

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

Рокицька Олена Анатоліївна

УДК 538.9:539.26.539.533:539.23

**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

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Фірстов Сергій Олексійович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ
заступник директора.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Устінов Анатолій Іванович,
Інститут електрозварювання
ім. Є.О.Патона НАН України, м. Київ
завідувач відділу парофазних технологій
неорганічних матеріалів

кандидат фізико-математичних наук
Прядко Тетяна Володимирівна
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, м. Київ
завідувач відділу металознавства евтектичних
і швидкозагартованих сплавів

Захист відбудеться « 15 » вересня 2021 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано « 13 » серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
кандидат технічних наук



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. 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 H/E , 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.

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).

Мета і завдання дослідження. 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 апроксимантих фаз у сплавах та їхні механічні властивості.

5. