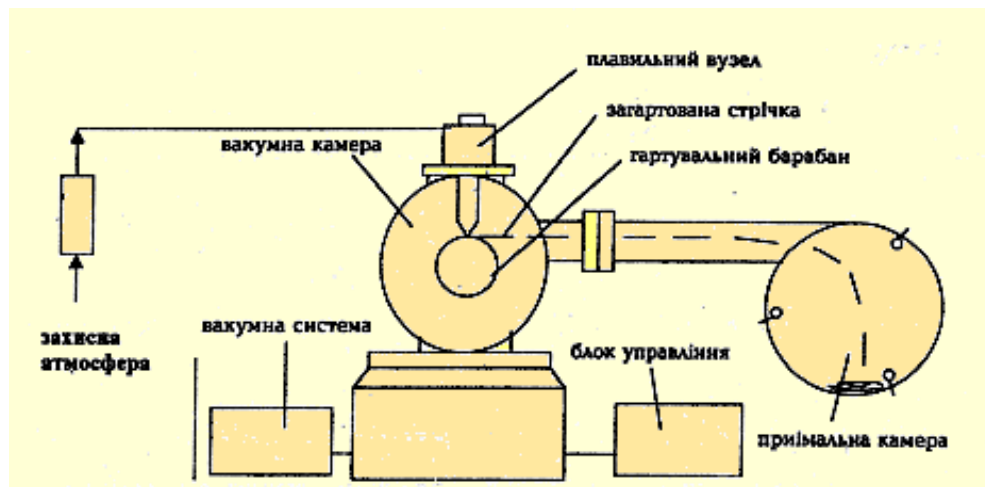


Рисунок 2.4 – Схема установки «Лента 1»

Розплав за рахунок надлишкового тиску очищеного аргону видавлювався на поверхню мідного диску, який охолоджувався водою. Швидкість обертання мідного диску V на його поверхні становила 25 м/с.

2.3 Методи нанесення покриттів

Покриття наносили на сталеву підложку, використовуючи автоматичну детонаційно-газову установку «ПЕРУН-С» із застосуванням ацетилен-кисневої суміші (витрата робочих газів становила $C_3H_8=0,3$, $O_2=0,5$, повітря=0,38 м³/год; витрата транспортуючого газу повітря=0,05 м³/год) установку мікроплазмового наплення з використанням аргону в якості плазмоутворюючого газу ($I=45$ А, $U=28$ В, $V_{п.г.(\text{аргон})}=80$ л/год, $V_{з.г.(\text{аргон})}=400$ л/год, $L=100$ мм) та установку магнетронного наплення. Розмір фракції порошку для детонаційного та мікроплазмового наплення становив 40-90мкм.

Відомо, сплавам, що містять квазікристали властива підвищена крихкість, тому було приділено особливу увагу технології виготовлення

мішені із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ для магнетронного напилення. Оскільки виготовити мішень із матеріалу, що містить квазікристалічну або апроксимантну фазу досить складно завдяки високим значенням твердості та поганій оброблюваності, тому було виготовлено наплавну мішень. На титанову основу спочатку було наплавлено спочатку сплав Ti-Cr-Al, щоб знизити концентраційний градієнт та зблизити коефіцієнти термічного розширення. Після цього у вигляді трьох шарів товщиною (2.0-2.5) мм наплавлявся основний матеріал, при цьому нижній шар був перехідним, тобто в ньому концентрація титану могла бути вищою, а концентрація елементів у двох наступних шарах відповідала наплавленому матеріалу. Режим нанесення покриттів в атмосфері Ar був наступний: $U=50-60V$, $I_{мішені} = 1,5 A$, $P=5 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., тривалість напилення складала 20 хв.

2.4 Рентгеноструктурний аналіз

Визначення фазового складу зразків сплавів за кімнатної температури було проведено методом рентгеноструктурного аналізу з використанням установок ДРОН УМ-1 та Ultima IV, які призначені для проведення різноманітних рентгенографічних досліджень полікристалічних зразків. Дифрактограми від поверхні зразків знімали при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 30 мА, використовуючи метод покрокового сканування, при кроці сканування $0,05^\circ$ і часі експозиції в точці від 2 до 3 с.

Дослідження зміни фазового складу здійснювали методом високотемпературної *in situ* рентгенівської дифракції в інтервалі температур 293 – 1073 К на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з використанням високотемпературної приставки УВД-2000 в атмосфері гелію з надлишковим відносно атмосферного тиском 20 кПа при наявності в камері приставки гетеру зі стружки Zr. Всі зйомки відбувались у монохроматичному $Cu K_\alpha$ випромінюванні ($U = 35$ кВ, $I = 35$ мА, з фокусуванням за схемою Брегга-Брентано. В якості монохроматора використовували монокристал графіту,

який був встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку проводили в кутовому інтервалі $2\theta = 28-88^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в точці 2 с.

Обробку дифрактограм виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4

Оскільки структура квазікристалічних фаз не має трансляційної симетрії, тому ідентифікація таких фаз не може відбуватись звичайними методами, які використовують для визначення звичайних кристалічних структур. Наявність дальнього порядку дозволяє на дифракційних картинах спостерігати певний набір дискретних та інтенсивних максимумів Індексацію таких піків було проведено за методикою Кана [101] з використанням індексів (N, M) (рис.2.5.) [102] .

Згідно неї, структура квазікристалічної фази характеризувалась періодом ґратки в шестивимірному просторі a_{6D} , величина якого пов'язана з модулем дифракційного вектора Q наступним співвідношенням:

$$Q = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{a_{6D}} \sqrt{\frac{N+M\tau}{2(2+\tau)}} = \frac{1}{a_q} \sqrt{\frac{N+M\tau}{2+\tau}} \quad (2)$$

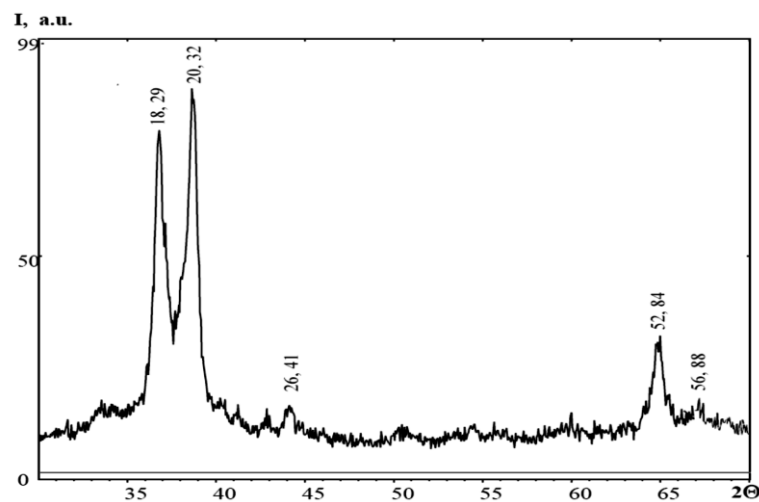


Рисунок 2.5 - Дифракційний спектр квазікристалічної фази у сплаві $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$ із вказаними індексами Кана [102]

де $\tau \approx 1,618$, так званий «золотий переріз», a_q – параметр квазікристалічності у тривимірному просторі, (N, M) – індекси відображень за Каном.

Відповідно параметр квазікристалічності a_q :

$$a_q = \frac{\lambda}{4 \sin \theta} \cdot \sqrt{\frac{N+M\tau}{1+\tau^2}} = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{N+M\tau}{1+\tau^2}} \quad (3)$$

Відрізнити апроксимантну фазу можна за присутністю додаткових ліній, які властиві лише їй. Наприклад, у випадку системи Ti-Zr-Ni наявність дифракційного максимума (442) в околі кута $37,7^\circ$, який знаходиться між двома найбільш інтенсивними піками апроксиманту (503) та (523), які характерні для ікосаедричного квазікристалу (рис.2.6) [102].

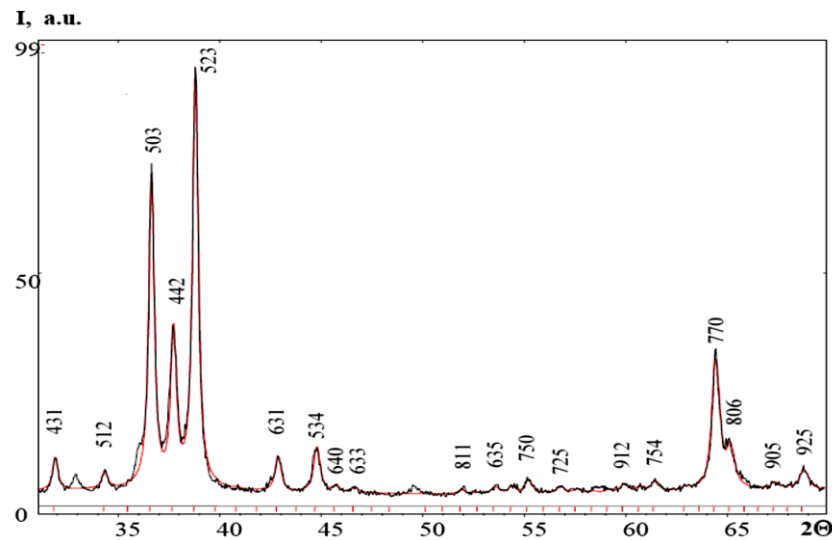


Рис.2.6 – Дифракційний спектр апроксимантної фази $W(\text{TiZrNi})$ у сплаві $\text{Ti}_{44}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{16}$ [102]

2.5 Методи визначення механічних властивостей

Оскільки квазікристалічні матеріали є малопластичними та крихкими, тому для дослідження їхніх властивостей було обрано такі методи: автоматичне індентування при кімнатній температурі, метод гарячої твердості та випробування на стиснення в інтервалі температур $20-900^\circ\text{C}$.

За кімнатної температури механічні властивості усіх матеріалів вивчали на приладі «Мікрон-гама» з автоматичним записом діаграм «навантаження-глибина занурення індентора». Мікроіндентування здійснювали (навантаження в межах до $P=3$ Н) за допомогою піраміди Берковича (алмазна трьохгранна піраміда з кутом між гранню і віссю 65°) з автоматичним навантаженням-розвантаженням протягом 30 с; швидкість навантаження знаходилась у межах 0,1 Н/с. Даний тип піраміди дозволяє отримувати найбільш загострену вершину, що збільшує точність вимірів глибини її занурення. Навантаження та розвантаження здійснювалося шляхом електромагнітної дії на тримач індентора. Точність визначення навантаження P складала 10^{-3} Н, глибини занурення індентора $h \pm 2,5$ нм. Характеристики P , h_{\max} , $h_{\text{залиш}}$, h_c , H , E^* , E визначалися і фіксувалися автоматично за допомогою відповідних формул за даними близько 2000 точок на діаграмі індентування. Весь процес випробування, запису діаграм здійснювався з використанням спеціального програмного забезпечення.

Методика отримання достовірних значень механічних характеристик пружності, міцності та пластичності матеріалів з діаграм індентування була вдосконалена і розвинена дослідниками Олівером та Фарром [103]. Вона дозволяє установити зв'язок параметрів записаної діаграми з формою і розмірами відбитка в матеріалі при навантаженні і розвантаженні.

В роботі [104] вперше було застосовано метод індентування для визначення модуля пружності (модуля Юнга). Ця модель ґрунтувалася на уявленні, що у випадку пружно-пластичної деформації матеріалу під індентором початкова стадія розвантаження є лише пружною. Це справедливо, якщо розвантаження здійснюється після припинення процесів релаксації під індентором. На цьому етапі навантаження і розвантаження – зворотні процеси й можуть бути описані методами теорії пружності. В результаті було отримано вираз для модуля Юнга:

$$E^* = \left[(dP / dh_{\max}) \cdot \sqrt{\pi} \right] / (2 \cdot \sqrt{F}), \quad (2.1)$$

де E^* - “ефективний” модуль пружності, величина, яка враховує пружну взаємодію матеріалу з індентором:

$$1/E^* = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_0^2)E_0, \quad (2.2)$$

E - модуль Юнга матеріалу; ν - коефіцієнт Пуассона; індекс «0» відноситься до індентора; F - площа проекції відбитка. Значення ν зазвичай знаходяться в діапазоні 0,1-0,3, тому величини E і E^* відрізняються менше, ніж на 10% [105].

Величина $(dP/dh)_{h=h_{\max}}$ характеризує нахил гілки розвантаження на початковому етапі; визначається диференціюванням функції, яка пов'язує навантаження з глибиною занурення (рис. 2.7).

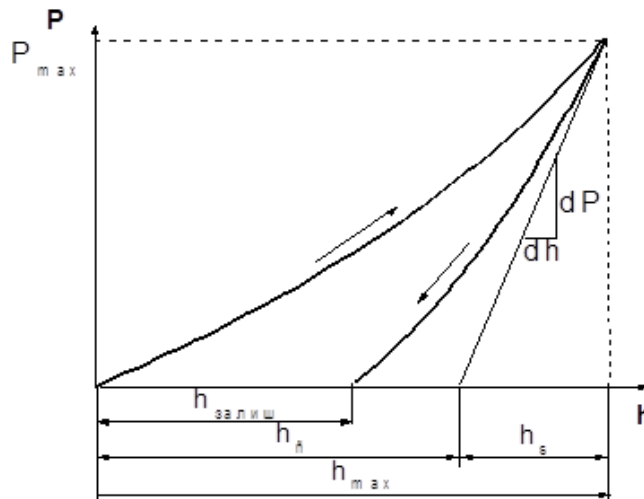


Рис. 2.7 Схематична ілюстрація процесів навантаження і розвантаження при індентуванні [1]

Величина h_c – глибина занурення, протягом якої здійснюється контакт між індентором та матеріалом після повного навантаження (до P_{\max}). При цьому частина глибини занурення індентора, протягом якої контакт з матеріалом відсутній, в результаті утворення заглиблення (sink-in) навколо індентора, була названа h_s (рис. 2.8). Було використано методику [105,107] для визначення величини h_c згідно наступних виразів:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh_{\max}} \quad (2.3)$$

$$h_s = 0,75 \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh_{\max}} \quad (2.4)$$

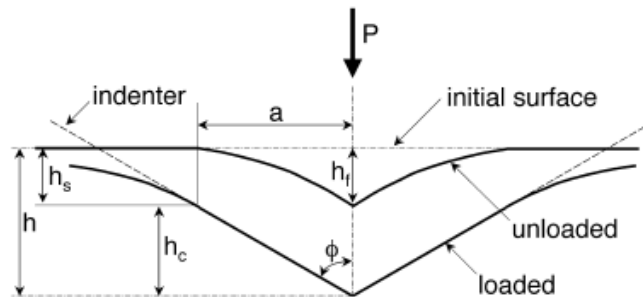


Рис. 2.8 - Параметри, які характеризують контакт індентора з матеріалом при розвантаженні [1]

Відповідно, площа проєкції “контактної” частини відбитка визначається (для індентора Берковича) як $F=24,5 \cdot h_c^2$, а величина твердості – за допомогою виразу:

$$H = \frac{P_{\max}}{F} \quad (2.5)$$

Таким чином, використання величин h_c та h_s для обчислення твердості і модуля пружності отримує фізичне пояснення.

Характеристику пружної деформації при індентуванні зі ступенем деформації 9,8% (залежить від кута заточки індентора) визначали за формулою [106]:

$$\varepsilon_{es} = \ln \sin \alpha (h_s/h_c), \quad (2.6)$$

де α – кут заточки індентора; h_s – глибина проникнення індентора, протягом якої контакт з матеріалом відсутній в результаті утворення в матеріалі поглиблення навколо індентора.

Величина межі плинності, вище якої при індентуванні починається пластичний плин матеріалу визначалася відповідно до:

$$\sigma_{es} = E_r \times \varepsilon_{es}. \quad (2.7)$$

Гарячу твердість в інтервалі температур 20-900 °С визначали за допомогою модернізованої установки типу ВІМ-1 [107] у вакуумі не нижче 10^{-3} Па.

Індентування відбувалось алмазним індентором Вікерса при навантаженні 2,34 Н з витримкою 15 с. Нагрів зразка та індентора відбувався молібденовим нагрівачем. Температуру вимірювали платино-родієвою термопарою. Вимірювання відбитків твердості було проведено після охолодження зразка за допомогою оптичного мікроскопу. Значення твердості при кожній температурі отримано шляхом усереднення 8-10 вимірювань.

Випробування зразків на стиснення відбувалось за допомогою машини типу INSTRON з автоматичним записом кривої навантаження в діапазоні навантажень від 1 Н до 100 кН. Для зменшення сил тертя між зразком та поверхнею сталених плит використовували спеціальні прокладки. Швидкість деформації складала 10^{-3} с^{-1} .

2.6 Методи дослідження мікроструктури

Мікроструктуру литих і загартованих з рідкого стану сплавів, а також покриттів, одержаних різними методами, було досліджено за допомогою приладів та методів оптичної МІМ-9, растрової Jeol Superprobe-733 та просвічуючої електронної мікроскопії JEM-100CX (прискорююча напруга 100 кВ) та JEM-1000 (прискорююча напруга 1000 кВ).

Для дослідження методами ОМ та РЕМ зразки сплавів були попередньо шліфовані з використанням шліфувального паперу різної зернистості та поліровані на кругах із сукна з використанням розчину оксиду хрому. Для металографічного аналізу ОМ зразки травили у водному розчині суміші кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ з додаванням гліцерину. Приготування фольг для дослідження субструктури відбувалось за стандартними методиками утонення зразків.

2.7 Визначення жаростійкості

В роботі методом комплексного термічного аналізу TG-DTA досліджено стійкість до окиснення сплавів під час нагріву до температури 1000 °С на повітрі, а також досліджена кінетика окиснення при 800 і 900 °С за 6 годин. Дослідження

виконані на приладі “Derivatograph 1000-1500” системи Паулік-Паулік-Ердей при чутливості: TG–20 мг, DTA-1/5, точність вимірювання маси $\pm 1\%$ (0,2мг).

Також були проведені тривалі (до 100 годин) випробування на жаростійкість при 600, 700, 800, 900, 1000 та 1100 °С в камерній електропечі в середовищі спокійного повітря. Оцінка стійкості до окислення проводилась по питомій зміні маси q (мг/см²), а порівняння сплавів між собою – по швидкості окислення V_q (мг/см²·ч).

2.8 Визначення коефіцієнту тертя

Характеристики тертя сплавів та покриттів при роботі на повітрі без змащування визначали за допомогою машини тертя “Micron-tribo”, яка призначена для проведення випробувань на тертя та знос за схемою «палець-диск». В якості пальця було використано алмаз з кутом заточки 30° та радіусом закруглення порядку 20 мкм. Тертя здійснювали при швидкості 16 мм/с та навантаженні 5,2 Н. Принципову схему наведено на рис. 2.9

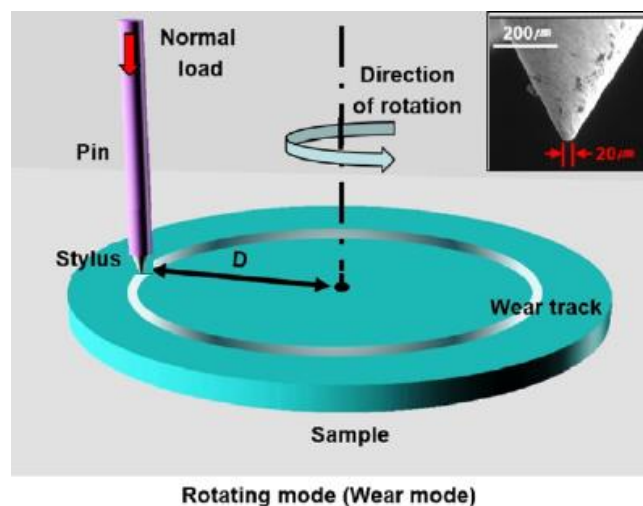


Рисунок 2.9 - Принципова схема машини тертя “Micron-tribo”

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КВАЗІКРИСТАЛІЧНОЇ ТА АПРОКСИМАНТНОЇ ФАЗИ У СПЛАВАХ СИСТЕМИ Ti-Cr-Si-Al-O

Як було показано у розділі 1, квазікристалічні фази у сплавах на основі Ti-Cr-Si є метастабільними і формуються лише в умовах надшвидкої кристалізації з рідкого стану. Авторами роботи [79] визначено, що квазікристалічна фаза в системі Ti-Cr-Si може утворюватись у певному концентраційному інтервалі $Ti_{68-x}Cr_{32}Si_x$, де $6 \leq x \leq 18$, а за даними [80] в межах $Ti_{75-x}Cr_{25}Si_x$, де $10 \leq x \leq 20$. Для отримання термічно стабільних апроксимантних фаз в сплавах вказаної системи, необхідно введення значної кількості кисню [81]. Проте жодної інформації щодо області існування квазікристалів в системі Ti-Cr-Si-Al-O знайдено не було. Виходячи з цього, в роботі були досліджені литі сплави, в яких концентрація компонентів змінювалась наступним чином: титану від 50 до 72 % , алюмінію від 2 до 13 % , хрому від 20 до 30% ат, а кремнію в межах 6-7% ат.

3.1. Фазовий склад та структура сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O у литому стані

В таблиці 3.1 наведено хімічний та фазовий склад сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O у литому та відпаленому при температурі 800°C протягом 3 годин стані. У вихідному стані у сплаві $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ рентгеноструктурним аналізом встановлено наявність 70 % мас апроксимантної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$ (просторова група $Im-3$), що має параметр ґратки $a=1,3158$ нм. Оскільки в системі Ti-Cr-Al алюміній обмежує область існування твердого розчину β -Ti, тому в даному сплаві окрім апроксиманту фіксується 30 % мас. інтерметаліду Cr_2Ti – фази Лавеса C14 (просторова група $P6_3/mmc$, прототип $MgZn_2$), що має гексагональну кристалічну ґратку з параметрами $a=0,4989$ та $c=0,8142$ нм (рис.3.1, а). Слід зазначити, що основні максимуми $\alpha(TiCrSi)$ фази практично повністю збігаються з відбиттям

квазікристалічної складової. Однак відрізнити апроксимантну складову можливо досить надійно по наявності додаткових піків, які притаманні лише їй.

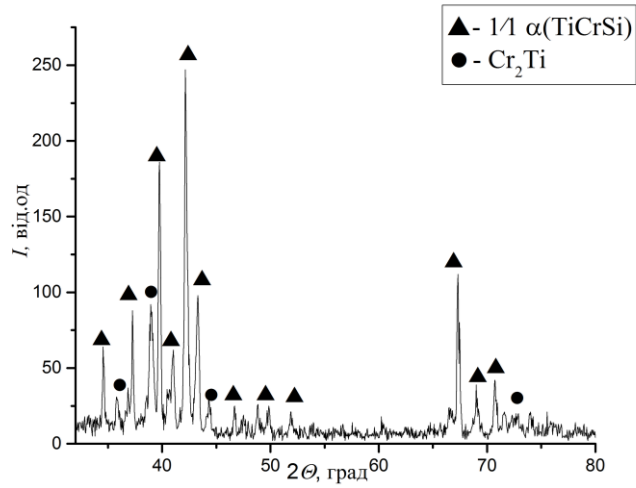
В нашому випадку це, зокрема, присутність дифракційного максимуму (600) в околі кута 41° (рис. 3.1), який знаходиться між двома найбільш інтенсивними піками (530) та (532), характерними як для ікосаедричного квазікристалу, так і для його апроксиманту.

З підвищенням вмісту титану до 60 % ат. і одночасним зменшенням кількості Al з 13 до 3 ат%, в сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ не спостерігається зміна фазового складу сплаву – змінюється лише кількісне співвідношення фаз - кількість $\alpha(\text{TiCrSi})$ зростає до 74 % мас., а кількість фази Лавеса C14 відповідно зменшується до 26 % мас. Параметр ґратки Cr_2Ti (C14) значно зменшується і становить $a=0,4925$ і $c=0,8026$ нм (рис.3.1, б).

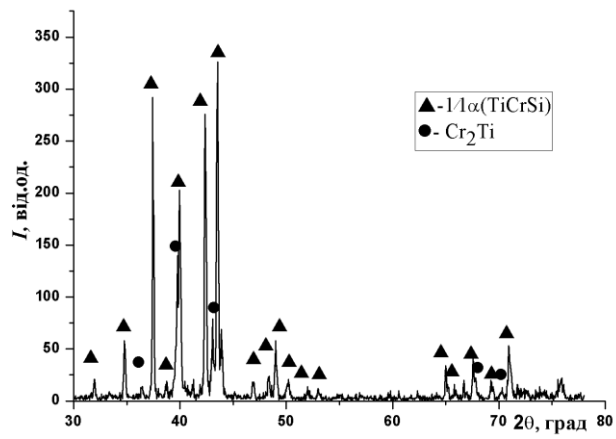
Сплав $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ з найбільшим вмістом Ti у вихідному стані містить три фази – $\alpha(\text{TiCrSi})$, а також два легованих твердих розчини на основі титану α – та β – Ti (рис. 3.1, в). Кількість апроксиманту 1/1 $\alpha(\text{TiCrSi})$ при цьому знижується до 45 % мас, а кількість α і β – Ti складає 21 і 34 % мас відповідно.

Отже, серед усіх сплавів у вихідному стані найбільша кількість апроксимантної фази (74 % мас.) формується у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. При чому, її період ґратки має максимальне значення у сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ $a=1,3158$ нм, оскільки він містить підвищену кількість алюмінію, який має більший радіус атома, ніж у Cr і Si. В подальшому зі збільшенням концентрації титану до 60 % ат. значення періоду ґратки апроксиманту закономірно зменшується до 1,3144 нм, а в сплаві $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ до $a=1,3132$ нм. Мікроструктури сплавів (оптична мікроскопія) у вихідному литому стані наведено на рисунку 3.2, а-в.

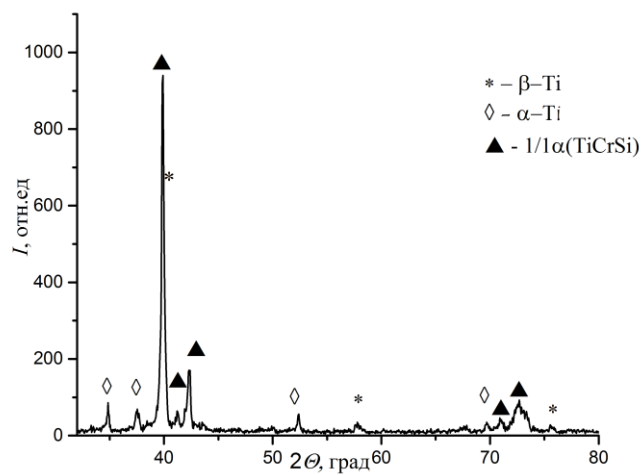
Структура $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ є схожою. Обидва проявляють дендритний характер кристалізації, причому в сплаві, що містить 50 ат. % Ti зерна дендритів є більш округлими та мають менші розміри.



а



б

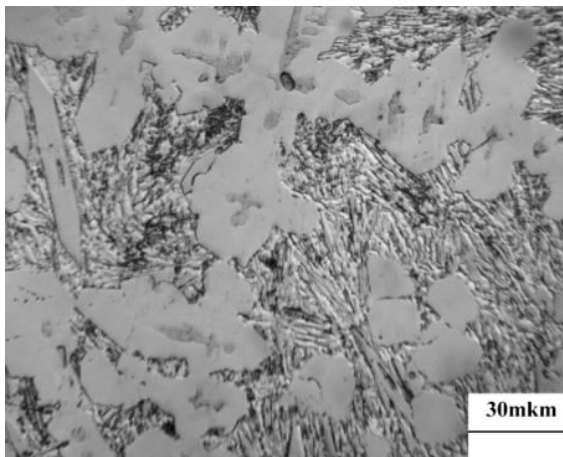


в

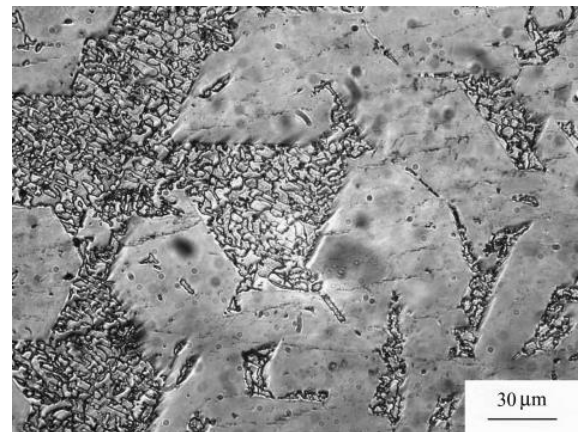
Рисунок 3.1 - Дифрактограми сплавів $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (б) та $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ (в)

Таблиця 3.1 - Фазовий склад та періоди ґратки литих сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O

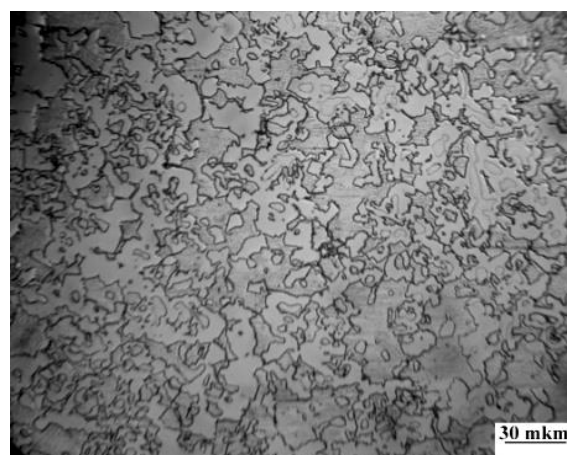
Склад сплаву	Фазовий склад	Просторова група	Доля фази, % мас.	Параметри ґратки, нм	
				<i>a</i>	<i>c</i>
Ti ₅₀ Cr ₃₀ Al ₁₃ Si ₂ (SiO ₂) ₅	1/1α(TiCrSi)	<i>Im-3</i>	70	1,3158	0,8142
	Cr ₂ Ti (C14)	<i>P6₃/mmc</i>	30	0,4989	
Ti ₆₀ Cr ₃₀ Al ₃ Si ₂ (SiO ₂) ₅	1/1α(TiCrSi)	<i>Im-3</i>	74	1,3144	0,8026
	Cr ₂ Ti (C14)	<i>P6₃/mmc</i>	26	0,4925	
Ti _{72,5} Cr ₂₀ Al ₂ Si _{1,5} (SiO ₂) ₄	1/1α(TiCrSi)	<i>Im-3</i>	45	1,3132	0,4756
	α-Ti	<i>P6₃/mmc</i>	21	0,2957	
	β-Ti	<i>Im-3m</i>	34	0,3186	



а



б



в

Рисунок 3.2 - Мікроструктура сплавів Ti₅₀Cr₃₀Al₁₃Si₂(SiO₂)₅ (а), Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅ (б) та Ti₇₂Cr₂₀Al₂Si_{1,5}(SiO₂)₄ (в) у вихідному (ОМ)

В мікроструктурі обох сплавів в міждендритному просторі спостерігається структура евтектичного типу – це суміш $(1/1\alpha(\text{TiCrSi})+\text{Cr}_2\text{Ti})$. Причому в сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ вона має виражену пластинчасту форму, а у випадку $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ - більш округлу. Мікроструктура сплаву, що містить 72 ат. % Ti, кардинально відрізняється від попередніх. Відбувається подрібнення литої дендритної структури, також на гілках дендритів спостерігається округлі виділення іншої фази. На первинних зернах апроксиманту спостерігаються виділення β -Ti, а у міждендритному просторі кристалізується твердий розчин на основі α -Ti.

За даними ЛРСА встановлено (рис.3.3, табл.3.2), що склад апроксимантної фази - $\text{Ti}_{61}\text{Cr}_{27}\text{Al}_{2,6}\text{Si}_{9,5}$ (без врахування кисню), вміст хрому є дещо нижчим, ніж визначений в роботі [81] як $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Si}_{10}$ (в системі Ti-Cr-Si-O), оскільки в кристалічній ґратці апроксиманту алюміній частково займає позиції хрому.

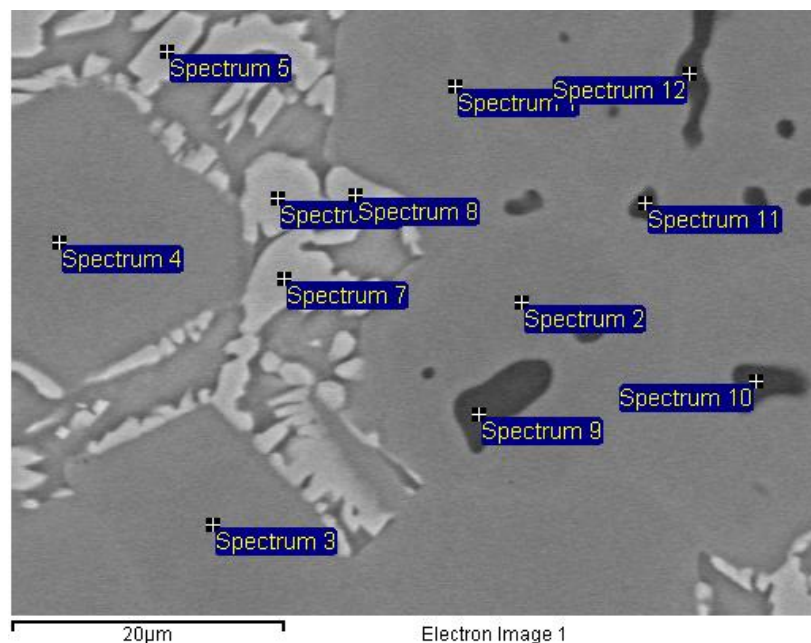


Рисунок 3.3 – Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ із відповідними точками аналізу

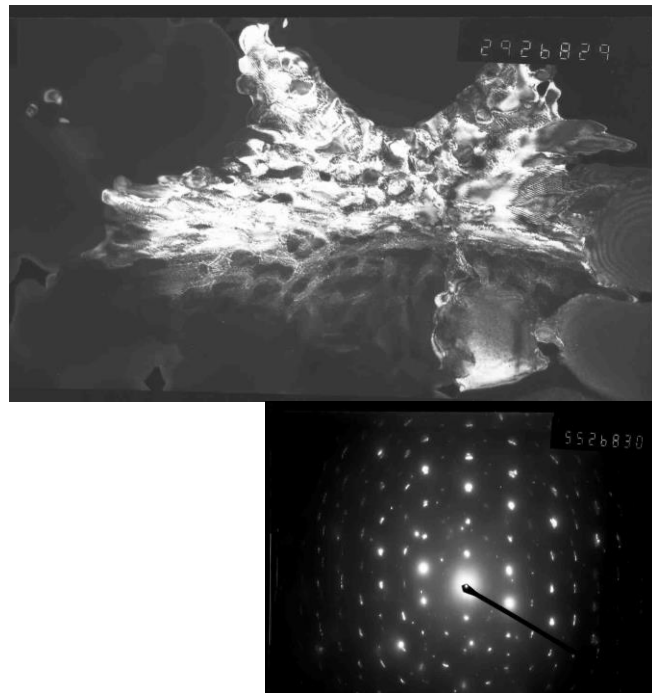
Вміст кремнію є близьким до визначеного в роботі [108]. Також встановлено, що у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ первинно закристалізованою фазою є твердий розчин на основі $\alpha\text{-Ti}$ (табл.3.2).

Таблиця 3.2 - Дані ЛРСА сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

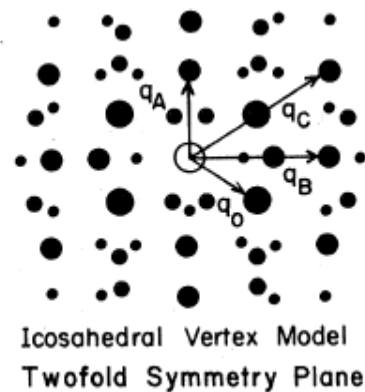
Точка аналізу	Фаза	Ti	Cr	Al	Si
1	1/1 α (TiCrSi)	60.94	27.18	2.91	8.97
2	1/1 α (TiCrSi)	61.58	26.03	2.52	9.86
3	1/1 α (TiCrSi)	61.04	26.57	2.62	9.77
4	1/1 α (TiCrSi)	61.07	26.87	2.50	9.55
5	TiCr ₂	40.12	49.22	1.84	8.82
6	TiCr ₂	39.28	49.82	1.96	8.94
7	TiCr ₂	38.61	49.76	1.70	9.93
8	TiCr ₂	39.62	49.85	2.21	8.33
9	$\alpha\text{-Ti}$	92.02	5.15	1.49	1.34
10	$\alpha\text{-Ti}$	93.19	4.34	1.23	1.24
11	$\alpha\text{-Ti}$	92.51	4.78	1.48	1.23
12	$\alpha\text{-Ti}$	92.83	4.70	1.33	1.13

Цікавим є той факт, що у фазі TiCr₂ спостерігається відхилення від стехіометрії, її склад за даними локального аналізу становить $\text{Ti}_{39,41}\text{Cr}_{49,66}\text{Al}_{1,92}\text{Si}_9$. Навіть якщо врахувати, що атоми Al та Si займають позиції хрому, то сумарний їх вміст разом з Cr становить 60,58 % ат, при цьому відомо, що область її гомогенності в бінарній системі становить 64-67 % ат. Cr [109].

Дослідження тонкої структури сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ методом просвічуючої електронної мікроскопії (рис.3.4, а) підтвердило формування у сплаві апроксиманту квазікристалічної фази, дифракційна картина якої відповідає ікосаедричній структурі уздовж вісі другого порядку (рис.3.4, б).



а



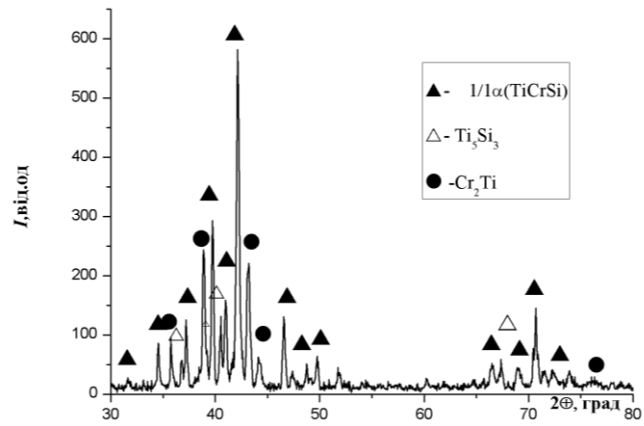
б

Рисунок 3.4 – TEM структура литого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$: а - темнопольне зображення з відповідною дифракційною картиною; б - модель дифракційної картини ікосандричної структури вздовж осі 2 порядку [110]

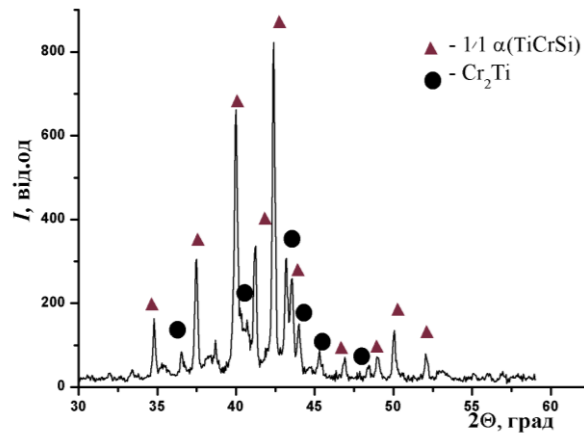
3.2 Вплив відпалу на еволюцію фазового складу та структури сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O

Після відпалу при 800°C протягом 3 годин у сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається зміна фазового складу – окрім апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та фази Лавеса Cr_2Ti (C14) рентгенографічно фіксуються додаткові відбиття

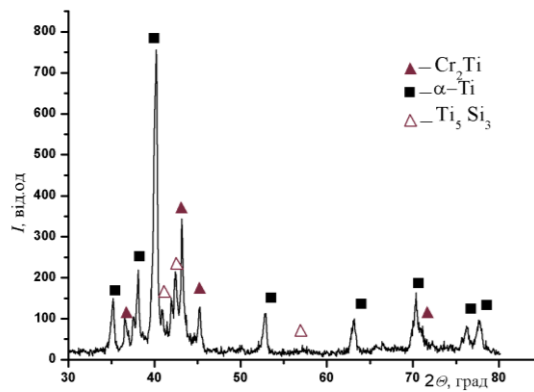
силіциду титану Ti_5Si_3 (просторова група $P6_3/mc$, прототип Mn_5Si_3) з гексагональною ґраткою (рис. 3.5 а)



а



б



в

Рисунок 3.5 – Дифрактограми сплавів $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ (а), $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ (б) та $Ti_{72}Cr_{20}Al_2Si_2(SiO_2)_4$ (в) у відпаленому стані

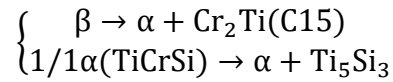
Отже, у відпаленому стані сплав вже містить три фази - $1/1\alpha(\text{TiCrSi})+\text{Cr}_2\text{Ti}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$. При цьому кількість Cr_2Ti після витримки залишається близькою до вихідного стану – 33 % ваг, проти 30% ваг у литому, а різке зменшення кількості $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 55 % ваг та поява 12% ваг Ti_5Si_3 свідчить про частковий розпад апроксиманту (табл.3.3). При цьому значення параметру ґратки апроксимантної фази після відпалу залишається незмінним. Протилежна картина спостерігається після відпалу у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ – фазовий склад сплаву залишається незмінним, проте спостерігається збільшення кількості апроксимантної фази до 79 % мас. (рис. 3.5, б). У порівнянні з литим станом, після відпалу спостерігається суттєве збільшення параметру ґратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ – його значення складає $a=1,3150$ нм. Це можна пояснити частковим розчиненням TiCr_2 з перерозподілом атомів титану в кубічній структурі апроксиманту.

Цікаві зміни відбуваються і в сплаві $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ – високотемпературна β -фаза після відпалу при 800°C розпадається по евтектоїдній реакції $\beta \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{Ti}$, причому тип структури фази Лавеса C15 (просторова група $Fd3m$, прототип MgCu_2), що має ГЦК кристалічну ґратку з параметром $a=0,6923$ нм. Також спостерігається перетворення апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ на суміш $\alpha\text{-Ti}$ та Ti_5Si_3 (табл.3.3).

Таблиця 3.3 - Фазовий склад та періоди ґратки відпалених при 800°C сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O

Склад сплаву	Фазовий склад	Кількість фази, % мас.	Параметри ґратки, нм	
			a	c
$\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$	55	1,3158	
	TiCr_2 (C14)	33	0,4988	0,8165
	Ti_5Si_3	12	0,7420	0,5415
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$	79	1,3150	
	TiCr_2 (C14)	21	0,4920	0,7998
$\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$	TiCr_2 (C15)	24	0,6923	
	$\alpha\text{-Ti}$	57	0,2940	0,4712
	Ti_5Si_3	19	0,7425	0,5167

При цьому в сплаві кількість твердого розчину на основі α -Ті підвищується до 57 % мас, а кількість інтерметаліду Cr_2Ti з кубічною граткою та силіциду титану Ti_5Si_3 , що має гексагональну кристалічну структуру становить 24 та 18 % мас відповідно. В загальному вигляді фазові перетворення в даному сплаві при 800°C можна схематично представити так:



Мікроструктури сплавів у відпаленому стані наведено на рисунку 3.6.

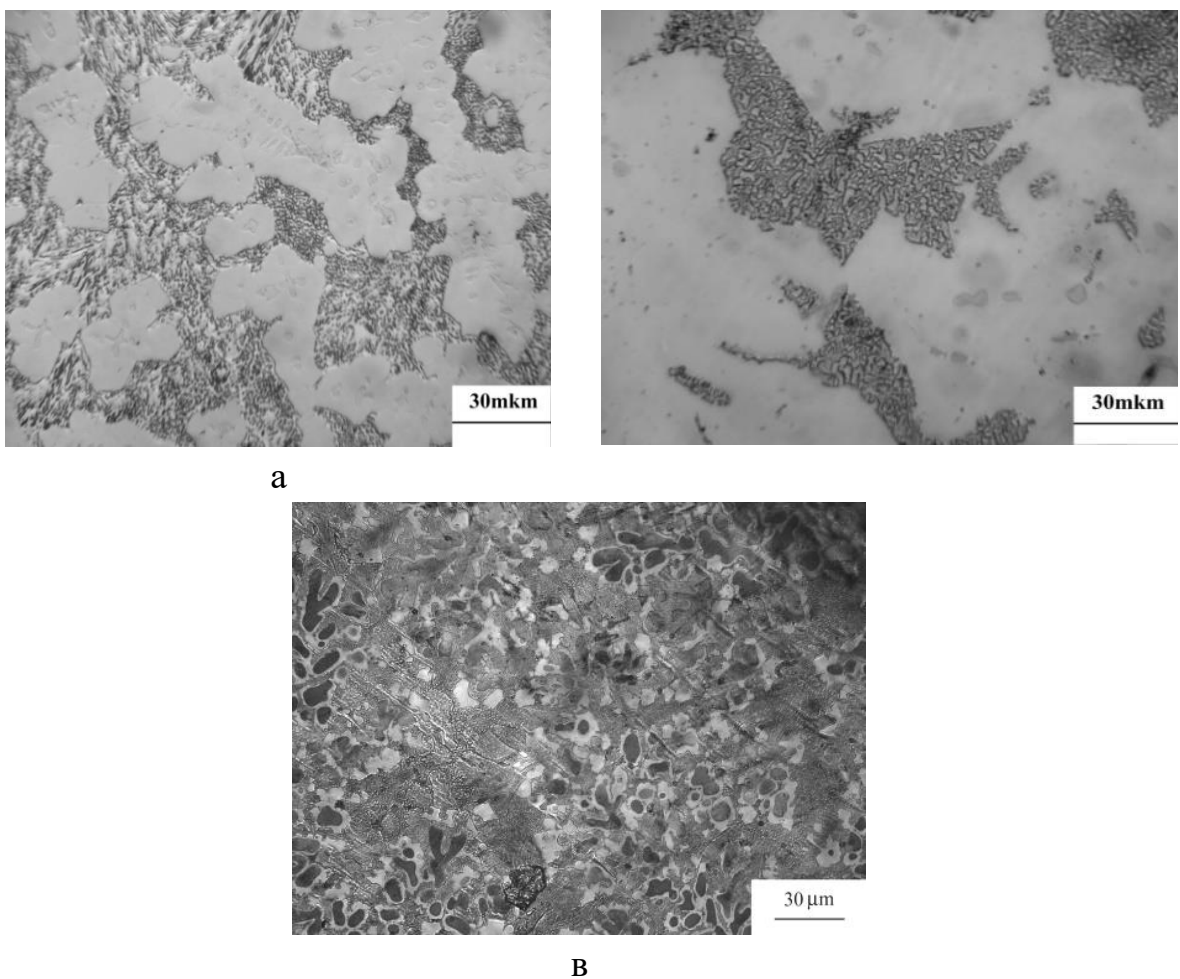


Рисунок 3.6 - Мікроструктура сплавів $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (б) та $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ (в) після відпалу при 800°C , 3 год

Після витримки протягом 3 годин при температурі 800°C в сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається незначне округлення дендритів

апроксиманту, а в міждендритному просторі спостерігається перетворення евтектичної суміші пластинчатого типу на суміш дрібнодисперсної фази Лавеса Cr_2Ti та силіциду титану Ti_5Si_3 – рис. 3.6, а. Високотемпературний відпал при 800°C сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ сприяє суттєвому збільшенню розмірів зерен апроксиманту, при цьому в міждендритному просторі спостерігається суттєве подрібнення структурних складових суміші 1/1 $\alpha(\text{TiCrSi}) + \text{Cr}_2\text{Ti}$ (рис. 3.6, б).

Дифрактометричним експериментом також встановлено (рис. 3.7), що у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, відпаленому при 1200°C протягом 3 год відбувається формування 100% апроксимантної фази, яка має параметр ґратки $a = 1,3152$ нм, на відміну від роботи [108] було встановлено, що у потрійних сплаві системи $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{25}\text{Si}_{15}$ існує можливість отримання 100% апроксимантної фази під час тривалого відпалу при 1175°C протягом 7 діб.

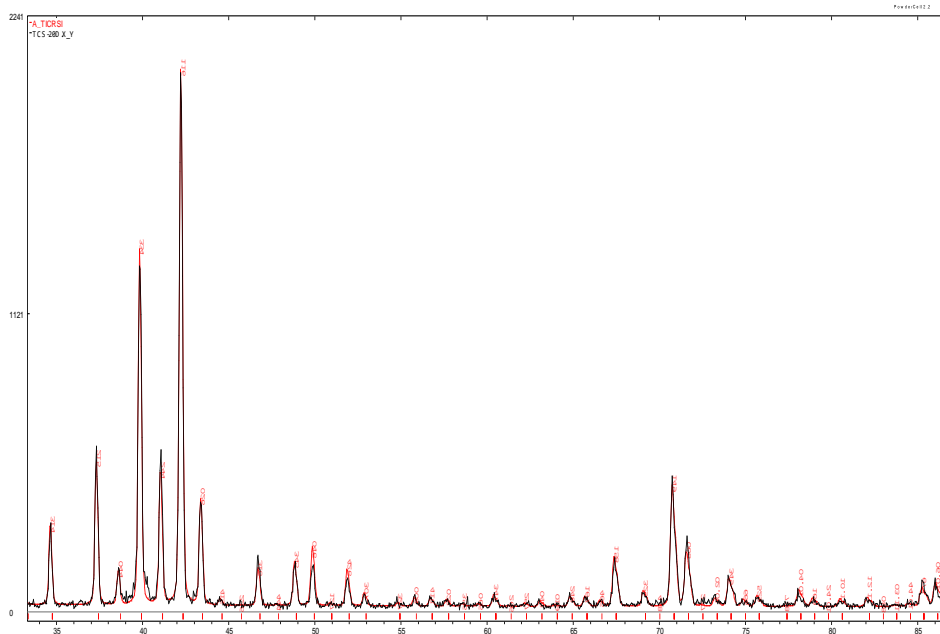


Рисунок 3.7 – Дифрактограма литого $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ після відпалу при 1200°C , 3 год (вміст апроксиманту – 100%)

Дослідження субструктури сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ методом просвічуючої електронної мікроскопії показало, що у відпаленому при 800°C спостерігається

формування квазікристалічної фази, дифракційна картина якої показує ікосаедричну симетрію (рис.3.8)

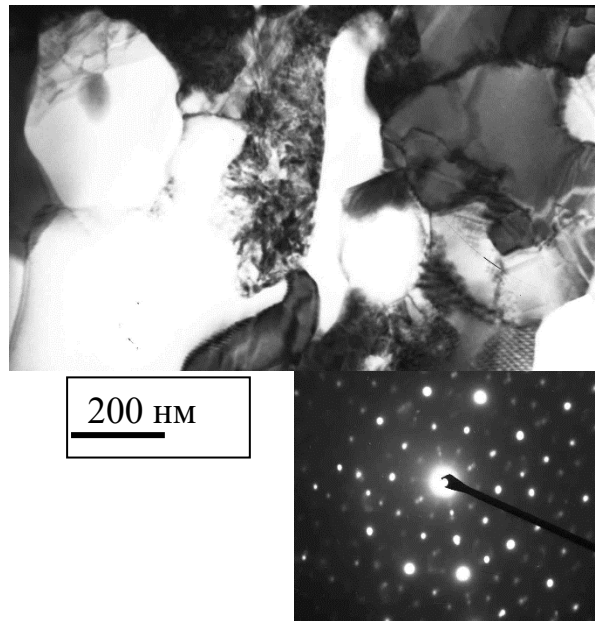


Рисунок 3.8 - Мікроструктура (ПЕМ) сплаву $Ti_{62}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ після відпалу при 800 °C

3.3 Дослідження фізико-механічних властивостей сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O методом автоматичного інденування

Оскільки квазікристалічним матеріалам властива висока крихкість, тому визначати їхні механічні характеристики є досить непростою проблемою. Саме тому було використано метод автоматичного інденування, та згідно рівняння інденування, методологію, розроблену в роботах [106, 111], яка дозволяє не лише визначати твердість, а й характеристики пружної деформації та напруження плинності, вище яких відбувається пластична деформація при зануренні індентора. В її основі лежить рівняння інденування, яке визначає зв'язок характеристик міцності та деформації з показниками автоматично записаної діаграми інденування:

$$H_{IT} / E_r = K(h_s/h_c)$$

Під час індентування в системі матеріал-індентор здійснюється пружна і пластична деформації, а також, можливо, і руйнування. В контактній області відбувається пружно-пластична деформація ε_c , яка визначається у відповідності до [112]:

$$\varepsilon_c = \ln \sin \alpha$$

У позаконтактній області відбувається лише пружна деформація матеріалу ε_{es} , величина якої, як показано в [111, 112], пов'язана з контактною деформацією співвідношенням:

$$\varepsilon_{es} = \varepsilon_c (h_s/h_c)$$

Для визначення рівня напруження, вище якого в матеріалі при стисненні настає пластична плинність, використовують наступний вираз:

$$\sigma_{es} = E \cdot \varepsilon_{es}$$

Отже, методом інструментального автоматичного індентування можливо визначати такі характеристики матеріалу, як величина деформації ε_{es} , при перевищенні якої починається пластична деформація, а також відповідне їй напруження - умовну межу плинності при величині деформації. Це є особливо актуально для надтвердих крихких матеріалів, для яких визначення істинних значень міцності традиційними випробуваннями є складним завданням.

Отже, методом автоматичного індентування, відповідно до описаної методики С.О.Фірстова та В.Ф. Горбаня [111], було досліджено зміну фізико-механічних властивостей (зокрема, твердості) сплавів у вихідному та відпаленому станах (табл.3.4).

Для оцінки пластичності досліджених матеріалів було використано методику, розроблену Ю.В. Мільманом [113], згідно якої було визначено так звану характеристику пластичності δ_H , яка може бути визначена за допомогою методу індентування. Величина δ_H характеризує пластичність матеріалів долею пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації. При визначенні твердості по методу Берковича з використанням тригранного

індентора з кутом заточки $\gamma=65^\circ$ для розрахунку характеристики пластичності в роботі [113] було виведено наступну формулу:

$$\delta_H = 1 - 10,2 \cdot \left(1 - \nu - 2\nu^2\right) \frac{HM}{E}.$$

Де HM - твердість по Мейеру, ν - коефіцієнт Пуассона (для квазікристалів $\nu = 0,28$), E –модуль Юнга.

Одержані результати наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Фізико-механічні властивості сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O

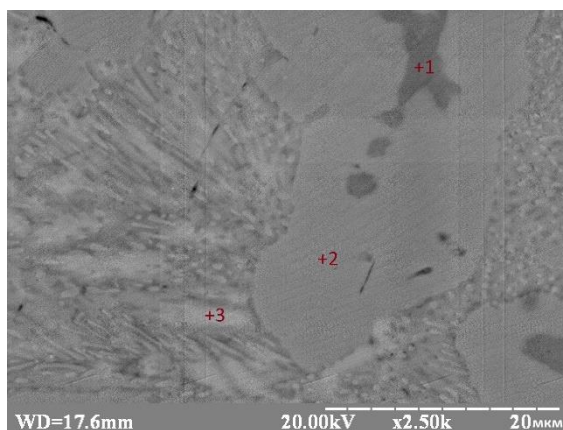
Склад сплаву	Стан сплаву	H_T , ГПа	E_T , ГПа	H_T/E_T	ε_{es} , %	σ_{es} , ГПа	δ_H
$Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$	литий	10,8	122	0,088	2,84	3,324	0,65
	Відпал, 800°C/3год	14,8	185	0,080	2,45	4,54	
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	литий	10,3	127	0,081	2,13	2,89	0,59
	Відпал, 800°C/3год	10,9	136	0,072	2,20	3,00	
	Відпал, 1200°C/3год	14,4	150	0,093	2,88	4,403	
$Ti_{72}Cr_{20}Al_2Si_2(SiO_2)_4$	литий	11,6	138	0,083	2,55	3,952	0,62
	Відпал, 800°C/3год	11,4	128	0,089			

Як бачимо, для майже всіх одержаних сплавів у литому стані (окрім $Ti_{79}Cr_{15}Al_{1,5}Si_{1,5}(SiO_2)_{2,5}$) характерна висока твердість (понад 10 ГПа). Оскільки фазовий склад сплавів $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{30}Al_2Si_2(SiO_2)_5$ є близьким, кількість апроксиманту 1/1 $\alpha(TiCrSi)$ в них складає 70 мас. % та 74 мас. % відповідно, тому обидва сплави мають близькі значення твердості. Підвищення твердості литого сплаву $Ti_{72}Cr_{20}Al_2Si_2(SiO_2)_4$ при значно нижчому вмісті апроксимантної фази (45 %мас), по'язано з наявністю в значній кількості $\alpha+\beta$ твердих розчинів титану, оскільки відомо [114], що підвищення механічних властивостей титанових сплавів, які містять обидва твердих розчини, залежить від ступеню гетерогенності сплава, тобто від їх кількісного співвідношення.

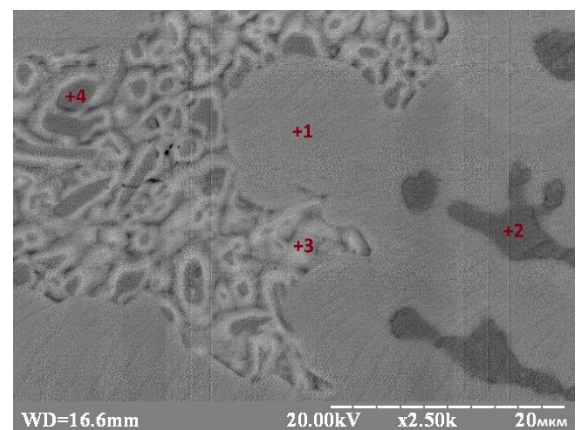
При чому, максимальні значення властиві сплавам, які мають приблизно однакову кількість α – та β – фаз. Отже, з точки зору оптимального поєднання властивостей, найбільш перспективним є сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. Серед усіх сплавів у литому стані найвище значення модуля пружності має сплав $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ – 138 ГПа, а найменше у $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ – 122 ГПа. Значення H_{IT}/E_r змінюються в межах 0,081-0,088, що згідно рівняння індентування свідчить про наноструктурний стан матеріалу, для якого значення $H_{IT}/E_r \approx 0,05-0,11$ [115].

Дослідження зміни твердості сплавів після відпалу показало, що в сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається різке зростання твердості з 10,8 до 14,8 ГПа за рахунок формування в сплаві трьохфазного стану – сплав містить апроксимант $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та дві інтерметалідні фази - Cr_2Ti та Ti_5Si_3 , яким характерні високі значення твердості [116, 117] - 11,9 ГПа для TiCr_2 , а силіциду титану Ti_5Si_3 - 12,7 ГПа.

Авторами [117] було досліджено вплив легування алюмінієм на твердість Ti_5Si_3 . Ними було встановлено, що при додаванні 8 % мас. Al значення твердості силіциду Ti_5Si_3 зростає до 13,7 ГПа. Тому для пояснення механізму зміцнення даного сплаву після відпалу нами було проведено додаткове дослідження кількісного складу фаз методом локального рентгеноспектрального аналізу (таб.3.5, рис.3.9).



а



б

Рисунок 3.9 – Мікроструктура (РЕМ) литого (а) та відпаленого (б) сплаву $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ у відбитих електронах

Таблиця 3.5 – Хімічний склад (% ат.) фазових складових сплаву $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ в литому та відпаленому станах

Стан сплаву	Точка аналізу	Ti	Cr	Al	Si	Фаза
литий	1	98,32	0,23	0,28	1,17	α -Ti
	2	57,76	20,35	6,54	15,35	1/1
	3	28,23	43,97	16,14	10,98	TiCr ₂
	Загальний	50	30	13	7	-
Відпал 800°C, 3 год	1	97,46	0,78	0,88	0,87	α -Ti
	2	58,67	20,50	4,94	15,86	1/1
	3	31,08	42,53	18,18	8,21	TiCr ₂
	4	47,75	9,56	9,72	32,96	Ti ₅ Si ₃
	Загальний	50	30	13	7	-

У порівнянні із сплавом $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, в апроксимантній фазі литого сплаву $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ відбувається незначне збіднення Ti, але суттєве зменшення вмісту Cr з одночасним зростанням кількості Al (до 6,54 % ат.) та Si (до 15,35 % ат.) Після відпалу у сплаві $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ спостерігається збіднення апроксимантної фази алюмінієм до 4,94 % ат. з одночасним збагаченням ним обох інтерметалідних фаз – TiCr₂ та Ti₅Si₃. Отже, під час відпалу при 800°C утворюється легований силіцид титану, причому кількість алюмінію в ньому складає понад 9 % ат., що і може призводити до такого суттєвого зростання твердості сплаву.

А для сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ після відпалу при 800°C значення твердості дещо зростає з 10,3 до 10,9 ГПа, оскільки відбувається незначне підвищення кількості апроксиманту. Підвищення температури відпалу до 1200°C сприяє різкому зростанню всіх характеристик сплаву – твердість досягає 14,4 ГПа, модуль пружності 150 ГПа, $H_{IT}/E_T=0,093$. При цьому позаконтактна пружна деформація $\epsilon_{es}=2,88\%$, а значення напруження $\sigma_{es}=4,403$ ГПа. Цікавим є те, що з підвищенням температури пружні характеристики (ϵ_{es} , σ_{es}) сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ зростають одночасно, що можна пояснити збільшенням

кількості апроксимантної фази. У сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ позаконтактна пружна деформація ϵ_{es} знижується з 2,84 до 2,45%, що може бути по'язано із зменшенням кількості апроксиманту, а значення напруження σ_{es} навпаки, зростають з 3,324 до 4,54 ГПа завдяки появі у сплаві силіцидної фази Ti_5Si_3 .

А в сплаві $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ зниження твердості є невеликим, оскільки під час відпалу при температурі 800°C відбувається розпад і апроксиманту, і β -фази з утворенням двох інтерметалідів – Cr_2Ti та силіциду титану Ti_5Si_3 . Тобто, незважаючи на фазові перетворення в даному сплаві, його характеристики залишаються досить стабільними, що може свідчити про перспективність розробки на базі даного сплаву нових титаноматричних композитів з підвищеними характеристиками жароміцності.

3.4 Дослідження фазового складу сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ методом високотемпературного *in situ* рентгенівського дослідження

Для визначення стабільності фазового складу литого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ проведено високотемпературне *insitu* рентгенівське дослідження. При нагріві до температури 500 °C зміни у структурно-фазовому стані не спостерігаються – сплав лишається двофазним (табл.3.6), проте відбувається різке зростання кількості апроксимантної фази до 90 мас.%.

В інтервалі температур 500 – 900 °C фазовий склад сплаву залишається стабільним, змінюється лише кількісне співвідношення фаз (рис.3.10). Так, при температурі 700 °C відбувається деяке зменшення кількості апроксиманту до 88% мас., а із подальшим підвищенням до 900 °C спостерігається незначне збільшення кількості 1/1 α -TiCrSi до 89% мас. При цьому фіксується закономірне збільшення періоду ґратки апроксиманту квазікристалічної фази 1/1 α (TiCrSi) (табл. 3.6), яке пов'язано з її термічним розширенням, що виражається у зміщенні дифракційних максимумів в сторону менших кутів. Параметр ґратки апроксиманту при цьому зростає з 1.3211 до 1.3295нм. При температурі 1200 °C рентгенографічно

зафіксовано відбиття лише від апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ (рис.3.11), його кількість сягає максимуму 100% мас., при цьому параметр ґратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ зростає до 1,3324 нм.

Таблиця 3.6 - Фазовий склад та періоди ґратки сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ при різних температурах зйомки

Температура зйомки, К	Фазовий склад	Доля фази, % мас.	Параметри ґратки, нм	
			a	c
293	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ TiCr_2	74 26	1,3144 0,4925	0,8026
500	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ TiCr_2	90 10	1.3211 0.4944	0.8051
700	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ TiCr_2	88 12	1.3254 0.4960	0.8054
900	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ TiCr_2	89 11	1.3295 0.4961	0.8039
1200	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$	100	1.3324	
після відпалу при 1200 °С, 3 год	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$	100	1.3152	-

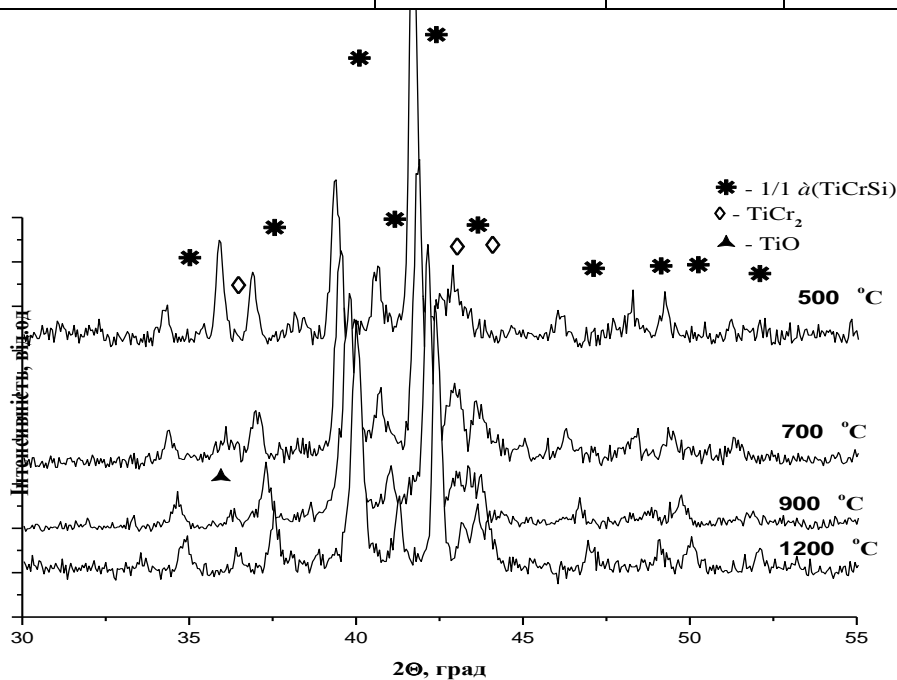


Рисунок 3.10 – Фрагменти дифрактограм ($2\theta=30-55^\circ$) литого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур 20–1200 °С

Вимірювання мікротвердості та приведенного модуля Юнга сплаву, відпаленого при температурі 1200 °С протягом 3 годин, показало, що після відпалу спостерігається суттєве зростання його фізико-механічних характеристик, що свідчить про те, що апроксимант квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ має високі значення твердості (14,4 ГПа) та модуля Юнга (150 ГПа).

На рис. 3.11 наведено залежність періодів ґратки апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ в залежності від температури.

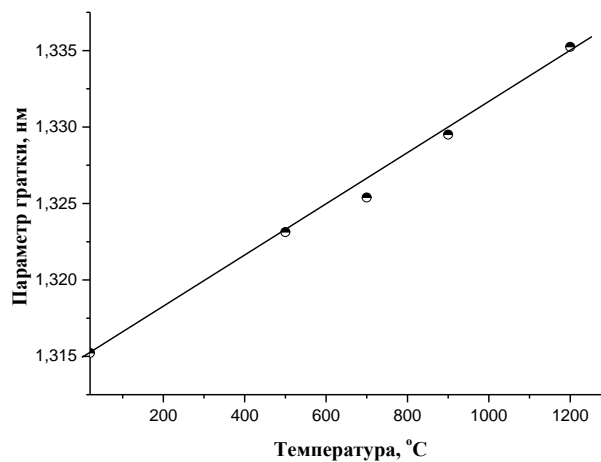


Рисунок 3.11 – Залежність періодів ґратки апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha\text{-TiCrSi}$ від температури

За даними значень її періодів ґратки в інтервалі температур 20 – 1200 °С нами був розрахований коефіцієнт термічного розширення (КТР) апроксиманту за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta a}{a_0}, \quad (1)$$

де $\Delta T = T_1 - T_0$ – різниця температур, $\Delta a = a_1 - a_0$ – різниця періодів ґратки при вказаних температурах, a_0 – період ґратки при температурі T_0 . Розрахований коефіцієнт термічного розширення має значення $\alpha = 11,6 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ і є близьким до КТР титану [118], що дозволяє створювати термічно стабільні композити з титановою матрицею.

Температурна залежність періоду ґратки апроксиманту квазікристалічної фази 1/1 $\alpha(\text{TiCrSi})$ апроксимується в лінійному наближенні наступним рівнянням:

$$a = 1,3164 + 1,65215 \cdot 10^{-5} \cdot T \quad (2)$$

Проведеним дилатометричним дослідженням було визначено коефіцієнт термічного розширення сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур 20-1200 °С за формулою:

$$\alpha = \left(\frac{18.2 \cdot A}{T - 20} + 0.5 \right) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \quad (3)$$

де A – збільшення лінійних розмірів зразка, T – температура, °К. Залежність КТР сплаву від температури згідно розрахунків (3) наведено на рис.3.12.

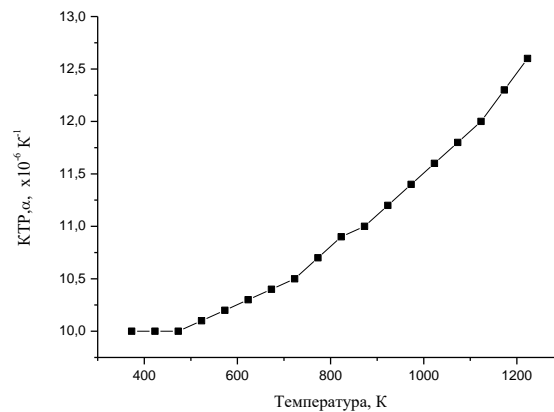


Рисунок 3.12 – Зміна КТР сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ від температури

Встановлено, що при температурі 900 °С коефіцієнт термічного розширення сплаву α складає $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, і є дещо більшим, ніж одержаний методом високотемпературної рентгенографії для апроксиманту, оскільки сплав ще містить фазу TiCr_2 , яка вносить свій вклад у зростання значення КТР.

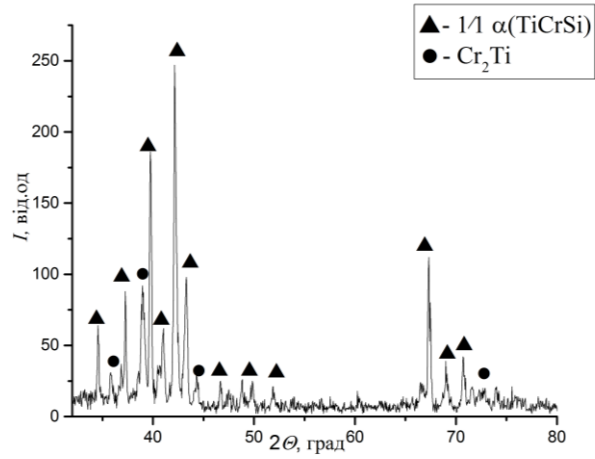
3.4 Особливості формування квазікристалічної структури при гартуванні з рідкого стану сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Фізико-механічні властивості сплавів у значній мірі визначаються їх структурним станом та фазовим складом. В даний час область структурних станів сплавів значно розширилася за рахунок нанокристалічних та аморфних матеріалів. Отримання сплавів в таких граничних станах є складною технологічною проблемою і вирішується найчастіше всього надшвидкою кристалізацією розплаву на швидко обертаючому масивному мідному диску або охолодженням розплаву у зваженому стані. При таких швидкостях вдається не лише подрібнювати структуру до нанорозмірів, але і фіксувати квазікристалічні та метастабільні фази, які сильно впливають на фізико-механічні властивості матеріалу.

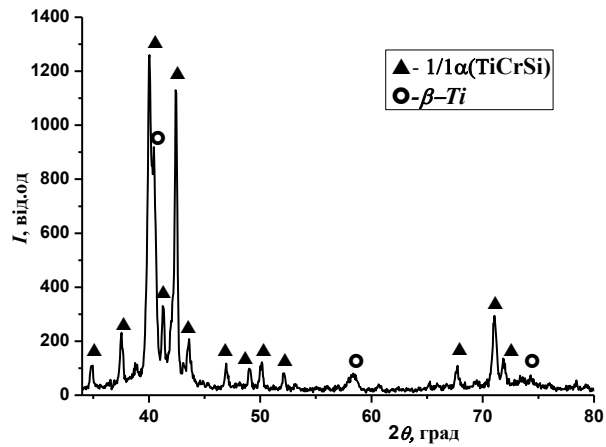
Враховуючи досить високу температуру плавлення Ti і його високу хімічну активність, нами була розроблена спеціальна методика кристалізації сплавів з швидкостями >1000 °C/сек, яка описана у розд. 2. Запропонований метод надшвидкої кристалізації може бути використаний для отримання сильно пересичених твердих розчинів, квазікристалічних і нанокристалічних структур, а також для складнолегованих сплавів і для аморфізації.

Підвищення швидкості кристалізації (метод падаючої краплі, $V_{кр} \sim 1000$ °C/c) не призводить до зміни фазового складу сплаву (рис.3.13, а), але спостерігається збільшення кількості апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 90 мас% та зростання його параметру ґратки до 1,3137 нм (табл. 3.7).

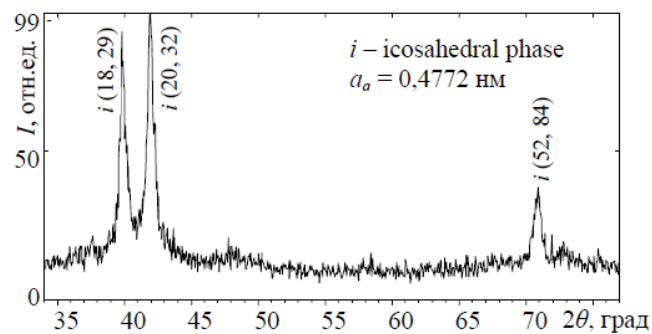
Висока швидкість кристалізації (сплетінг краплі, $V_{кр} \sim 2000$ °C/c) дозволяє зафіксувати в сплаві ~ 22 % мас β - твердого розчину титану (рис.3.13, б), що має ОЦК кубічну ґратку та апроксимант $1/1 \alpha\text{-TiCrSi}$. Причому кількість апроксиманту знижується і становить 78 % мас, а його параметр ґратки зменшується до 1,3130 нм.



а



б



в

Рисунок 3.13 – Дифрактограми сплава $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ після плавки в дуговій печі (а), кристалізації методом падаючої краплі (б), спінінгування (в) (для квазікристалічної i -фази вказані індекси Кана)

При надшвидкій кристалізації розплаву (метод спінігування, $V_{кр} \sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$) в сплаві формується 100% квазікристалічна ікосаедрична *i*-фаза (рис.3.13, в). Параметр квазікристалічності, визначений за методикою Кана становить $a_q=0,4772 \text{ нм}$ (табл. 3.6).

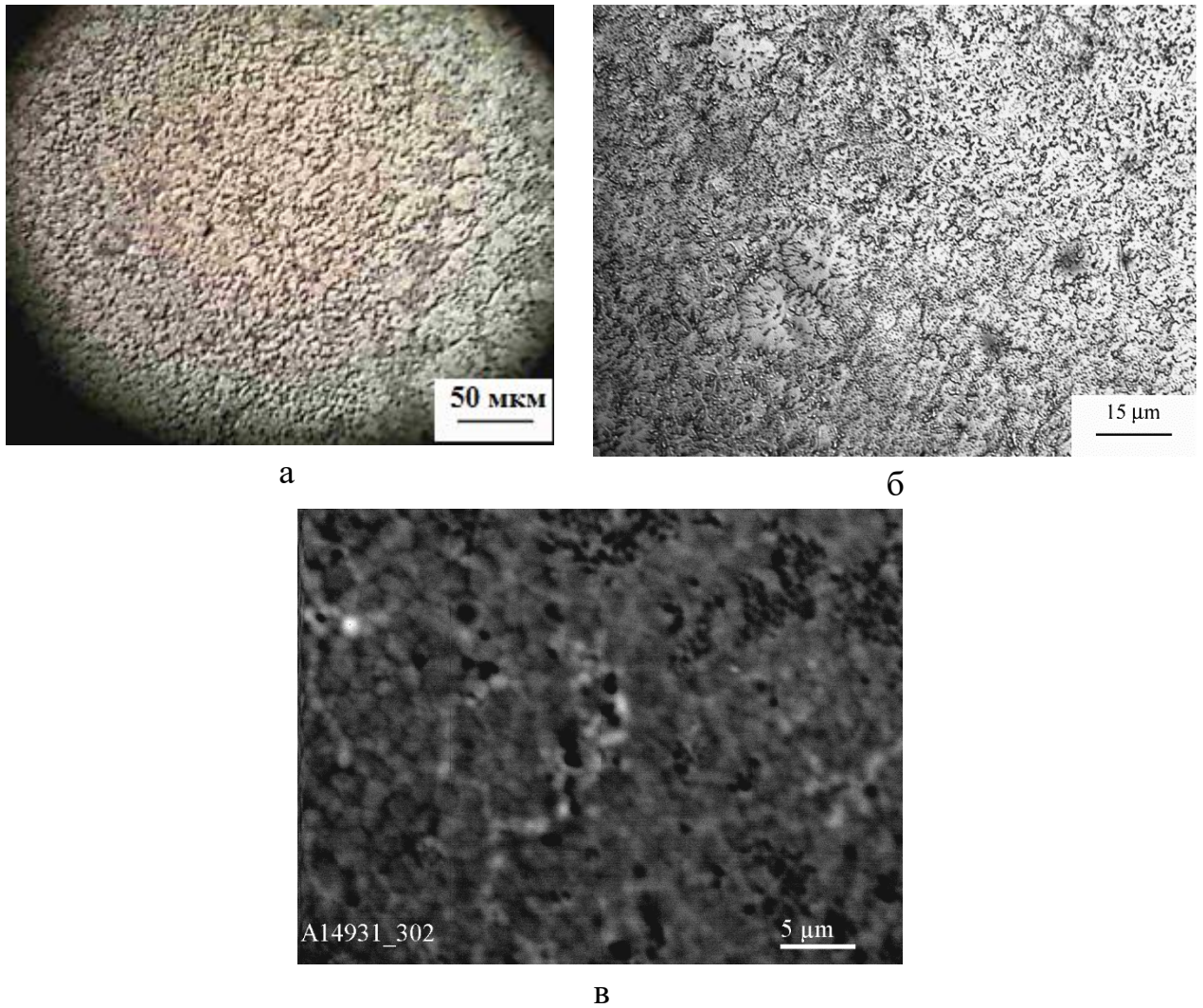
Таблиця 3.7 – Фазовий склад та параметри ґратки сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ при різних швидкостях охолодження

Швидкість кристалізації, $^\circ\text{C}/\text{c}$	Фазовий склад	Тип ґратки	Доля фази, % ваг.	Параметри ґратки, нм	
				а	с
1000	1/1 α (TiCrSi)	Кубічна	91	1,3137	0,8022
	TiCr ₂	Гексагональна	9	0,4922	
2000	1/1 α (TiCrSi)	Кубічна	78	1,3130	
	β -Ti	ОЦК	22	0,3154	
3000	<i>i</i> - фаза	ікосаедрична	100	0,4772	

Хоча в роботі [80] у спінігованих стрічках сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{32}\text{Si}_8$, одержаних із швидкістю обертання колеса $34 \text{ м}\times\text{с}^{-1}$, окрім квазікристалічної фази методом ТЕМ та РФА встановлено присутність β -Ti (7%). Параметр квазікристалічності, визначений за методикою Бансела $a_q=0,477 \text{ нм}$.

Мікроструктури зразків сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, одержаного за різних умов кристалізації, наведено на рис.3.15.

Встановлено, що при $V_{кр}\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ у порівнянні з литим сплавом, одержаним рівноважною кристалізацією, спостерігається формування дрібнозеренної структури (рис.3.14, а). Підвищення швидкості кристалізації сплаву до $2000^\circ\text{C}/\text{c}$ сприяє суттєвому подрібненню структурних складових (рис.3.15, б). На РЕМ зображенні стрічки ($V_{кр}\sim 3000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$), спостерігається подрібнення зерен розміром до кількох нанометрів. (рис.3.14, в).



а, б - оптична металографія; в – растрова мікроскопія

Рисунок 3.14 - Мікроструктури сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, одержаного з різною швидкістю кристалізації ($V_{кр} \sim 1000$ °C/c (а); $V_{кр} \sim 2000$ °C/c (б); $V_{кр} \sim 3000$ °C/c (в))

Дослідженнями субструктури методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено формування округлих квазікристалічних часток, що мають ікосаедричну симетрію (рис.3.15, а) та їх середній розмір складає 150-250 нм. На дифракційній картині (рис.3.15, б) відсутні слабкі рефлекси, позиції яких показують ідеальне положення в ґратці з ікосаедричною симетрією, а також спостерігається деяке зміщення дифракційних відбитків.

Дифракція Фур'є має сильне дифузне розсіювання. Після подвійної Фур'є обробки зображення у двох парах рефлексів на кільці (рис. 3.15, в),

чітко видно кластери розміром приблизно 1,5–2 нм (рис.3.15, в), хоча в цілому це зображення відповідає квазімонокристалу (рис 3.15, б).

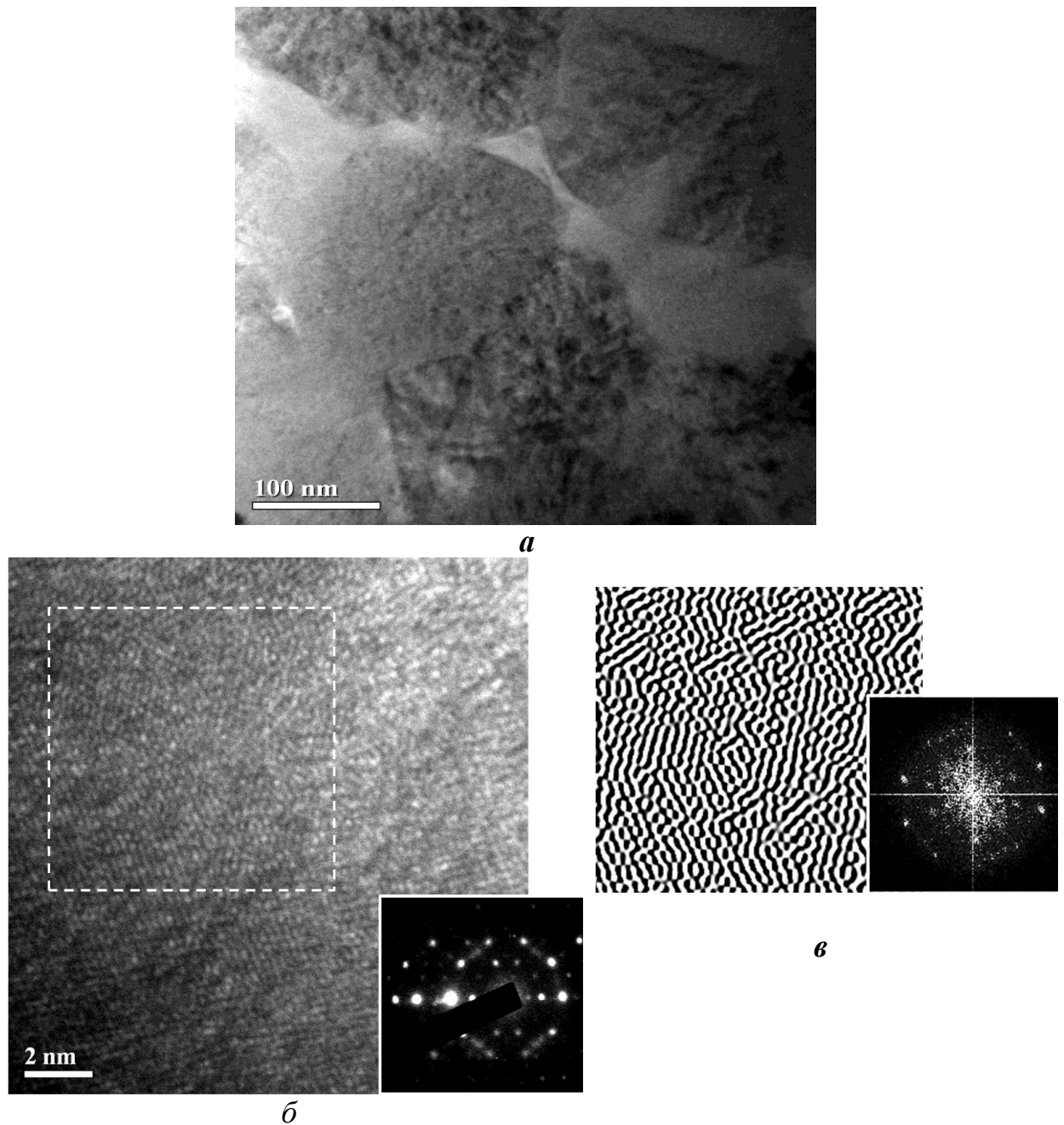


Рисунок 3.15– ТЕМ структура (а), структура прямого розділення з відповідною картиною дифракції (б), картина подвійної Фур'є обробки та фур'є образ дифракції виділеної області (в)

Дослідження фізико-механічних властивостей сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ показало (табл.3.8), що з підвищенням швидкості кристалізації твердість зростає з 10,3 ГПа ($V_{\text{кр}} \sim 20$ °C/c) до 15 ГПа ($V_{\text{кр}} \sim 3000$

°C/c), оскільки при надшвидкій кристалізації формується квазікристалічна ікосаедрична фаза, якій притаманні високі значення твердості.

Таблиця 3.8 – Вплив швидкості охолодження на фізико-механічні властивості складнолегованого сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

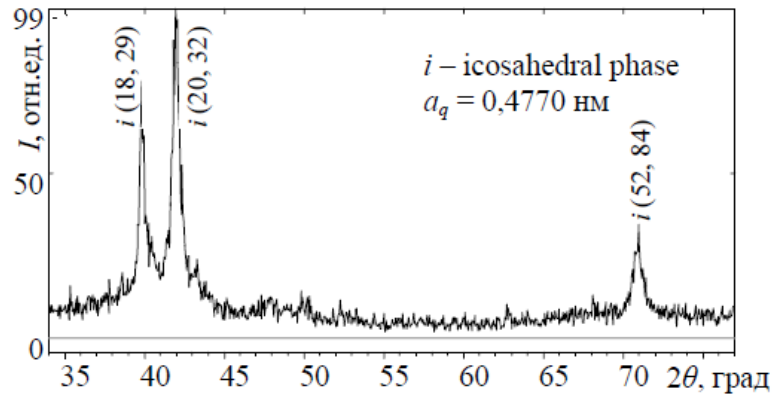
Швидкість кристалізації $V_{кр}, °C/c$	$H_T, ГПа$	$E, ГПа$	H/E^*	$\epsilon_{es}, \%$	$\sigma_{es}, ГПа$
2000	13,8	148	0,093	2,87	4,246
3000	15,0	142	0,105	3,10	4,603

Для визначення температурного інтервалу термічної стабільності квазікристалічної фази було проведено серію відпалів. За результатами дифрактометричного експерименту встановлено, що i -фаза є стабільною до 650 °C (рис.3.16, а), параметр квазікристалічності незначно зменшується і становить $a_q=0,4770$ нм.

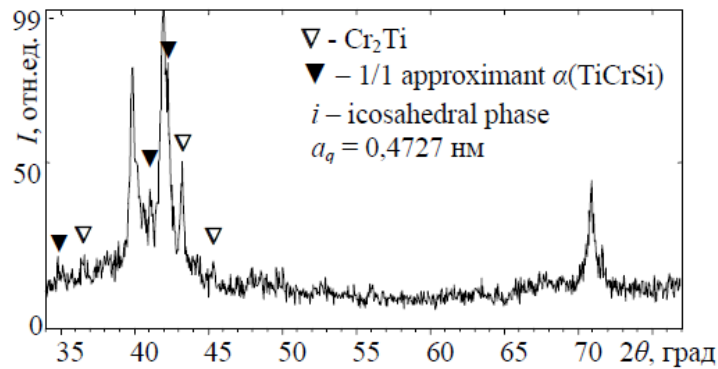
З підвищенням температури відпалу до 750 °C відбувається частковий розпад квазікристалічної фази з утворенням апроксиманту та фази Лавеса (C15) (рис.3.16, б). Значення параметра ґратки i -фази знижується до 0,4727 нм. Кількість i -фази фіксується на рівні 37% (табл. 3.9). Параметр ґратки апроксиманту у порівнянні з литим станом є значно нижчим $a=1,3127$ нм, проти $a=1,3144$ нм.

Зростання температури відпалу до 850 °C призводить до повного перетворення квазікристалічної фази в апроксимант та $TiCr_2$, окрім цього спостерігається присутність незначної кількості β -Ti (5% мас.) (рис.3.16, в).

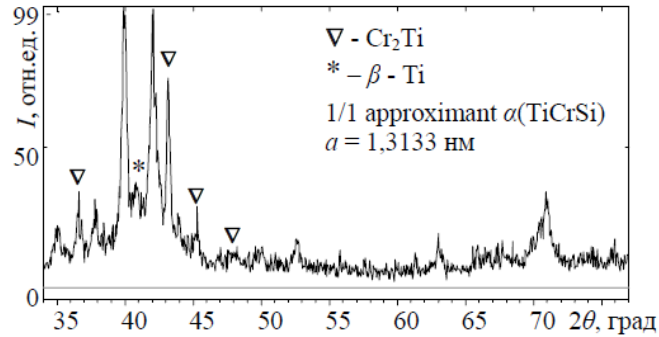
При 1100°C рентгенографічно фіксується $1/1\alpha(TiCrSi)$ та β -Ti (рис.3.16, г), кількість якого зменшується до 2% мас.



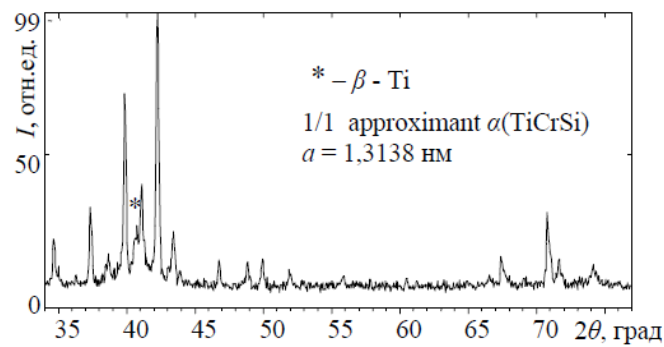
а



б



в



г

Рисунок 3.16 – Дифрактограми стрічок сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ відпалів при температурах 650 (б), 750 (в), 850 (г), 1100 °C (д)

З підвищенням температури відпалу сплаву спостерігається закономірне зниження твердості H_{IT} – з 15,0 до 10,3 (12,4) ГПа та зниження модуля пружності E_r . При цьому апроксимантній фазі властиві нижчі значення відношення H_{IT}/E_r (яке визначає величину пружної деформації), ніж для квазикристалічної i -фази (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Фазовий склад, параметр ґратки фаз та фізико-механічні характеристики стрічок сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ після відпалу

Стан сплаву	Фазовий склад	Кількість фази	Параметр ґратки, нм	Твердість H_{IT} , ГПа	Модуль пружності E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
Без T/o	i	100	0,4772	15	142	0,105
650°C	i	100	0,4770	14,2	147	0,096
750°C	i	37	0.4727	-	-	-
	1/1 α (TiCrSi)	33	1.3127			
	TiCr ₂	30	0.6935			
850°C	1/1 α (TiCrSi)	59	1.3133	11.7	139	0.084
	TiCr ₂	36	0.6941			
	β -Ti	5	0.3131			
1100°C	1/1 α (TiCrSi)	98	1.3138	10.3	127	0.081
	β -Ti	2	0.3130			

3.6 Формування квазікристалічних плівок та покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та їх фізико-механічні властивості

Інформації про квазікристалічні покриття на основі системи Ti-Cr-Si в літературі недостатньо, відомо лише кілька робіт. Так, в роботі А.І.Устинова [39] показано, що в мікрошаруватих покриттях (Ti,Cr)-Si, які були отримані шляхом електронно-променевого випаровування, при дифузійній взаємодії між шарами, мікрошарувата структура під час відпалу руйнується та відбувається формування структури на основі ікосаедричної

або апроксимантної фази (рис. 3.17), елементний склад апроксимантної фази становив $Ti_{63}Cr_{27}Si_{10}$.

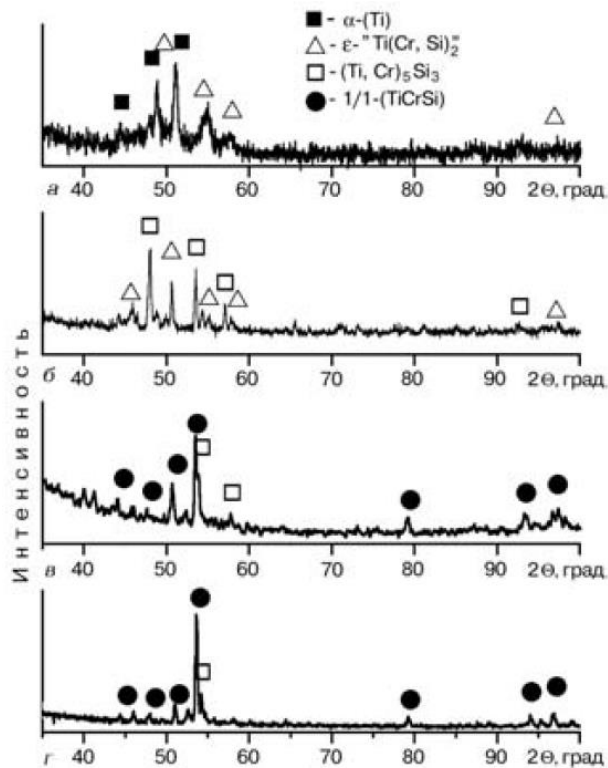


Рисунок 3.17 – Дифрактограми електронно-променевого покриття Ti-Cr-Si після осадження (а) та відпалів при 800, 1000 та 1100 °C [39]

Схему твердофазних реакцій, які протікають у покритті за даними роботи [39] наведено у розд.1, рис. 1.24.

В роботах В.В.Vandyopadhyay [99, 100] методами газополуменевого та плазмового (атмосферного та вакуумного) напилення досліджено покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ та визначено їхній фазовий склад та трибологічні властивості. Усі одержані покриття містили легований твердий розчин на основі β -Ti та фазу Лавеса $TiCr_2$, а при газотермічному та плазмовому напиленні на повітрі спостерігалось також утворення великої кількості оксидних фаз, автори при цьому вказують на теоретичну можливість при певних параметрах плазмового напилення у вакуумі або в аргоні одержати квазікристалічну структуру покриття. Проте отримати

покриття, які містили б квазікристалічні або апроксимантні фази їм не вдалося, хоча автори і вказують на таку можливість в системі Ti-Cr-Si-O.

Проте досліджень можливості одержання будь-якими методами квазікристалічних покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ знайдено не було.

Тому, спираючись на дані, отримані авторами [39] щодо можливості синтезу квазікристалічних фаз у системі Ti-Cr-Si, було проведено дослідження можливості її одержання іншими методами напилення, а саме - детонаційним, мікроплазмовим та магнетронним квазікристалічних покриттів системи Ti-Cr-Al-Si-O.

3.6.1 Структура та фазовий склад детонаційного покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

В результаті проведеного рентгеноструктурного дослідження було встановлено, що покриття, отримане детонаційним методом є багатофазним і містить нітрид TiN та оксид титану Ti_2O_3 , а також дві інтерметалідні фази - фазу Лавеса $TiCr_2$ (C14) та алюмінід титану Ti_3Al (рис.3.18). При цьому основною фазою покриття є $TiCr_2$ (C14), її кількість сягає 40 % мас. Наявність в покритті нітриду титану TiN є може бути перспективним, оскільки відомо, що матеріали на його основі характеризуються достатньо високими показниками зносостійкості, саме тому вони мають широке застосування для зниження коефіцієнту тертя поверхонь ріжучого інструменту. Значення параметрів ґраток фаз вказані в табл. 3.10.

Структура та фазовий склад детонаційного покриття $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ свідчить про розвиток процесу окиснення при одержанні порошків та під час напилення, про що підтверджується присутністю оксиду та нітриду титану.

Морфологію поверхні покриття наведено на рис. 3.19, а. В результаті дослідження мікроструктури границі розділу покриття – основа встановлено, що покриття, одержане методом детонаційного напилення, має досить високу якість (рис. 3.19, б), оскільки на межі розділу відсутні дефекти та відшарування.

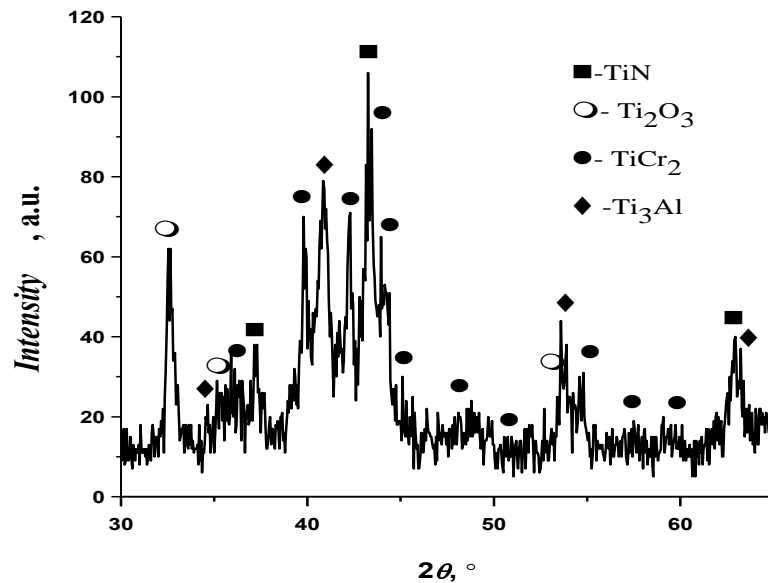


Рисунок 3.18 – Дифрактограма детонаційного покриття

Таблиця 3.10 - Фазовий склад детонаційного покриття із сплаву Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅

Фазовий склад	Кількість фази, %	Параметри ґратки фаз, нм	
		a	c
TiN	27	0,418	
Ti ₂ O ₃	20	0,512	1,396
TiCr ₂	40	0,493	0,801
Ti ₃ Al	13	0,579	0,464

Це, в свою чергу, може в подальшому свідчити про достатньо високий рівень його міцності зчеплення з підкладкою. Покриття має досить

дисперсну структуру з чергуванням світлих (інтерметалідних) та темних (оксидно-нітридних) ламелей.

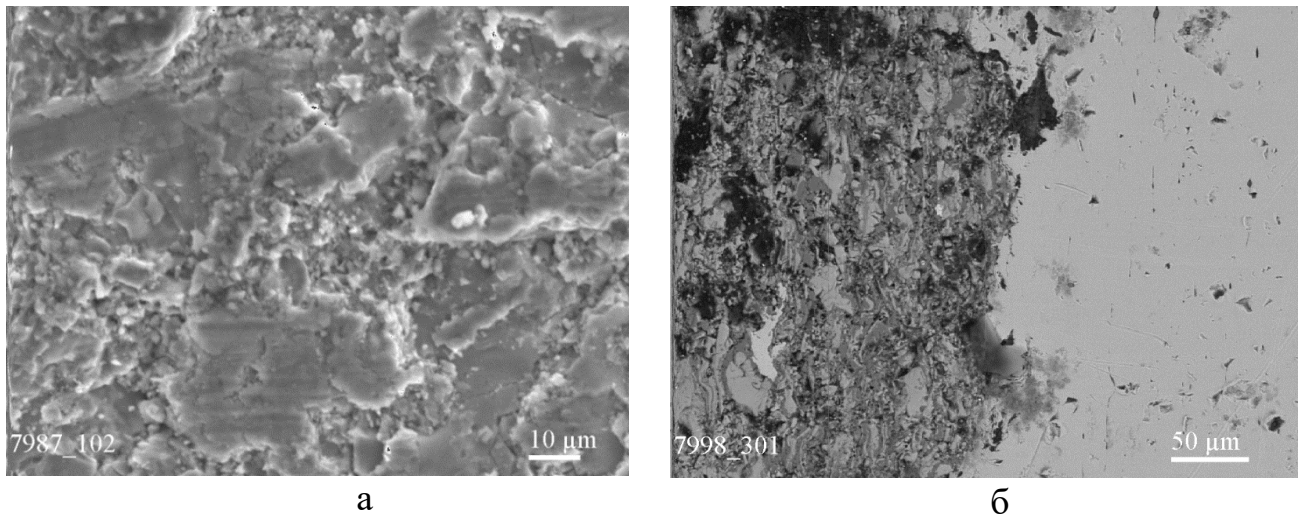


Рисунок 3.19 – Морфологія поверхні та мікроструктура границі розділу покриття – основа детонаційного покриття із сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Отже, проведеним дослідженням встановлено, що в покриттях, одержаних методом детонаційного напилення квазікристалічну фазу отримати не вдається, оскільки під час напилення в атмосфері присутні у великій кількості кисень та азот, які сприяють формуванню оксидних та нітридних фаз.

3.6.2 Структура та фазовий склад мікроплазмового покриття із сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Наступним методом було обрано мікроплазмове напилення, оскільки в роботі [88] було вказано про теоретичну можливість одержання квазікристалічної фази методом плазмового напилення порошку із сплаву $\text{Ti}_{68}\text{Cr}_{32}\text{Si}_8$, хоча самими авторами в залежності від режиму були отримані покриття, які містили або суміш TiO та Ti_2O_3 (на повітрі), або β фазу та TiCr_2 (у вакуумі).

За результатами проведеного рентгеноструктурного дослідження, було встановлено, що в одержаному мікроплазмовому покритті (за режимами вказаними вище), фіксується до 30 % мас. апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, а основною фазою є мононітрид титану TiN (52 % мас). Оскільки дане покриття є дефектним та має нерівномірну товщину, тому на дифрактограмі реєструються максимуми від підкладки з ГЦК структурою нержавіючої сталі (рис.3.20).

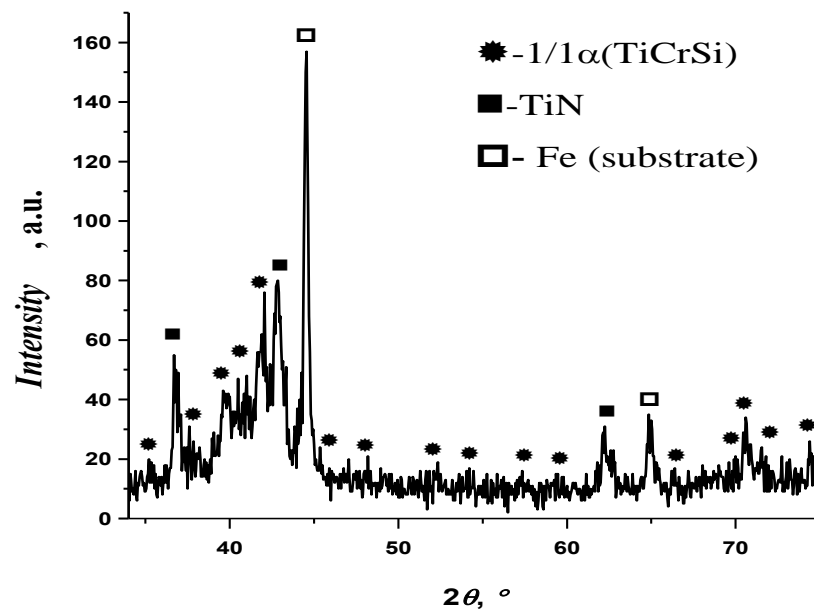


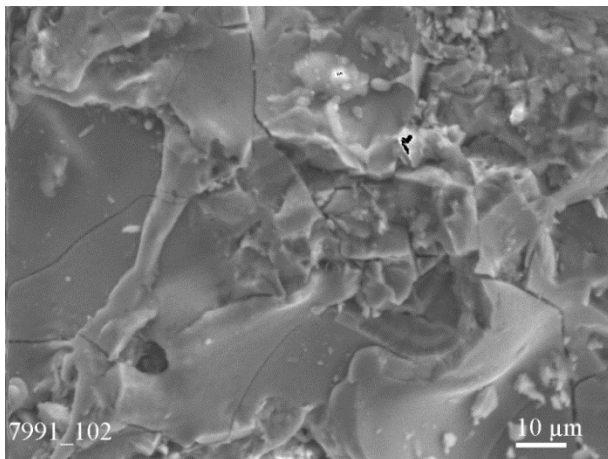
Рисунок 3.20 – Дифрактограмма мікроплазмового покриття $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Параметр ґратки TiN у мікроплазмовому покритті є більшим, ніж у детонаційному і становить 0,420 нм. Параметр ґратки апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ у покритті, порівнянні з литим станом, є значно меншим і становить 1,1319 нм (табл. 3.11) проти 1,3144 нм.

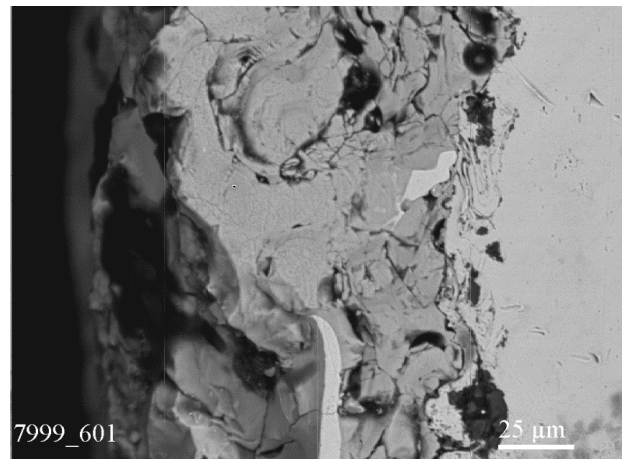
Таблиця 3.11 - Фазовий склад покриттів $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, одержаних мікроплазмовим напиленням

Метод напилення	Фазовий склад	Кількість фази, %	Параметр ґратки а, нм
мікроплазмовий	1/1 α (TiCrSi)	29	1,1319
	TiN	52	0,420
	Fe (підкл.)	19	0,286

Аналіз морфології поверхні показав присутність великої кількості тріщин, які починаються переважно із зовнішньої поверхні, та в деяких випадках проходять через всю товщину покриття (рис.3.21, а).



а



б

Рисунок 3.21 – Морфологія поверхні та мікроструктура границі розділу покриття – основа (РЕМ)

Також спостерігається велика кількість пор, як округлої, так і неправильної форми (рис.3.21, б). Оскільки вихідний сплав характеризується високою крихкістю, тому підвищені внутрішні напруги, які характерні для високошвидкісного гартування призводять до появи великої кількості мікротріщин. Механізм формування великих протяжних тріщин, які виникають з поверхні покриття, може бути пов'язаний з високими усадочними напруженнями, які виникають під час гартування за даних умов напилення та різницею в КТР покриття та підкладинки.

Проведеним дослідженням встановлено, що методом мікроплазмового напилення можна отримати покриття із апроксимантною фазою, квазікристалічну фазу за даних умов напилення отримати не вдалося, хоча така можливість існує.

3.6.3 Структура та фазовий склад магнетронного покриття із сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Морфологію поверхні та границі розділу покриття – підкладинка магнетронного покриття наведено на рис.3.22. Як бачимо, покриття є однорідним та щільним, хоча і спостерігається наявність крапельної складової. (рис.3.22, а).

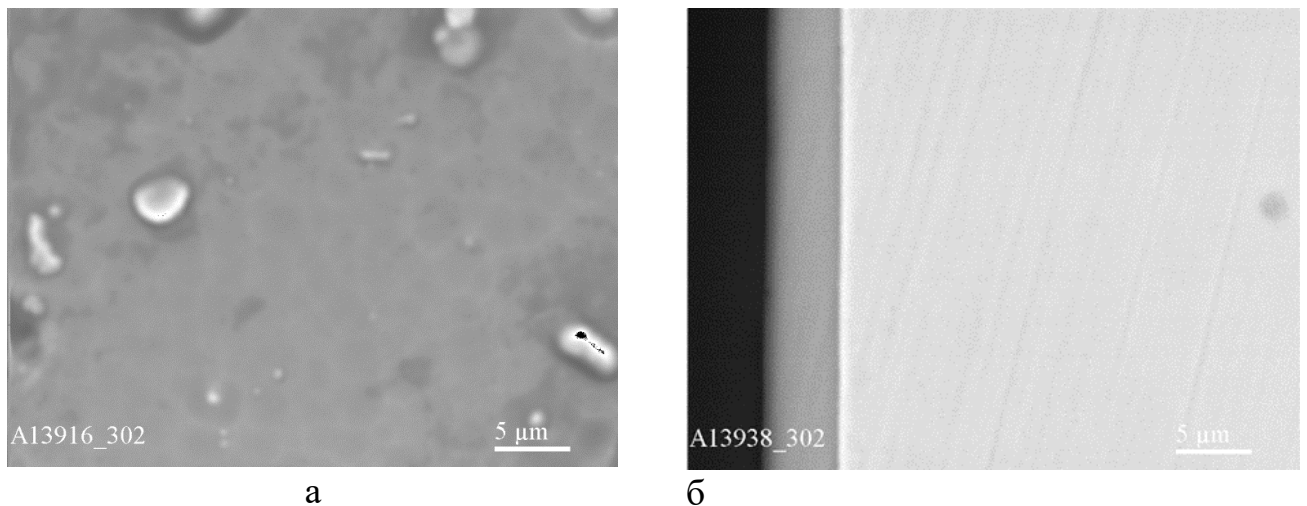


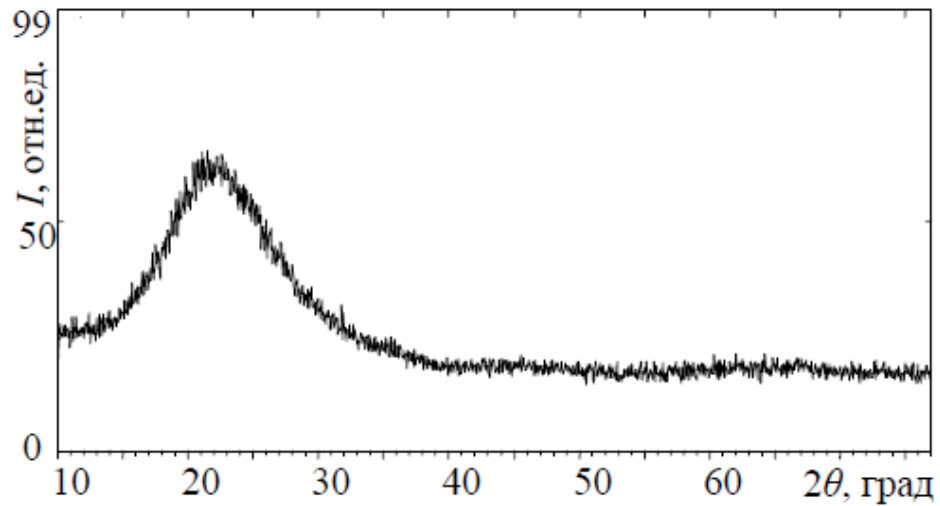
Рисунок 3.22 - Мікроструктура (РЕМ) поверхні та границі розділу покриття – підкладинка магнетронного покриття $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Адгезія між плівкою та підкладинкою висока, тріщин та пор не спостерігається (рис.3.22, б).

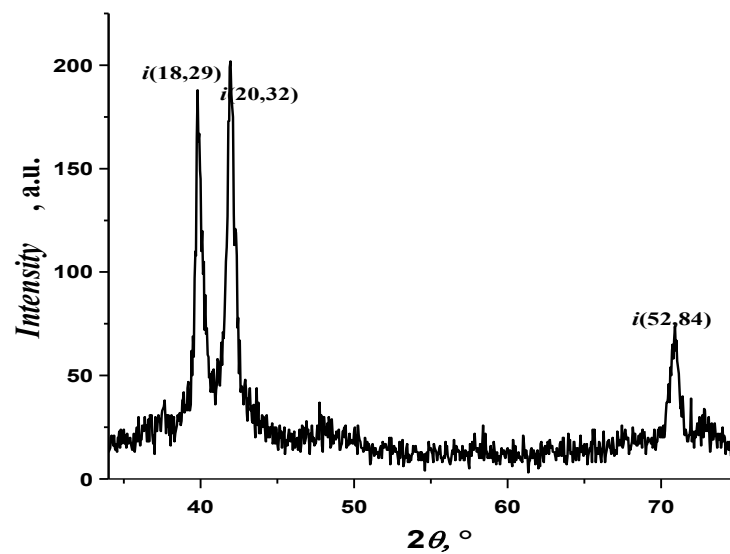
За даними рентгеноструктурного аналізу, при магнетронному методі напилення спостерігається формування рентгеноаморфної структури покриття (рис. 3.23, а). Після відпалу при 750 °С протягом години в покритті

рентгенографічно відбувається формування 100% квазікристалічної фази (рис.3.23, б).

Параметр квазікристалічності ікосаедричної фази, визначений за даними дифрактометричного дослідження становить $a_q=0,4772$ (табл.3.12).



а



б

Рисунок 3.23 - Дифрактограми магнетронного покриття у вихідному стані (а) та після відпалу при 750°C (б)

Таблиця 3.12 - Фазовий склад магнетронного покриття $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Стан покриття	Фазовий склад	Кількість фази, %	Параметр ґратки а, нм
Після напилення	аморфна	100	
Після відпалу 750°C, 3 год	<i>i</i> -фаза	100	$a_g=0,4772$

Мікроструктуру покриття було досліджено методом просвічуючої мікроскопії. Світлопольну структуру плівки та відповідну дифракційну картину наведено на рис.3.24, які вказують на формування аморфно-нанокристалічної структури.

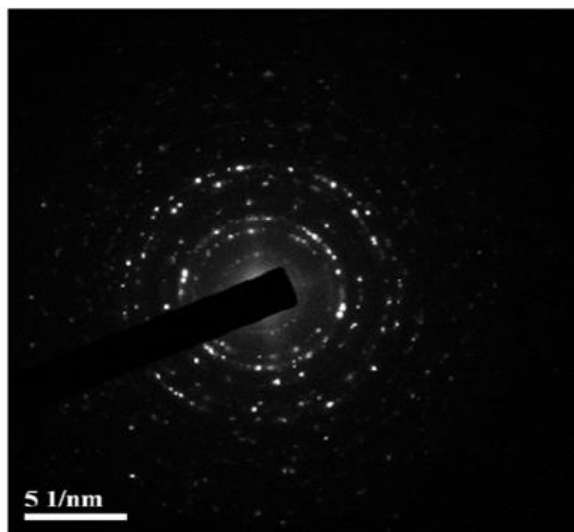
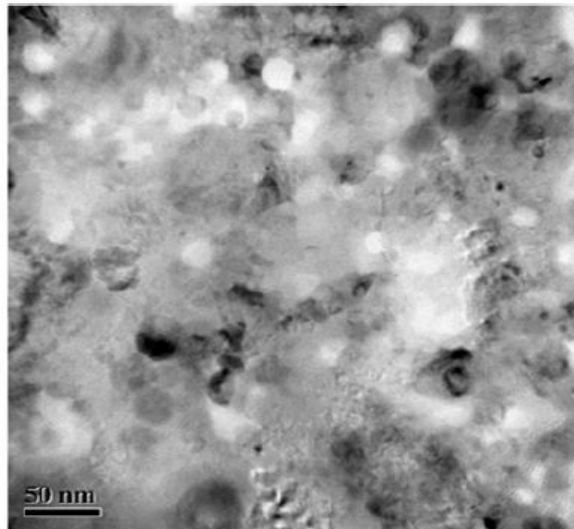


Рисунок 3.24 – Мікроструктура (ТЕМ) (а) та відповідна картина дифракції (б) покриття $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

3.6.4 Визначення коефіцієнту тертя покриттів

Результати визначення коефіцієнта тертя покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при кімнатній температурі в умовах сухого тертя з використанням алмазного індентора наведено в таблиці 3.13.

При навантаженні 225 г найвище значення $f=0,156$ має мікроплазмове покриття, при нарузці 375 г його значення стає близьким із коефіцієнтом тертя детонаційного покриття – 0,144 та 0,141 відповідно.

Таблиця 3.13 – Значення коефіцієнту тертя матеріалів на основі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

Матеріал	Коефіцієнт тертя f при різних навантаженнях		
	225 г	375 г	525 г
Плазмове покриття	0,156	0,144	0,155
Детонаційне покриття	0,133	0,141	0,151
Магнетронне покриття	0,041	0,040	0,045

Подальше збільшення навантаження призводить до зростання $f=0,155$ для мікроплазмового та 0,151 для детонаційного. Найменший вплив навантаження на значення коефіцієнту тертя показує магнетронне покриття – зі збільшенням нарузки незначно змінюється в межах $\sim 0,04$. Такі низькі значення f магнетронного покриття пов'язані з його високою твердістю, та є близькими до значень коефіцієнта тертя для деяких керамічних матеріалів.

Досліджені в роботах [99, 100] покриття $Ti_{68}Cr_{32}Si_8$ в залежності від методу та режимів напилення показали значення коефіцієнту тертя на рівні 1,15 для вакуумно-плазмового (VPS), 0,85-1,17 для атмосферно-плазмового (APS) та

0,87 для газополуменевого (FS) (рис. 3.25), які є значно вищими, ніж одержані в даному дослідженні, оскільки авторам вказаних робіт не вдалося отримати покриття із квазікристалічними або апроксимантними фазами.

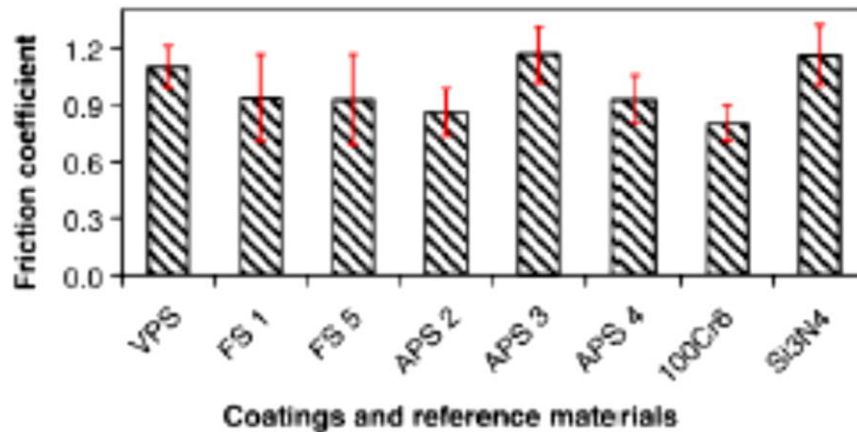


Рисунок 3.25 - Коефіцієнт тертя покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ за даними роботи [100]

Отже, методом магнетронного напилення вперше одержано покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ із вмістом 100% квазікристалічної ікосаедричної фази, якій властиві високі значення твердості та модуля пружності, що свідчить про перспективність його використання в якості зносостійких покриттів.

3.7 Висновки до розділу 3

1. Визначено вплив хімічного складу сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O на фазовий склад та механічні властивості. Встановлено, що сплави із вмістом 50 та 60% ат титану кристалізуються із формуванням апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$ та фази Лавеса $TiCr_2$ (C14). При збільшенні кількості титану до 72 % ат, виникає титаноматричний композит, до складу якого входять апроксимант та два тверді розчини на основі α та β модифікацій. Найвищу кількість апроксимантної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$ у литому

стані має сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ – 74 % мас., після відпалу при 800 °С її кількість зростає до 79% мас.

2. Методом високотемпературної рентгенографії визначено зміну структурно-фазового стану литого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур 20-1200°С. Встановлено, що відпал при 1200°С сприяє формуванню у сплаві 100% мас. апроксимантної фази. Значення КТР при 700 °С становить $11,18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а для нелегованого Ті при цій же температурі $\alpha = 11,03 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ у напрямку вісі *a*, та $13,37 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ у напрямку вісі *c*, що дозволяє створювати термічно стабільні композити з титановою матрицею.

3. Вперше методом індентування досліджено фізико-механічні властивості сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O у литому та відпаленому станах. Встановлено, що сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ після відпалу при 1200°С має високі фізико-механічні характеристики: $H_{IT} = 14,4$ ГПа, $E = 150$ ГПа, $H_{IT}/E = 0,093$.

4. Досліджено вплив швидкості кристалізації на зміну структури та фазового складу сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. Встановлено, що в умовах надшвидкого охолодження (спінінгування) формуються округлі частинки квазікристалічної фази, які мають ікосаедричну симетрію та середній розмір 150-250 нм. Твердість спінінгованих стрічок становить $H = 15$ ГПа, а модуль $E = 168$ ГПа. Відпал стрічок сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ показав, що квазікристалічна фаза стабільна до температури 750°С.

5. Визначено можливість одержання квазікристалічних покриттів із сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ різними методами напилення, а саме - детонаційним, мікроплазмовим та магнетронним. Встановлено, що при детонаційному напиленні формується багатофазне покриття, яке містить нітрид TiN та оксид титану Ti_2O_3 , а також дві інтерметалідні фази - фазу Лавеса TiCr_2 (C14) та алюмінід титану Ti_3Al . В одержаному мікроплазмовому покритті, фіксується до 30 % мас. апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, а основною фазою є нітрид титану TiN (52 % мас), його твердість становить лише 5,5 ГПа, оскільки воно є дефектним та має багато тріщин.

6. Вперше методом магнетронного напилення із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ отримано плівки в аморфно-квазікристалічному стані, твердість яких становить 23 ГПа в аморфному стані та 19,6 ГПа в квазікристалічному. Дослідження субструктури магнетронного покриття показало присутність нанорозмірної квазікристалічної фази. Рентгенівським аналізом встановлено, що при $750^{\circ}C$ магнетронне покриття містить лише квазікристалічну фазу. Визначено, що магнетронне покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має коефіцієнт тертя на рівні 0,041-0,045 і має найкращі показники серед досліджених матеріалів.

Розділ 4

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЗМИ ДЕФОРМАЦІЇ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Оскільки в літературних джерелах повністю відсутня будь-яка інформація щодо досліджень механічних властивостей та механізмів пластичної деформації квазікристалічних сплавів на основі Ti-Cr-Si, тому в роботі було проведено методом термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості ідентифікацію механізмів пластичної деформації в межах кожного температурного інтервалу та визначено енергію активації, методом індентування досліджено високотемпературні властивості – тривалу твердість та повзучість. Визначення міцності в широкому інтервалі температур проведено із залученням випробувань на стиснення.

4.1 Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Дослідження температурної залежності короткочасної твердості сплаву $\text{Ti}_{62}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ показало, що вона може бути розділена на чотири інтервали (рис. 4.1).

В температурному інтервалі I (від кімнатної до ~ 350 °C) твердість має високі значення ($HV=8,4$ ГПа) і знижується з дуже малою швидкістю. Значення температури 350 °C можна назвати першою критичною температурою $T_{кр} \approx 350$ °C, оскільки при її перевищенні протягом температурного інтервалу II відзначається підвищена швидкість падіння твердості.

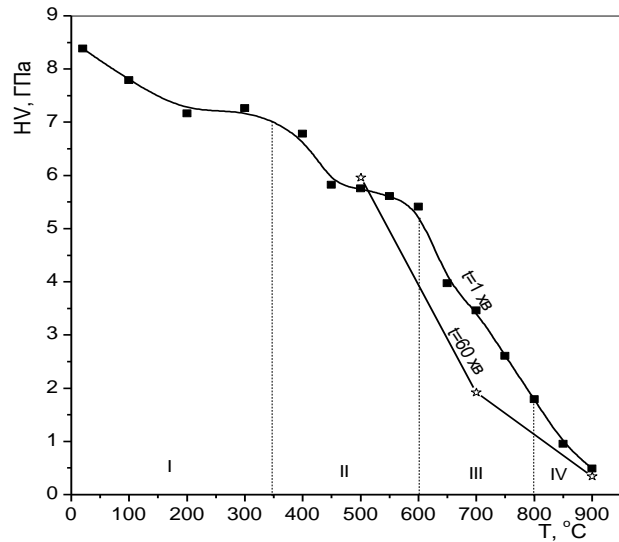


Рисунок 4.1 - Температурна залежність короткочасної ($t=1$ хв) і тривалої ($t=60$ хв) твердості сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

В області $T \approx 600$ °C відбувається ще більш значне зниження твердості. Відповідно, це значення температури може бути названо другою критичною температурою $T_{кр}^{II} \approx 600$ °C. При підвищенні температури індентування в межах температурного інтервалу III до $T \approx 800$ °C відбувається подальше зниження твердості. Критична температура $T_{кр}^{III} \approx 800$ °C характеризує перехід до четвертого температурного інтервалу зниження твердості.

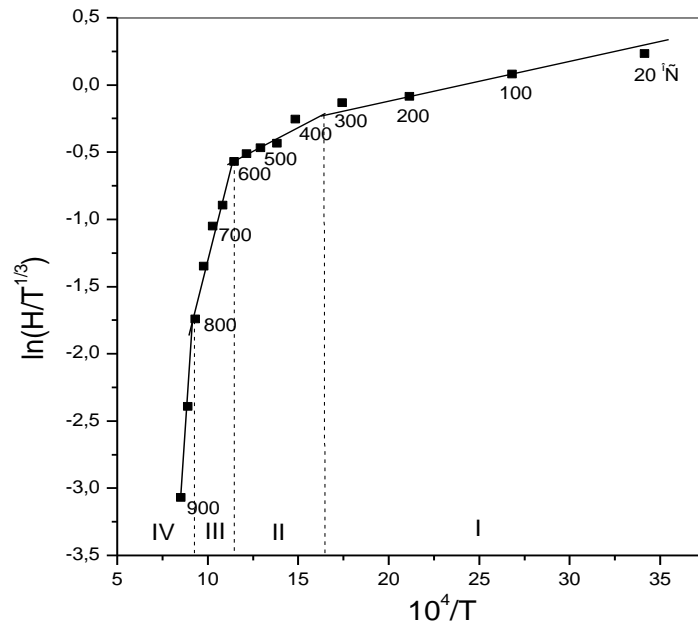


Рисунок 4.2 - Залежність твердості від температури, представлена в координатах $\ln(HV/T^{1/3}) - 10^4/T$

Ідентифікацію механізмів пластичної деформації в межах кожного температурного інтервалу проводили методом термоактиваційного аналізу температурної залежності короткочасної твердості ($P=10$ Н, $t=1$ хв.). Для цього використовували методику, фізично обґрунтовану й експериментально підтверджену на великій кількості матеріалів [119]. В її основі лежить рівняння:

$$H = AT^{1/3}\exp(U/3k), \quad (1)$$

є H – твердість; U – енергія активації, еВ; T – температура, К; $k=8,61 \cdot 10^{-5}$ еВ/К – стала Больцмана; A – параметр, що характеризує силову компоненту зовнішнього термо-силового впливу на матеріал, а саме, - величину напруження, що обумовлює спрямований рух активованих елементів структури (дислокацій, атомів, вакансій), тобто забезпечує пластичну деформацію.

Для визначення величини енергії активації U залежність твердості від температури спочатку перебудовували в координатах $\ln(H/T^{1/3}) - 10^4/T$, а потім у межах кожної отриманої прямолінійної ділянки (який відповідає певному інтервалу температур і, відповідно, механізму деформації) здійснювали її обчислення: $U=2,583 \cdot (\Delta \ln(H/T^{1/3})/\Delta(10^4/T))$. За допомогою отриманого значення величини енергії активації U і виразу (1) обчислювали значення величини силового параметра A в межах відповідного температурного інтервалу. На температурній залежності короткочасної твердості, представленої в координатах $\ln(H/T^{1/3}) - 10^4/T$ (рис. 4.3) чітко проявляються чотири розглянутих вище температурних інтервали, які віддзеркалюють різні механізми протікання пластичної деформації сплаву.

В межах температурного інтервалу I внесок термічної активації в переміщення дислокацій дуже малий ($U_I=0,03$ еВ), а спрямований рух активованих дислокацій забезпечується силовим фактором значної величини ($A_{cp}=0,78$ ГПа/К^{1/3}) (рис. 4.2, таблиця 4.1).

Отже, цілком імовірно допустити, що деформація здійснюється переважно завдяки ковзанню крайових компонентів дислокацій у своїх площинах, активованих силовим фактором, і в меншому ступені внаслідок ковзання гвинтових компонентів дислокацій, активованих термічним фактором [119].

Таблиця 4.1 – Параметри термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)$

Температурний інтервал			Енергія активації, U , еВ	Силовий параметр, A , ГПа/К ^{1/3}	Механізм пластичної деформації
№	°С	$T/T_{пл}$ $T_{пл}=1310$ °			
I	20-350	0, 19-0,39	0,03	0, 85-0,71	Дислокаційний (крайові дислок.)
II	350-600	0, 39-0,55	0,19	0, 25-0,24	Дислокаційний (гвинтові дислок.)
III	600-800	0, 55-0,68	1,36	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Дифузійно-дислокаційний
IV	800-900	0, 68-0,74	6,10	10-10	Дифузійний

Дислокаційний механізм пластичної деформації в цій області температур контролюється опором кристалічної решітки сплаву руху дислокацій [119-122].

В температурному інтервалі II внесок термічної активації в переміщення дислокацій різко зростає ($U_{II}=0,19$ еВ) (рис. 4.3, таблиця 4.1); відповідно, значно знижується величина силового фактора ($A=0,25$ ГПа/К^{1/3}). Значення енергії активації пластичної деформації перебуває на рівні, що згідно відомим даним [119] відповідає термічним активованому ковзанню гвинтових компонентів дислокацій.

Протягом температурного інтервалу III значення енергії активації, що перебуває на рівні $U_{III}=1,36$ еВ, відповідає енергії термічно активованого утворення порогів (сходів) на крайових дислокаціях за рахунок міграції вакансій з наступним переміщенням сходів, що утворюються, уздовж лінії дислокації, забезпечуючи її переповзання. Це є елементарним актом пластичної деформації й відповідає дифузійно-дислокаційному механізму пластичної деформації. Контролюючим фактором є швидкість дифузії окремих вакансій в поле

напружень дислокації [120-122]. Як виявилось, для здійснення спрямованого масопереносу в сплаві в цих умовах потрібна незначна величина силового фактора ($A=1,5 \cdot 10^{-3}$ ГПа/К^{1/3}).

В межах температурного інтервалу IV енергія активації досягає дуже великої величини $U_{IV} \approx 6$ еВ, що відповідає рівню енергії активації міграції вакансій у титані [118]. Таке велике значення U_{IV} пов'язане, у першу чергу, з високою гомологічною температурою – 0,68-0,74 $T_{пл}$ (температура початку плавлення 1/1 апроксиманту α -TiCrSi визначена методом диференціального термічного аналізу й становить 1310 °С). У цьому випадку перехід (переповзання) крайової дислокації в сусідню площину відбувається за рахунок міграції вакансій, які утворилися уздовж всієї лінії дислокації в місцях різко зрослої кількості перетинань із іншими крайовими дислокаціями, що рухаються, а також внаслідок дифузії атомів титана, - здійснюється дифузійний механізм пластичної деформації. Контролюючим фактором є дифузія вакансій уздовж лінії дислокацій [120-122]. В результаті необхідна величина силового фактора для їхнього спрямованого переміщення набула дуже низького значення ($A \approx 10^{-10}$ ГПа/К^{1/3}).

Таким чином, термоактиваційний аналіз температурної залежності короткочасної твердості сплаву в інтервалі температур 20-1000 °С дозволив установити механізми його пластичної деформації й температурні області їхнього існування. При цьому варто звернути увагу на наступне.

Грунтуючись на тому, що дифузійний механізм пластичної деформації починає проявлятися в температурному інтервалі III, даний сплав можна деформувати, починаючи з температури в області 700-750 °С. Однак, здійснювати це можна з деякими обмеженнями, оскільки механізм пластичної деформації включає «дислокаційну компоненту». Найбільш сприятливо здійснювати пластичну деформацію цього матеріалу при $T \geq 800$ °С, так як в цій області починається температурний інтервал IV, протягом якого протікає тільки

дифузійний механізм, для якого необхідна дуже мала величина силового фактора $A \approx 10^{-10}$ ГПа/К^{1/3}.

В роботі В.И. Трефілова та Ю.В. Мільмана [123] було введено поняття так званої характеристичної температури деформації кристалів t^* , яка визначається як температура, при якій опір кристалічної ґратки стає значним і відбувається різке зростання твердості та границі плинності при зниженні температури нижче t^* . Значення t^* розраховують згідно формули:

$$t^* \approx 0,22 \sqrt{U/kT_m}$$

де U – енергія активації руху дислокацій у кристалі; k – постійна Больцмана.

В їхніх подальших роботах [124-127] було показано, що величина t^* визначає ступінь направленості міжатомного зв'язку з точки зору механічних властивостей - високе значення ($t^* \approx 0,85$) властиве ковалентним кристалам Si та Ge, карбїдам перехідних металів $t^* \approx 0,5 \dots 0,7$, а для перехідних металів із ОЦК структурою (Mo, Ta, W, V, Nb, Ta) становить $\approx 0,2$, тобто у них ступінь направленості нижче, ніж в інших кристалічних матеріалах з високим рівнем напружень Пайерлса-Набарро. У ГЦК металів ця величина $\rightarrow 0$.

Розраховане значення t^* становить $\sim 0,62$ (рис.4.3) і лежить в інтервалі значень для карбїдів перехідних металів, що вказує на значне зростання ступеню направленості міжатомного зв'язку у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

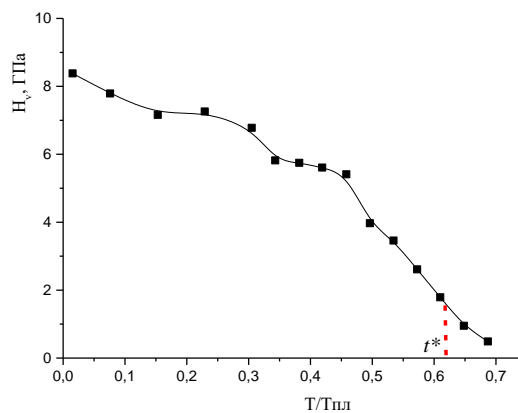


Рисунок 4.3 – Залежність твердості-гомологічна температура сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

На рис. 4.4 а, порівнюється температурна залежність твердості сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ з високоентропійним титановим сплавом – ТК35 [128], що має наноструктурний стан. Видно, що досліджений у даній роботі сплав має вищі значення твердості в температурному інтервалі I, далі відбувається зменшення цього розходження, аж до збігу значень в області $T=650\text{ }^\circ\text{C}$. Можна припустити, що такий характер кривої залежності твердості можливо пов'язаний із протіканням процесів динамічного деформаційного старіння (ДДС), як це відбувається у сплавах Ti-Si [129] (рис. 4.4, б)

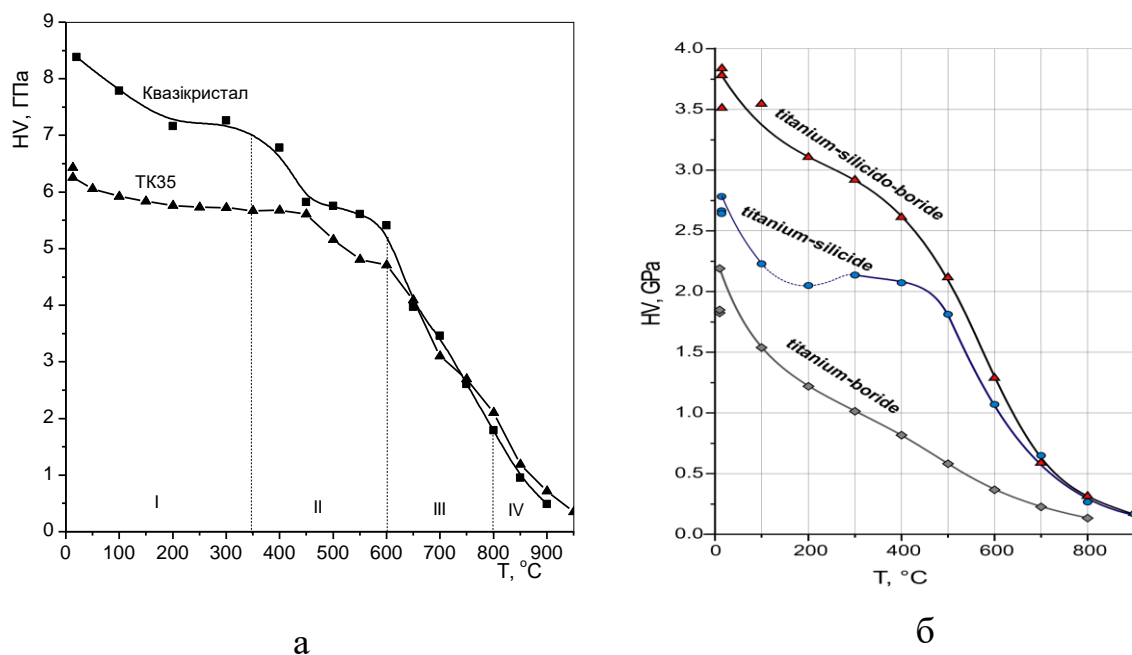


Рисунок 4.4 – Температурні залежності твердості $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ та високоентропійного титанового сплаву ТК35 [128] (а) та Ti-B, Ti-Si, Ti-B-Si [129] (б)

Також проведено порівняння температурної залежності твердості із деякими титановими сплавами, які містять в якості зміцнюючих фаз γ -алюмініди або силіциди титану [130, 131] (рис. 4.5).

До температури $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ твердість сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ значно перевищує титанові сплави, лише при $700\text{ }^\circ\text{C}$ має практично однакове значення твердості із сплавом Ti-47Al-5,5(Nb,Cr,Mo), що свідчить про перспективність його використання в якості жароміцного матеріалу.

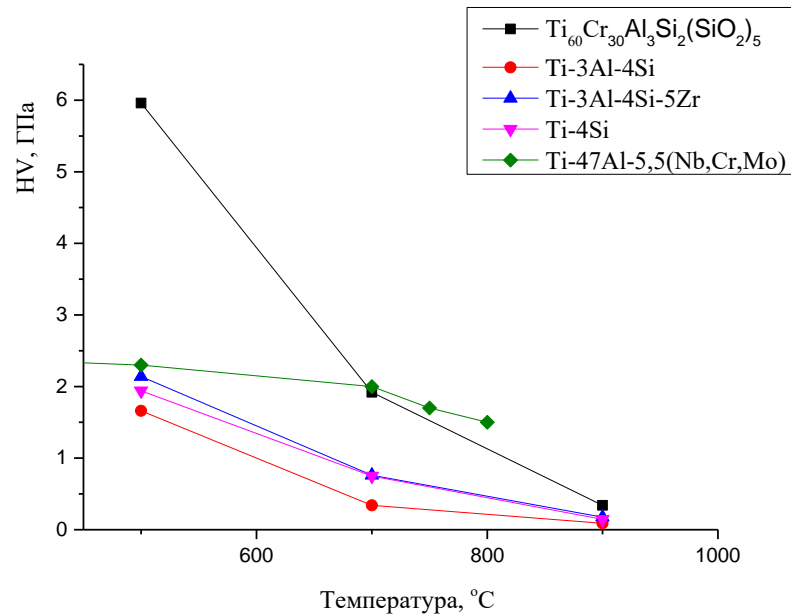


Рисунок 4.5 – Температурні залежності твердості деяких титанових сплавів та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ [130, 131]

4.2 Високотемпературна тривала твердість сплава $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$

Вплив часу витримки під індентором на зниження твердості сплаву під дією сили в 1 Н при постійній температурі (тобто знезміцнення) вивчали в інтервалі температур 500-900 °C (час витримки становив 1, 5, 10, 20, 30 та 60 хв.).

Як видно (рис. 4.6), залежність твердості HV сплаву від часу витримки t під індентором слабо спадає, має експонентний вигляд і може бути описана з достатнім ступенем точності рівнянням типу:

$$H = a + b \cdot \exp(-ct), \quad (2)$$

де a , b , c – константи матеріалу та умов випробування [132].

Зниження твердості, як видно з рис. 4.6, незначне. Така поведінка тривалої твердості є ознакою підвищеної жароміцності даного сплаву.

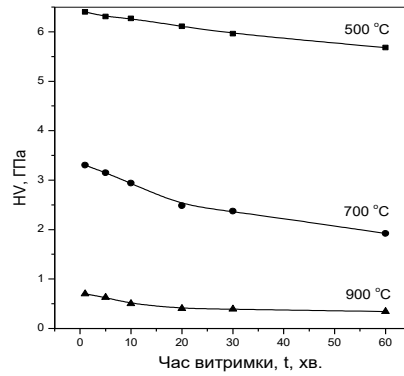


Рисунок 4.6 – Залежність тривалої твердості сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ від часу витримки під індентором ($P=10$ Н) при різних температурах

При цьому за міру жароміцності можна прийняти величину, зворотну відносному зниженню твердості після витримки протягом певного часу в порівнянні з однохвилинною витримкою [132] – $1/\Delta HV = 1/((HV_{1 \text{ хв}} - HV_{t \text{ хв}})/HV_{1 \text{ хв}})$ (рис. 4.7).

Після 20-хвилинної витримки квазікристала під навантаженням його жароміцність значно знижується при високих температурах, а після 60-хвилинної стає практично незалежною від температури.

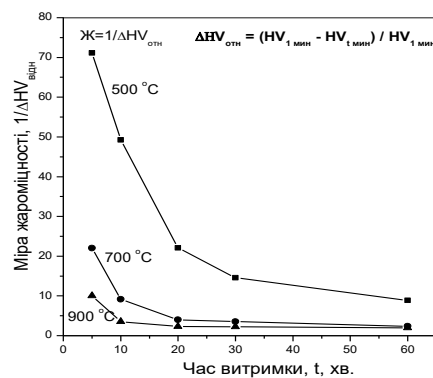


Рисунок 4.7 – міра жароміцності від часу витримки під індентором ($P=10$ Н) при різних температурах ($1/\Delta HV_{\text{відн}}$ – величина, обернена до відносної зміни твердості)

4.3 Високотемпературна повзучість сплаву $\text{Ti}_6\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Іншим аспектом високотемпературного індентування в умовах витримки індентора при постійних температурі й прикладеній силі протягом певного проміжку часу є повзучість матеріалу, що проявляється в збільшенні розмірів відбитка [119, 132]. У зв'язку з тим, що в цих умовах зберігається закон подібності відбитка [119, 132], абсолютне збільшення його розмірів у часі може бути характеристикою повзучості сплаву. У результаті стає можливою побудова й аналіз первинних кривих повзучості - залежність розмірів відбитка (діагоналі й глибини проникнення) від часу, тобто контролювати кінетику проникнення індентора в сплав (як це зроблено в [133]).

Аналіз первинних кривих повзучості $h_{cr}(t)$ при макроіндентуванні сплаву в інтервалі температур 500-900 °С показав наступне (рис. 4.8).

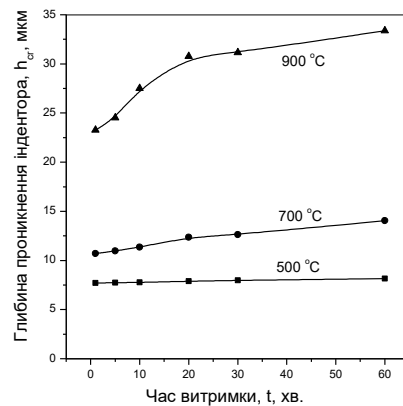


Рисунок 4.8 – Збільшення глибини проникнення індентора h_{cr} у сплав $\text{Ti}_6\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в залежності від часу витримки під індентором ($P=10$ Н) (високотемпературна повзучість) при різних температурах – первинні криві повзучості

У першу хвилину навантаження проникнення індентора відбувається на значну глибину $h_{\text{мгн}}$, тобто з великою швидкістю $V_{\text{мгн}}$. Цю стадію I повзучості можна назвати початковою (як показано в [132] вона відповідає стадії миттєвої деформації при розтягу).

Наступна ділянка первинної кривої повзучості протягом часу в межах 5-20 хвилин (залежно від температури) досить чітко описується згасаючою експонентною залежністю типу:

$$y = y_0 + a \cdot \exp(-x/b) \quad (3)$$

Ця стадія II повзучості при індентуванні за аналогією з розтягом названа стадією несталої повзучості [132]. При цьому при температурі 500 °C ця стадія закінчується після 5-хвилинної витримки, і при подальшому збільшенні часу витримки повзучість практично відсутня. При 700 °C стадія II закінчується після 20-хвилинної витримки, а швидкість повзучості вже стає помітною. При 900 °C стадія II закінчується також після 20-хвилинної витримки, але швидкість повзучості значно зростає. Ділянки кривих при цих температурах, що відповідають стадіям III, є практично прямолінійними, тобто на цих стадіях швидкості повзучості постійні - це стадії сталої повзучості.

Таким чином, при температурі 500 °C повзучість відсутня, при 700 °C повзучість незначна й тільки при 900 °C швидкість повзучості стає помітною.

4.4 Високотемпературна міцність сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ при стисненні

З літературних джерел відомо, що термостабільність багатьох ікосаедрічних фаз знаходиться на рівні 0,8 $T_{\text{пл}}$. Вивчення механічних властивостей $\text{Ti}_{62}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ показало, що характеристики твердості і модуля пружності не змінюються при відпалах до температур 1000 °C. Отримані дані рентгенофазового аналізу також підтвердили високу термічну стабільність апроксимантної фази - після випробувань гарячої твердості при 1000°C протягом 1 години кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ зросла до 90 % (рис.4.9).

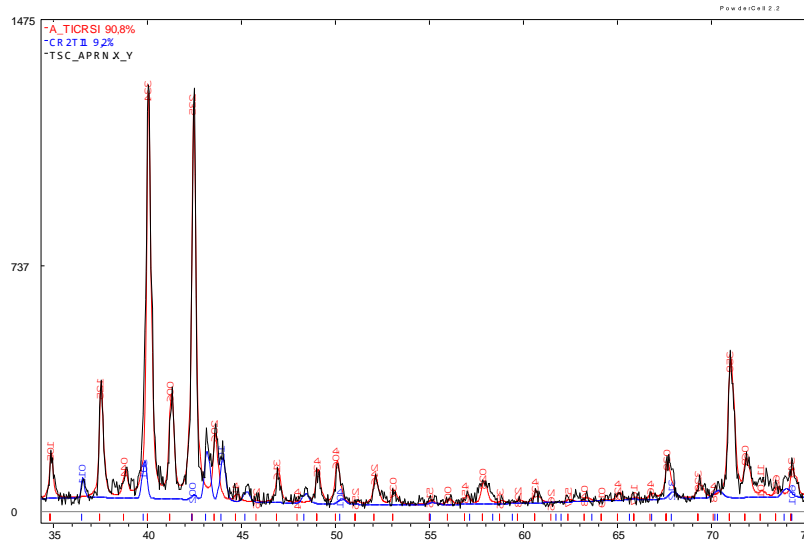


Рисунок 4.9 – Дифрактограма сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ після випробувань гарячої твердості при 1000°C протягом 1 години

Для визначення міцності сплаву $\text{Ti}_{62}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур до 900°C були проведені випробування на стиснення, результати яких наведено таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 - Характеристики міцності і пластичності сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в литому стані

T, °C	T/T _{пл}	$\sigma_{\text{пц}}$ Мпа	$\sigma_{\text{в}}$ Мпа	ϵ %
600	0,53	1496	1587	2,2
700	0,61	474	495	22,4
800	0,68	380	428	29,4
900	0,74	116	144	31,3

Ознаки пластичності ($\epsilon=2,2\%$) зафіксовані при температурі випробування 600°C при значенні міцності на рівні 1496 МПа, а при 800°C її значення досягають $\sim 30\%$. Такі високі показники міцності для квазікристалічних фаз в літературі до теперішнього часу не зустрічаються.

За даними Ю.В. Мільмана [134] квазікристалам притаманна крихкість до температур $0,8 T_{пл}$. І лише вище таких температур вони проявляють пластичність. Слід зазначити, що для квазікристалічної *i*-фази системи Al-Fe-Cu та апроксимантної фази у $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ значення твердості при кімнатній температурі близькі, водночас в інтервалі температур ($500\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$) характеристики міцності відрізняються майже вдвічі і становлять для сплаву $Al_{63.5}Fe_{12}Cu_{24.5}$ $\sigma_B \approx 250$ МПа [135].

Висновки до розділу 4

1. Встановлені механізми пластичної деформації сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в межах кожного температурного інтервалу температурної залежності короточасної твердості. Показано, що температурна залежність короточасної твердості має 4 температурні інтервали:

- $20\text{-}350\text{ °C}$ – енергія активації $U_I=0,03$ еВ, пластична деформація відбувається за дислокаційним механізмом (рух крайових дислокацій);
- $350\text{-}600\text{ °C}$ – енергія активації $U_{II}=0,19$ еВ, відповідає термічно активованому ковзанню гвинтових компонентів дислокацій (дислокаційний механізм);
- $600\text{-}800\text{ °C}$ – енергія активації $U_{III}=1,36$ еВ, відповідає дифузійно-дислокаційному механізму;
- ≥ 1073 К – енергія активації $U_{IV} \approx 6$ еВ відповідає рівню енергії активації міграції вакансій у титані (дифузійний механізм).

2. Проведено дослідження тривалої твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при постійній температурі при 500 , 700 та 900 °C і часом витримки від 1 до 60 хв. Встановлено, що зниження твердості слабо спадає і може бути описано з достатнім ступенем точності рівнянням типу

$H=a+b \times \exp(-ct)$, де a , b , c – константи матеріалу та умов випробування. Значення тривалої твердості сплаву при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ становить $1,92\text{ ГПа}$ і при цій температурі є близьким до значення для сплаву $\text{Ti-47Al-5,5(Nb,Cr,Mo)}$, хоча і значно перевищує показники інших титанових сплавів - тривала твердість при цій же температурі сплавів Ti-3Al-4Si , Ti-3Al-4Si-5Zr становить $0,34$ та $0,76\text{ ГПа}$, отже досліджений в роботі сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ характеризується підвищеною жароміцністю.

3. Аналіз первинних кривих повзучості $h_{cr}(t)$ при макроіндентуванні сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур $500\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ показав, що при температурі $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ повзучість сплаву практично відсутня, при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ вона є незначною, швидкість повзучості стає помітною вже при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Встановлено, що при дослідженні на стиснення сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ має високі значення міцності при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\sigma_{\text{пц}}=1496\text{ МПа}$, $\sigma_{\text{в}}=1587\text{ МПа}$, що є значно вище, ніж відомі в літературі. Встановлено, що при $0,64\text{ Тпл}$ значення пластичності ε досягають 30% , що переважає значення відомих квазікристалів алюмінію, у яких пластичність з'являється при $\sim 0,8\text{ Тпл}$.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O

З огляду літературних даних відомо, що в сплавах системи Ti-PM(Cr, Mn, Fe, V)-Si методом швидкісного гартування з рідкого стану можна отримати метастабільну квазікристалічну фазу [75,79,80,136-138]. Авторами роботи [81] було встановлено, що необхідною умовою її стабілізації є присутність у сплавах кисню, що створює також умови для формування термодинамічно стабільних апроксимантних фаз, при цьому необхідний його вміст відрізняється, і для сплавів системи Ti-Cr-Si він становить не менше, ніж 8 % ат., для Ti-Mn-Si не менше 6 % ат, а для Ti-Fe-Si достатньо 4 % ат. Вміст Si, який також є елементом, що підвищує стабільність квазікристалічних фаз, має бути не нижче 9 % ат у випадку Ti-Cr-Si, для Ti-Mn-Si його потрібно значно більше – до 15 % ат., у той же час як для Ti-Fe-Si достатньо лише 3 % ат. [81]. Досліджень сплавів з ванадієм або міддю та киснем в літературі на сьогоднішній день не знайдено.

Даних щодо впливу сумісного введення у сплав вказаних вище елементів надзвичайно мало. Лише у [138] було досліджено вплив легування на особливості структури ікосаедричної фази у стрічках сплавів системи Ti-Mn-Fe-Si.

Жодних даних щодо впливу додаткового легування на формування квазікристалічної або апроксимантної фази та їхні властивості у сплавах на основі системи Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O в літературі не було знайдено. З цієї точки зору було поставлено за мету дослідження впливу сумісного легування на фазовий склад, структуру та фізико-механічні характеристики сплавів даної системи марганцем, залізом, ванадієм і міддю. Використовуючи принципи створення багатокомпонентних сплавів,

визначити можливість одержання такого сплаву та встановити його структуру та властивості.

5.1 Фазовий склад та мікроструктура сплавів системи Ti-Cr-Me (Mn, Fe, V, Cu)-Al-Si-O

Були досліджені сплави різних систем легування, відповідні мікроструктури попередньо протравлених зразків у литому стані наведено на рис.5.1.

Майже всі сплави мають дендритний характер кристалізації, форма та розміри дендритів в залежності від легуючого елемента та його кількості суттєво відрізняються, а у міждендритному просторі формується евтектика. Проведеним рентгенівським дифрактометричним дослідженням встановлено, що в литому стані в усіх досліджених сплавах з різним вмістом легуючих компонентів відбувається формування квазікристалічних апроксимантів типу $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ з кубічною кристалічною ґраткою та інтерметалідних фаз (рис.5.2).

За даними рентгеноструктурного аналізу у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається формування двох фаз – апроксиманту та фази Лавеса TiCr_2 (тип C14) (рис.5.2, а), причому кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, у порівнянні з базовим сплавом $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, суттєво збільшується і становить 84% мас. (табл.5.1).

Додавання до базового сплаву 10 ат % Mn з одночасним зменшенням кількості хрому у сплаві до 20 % ат ($\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$) призводить до суттєвого зменшення параметрів ґратки не лише фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до $a = 1,309$ нм, а і параметрів a та c фази Лавеса TiCr_2 до $a=0,490$ нм, а $c= 0,801$ нм (табл.5.1). Це є дещо дивним, оскільки Mn має більший радіус атома (0,130 нм), ніж Cr (0,124 нм). Це може свідчити про те, що марганець у вказаних фазах може займати позиції титану. Інших фаз методом РФА встановлено не було.

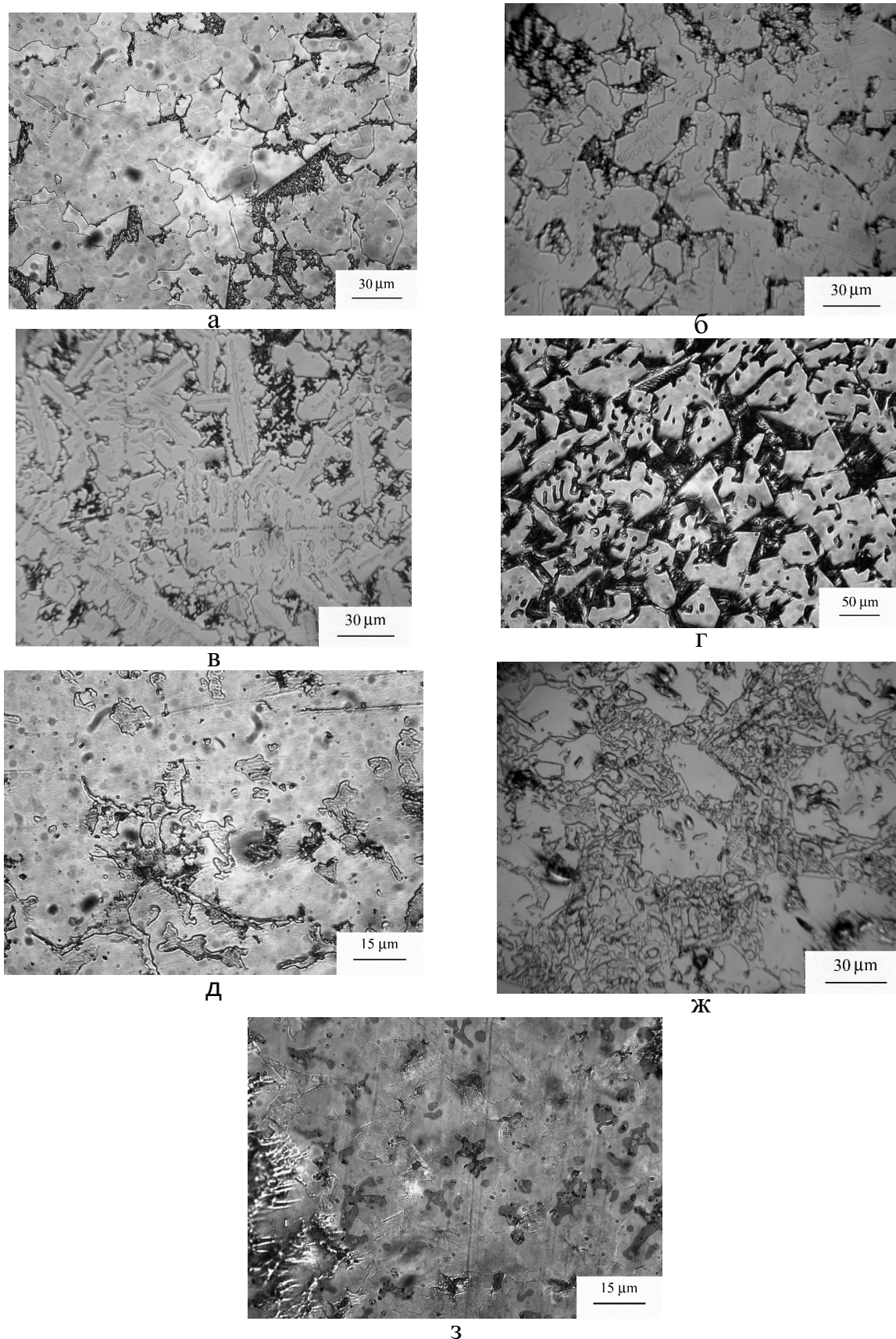
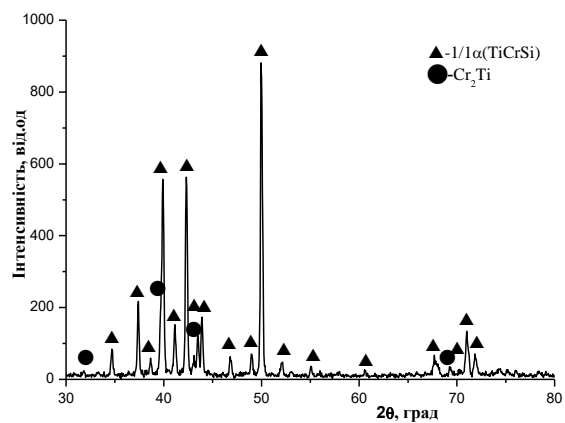
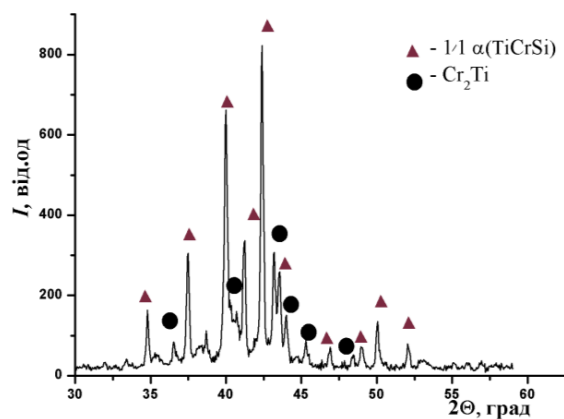


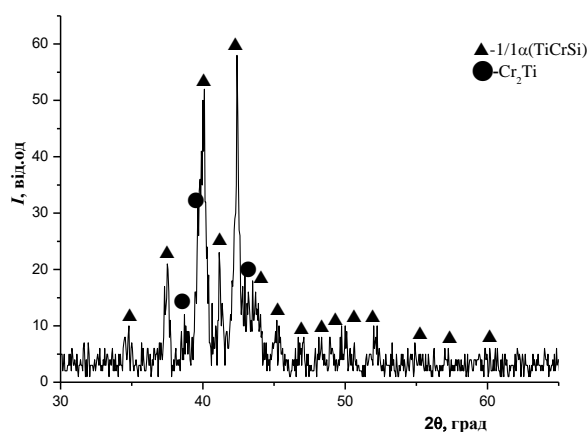
Рисунок 5.1 – Мікроструктура (ОМ) литих сплавів $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (б), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (в), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (г), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (д); $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{V}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (ж), $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Mn}_6\text{Ni}_8\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (з)



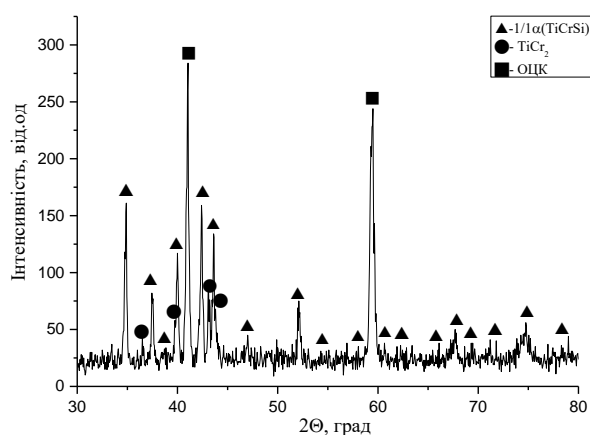
а



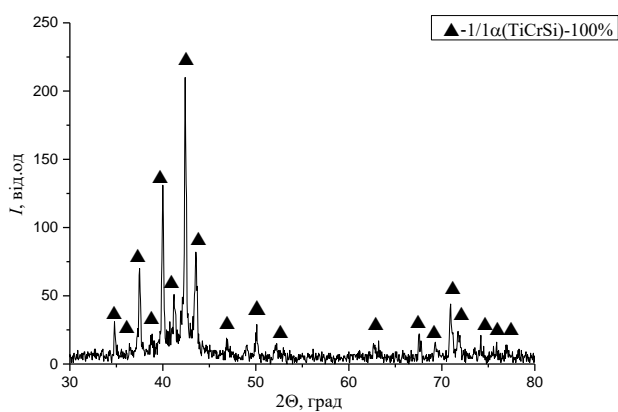
б



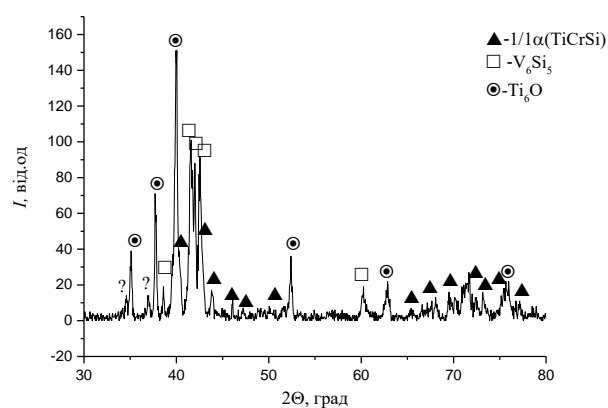
в



г

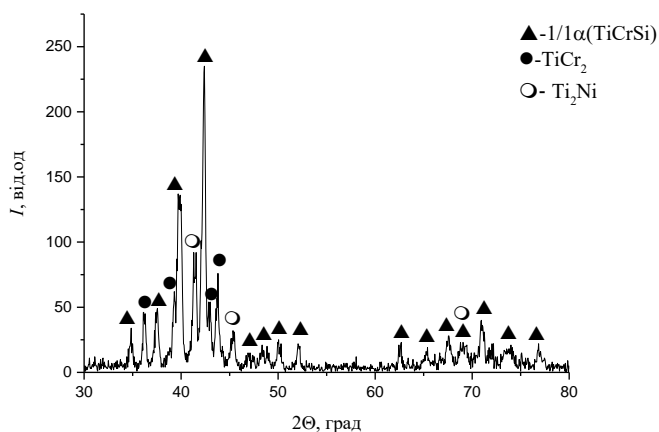


д



ж

Рисунок 5.2 – Дифрактограми сплавів у литому стані $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (б), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (в), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (г), $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (д); $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{V}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (ж), $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Mn}_6\text{Ni}_8\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (з)



3

Рисунок 5.2, продовження

Таблиця 5.1 – Фазовий склад, періоди ґратки та коефіцієнт текстури фаз сплавів у литому стані

Склад сплаву	Фазовий склад	Кількість фази, % мас.	Параметри ґратки, нм		Коеф-т текстури, τ
			a	c	
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	74	1,3144		
	$TiCr_2$	26	0,4925	0,8026	
$Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	84	1,3135		
	$Ti(Cr,Fe)_2$	16	0,4938	0,7995	
$Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	84	1,3093		
	$Ti(Cr,Mn)_2$	16	0,4900	0,8010	$(0,47)_{202}$
$Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	94	1,3111		
	$Ti(Cr,Fe,Mn)_2$	6	0,4904	0,8030	$(0,38)_{103}$
$Ti_{60}Cr_{20}Cu_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	61	1.3115		
	ОЦК(β -Ti)	28	0.3108		
	$TiCr_2$	11	0.4907	0,8055	
$Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	100	1,3147		
$Ti_{60}Cr_{10}V_{20}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	7	1.3051		
	Ti_6O	25	0.5122	0.95406	
	V_6Si_5	68	1.5900	0.48807	$b=0.7448$
$Ti_{40}Nb_{20}Cr_8Fe_8Mn_6Ni_8Al_3Si_2(SiO_2)_5$	$1/1\alpha(TiCrSi)$	66	1.31486		
	$TiCr_2$	4	0.49409	0.79875	
	Ti_2Ni	30	1.12995		

Визначення елементного складу фаз сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ було проведено методом локального рентгеноспектрального аналізу (рис.5.3, табл.5.2)

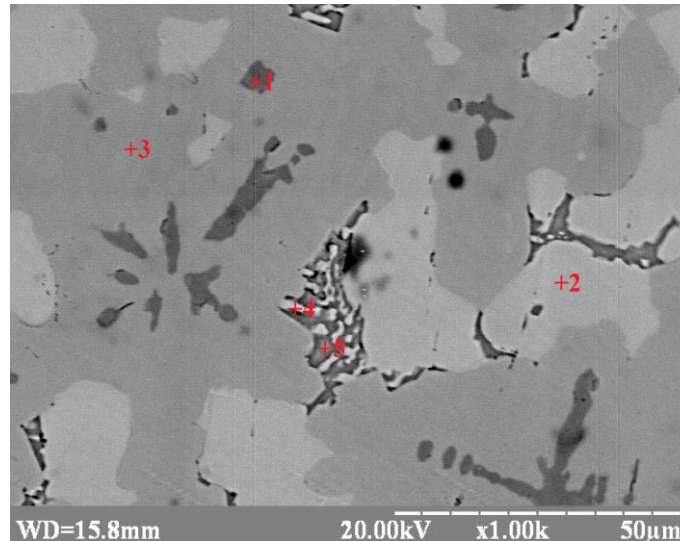


Рисунок 5.3 – Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ з відповідними точками аналізу

Таблиця 5.2 – Дані ЛРСА фаз у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$

Сплав	Точка аналізу	Фаза	Вміст елементу, % ат				
			Ti	Cr	Mn	Al	Si
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	1	α -Ti, (темна фаза)	98.34	0.88	0.17	0.34	0.27
	2	$\text{Ti}(\text{Cr},\text{Mn})_2$ (світло сіра)	36.36	33.32	19.23	3.76	7.33
	3	$1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ (сірий дендрит)	60.05	17.93	10.18	2.60	9.25
	4	$\text{Ti}(\text{Mn},\text{Cr})_2$ світла у міждендр.	41.59	19.15	27.02	5.82	6.42
	5	λ ? (сіра у міждендр.)	64.86	10.24	10.18	12.63	2.09

На відміну від даних роботи [81], в якій вказано, що у сплаві системи Ti-Mn-Si-O присутні 4 фази – $1/1\alpha(\text{TiMnSi})$, TiMn_2 (C14), β -Ti та λ декагональний апроксимант, який має орторомбічну кристалічну ґратку, встановлено, що у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається формування 5 фаз (рис.5.3) – α -Ti,

двох фаз Лавеса, одна з яких збагачена Cr, а інша Mn, апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та, можливо, λ декагонального апроксиманту (табл.5.2). Присутність α -Ti можна пояснити тим, що в системі Ti-Cr-Si-O, за даними тих же авторів, встановлено формування 3 фаз – апроксиманту, фази Лавеса та твердого розчину на основі α модифікації титану.

Оскільки температура плавлення Cr є вищою, ніж Mn, тому спочатку відбувається кристалізація фази Лавеса, збагаченої хромом на основі TiCr_2 , а потім збагаченої марганцем на основі TiMn_2 . Цікавим є той факт, що Al та Si присутні у всіх фазах, проте кількість кожного елемента значно відрізняється (табл.5.2). Можливе формування λ декагонального апроксиманту потребує подальших досліджень із залученням методів просвічуючої електронної мікроскопії.

Сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ також має дендритну структуру (рис.5.1, б), проте розміри дендритів менші, ніж у $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. Також у міждендритному просторі спостерігається формування евтектики.

Дифрактометричним дослідженням встановлено, що при додаванні 10 ат% Fe з одночасним зменшенням кількості хрому у сплаві до 20 % ат. (сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$), спостерігається формування апроксимантної фази типу $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та фази Лавеса типу MgZn_2 (C14) $\text{Ti}(\text{Cr,Fe})_2$ (рис.5.2, б), кількість апроксимантної фази як і сплаві з Mn, зростає до 84 % мас. Параметр ґратки фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ у сплаві з залізом є меншим, ніж у базового сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, проте більшим, ніж у сплаві, з Mn – значення параметра ґратки апроксиманту зменшується $a=1,3135$ нм, одночасно відбувається зростання значення параметру a фази Лавеса до 0,4938 нм, при цьому параметр c зменшується до 0,7995 нм (табл.5.1).

За даними роботи [81, 136] у сплаві системи Ti-Fe-Si-O спостерігається формування кубічного апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiFeSi})$ та інтерметалідів TiFe та Ti_2Fe . За їхніми даними, елементний склад апроксиманту, визначений методом ТЕМ, становить $\text{Ti}_{68}\text{Fe}_{26}\text{Si}_6$.

Проведений ЛРСА сплаву $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ показав присутність у ньому трьох фаз (рис.5.4, табл.5.3).

Як бачимо з табл. 5.3, елементний склад апроксиманту в даному дослідженні дещо відрізняється від вказаного в роботі [81]. Вміст Ti, Al та Si є близьким до базового сплаву, а кількість Cr є значно нижчою, що пояснюється присутністю Fe. Як і в роботі [81, 139], спостерігається формування фази Ti_2Fe .

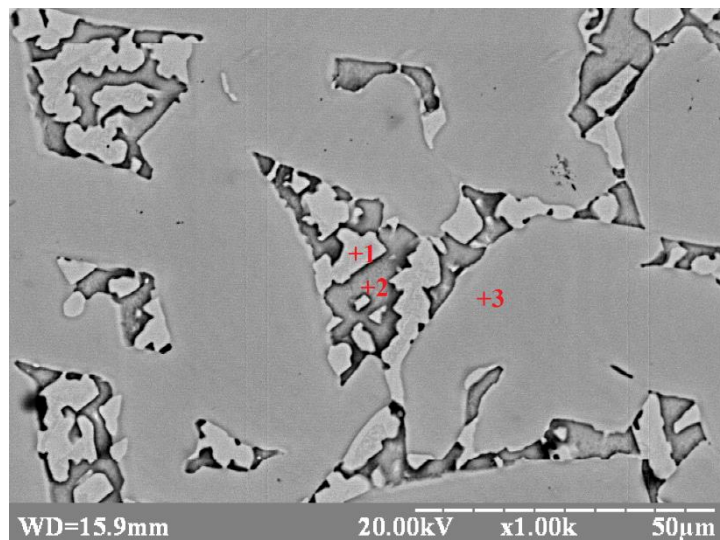


Рисунок 5.4 – Мікроструктура сплаву $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ з відповідними точками аналізу

Таблиця 5.3 – Дані ЛРСА фаз у сплаві $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

Сплав	Точка аналізу	Фаза	Вміст елементів, % ат				
			Ti	Cr	Fe	Al	Si
$Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1	$Ti(Cr,Fe)_2$ (світла у міждендр.)	39.82	37.19	13.84	1.90	7.25
	2	Ti_2Fe (сіра у міждендр.)	68.01	10.98	11.85	5.60	3.56
	3	$1/1\alpha(TiCrSi)$ (сірий дендрит)	62.22	18.63	8.33	2.85	7.97

У сплаві $Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ із заміною частини Cr марганцем та залізом, дифрактометричним дослідженням також встановлено формування апроксиманту квазікристалічної фази типу $1/1\alpha(TiCrSi)$ з кубічною кристалічною ґраткою та фази Лавеса типу $MgZn_2$ (C14) - $TiCr_2$ (рис.5.2, в).

Однчасне легування марганцем і залізом у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ призводить до різкого зростання кількості апроксиманту до 94 % мас. При цьому, параметр ґратки апроксимантної фази є меншим, ніж у сплавах $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, але більшим, ніж у $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ і становить $a=1,3111$ нм. Така ж закономірність спостерігається і для параметру a фази Лавеса TiCr_2 : $a=0,490$ нм, проте параметр c суттєво збільшується, ніж у інших сплавів і становить $c=0,803$ нм (таб.5.1). Залізо і марганець можуть частково займати позиції титану в ґратці апроксимантної фази, що і може призводити до зменшення її параметру у порівнянні із сплавом $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

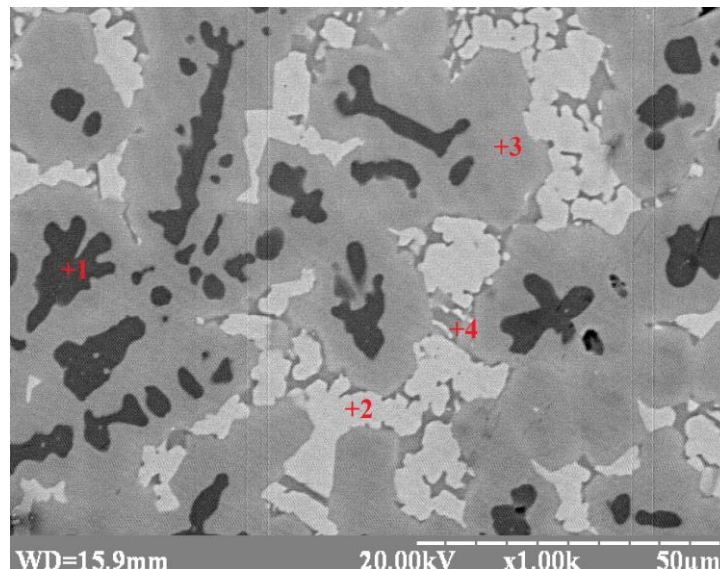


Рисунок 5.5 – Мікроструктура сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ з відповідними точками аналізу

Проведений локальний рентгеноспектральний аналіз фаз складнолегованого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ показав, що у ньому спостерігається формування 4 фаз (рис.5.5). За даними роботи [138] у швидкозагартованих стрічках із сплаву $\text{Ti}_{61}\text{Fe}_{30}\text{Mn}_7\text{Si}_2$ формується квазікристалічна фаза, яка за даними ТЕМ має такий хімічний склад - $\text{Ti}_{62}\text{Fe}_{27}\text{Mn}_{8,5}\text{Si}_2$. У нашому випадку, завдяки присутності значної кількості компонентів, які стабілізують квазікристалічну фазу (кремній та кисень) та

наявності у сплаві Al, елементний склад апроксимантної фази значно відрізняється (таб.5.4).

Оскільки в бінарних системах Ti-Fe та Ti-Mn існують сполуки $TiFe_2$ та $TiMn_2$, які є ізоморфні з $TiCr_2$, тому відбувається їх взаємне розчинення з формуванням багатокомпонентної фази Лавеса, що підтверджується даними ЛРСА. Також, як і у випадку $Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ встановлено присутність ще однієї фази (табл.5.4), яка містить підвищену кількість Al і може асоціюватись із λ декагональним апроксимантом, що також потребує серйозних подальших досліджень.

Таблиця 5.4 – Дані ЛРСА фаз у сплаві $Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)$

Точка аналізу	Фаза	Ti	Cr	Fe	Mn	Al	Si	O
1	α -Ti, (темна фаза)	98.75	-	-	-	0.59	0.66	-
2	$Ti(Cr,Mn,Fe)_2$ (світла у міждендр.)	39.74	19.29	14.67	15.05	3.17	8.07	-
3	$1/1\alpha(TiCrSi)$ (сірий дендрит)	55.99	8.08	6.29	5.90	1.96	7.28	14.50
4	$\lambda?$ (сіра у міждендр.)	58.72	5.02	6.18	5.68	9.65	1.68	13.07

У випадку заміни частини хрому міддю, у сплаві $Ti_{60}Cr_{20}Cu_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ спостерігається формування трьох фаз – апроксиманту $1/1\alpha(TiCrSi)$, фази Лавеса $TiCr_2$ (C14) та твердого розчину на основі β -Ti (рис.5.2, г). Основною фазою залишається $1/1\alpha(TiCrSi)$, проте її кількість різко зменшується до 61%. Серед усіх досліджених в роботі сплавів, вперше фіксуються піки твердого розчину на основі β -Ti, кількість якого є значною і становить 28%. Отже, Cu є елементом, який очевидно, не входить в апроксиманту фазу, тому виникає дефіцит «хромових» елементів, їх не вистачає на її добудову.

Найкращий вплив на підвищення стабільності фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ має ванадій, при введенні якого у сплав в кількості 10% ат, за даними рентгеноструктурного аналізу відбувається формування 100% апроксиманту (рис.5.2, д). При цьому параметр ґратки є найбільшим і становить $a=1,3148$ нм. Подальше підвищення кількості V у сплаві до 20% ат. має негативний ефект, спостерігається різке зниження кількості $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 7% мас, основною фазою стає V_6Si_5 , який має орторомбічну ґратку, також у сплаві присутній Ti_6O (табл.5.1). Таку суттєву різницю у фазовому складі можна пояснити надлишком V, що у свою чергу, призводить до виділення додаткових фаз, тобто між 20 та 10 % ат. існує певна критична концентрація ванадію. Параметр ґратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ є найменшим серед усіх досліджених сплавів і становить $a=1,3051$ нм.

Відомо, що високе значення ентропії сприяє формуванню термодинамічно стабільних однофазних структур, як це показано на великій кількості досліджень високоентропійних сплавів [140-145], що в свою чергу позитивно впливає на підвищення фізико-механічних властивостей, жаро- та зносостійкості сплавів [146-148]. Такий підхід було використано нами і при створенні багатоконпонентного сплаву, який би містив апроксимантні або квазікристалічні фази.

З цією метою було досліджено сплав $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Mn}_6\text{Ni}_8\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, в якому 20% ат. титану було замінено на ніобій, а вміст хрому розділено рівними частинами (по 8 % ат.) між наступними елементами: Cr, Fe, Ni та 6% Mn. Вміст Al, Si та кисню залишено без змін. Вибір Nb є не випадковим, оскільки він має близький до Ti радіус атома (Nb-0,146, Ti-0,147 нм). Мікроструктуру даного сплаву наведено на рис.5.1, з. Згідно даних дифрактометричного дослідження (рис.5.2, з) у сплаві відбувається формування апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, фази Лавеса $\text{TiCr}_2(\text{C14})$ та інтерметаліду Ti_2Ni , який за даними авторів [83,149,150] також розглядається як апроксимант квазікристалічної фази в системі Ti-Zr-Ni. Вміст $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ становить 66%, а Ti_2Ni – 30% мас. Кількість TiCr_2 є незначною і становить 4%

мас. За рахунок вмісту Nb, параметр ґратки апроксиманту є найбільшим серед усіх досліджених в роботі сплавів і становить 1,3149 нм (табл.5.1). І хоча даний сплав у порівнянні із сплавами, що містять 60% Ti, має меншу кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, проте він є перспективним і цікавим для подальших досліджень, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації в ньому можуть формуватись два типи квазікристалічних кластерів – Маккея (на основі $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$), як в системі Ti-Cr-Si, та Бергмана (на основі Ti_2Ni), як в системі Ti-Zr-Ni. Ще одним перспективним напрямком збільшення кількості апроксимантної фази може бути часткова заміна Ti на Zr та Hf.

5.2 Дослідження фізико-механічних властивостей комплексно легованих сплавів

Дослідження фізико-механічних властивостей методом автоматичного індентування показало, що легування базового сплаву Fe або Mn спричиняє підвищення твердості з 10,3 до 11,8 ГПа (сплав з марганцем) та до 13 ГПа у сплаві з Fe, модулі пружності при цьому також зростають (табл.5.5).

Таблиця 5.5 - Механічні властивості комплексно легованих сплавів

Склад сплаву	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	10,8	127	0,081
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	11,8	141	0,083
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	13	151	0,085
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	14,4	163	0,095
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	11,5	134	0,085
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	14	166	0,084
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{V}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	8,1	94	0,085
$\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Mn}_6\text{Ni}_8\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	11,69	149	0,078

Одночасне легування і Fe, і Mn призводить до різкого зростання механічних властивостей. Значення H/E_r зростає до 0,095. В роботі [138]

встановлено, що квазікристалічна фаза в системі Ti-Mn-Fe-Si є дефектною та має сильне структурне розупорядкування, що може пояснити стрімке зростання механічних властивостей у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

Значення твердості сплаву з міддю становить 11,5 ГПа, але модуль є найнижчим серед дослідженої групи сплавів і становить 134 ГПа. Закономірно, що високе значення твердості та модулю має сплав з V, оскільки він містить 100% апроксимантної фази. У сплаві, що містить 20% ат V спостерігається різке падіння твердості до 8 ГПа, а модуля до 94 ГПа, оскільки сплав містить найменшу кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$. Комплексно легований сплав $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Mn}_6\text{Ni}_8\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ має твердість, близьку до твердості сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, проте має дещо вищий модуль.

Згідно рівняння інденування, визначеного в роботах С.О.Фірстова та В.Ф.Горбаня, автори [106] визначили інтервали значень співвідношення H/E , які визначають структурний стан матеріалу – значення $H/E_r < 0,04$ мають крупнокристалічні матеріали (метали та сплави), при значенні $H/E_r \approx 0,05-0,09$ – дрібнокристалічні матеріали та наноматеріали (багатофазні сплави, покриття, плівки), а при $H/E_r \geq 0,1$ – це аморфні, аморфно-нанокристалічні (квазікристалічні) матеріали. Визначені значення співвідношення H/E_r для серії досліджених в роботі легованих сплавів знаходяться в інтервалі 0,078-0,095, і відповідають області нанорозмірних матеріалів (0,05-0,11).

Для серії легованих сплавів також встановлено значення H/E (співвідношення твердості H до модуля нормальної пружності E), яке є важливою характеристикою матеріалу, і характеризує здатність до опору матеріалу зміні розмірів та форми в процесі деформації, та проведено порівняння з відомими квазікристалічними матеріалами на основі алюмінію (рис.5.6).

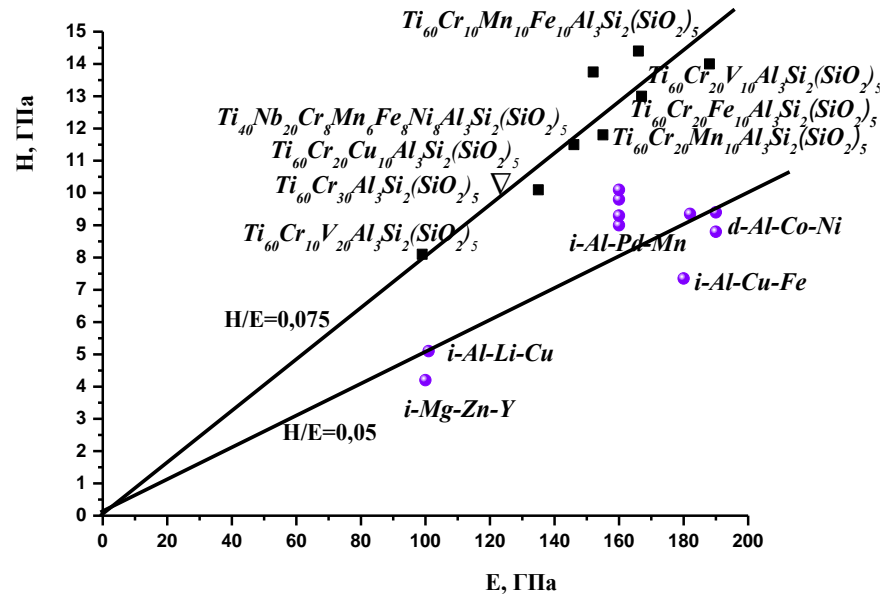


Рис. 5.6 – Відношення твердості до модуля пружності квазікристалічних фаз у сплавах Al та досліджених в роботі апроксимантів у сплавах Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O

Значення для металевих скел знаходиться на рівні $H/E=0.06$, квазікристалічних алюмінієвих сплавів становить $H/E=0.05$ (за даними Takeuchi), а для досліджених в роботі сплавів титану із вмістом апроксимантної фази від 7 до 100%, значно перевищує ці показники і становить $H/E=0.075$.

Це свідчить про те, що значення твердості $\sim E/13$, є близьким до значення теоретичної твердості, яке становить $E/10$

5.3 Визначення робочих температур та дослідження стійкості до окиснення сплавів

Проведена обробка дериватограм сплавів $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, одержаних в процесі нагріву на приладі "Derivatograph", і результати подані у вигляді залежності питомої зміни маси від температури та тривалості витримки (рис. 5.7).

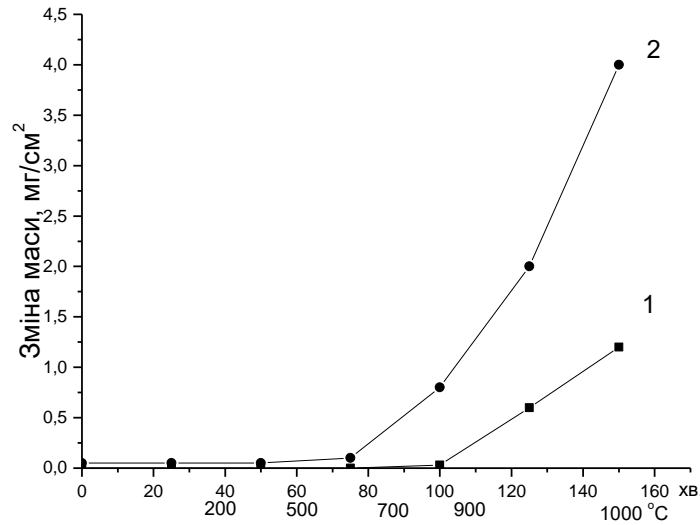


Рисунок 5.7 - Залежність зміни маси від температури під час нагріву до 1000 °C сплавів $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ (1) та $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ (2)

Аналіз отриманих результатів свідчить, що стійкість до окиснення у сплавів різна. При цьому сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має вищу стійкість. Під час нагріву він починає окиснюватись від 900 °C, в той час як сплав $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при 700 °C, і вище неї сплав процес окиснення відбувається у 2-4 рази швидше, ніж сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$. Зміна маси зразка базового сплаву за час нагріву до 1000 °C складала 0,64-0,72 мг/см², а для сплаву з ванадієм – 1,42-2,8 мг/см².

Мікроструктурні дослідження показали, що товщина окалини на сплавах різна, і складає 15 мкм на сплаві з ванадієм, а на сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ – 5-10 мкм (рис. 5.8, а, б). Аналіз поверхні в характеристичних променях показав, що розподіл елементів в окалині на сплаві $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ рівномірний з перевагою титану (рис. 5.8 в, д), у той час як на сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ оксидний шар містить переважно хром (рис. 5.8 г, ж).

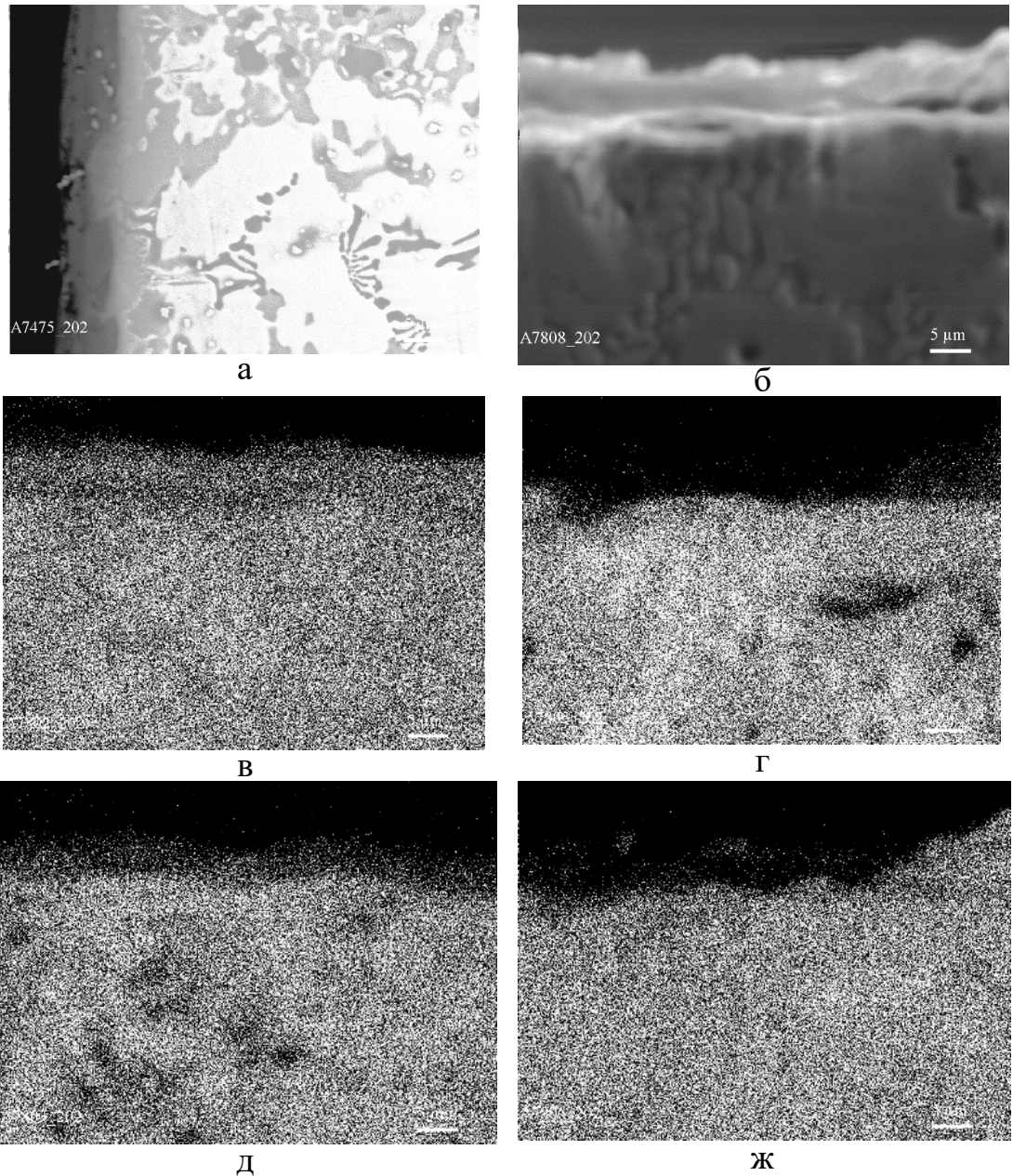


Рисунок 5.8 - Мікроструктура поверхневого шару сплавів $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а-д) і $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (б-ж) після окиснення під час нагріву до 1000 °С

Це свідчить про залежність фазового складу і структури окалини від фазового складу сплаву. В матричному матеріалі, що контактує з окалиною, не спостерігається суттєвих змін і, відповідно, мікротвердість металу та модуль пружності практично не змінилися в обох сплавах.

Повнопрофільний рентгенівський аналіз окиснених зразків показав, що в процесі нагріву до 1000 °С на сплавах утворюється окалина, яка в залежності від хімічного складу сплавів, має різний фазовий склад. В окалині обох сплавів спостерігається утворення різної кількості оксиду TiO_2 , нітриду титану TiN , SiO_2

та сполуки $\text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [151]. Окалина на сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ також містить п'ятиоксид ванадію (V_2O_5). Отримані дані узгоджуються з відповідними діаграмами подвійних оксидних систем [152].

Результати дослідження кінетики окиснення сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ впродовж 6 годин показали (рис. 5.9), що при $900\text{ }^\circ\text{C}$ сплав окиснюється удвічі швидше, ніж при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

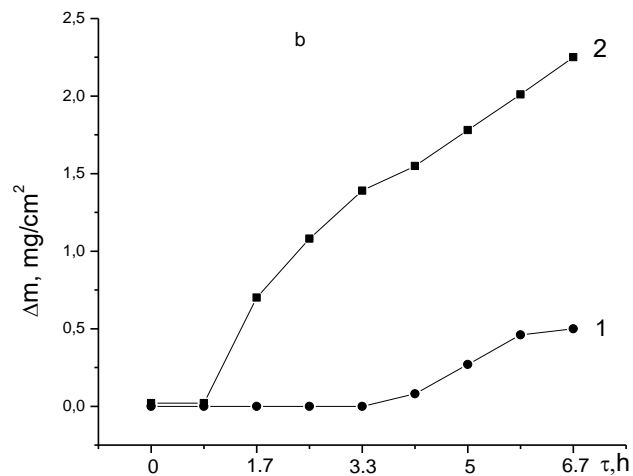


Рисунок 5.9 - Кінетичні криві окиснення сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (1) та $900\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

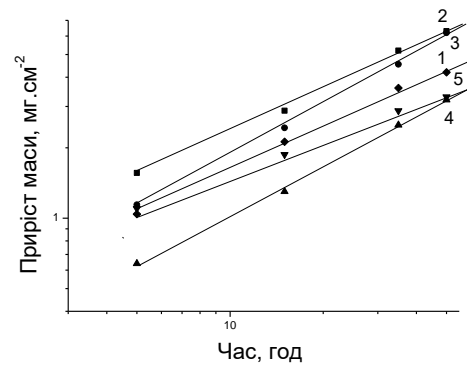
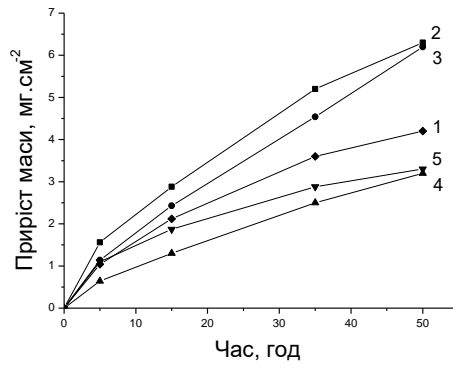
При $900\text{ }^\circ\text{C}$ процес окиснення описується залежністю, близькою до лінійної ($n \sim 1,3$). Це пов'язано з тим, що в складі сплаву є ванадій, який утворює легкоплавкий оксид V_2O_5 . Цей оксид поступово утворюється під час нагріву і процес окиснення описується спочатку лінійним, а потім переходить у ступеневий закон із показником >3 , що може бути пов'язано з формуванням складного оксиду CrVO_4 [153], який має температуру плавлення $810\text{ }^\circ\text{C}$, або за рахунок відновлення п'ятиоксиду ванадію хромом до стабільних і тугоплавких нижчих оксидів [154]. Результати рентгенівського аналізу свідчать, що після ізотермічної витримки при $900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год, окалина на сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ містить оксид титану TiO_2 , складний оксид CrVO_4 , оксид кремнію SiO_2 та у незначній кількості оксиду хрому Cr_2O_3 та нітриду титану TiN .

Отримані нами результати показують, що значний вплив на формування окалини має хром, особливо на сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. Порівняння термодинамічних характеристик показує, що вірогідність утворення оксиду титану TiO_2 вища ($-\Delta H_{298}^\circ=1130$ кДж/моль) ніж оксиду хрому Cr_2O_3 ($-\Delta H_{298}^\circ=862$ кДж/моль) [155], але маючи менший радіус, атоми хрому швидше дифундують до поверхні розподілу метал-окалина. Внаслідок активної дифузії хрому поблизу границі метал-оксидна плівка утворюються пори, які можуть грати роль бар'єрів на шляху дифузії металевих іонів. Присутності пор може також сприяти утворення на початковій стадії нітриду титану [156]. Алюміній і кремній знаходяться в малій кількості, тому їх оксиди, згідно з роботою [156], розташовані між поверхнею металу і окалиною.

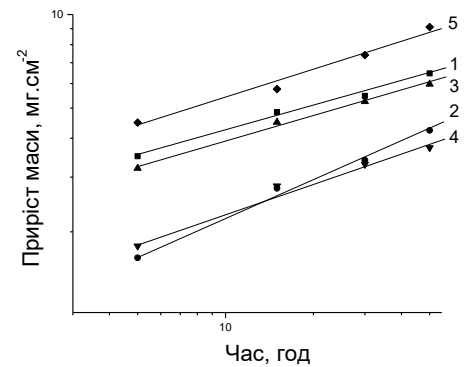
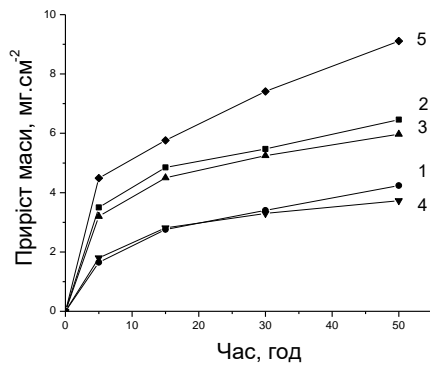
Також проведено дослідження стійкості до окиснення під час тривалих до 50 годин витримок при 900, 1000 та 1100°C трьохкомпонентних сплавів системи Ti-Cr-Si ($\text{Ti}_{58}\text{Cr}_{30}\text{Si}_{12}$, $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{34}\text{Si}_6$, $\text{Ti}_{63}\text{Cr}_{25}\text{Si}_{12}$) та легованих сплавів $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ і $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

Отримані кінетичні криві показують, що сплави окислюються з різною швидкістю, яка незначно збільшується з температурою (рис. 5.10). В основному висока швидкість окислення при 1000 °C визначається в період до 5 годин. Далі їх нахил практично однаковий, що дає приблизно однакові значення показника n в рівнянні $q^n = K\tau$.

При 900 °C розраховані значення n знаходяться на рівні 1,4-1,7 для всіх сплавів, окрім сплаву з ванадієм, для якого він дорівнює 2,1-2,2 (рис. 5.10, а, б). При 1000 °C він має значення близьке 3 (рис. 5.10, в,г).

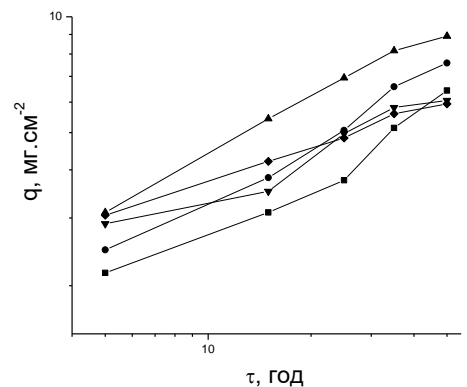
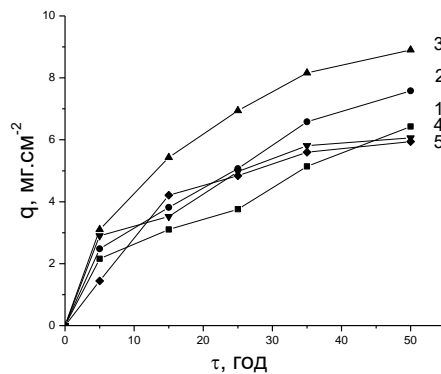


а



в

г



д

е

1-Ti₅₈Cr₃₀Si₁₂; 2-Ti₆₀Cr₃₄Si₆; 3-Ti₆₃Cr₂₅Si₁₂; 4-Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅; 5-Ti₆₀Cr₂₀V₁₀Al₃Si₂(SiO₂)₅

Рисунок 5. 10 - Кінетичні криві окиснення сплавів при 900 (а,б), 1000 (в,г) і 1100 °С (д,е) в простих (а, в, д) і логарифмічних координатах (б, г, е)

Окалина на сплаві Ti₆₀Cr₂₀V₁₀Al₃Si₂(SiO₂)₅ має погану адгезію і починає осипатися вже після 10-ти годинної витримки. Далі в процесі подальшої витримки формується новий шар.

При 1100 °С зміна питомої маси зразків усіх сплавів різко зростає, і становить 6,43-8,9 мг/см² для потрійних сплавів та 6,06 мг/см² для сплаву Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅ (рис. 5.10, д,е).

За даними рентгенівського дослідження окалини сплаву Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅, окисненого при різних температурах (табл.5.6), встановлено, що оксидний шар є багатофазним та залежить від температури витримки.

Таблиця 5.6 – Фазовий склад та параметри ґратки фаз окалини на сплаві Ti₆₀Cr₃₀Al₃Si₂(SiO₂)₅

Режим відпалу	Фазовий склад	Параметри ґратки, нм			
		a	c	b	β
900°С, 50 год	TiO ₂	0,4595	0,2956	0,9939	
	Cr ₂ O ₃	0,4961	1,3593		
	SiO ₂	1,7072	1,6323		
	CrN	0,4145			
1000°С, 50 год	TiO ₂	0,4596	0,2958	0,9928	
	SiO ₂	1,7073	1,6342		
	Cr ₂ O ₃	0,4984	1,3595		
	CrN	0,4133	0,4479		
	Cr ₂ N	0,4811			
1100°С, 50 год	TiO ₂	0,4595	0,2959		
	Cr ₂ O ₃	0,4992	1,3598		
	TiN _x O _y	1,0074	0,9816	0,3802	91.75
	Cr ₂ N	0,4841	0,4431		

Після окиснення при 900 °С він містить кілька оксидів - TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂ та нітрид хрому CrN. При 1000 °С окрім перерахованих фаз, відбувається формування Cr₂N. Окалина, сформована при 1100 °С містить TiO₂, Cr₂O₃, Cr₂N

та оксинітрид титану TiN_xO_y , присутність якого пояснює різке погіршення його стійкості.

Сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має високі показники жаростійкості при високих температурах та тривалих витримках – на базі 50 годин при $1000^\circ C$ швидкість окиснення становить $0,07 \text{ мг}/(\text{см}^2 \times \text{год})$, що перевищує майже вдвічі показники для деяких сплавів на основі Ti-Al (табл.5.7)

Таблиця 5.7 -Середня швидкість окиснення (V_q , $\text{мг.см}^2.\text{год}^{-1}$) сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при $900^\circ C$, 50 год та деяких сплавів титану [157, 158]

Склад сплавів, ат.%	V_q
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	0.07
$Ti_{36}Cr_{64}^*$	0.5
$Ti_{64}Al_{36}^{**}$	0.54
Ti-Al-РЗМ	0.12-0.18

5.4 Висновки до розділу 5

1. Вперше досліджено вплив легування (заміни частини хрому на V, Mn, Fe, Cu) на формування апроксиманту та його властивості. Встановлено, що при частковій заміні хрому 10% ат. марганцю або 10% ат. заліза у сплавах $Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, у порівнянні з базовим $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, спостерігається різке зростання кількості апроксимантної фази до 84 % мас, що супроводжується підвищенням твердості до 11,8 та 13 ГПа відповідно.

2. При одночасному введенні Mn та Fe (по 10% ат. кожного елемента) кількість апроксиманту збільшується до 94 % мас., що свідчить про те, що обрані легуючі елементи позитивно впливають на стабілізацію фази $1/1\alpha(TiCrSi)$.

Встановлено, що таке легування сприяє суттєвому зростанню твердості до 14,4ГПа. Твердість багатокомпонентного сплаву $Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ становить значення $E/13$, що є близьким до значення теоретичної твердості ($E/10$).

3. При заміні частини хрому 10% ат. Си спостерігається суттєве падіння кількості $1/1\alpha(TiCrSi)$ до 61% мас., при цьому відбувається формування значної кількості твердого розчину на основі $\beta-Ti$.

4. Визначено, що часткова заміна хрому 10% ат. V призводить до формування у литому сплаві $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ 100% апроксимантної фази. Його твердість досягає значення 14 ГПа, а модуль пружності є найвищим серед усіх додатково легованих сплавів і становить 166 ГПа. Підвищення вмісту ванадію до 20% ат. має зворотній вплив на вміст апроксиманту у сплаві $Ti_{60}Cr_{10}V_{20}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, його кількість різко знижується до 7% мас., при цьому основною фазою є силіцид ванадію V_6Si_5 (68% мас.). Також спостерігається формування фази Ti_6O . Твердість та модуль пружності є найнижчими для даного сплаву і становлять 8,1 та 94 ГПа відповідно.

5. Встановлено, що у багатокомпонентному сплаві $Ti_{40}Nb_{20}Cr_8Fe_8Mn_6Ni_8Al_3Si_2(SiO_2)_5$ відбувається формування апроксимантної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$, фази Лавеса $TiCr_2(C14)$ та інтерметаліду Ti_2Ni , який також розглядається як апроксимант квазікристалічної фази в системі Ti-Zr-Ni. Вміст $1/1\alpha(TiCrSi)$ становить 66%, а Ti_2Ni – 30% мас., а кількість $TiCr_2$ є незначною – 4% мас. Присутність у сплаві Ti_2Ni свідчить про перспективність даного сплаву для подальших досліджень, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації в ньому можуть формуватись два типи квазікристалічних кластерів – Маккея, як у системі Ti-Cr-Si, та Бергмана, як у системі Ti-Zr-Ni.

6. Встановлено загальну пропорційність між значеннями H та E для серії легованих сплавів які містять апроксимант квазікристалічної фази, яка характерна для інших квазікристалічних матеріалів ($H/E=0,05$), проте відношення для досліджених сплавів є вищим ($H/E=0,075$).

7. Вивчено процес окиснення сплавів різного складу, які містять 74 та 100% апроксимантної фази. Встановлено, що стійкість сплаву залежить від

хімічного складу, що обумовлює різні механізмами окиснення. Встановлено, що сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має високі показники жаростійкості при високих температурах та тривалих витримках – на базі 50 годин при 1000 °С швидкість окиснення становить 0,07 мг/(см²×год), що перевищує майже вдвічі показники для сплавів на основі Ti-Al.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі визначено та систематизовано одержані дані про формування фазового складу та структури сплавів системи Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O у литому, відпаленому стані та у вигляді покриттів. Встановлені закономірності впливу умов кристалізації і легування на стабільність апроксимантної та квазікристалічної фаз та досліджено фізико-механічні характеристики сплавів. Результати виконаних досліджень дозволили зробити наступні висновки:

1. Встановлено вплив варіювання вмісту Ti від 50-72 % ат. та Al від 2-13 % ат. в сплавах системи Ti-Cr-Al-Si-O. Сплави $Ti_{50}Cr_{30}Al_{13}Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ містять апроксимант $1/1\alpha(TiCrSi)$ та фазу Лавеса Cr_2Ti (C14). При збільшенні вмісту титану до 72 % ат, виникає титаноматричний композит, який містить апроксимант та два тверді розчини на основі α та β модифікацій Ti. Найкраще поєднання властивостей має сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, в якому завдяки термічній обробці можна отримати 100 % мас. апроксимантної фази, а при кристалізації з високою швидкістю (спінінгування) досягти 100 % квазікристалічного стану.

2. Дослідженням методом просвічуючої електронної мікроскопії тонкої структури стрічок сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ встановлено формування округлих квазікристалічних часток, які показують ікосаедричну симетрію та мають середній розмір 150-250 нм. Після подвійної Фур'є обробки структури високої роздільної здатності у двох парах рефлексів на кільці спостерігається кластерна структура, розміри кластерів становлять $\sim 1,5-2$ нм, хоча в цілому це відповідає квазімонокристалу.

3. Вперше методом індентування досліджено фізико-механічні властивості сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O у різних структурних станах. Встановлено, що у сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ після відпалу при $1200^\circ C$ значення фізико-механічних характеристик зростають до: $H_{IT}=14,4$ ГПа, $E=150$ ГПа, $H_{IT}/E=0,093$, а після спінінгу досягають $H_{IT}=15$ ГПа, $E=142$ ГПа, $H_{IT}/E=0,105$.

Проведений відпал стрічок сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ показав, що квазікристалічна фаза стабільна до температури $750^{\circ}C$.

4. Проведено дослідження можливості одержання квазікристалічних покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ різними методами напилення, а саме - детонаційним, мікроплазмовим та магнетронним. Встановлено, що при детонаційному напиленні формується багатофазне покриття, яке містить нітрид TiN та оксид титану Ti_2O_3 , а також дві інтерметалідні фази - фазу Лавеса $TiCr_2$ (C14) та алюмінід титану Ti_3Al . В одержаному мікроплазмовому покритті, фіксується до 30 % мас. апроксиманту $1/1\alpha(TiCrSi)$, а основною фазою є мононітрид титану TiN (52 % мас). Твердість мікроплазмового покриття є невисокою 5,5 ГПа, оскільки дане покриття є дефектним та має багато тріщин.

5. Вперше методом магнетронного напилення отримано аморфно-квазікристалічне покриття зі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, твердість якого становить 23 ГПа в аморфному стані та 19,6 ГПа в квазікристалічному. Дослідження субструктури магнетронного покриття показало присутність нанорозмірної квазікристалічної фази. Згідно рівняння інденування (залежності $H/E_r-h_s/h_c$), рекордне значення $H/E_r=0,0131$ відповідає аморфному стану.

6. Встановлено, що магнетронне покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має коефіцієнт тертя на рівні 0,041-0,045 і має найкращі показники серед досліджених матеріалів.

7. Методом високотемпературної рентгенографії визначено зміну структурно-фазового стану литого сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в інтервалі температур $20-1200^{\circ}C$. За зміною параметрів ґратки апроксимантної фази визначено її КТР, значення Значення КТР при $700^{\circ}C$ становить $11,18 \times 10^{-6} K^{-1}$, а для нелегованого Ti при цій же температурі $\alpha=11,03 \times 10^{-6} K^{-1}$ у напрямку вісі a , та $13,37 \times 10^{-6} K^{-1}$ у напрямку вісі c , що дозволяє створювати термічно стабільні композити з титановою матрицею.

8. Встановлені механізми пластичної деформації сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в межах кожного температурного інтервалу температурної

залежності короткочасної твердості. Показано, що температурна залежність короткочасної твердості має 4 температурні інтервали:

- 20-350°C – енергія активації $U_I=0,03$ еВ, пластична деформація відбувається за дислокаційним механізмом (рух крайових дислокацій);

- 350-600°C – енергія активації $U_{II}=0,19$ еВ, відповідає термічно активованому ковзанню гвинтових компонентів дислокацій (дислокаційний механізм);

- 600-800°C – енергія активації $U_{III}=1,36$ еВ, відповідає дифузійно-дислокаційному механізму;

- ≥ 1073 К – енергія активації $U_{IV}\approx 6$ еВ відповідає рівню енергії активації міграції вакансій у титані (дифузійний механізм).

9. Проведено дослідження тривалої твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при постійній температурі при 500, 700 та 900° і часом витримки від 1 до 60 хв. Встановлено, що зниження твердості слабо спадає і може бути описано з достатнім ступенем точності рівнянням типу $H=a+b \times \exp(-ct)$, де a , b , c – константи матеріалу та умов випробування. Значення тривалої твердості сплаву при 700 °C становить 1,92 ГПа і при цій температурі є близьким до значення для сплаву $Ti-47Al-5,5(Nb,Cr,Mo)$. Аналіз первинних кривих повзучості $h_{cr}(t)$ при макроіндентуванні сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в інтервалі температур 500-900 °C показав, що при температурі 500 °C повзучість сплаву практично відсутня, при 700 °C вона є незначною, швидкість повзучості стає помітною вже при 900 °C.

10. Встановлено, що при дослідженні на стиснення сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має високі значення міцності при 600°C: $\sigma_{цц}=1496$ МПа, $\sigma_{в}=1587$ МПа, що є значно вище, ніж відомі в літературі. Встановлено, що при $0,64T_{пл}$ значення пластичності на тиснення досягають 30%, що перевищує відомі квазікристалічні фази на основі алюмінію, які є крихкими до $\sim 0,8T_{пл}$.

11. Вперше досліджено вплив легування (заміни частини хрому на V, Mn, Fe, Cu) на формування апроксиманту та його властивості. Встановлено, що

при частковій заміні хрому 10% ат. марганцю або 10% ат. заліза у сплавах $Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, у порівнянні з базовим сплавом $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, спостерігається різке зростання кількості апроксимантної фази до 84 % мас, що супроводжується підвищенням твердості до 11,8 та 13 ГПа відповідно. При одночасному введенні Mn та Fe (по 10% ат. кожного елементу) кількість апроксиманту збільшується до 94 % мас., що свідчить про те, що обрані легуючі елементи позитивно впливають на стабілізацію фази $1/1\alpha(TiCrSi)$. Встановлено, що таке легування сприяє суттєвому зростанню твердості до 14,4 ГПа. Твердість багатокомпонентного сплаву $Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ становить значення E/13, що є близьким до значення теоретичної твердості (E/10). При заміні частини хрому 10% ат. Cu спостерігається суттєве падіння кількості $1/1\alpha(TiCrSi)$ до 61% мас., при цьому відбувається формування значної кількості твердого розчину на основі $\beta-Ti$.

12. Визначено, що часткова заміна хрому 10% ат. V призводить до формування у литому сплаві $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ 100% апроксимантної фази. Твердість сплаву $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ досягає значення 14 ГПа, а модуль пружності є найвищим серед усіх додатково легованих сплавів і становить 166 ГПа. Підвищення вмісту ванадію до 20% ат. має зворотній вплив на вміст апроксиманту у сплаві $Ti_{60}Cr_{10}V_{20}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, його кількість різко знижується до 7% мас., при цьому основною фазою є силіцид ванадію V_6Si_5 (68% мас.). Також спостерігається формування фази Ti_6O . Твердість та модуль пружності є найнижчими серед усіх сплавів і становлять 8,1 та 94 ГПа відповідно.

13. Встановлено, що в багатокомпонентному сплаві $Ti_{40}Nb_{20}Cr_8Fe_8Mn_6Ni_8Al_3Si_2(SiO_2)_5$ відбувається формування апроксимантної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$, фази Лавеса $TiCr_2(C14)$ та інтерметаліду Ti_2Ni , який також розглядається як апроксимант квазікристалічної фази в системі Ti-Zr-Ni. Вміст $1/1\alpha(TiCrSi)$ становить 66%, а Ti_2Ni – 30% мас., а кількість $TiCr_2$ є незначною і становить 4% мас. Присутність у сплаві Ti_2Ni свідчить про перспективність даного сплаву для подальших досліджень, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації в ньому можуть формуватись два типи квазікристалічних кластерів.

14. Встановлено загальну пропорційність між значеннями Н та Е для серії легованих сплавів із вмістом апроксимантної фази, яка характерна для інших квазікристалічних матеріалів ($H/E=0,05$), проте відношення для досліджених сплавів є вищим ($H/E=0,075$).

15. Вивчено процес окиснення сплавів різного складу, які містять 74 та 100% апроксимантної фази. Встановлено, що стійкість сплаву залежить від складу, що обумовлено різними механізмами окиснення. Встановлено, що сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має високі показники жаростійкості при високих температурах та тривалих витримках – на базі 50 годин при 1000 °С швидкість окиснення становить 0,07 мг/(см²/год), що перевищує майже вдвічі показники для сплавів на основі Ti-Al.

Таким чином, проведеним комплексом досліджень встановлено, що квазікристалічні та апроксимантні фази в системах типу Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O є перспективним матеріалом для використання в якості зміцнюючих фаз у сплавах на основі Ti та композиційних матеріалах, а також для створення зносостійких, жаростійких термобар'єрних покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951–1953.
2. Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals: a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 2477–2480.
3. Penrose R., Bull. Inst. Math. and its Appl. 1974. Vol. 10. P.266.
4. Elser V. Indexing problems in quasicrystal diffraction. *Phys. Rev. B.* 1985. Vol. 32. P.4892–4897.
5. Elser V. The diffraction pattern of projected structures. *Acta Cryst.* 1986. Vol. 42. P. 36–43.
6. Henley C.L. Sphere packings and local environments in Penrose tilings. *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 797–785.
7. Kramer P. Continuous rotation from cubic to icosahedral order. *Acta Cryst.* 1987. Vol. 43. P. 486–489.
8. Dong C. The concept of the approximants of quasicrystals. *Scripta Metallurgica et Materialia.* 1995. Vol. 33, No 2. P. 239–243.
9. Quandt A. and Elser V. Ab initio based modeling of *i*-AlPdMn. *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. P. 9336–9344.
10. Zijlstra E S, Bose S K, Klanšek M, Jeglic P and Dolinšek J. *Ab initio* study of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals: Structural model, electric field gradients, and negative valence of Mn. *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 174–206.
11. Zijlstra E S, Bose S K and Dolinšek J. Structural model and electronic structure of the icosahedral Al–Ga–Pd–Mn quasicrystal. *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 31–34.
12. Tsai A. Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals – a view of metallurgy. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. Vol. 9. P. 1–20.

13. Quiquandon M., Quivy A., Devaud J., Lefebvre S., Bessiere M., Calvayrac Y. Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system. *J. Phys. Condens.Matter*. 1996. No 8. P. 2487–2496.
14. Chien C. L., Lu M. Three states of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline. *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45, No. 22. P. 12793–12796.
15. Rosasa G., Perez R. On the nature of quasicrystal phase transitions in AlCuFe alloys. *Mater. Lett.* 1998. Vol.36. No 1–4. P.229–234.
16. Sordelet D. J., Kramer M. J., Unal O. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings. *J. Thermal Spray Techn.* 1995. 4, No. 3. P. 235–244.
17. Guyot P., Audier M.. A quasicrystal structure model for Al-Mn. *Philos.Mag. B*. 1985. Vol. 52. No 1. P.15–19.
18. MacKay A.L. Crystallography and the Penrose pattern. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1982. Vol. 114. No 1–3. P. 609–613.
19. Bergman G., Waugh J.L.T., Pauling L. The crystal structure of the metallic phase $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$. *Acta Crystallogr.* 1957. Vol. 10. P.254–259.
20. Audier M., Pannetier J., Leblanc M., Janot C., Lang J., Dubost B.. An approach to the structure of quasicrystals: a single crystal X-ray and neutron diffraction study of the R- Al_5CuLi_3 phase. *Physica B*. 1988. Vol. 153. P. 136–142.
21. Hiraga K., Sugiyama K., Ohsuna T.. Atom cluster arrangements in cubic approximant phases of icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. A*. 1998. Vol. 78, No 5. P. 1051–1064.
22. Elser V., Henley L. Crystal and quasicrystal structures in Al-Cu-Si alloy. *Phys. Rev. Letters*. 1985. Vol. 55. P. 2883–2886
23. Cornier-Quiguandon U., Quivy A., Lefebvre S. et al. Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystal. *Phy. Rev. B*. 1991. Vol. 44 (5). P. 2071–2084.
24. Ohashi T., Fukatsu N., K. Asai. Crystallization and precipitation structures of quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-X ternary alloys. *J. Mater. Sci.* 1989. Vol.24. P. 3717–3724.

25. Urban K., Moser M., Kronmuller. Phase transitions between the quasicrystalline, crystalline and amorphous phases in Al-14at. % Mn. *Phys. Stat. Sol.A*. 1985. Vol. 91. P. 411–422.
26. Ishihara K.N., Nishitani S.R., Shingu P.H. Quasicrystals formed by rapid quenching. *Transactions AIME*. 1988.. Vol. 28. P. 1–6.
27. Jones H. Splash cooling and metastable phases. *Rep. Prog. Phys.* 1973. Vol. 36, No 11. P. 1425–1497.
28. Носкова Н.И., Пономарев Е.Р., Ярцев С.В., Прекул А.Ф. Квазикристаллические фазы в Al-Mn и Al-Cu-Fe сплавах. *ФММ*. 1995. Т. 79. № 2. С. 80–86.
29. Адєєва Л.І., Борисова А.Л. Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал для захисних покриттів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. № 3 (3). С. 454–465.
30. Sordelet D.J., Krotz P.D., Daniel R.Z., Smith M.F. Microstructure and wear behavior of quasicrystalline thermal sprayed coatings. *Proceedings of the 8th Nat. Therm. Spray Conf.*, 11-15 September, Houston, Texas, 1995. P. 627–632.
31. Dubois J.-M., Kang S.S. and Massiani Y. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals. *J. of Non - Crystalline Solid*. 1993. Vol. 153–154. P. 443–445.
32. De Palo S., Usmani S., S. Sampath et al. Friction and wear behavior of thermally sprayed Al-Cu-Fe quasicrystal coatings. *Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conf.*, 15-18. September, Indianapolis, USA 1997. P. 135–139.
33. Sordelet D.J., Besser M.F., Anderson I.E. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings. *J. of Thermal Spray Technology*. 1996. Vol. 5. No 2. P. 161–174.
34. Sordelet D., Besser M.. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings. *Proceedings of the 9th Nat. Thermal Spray Conf.*. 1996. 7-11. October, Cincinnati, USA. P. 419–428.

35. Sordelet S.J., Kramer M.J. and Unai O. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings. *J. of Thermal Spray Technology*. 1995. Vol. 4, No 3. P. 235–244.
36. Устинов А.И., Мовчан Б.А., Полищук С.С. Получение квазикристаллических покрытий из сплава Al-Cu-Fe электронно-лучевым осаждением в вакууме. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2002. Т.24, №3. с. 365–374.
37. Ustinov A.I., Movchan B.A., Polishchuk S.S.. Formation of nanoquasicrystalline Al-Cu-Fe coatings at electron beam physical vapour deposition. *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 50. P. 533–537.
38. Полищук С. С., Устинов А. И., Теличко В. А., Моздзен Г., Мерсталлинггер А., Мельниченко Т. В. Условия получения бездефектных квазикристаллических покрытий Al-Cu-Fe способом электронно-лучевого вакуумного осаждения. *Автоматическая сварка*. 2014. № 1. С. 19–27.
39. Мовчан Б.А., Устинов А.И., Полищук С.С., Мельниченко Т.В. Образование квазикристаллических структур при отжиге микрослойных покрытий (Ti, Cr)-Si. *Автоматическая сварка*. 2003. № 1. С. 15–18.
40. Nasu Saburo, Miglierine Marcel. Transformation from icosahedral quasicrystalin to amorphous structure in $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. *Met. Abstr. Light Metals and Alloys*. 1992. Vol. 199, No 26. P. 155–156.
41. Method of making quasicrystal alloy powder, protective coatings and articles. *United States Patent* No 5. 433.978 July 18, 1995.
42. Barud P., Murty B.S., Srinivas V.. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders. *Materials Science and Engineering*. 2001. Vol. 304–306. P. 863–866.
43. Salimon A.I., Korsunsky A.M. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders. *Acta mater*. 2001. Vol. 49. P. 1821–1833.
44. Takeuchi S.. Synthesis of amorphous phases in Ti-Ni-Cu system by mechanical alloying. *Scripta Met*. 1990. Vol. 24. P. 1819–1824.

45. Milman Yu.V., Sirko A.I., Iefimov M.O. et al. High strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application. *High Temp. Mater. Processes*. 2006. Vol. 25, No 1–2. P. 19–29.
46. Neikov O.D., Milman Yu.V., Sirko A.I., Sameljuk A.V. Krajnikov A.V. Elevated temperature aluminum alloys produced by water atomization. *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 477, No 1–2. P. 80–85.
47. Neikov O.D., Vasilieva G.I., Sameljuk A.V., Krajnikov A.V. Water atomised aluminium alloy powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 383, No 1. P.7–13.
48. Milman Yu.V., Lotsko D.V., Dub S.N., Polishchuk S. S., Ulshin S.V. Mechanical properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings with submicron-sized grains. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No 12. P. 5937–5943.
49. Sales M., Merstallinger A., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Melnichenko T.V. Effect of the addition of crystalline β -phase in Al–Cu–Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No 12. P. 6206–6211.
50. Ustinov A.I., Polishchuk S.S. Peculiarities of the structure and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings produced by EBPVD process. *Philosophical Magazine*. 2006. Vol. 86, No 6–8. P. 971–977.
51. Fehrenbacher L., Zabinsk J.S i, Phillips B.S., Daniels M.J., King D., Ketola K.S. Bilello J.C. Microstructure development and tribological behavior in AlCuFe quasicrystalline thin films. *Tribology Letters*. 2004. Vol. 17. P. 435–443.
52. Vollnhofer W., Eisenmenger-Sittner C., Mozdzen G., Neubauer E. Deposition of coatings containing quasicrystalline AlCuFeB and β phase by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 211. P. 122–126.
53. Moskalewicz T., Kot M., Wendler B. Microstructure development and properties of the AlCuFe quasicrystalline coating on near- α titanium alloy. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 258, No 2. P. 848–859.

54. Ding Y., Northwood D.O., Alpas A.T. Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*. 1997. Vol. 96, No 2–3. P. 140–147.
55. Dubois J.M., Archambault P., Colleret B. French Patent №.2685349. 1991.
56. Мільман Ю.В., Єфімов М.О.. Квазікристали – нова атомна структура твердого тіла і матеріали з комплексом незвичайних властивостей. *Вісник НАН України*. 2012. № 1. С. 41–48.
57. Takeuchi S., Edagawa K. Elastic and plastic properties of quasicrystals. *In Handbook of metal physics*. ELSEVIER, 2008. 311 p.
58. Takeuchi S., Iwanaga H. Shibuya T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 30. P. 561–562.
59. Wittmann R., Urban K., Schandl M., Hornbogen E. Mechanical properties of single-quasicrystalline AlCuCoSi. *J. Mater. Res.* 1991. Vol. 6. P. 1165–1168.
60. Hornbogen E., Schandl M. Probing mechanical properties of quasicrystalline aluminium alloys. *Z. Metallkd.* 1992. Vol. 83. P. 128–131.
61. Tsai S. H., Ohmori M., Yokoyama Y., Inoue A., Masumoto T. Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al-Pd-Mn alloy *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31. P. 2530–2542.
62. Yokoyama T., Inoue A., and Masumoto T. Mechanical properties, fracture mode and deformation behavior of Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ single-quasicrystal. *Mater. Trans.* 1993. Vol. 34. P. 135–145.
63. Koster U., Liu W., Liebertz H., Michel M. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. Vol. 153–154. P. 446–452.
64. Koster U., Liebertz H., and Liu W. Plastic deformation of quasi-crystalline and crystalline phases in Al- Cu- Fe alloys *Mater. Sci. & Eng. A*. 1994. Vol. 181–182. P. 777–780.
65. Edagawa K., Suzuki T., Takeuchi S. Elastic and plastic properties of quasicrystals. *Handbook of Metal Physics*. 2008. Vol. 3. P. 267–311.

66. Giacometti E., Baluc N., Bonneville J., and Rabier J. Microindentation of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal. *Scripta mater.* 1999. Vol. 41. P. 989–1002.
67. Yoshida T., Itoh K., Tamura R., Takeuchi S. Plastic deformation and hardness in Mg–Zn–(Y, Ho) icosahedral quasicrystals *Materials Science and Engineering: A.* 2000. Vol. 294–296. P. 786–789.
68. Fikar J., Bonneville J., Rabier J., Baluc N., Proult A., Cordier P., Stretton I. In: Quasicrystals. Preparation, Properties and Applications. *Mater. Res. Soc.* Warrendale, 2001. K 7.4.
69. Mukhopadhyay N. K., Weatherly G. C., and Embury J. D. An analysis of microhardness of single-quasicrystals in the Al–Cu–Co–Si system. *Materials Science and Engineering: A.* 2001. Vol. 315, No 1–2. P. 202–210.
70. Wolf B., Bambauer K.-O., Paufler P. On the temperature dependence of the hardness of quasicrystals *Materials Science and Engineering: A.* 2001. Vol. 298. P. 284–295.
71. Whang S. H., Polk D. E., Giessen B. C. in *Proceedings of the Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals.* Jpn. Inst. Metals. Sendai, 1982. P. 1365.
72. Takeuchi S., Maeda K. Structure of Al₄Mn decagonal phase as a Penrose. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. Vol. 56. P. 982–988.
73. Белоус А.Н., Мильман Ю.В., Лоцко Д.В. и др. Исследование методом индентирования механических свойств квазикристаллического компакта системы Al-Cu-Fe, полученного горячим прессованием под высоким давлением. *Электронная микроскопия и прочность материалов.* К.: ИПМ НАНУ, 1998. Вып. 9. С. 198–213.
74. Brunner D., Plachke D., Carstanjen H. The strain-softening phenomenon of icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 294–296. P. 773–776.
75. Zhang Z., Ye H.Q., Kuo K.H. A new icosahedral phase with m.35 symmetry. *Phil. Mag. Lett.* 1985. Vol. 52, No 6. P.146–152.

76. Zhang X. and Kelton K.F. Orientational relationship between a bcc phase and a new icosahedral phase in Ti-V-Si. *Phil. Mag. Lett.* 1991. Vol. 63. P. 39–47.
77. Kim W.J. and Kelton K.F. Icosahedral phase formation and stability in Ti-Zr-Co alloys. *Phil. Mag. Lett.* 1996. Vol. 74. P. 439–447.
78. Kim W.J, Kelton K.F, Gibbons P.S, Yelon W.B. Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type W(TiZrNi) and Mackey-type M(TiZrFe). *Phys. Rev. B: Condens.Matter.Phys.* 1988. Vol. 58. P. 2578–2585.
79. Zhang X., Kelton K.F. Icosahedral phase formation in $Ti_{68-x}Cr_{32}Si_x$ alloys. *Phil.Mag.Lett.* 1990. Vol. 62, No 4. P. 265–271.
80. Libbert J.L., Kelton K.F., Gibbons P.S. and Goldman A.I. Large unit-cell crystal approximant in Ti-Cr-Si alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. Vol. 153–154. P. 53–57.
81. Libbert J.L, Kim J.Y. and Kelton K.F. Oxygen in Ti-(Cr,Mn)-Si icosahedral phases and approximant. *Phil. Mag. A.* 1999. Vol. 79. P. 2209–2225.
82. Zhang X. and Kelton K. F. High-order crystal approximant structures in Ti-Zr-Ni alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. Vol. 153–154. P.114–118.
83. Foster K., Leisure R.G., Shaklee J.B., Kim J.Y. and Kelton K.F. Elastic Moduli of a Ti-Zr-Ni Icosahedral Quasicrystal and a 1/1 bcc Crystal Approximant. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 11132–11135.
84. Ажажа В.М., Борисова С.С., Дуб С.Н., Малыхин С.В. и др. Механическое поведение Ti-Zr-Ni квазикристаллов при наноиндентировании. *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. Вып. 12. С. 2170–2175.
85. Wehner B., Meinhardt J., Koster U. Oxidation and hydrogenation of quasicrystals. *Mat. Sci.and Eng. A.* 1997. Vol. 226–228. P. 1008–1011.
86. Kim J.Y., Gibbons P.C, Kelton K.F. Hydrogenation of Pd-coated samples of the Ti-Zr-based icosahedral phase and related crystalline phases. *Journal of Alloys and Compounds,* 1998.Vol. 266, No 1–2. P. 311–317.
87. Levine L. E., Holzer J. C., Gibbons P. C., Kelton K. F. Crystalline approximants to quasicrystalline Ti-Mn. *Phil. Mag. B.* 992. Vol. 65, No 3. P. 435–462.
88. Audier M., and Guyot P, 1986, *Phil. Mag. B*, 53, L43; 1989.

89. Croat T.K., Kelton K.F., Holland-Moritz D. Containerless solidification studies of α -1/1 crystal approximant in Ti-Cr-Si alloys. *J.Mat.Res.* 1999. Vol. 14. P. 4208–4213.
90. Seok H.K., Kim Y.C., Prima F., Fleury E. Microstructure and properties of plasma spray coatings prepared from Ti-Zr-Ni quasicrystalline powders. *Materials science forum.* 2007. Vol. 534–536. P. 89–92.
91. Siegmann S., Kern P., Rohr L. Tribological and corrosion behavior of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystalline coatings. *Journal of Thermal Spray Technology.* 2007. Vol. 16. P. 947–953.
92. Bandyopadhyay P.P., Kern P. Corrosion behavior of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystal coatings. *Journal of Materials Science.* 2004. Vol. 39. P. 6101–6104.
93. Bandyopadhyay P.P., Siegmann S. Friction and wear behavior of vacuum plasma-sprayed Ti–Zr–Ni quasicrystal coatings. *Surface and Coatings Technology.* 2005. Vol. 197, No 1. P. 1–9.
94. Takasaki A, Uematsu S, Kelton KF. Ti-based quasicrystal layers produced by plasma thermal spraying *Materials science forum.* 2007. Vol. 534–536. P. 449–452
95. Малихін С.В., Кондратенко В.В., Копилець І.А.. Структурні і фазові особливості формування квазікристалічних плівок Ti-Zr-Ni при нагріванні. *Журнал нано та електронної фізики.* 2019. Т. 11, № 3. С. 3–9.
96. Bandyopadhyay P.P., Siegmann S. An investigation of the effect of processing conditions on the microstructure of vacuum plasma-sprayed Ti–Zr–Ni quasicrystal coatings. *Journal of Coatings Technology and Research.* 2008. Vol. 5. P. 379–383.
97. Malykhin S.V, Makhlai V.A., Surovitskiy S.V., Garkusha I.E. Behavior of the Ti-Zr-Ni thin film containing quasicrystalline and approximant phases under radiative-thermal action in transition modes. *Problems of Atomic Science and Technology.* 2020. No. 2 (126). P. 3–8.
98. Huang H., Meng D., Lai X., Zhao Y., Zhou P, Wang Q., Huang H. Qiang J. TiZrNi quasicrystal film prepared by magnetron sputtering. *Vacuum.* 2015. Vol. 122. P.147–153.

99. Bandyopadhyay P.P., Hadad M., Jaeggi C., Siegmann S. Microstructural, tribological and corrosion aspects of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 203 (1–2). P. 35–45.
100. Hadad M., Bandyopadhyay P.P., Michler J., Lesage J. Tribological behaviour of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings. *Wear*. 2009. Vol. 267. P.1002–1008.
101. Cahn J.W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *J.Mater.Res.* 1986. No 1. P.13–26
102. Карпець М.В., Солонін Ю.М., Великанова Т.А., О.С.Фомічов, М.В. Карпець, Т.В.Хомко. Вивчення структурних особливостей сплавів системи Ti-Zr-Ni після їх термообробки та гідрування. *Доп. НАНУ* 007. №4. С.104–109.
103. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19, No 1. P. 3–20.
104. Булычев С. И., Алехин В. П., Шоршоров М. Х., Терновский А. П. Исследование механических свойств материалов с помощью кинетической диаграммы нагрузка – глубина отпечатка при микровдавливании. *Пробл. прочности*. 1976. № 9. С. 79–83.
105. Doener M. F., Nix W. D. Indentation problems. *J. Mater. Res.* 1986. Vol. 1. P. 601–614.
106. Фирстов С.О., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А. Уравнение индентирования. *Доповіди НАНУ*. 2007. № 12. С. 100–106.
107. Гудцов Н.Т., Лозинский М.Г. Изучение процесса старения металлов и сплавов измерением твердости при нагреве в вакууме. *Журн. Техн. Физики*. 1952. Т. 22, № 8. С.1249–1252.
108. Libbert J.L., Kelton K.F. Structural determination of a 1/1 rational approximant to Ti-Cr-Si the icosahedral phase in alloys. *Phys. Rev.B* 1994. Vol. 49, No 17. P. 11675–11681.
109. Минаева С.А., Будберг П.Б., А.Л.Гавзе. Фазовое строение системы Ti–Cr. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1971. № 4. С. 206–209.

110. Sachdev R.S., Nelson D.. Order in metallic glasses and icosahedral crystals. *Phys. Rev. B*. 1985. Vol.32, No7. P. 4592–4605.
111. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев: Логос. 2009. 82с.
112. Галанов Б.А., Григорьев О.Н., Мильман Ю.В. Определение твердости и модуля Юнга при внедрении индентора. *Докл. АН СССР*. 1984. т. 274, № 4. С. 815–818.
113. Мильман Ю.В., Чугунова С.И., Гончарова И.В.. Характеристика пластичности, определяемая методом индентирования. *ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2011. №4. С.182–187.
114. Моисеев В.Н. Основные предпосылки создания высокопрочных титановых сплавов с $\alpha+\beta$ структурой путем легирования и термической обработки. *Сб. Металловедение титана*. М.: Наука, 1964. С.177–183.
115. Горбань В.Ф., Печковский Е.П. Использование метода инструментального индентирования для определения структурного состояния материала. *Порошковая металлургия*. 2010. №7/8. С.68–76.
116. Chen W., Sun J.. The electronic structure and mechanical properties of MgCu₂ Laves phase compound. *Physica B*. 2006. Vol. 382. P. 279–284.
117. Mitra R.. Microstructure and mechanical behavior of reaction hot-pressed titanium silicide and titanium silicide-based alloys and composites. *Metall. and Mater. Trans. A*. 1998. Vol. 29A. P. 1629–1641.
118. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 512 с.
119. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. К.: Наук. Думка, 1984. 212 с.
120. Красовский А. Я. Физические основы прочности. К.: Наук. Думка, 1977. 140 с.
121. Полухин П. И., Горелик С. С., Воронцов В. К. Физические основы пластической деформации. М: Металлургия, 1982. 584 с.

122. Халл Д. Введение в дислокации. М: Атомиздат, 1968. 280 с.
123. Трефилов В.И., Мильман Ю.В. Особенности пластической деформации кристаллов с ковалентными связями. *ДАН СССР*. 1963. Т.153, вып. 4. С. 824–837.
124. Trefilov I.V. Characteristic temperature of deformation of crystalline materials I.V. Trefilov, Yu.V. Milman, I.V. Gridneva. *Crystal Res. Technol.* 1984. Vol.19, No 3. P. 413–421.
125. Физические основы прочности тугоплавких металлов В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. К.: Наукова Думка. 1975. 315 с.
126. Trefilov I.V. Characteristic temperature of deformation of crystalline materials. I.V. Trefilov, Yu.V. Milman, I.V. Gridneva. *Crystal Res. Technol.* 1984. Vol.19, No 3. P. 413–421.
127. Гриднева И.В., Мильман Ю.В., Петров Ю.Н.. Дислокационная структура пластически деформированного кремния. *УФЖ*. 1969. Т. XIV. С.1002–1008.
128. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Фирстов С.А. и др. Высокопрочный литой β -титановый сплав. В сб. «*Современные проблемы физического материаловедения*». Киев. 2008. вып. 17. С. 126–139.
129. Firstov S. O, Kuz'menko M. I., Kulak L. D, Kotko A. V., Koval' O. Yu, Horna I. D.. Structure and properties of high-modulus alloys of the Ti-B system. *Mater. Sci.* 2006. Vol. 42. P. 309–315.
130. Gornaya I., Bankovsky O., Bega N., Kulak L., Miracle D., Firstov S. Effect of Zr on Structure and Mechanical Behaviour of Ti-Al-Si Alloys. In: Senkov O.N., Miracle D.B., Firstov S.A. (eds) *Metallic Materials with High Structural Efficiency*. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Springer, Dordrecht. 2004. 146 p.
131. Фирстов С. А., Горная И. Д., Подрезов Ю. Н., Бондарь А. А., Шереметьев А. В. Свойства сплавов на основе алюминидов титана γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al при комплексном легировании. *Современная электрометаллургия*. 2018. № 3. С. 32–38.

132. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А. Ползучесть титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при индентировании. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. 2006. Вып. 13. С. 72–86.
133. Фирстов С. А., Печковский Э. П., Иванова И. И. Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах. *Проблемы прочности*. 2006. № 6. С. 79–94.
134. Мильман Ю.В. Квазикристаллы. Структура и свойства. Неорганическое материаловедение (эн-цикл. изд.). Основы науки про материалы. Киев :Наук. думка, 2008. Т. 1. С. 382–404,. Мильман Ю. В., Ефимов Н. А, Гончарова И. В.. Квазикристаллы — новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. 2012. №18. С.1–15.
135. Kang S. S., Dubois J.M.. Compression testing of quasicrystalline materials. *Phil. Mag. A*. 1992. Vol. 66, No 1. P. 151–163.
136. Mandal Pranab. Structural disorder in Ti–Fe–Si icosahedral quasicrystal . *J. of All. and Comp.* 2003. Vol. 361. P. 96–101.
137. Bhaskaran T.A., Krishnan R.V. Ranganathan S.T. An electron diffraction study of quasicrystals in Ti-37 at% Mn and Ti-24 at% Mn-13 at% Fe alloys. *Bull. Mater. Sci.* 1994. Vol. 17, No 6. P. 795–810.
138. Zhang X., Kelton K.F. Vertex growth of a Ti-Mn-Fe icosahedral phase. *Scr.Metall. et Mater.* 1992. Vol. 26. P. 393–398.
139. Heinen O., Holland-Moritz D., Herlach D.M., Kelton K.F. In situ diffraction studies of the phase selection in undercooled Ti–Fe–Si–O melts. *Journal of Crystal Growth*. 2006 .Vol. 286. P.146–151.
140. Yeh J.W., Lin S.J., Gan J.Y., Chen S.K. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6, No 5. P. 299–303.
141. Yeh J.W. , Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 560. P. 1–9.

142. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Zh., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
143. Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S. High-entropy alloys. 1 st. Butterworth-Heinemann, 2014. 218 p.
144. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511.
145. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*. 2019. Vol. 4, No 8. P. 515–534.
146. Karpets M.V., Gorban V.F., Rokitska O.A., Krapivka M.O., Makarenko E.S., Samelyuk A.V. Features of high-temperature oxidation of high-entropy AlCrFe₃CoNiCu alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 57. P.221–228.
147. Фирстов С.А., Горбань В. Ф., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Костенко А.Д. Триботехнические характеристики высокоэнтропийных сплавов. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. №. 2. С. 63–70.
148. Карпец М.В., Горбань В.Ф., Мысливченко А.Н., Марченко С.В., Крапивка Н.А. Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного VCrMnFeCoNi_x. *Современная электрометаллургия*. 2015. №1. С. 56–60.
149. Hennig R. G., Kelton K. F., Carlsson A. E., Henley C. L.. Structure of the icosahedral Ti-Zr-Ni quasicrystal. *Physical review. B Condensed matter*. 2003. No 67 (13). P.2–11.
150. Molokanov V.V., Chebotnikov V.N. Quasicrystals and amorphous alloys in Ti-Zr-Ni system: Glassforming ability, structure and properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990 Vol.117–118. Part 2. P.789–792.
151. Hamelin M. Contribution a l'etude des reactions a l'état solide a hautes TiO₂-Cr₂O₃, TiO₂-Cr₂O₃ -Al₂O₃. *Bull. Soc. Chim. France*. 1957. No 11–12. P. 1421–1431.
152. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Ч. 1. Н.А. Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева. Львов: Наука. 1985. 428 с.

153. Жаростойкость ванадия и его сплавов. Высокотемпературная коррозия и методы защиты от неё. Л.В.Марчукова, Н.М.Матвеева, И.И.Корнилов. М.: Наука. 1973. 63 с.
154. Natisan K. and Uz M. Oxidation performance of V-Cr-Ti alloys. *Fusion Eng. And Design*. 2000. Vol. 51–52. P.145.
155. Физико-химические свойства оксидов. Г.В.Самсонов, Т.А.Буланкова, А.Л.Бурыкина и др. Москва: Металлургиздат, 1969. 456 с.
156. Окисление титана и его сплавов. А.С.Бай, Д.И.Лайнер, Е.Н.Слесарева, М.И. Цыпин М.: Металлургия, 1970. 317 с.
157. Oryshich, I.V., Poryadchenko, N.E. & Brodnikovskii, N.P. High-temperature oxidation of intermetallics formed by group IV transition metals with chromium. *Powder Metall Met Ceram*. 2004. No 43.P. 497–503.
158. І.Д. Горна, Н.Ю. Порядченко, О.А. Невінчана, І.Ю. Окунь, С.О. Фірстов. Вплив Sc і Gd на стійкість литого сплаву Ti-36Al до високотемпературного окиснення. *Електронна мікроскопія і прочність матеріалів: Сб. научн. тр.* К.: ІПМ НАН України, 2009. Вип. 16. С. 163–169.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фірстов С.О. Дослідження високотемпературних властивостей сплавів на основі титану з фазою п'ятого порядку / С.О. Фірстов, В.Ф. Горбань, Н.Ю. Порядченко, О.А.Рокицька, М.О Крапивка, М.В.Карпець // ФХММ.– 2010.– № 8 (спец. вип.).–С. 151-156.
2. Firstov S. A. Structure and Mechanical Properties of Quasicrystalline and Approximant Phases Obtained from Titanium-Based Quinary Alloy / S. A. Firstov, V. F. Gorban', M. V. Karpets, N. A. Krapivka, N. I. Danilenko, E. P. Pechkovskii, E.A. Rokitskaya // Strength of Materials. – 2015. – Vol.47.–№6. – P.781-788.
3. Firstov S.A. The effect of composition on the formation of a BCC approximant in Ti–Cr–Al–Si–O alloys / Firstov S.A., Gorban V.F., Karpets M.V., Krapivka M.O., Rokyt'ska O.A., Samelyuk A.V. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2019.–Vol.57– №11/12.–P.731-739.
4. Фірстов С.О. Формування квазікристалічного апроксиманту у сплавах на основі титану, легованих Fe та Cr/ Фірстов С.О., Рокицька О.А., Карпець М.В., Горбань В.Ф., Крапивка М.О., Самелюк А.В., Зубець Ю.Ю. // Збірник “Электронная микроскопия и прочность материалов”–2018.– № 24.-С.3-11.
5. Brodnikovskii N. P. Resistance of titanium– chromium and zirconium–chromium alloys to air oxidation / N. P. Brodnikovskii, I. V. Oryshich, N. E. Poryadchenko, T.L. Kuznetsova, N. D. Khmelyuk, E. A. Rokitskaya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2010.–Vol.49. №7/8. P.454-459.
6. Крапивка М.О. Вплив швидкості кристалізації на формування квазікристалічної фази в сплаві системи Ti–Cr–Al–Si/ М. О. Крапивка, О.А.Рокицька, С.О.Фірстов, В.Ф Горбань, М. В. Карпець // Металознавство та обробка–2017.–№4.–С.20-24.
7. Фирстов С.А. Стойкость к окислению сплавов титана на основе системы Ti–Cr–Si/ С.А. Фирстов, Н.Е. Порядченко, Е.А.Рокицкая, В.Ф., Горбань, Н.А Крапивка

// Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали и покриття в екстремальных условиях».– Крим, 2010 р.–С.299.

8. Фирстов С.А. Исследование стабильности фазового состава и физико-механических свойств сложных сплавов титана с наличием фаз пятого порядка / С.А. Фирстов, В.Ф.Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, Е.А. Рокицкая, Н.И. Даниленко, М. В. Карпец // 49-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности».– Киев, 2010 г.–С.257.

9. Рокицька О.А. Вплив термічної обробки на формування апроксимантної фази у сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ / О.А.Рокицька, В.Ф.Горбань, М.В.Карпец, М.О.Крапивка // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».–Київ, 2015р.–С.235.

10. Рокицька О.А. Вплив титану на фазовий склад сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O / О.А.Рокицька, М. О. Крапивка, С.О.Фірстов, М. В. Карпец // 6 Міжнародна наукова конф-я «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».– Київ, 2016р.–С.256.

11. Rokytska O.A. Influence of Fe on content of aproximant phase in Ti-Cr-Al-Si-O system/ O.A.Rokytska, M. O. Krapivka, V. F. Gorban, S. O. Firstov, M. V. Karpets// Joint conferences on advanced materials and technologies “The 14th Workshop on Functional and Nanostructured Materials-FNMA’17” and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems-PDS’17”–Poland-Ukraine.–2017.–P.130-131.

12. Горбань В.Ф. Структура та фазовий склад мікроплазмового покриття на основі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ / В.Ф.Горбань, М.В.Карпец, О.А.Рокицька, Ю.С.Борисов, М.О.Крапивка, А.В. Самелюк // VI-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений”.–Киев,2018 г.–С.156.

13. Рокицька О.А. Вплив Ni на вміст апроксиманту квазікристалічної фази у сплаві системи Ti-Cr-Ni-Al-Si / О.А.Рокицька, Карпец М.В., Крапивка М.О. // International scientific conference materials for use in extreme conditions – 8 Supported by Representation of the Polish academy of Sciences.– Kyiv, 2018.– С.298-301.

14. Gorban V. Phase composition of Ti-Cr-Al-Si-O coatings prepared by different methods/ Gorban V., Karpets M., Krapivka M., Rokytska O.A., Borisov Yu.// 10-th International Conference “advanced materials and technologies: from idea to market”.–Ninghai, 2018.– P.164.

15. Firstov S. O. The influence of Mn and Fe on the content of the 1/1 approximant of quasicrystalline phase in Ti-Cr-Al-Si-O alloys/ Firstov S. O., Rokytska O.A., Karpets M.V., Gorban V. F., Krapivka M.O., Sameliuk A.V. // HighMatTech – Kyiv, 2019–P.52.

16. Горбань В.Ф. Фазовий склад покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ із вмістом квазікристалічної фази / В.Ф. Горбань, О.А. Рокицька, М.В.Карпець, А.В.Самелюк// Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9».– Київ, грудня.– С.56-58.

17. Рокицька О.А. Вплив Mn та Cu на вміст апроксиманту квазікристалічної фази у сплавах системи Ti-Cr-Me-Al-Si-O / О.А. Рокицька, М.В. Карпець, М.О.Крапивка, К.М.Гриненко// Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10».– Київ, грудня 2020 р.–С.202-205.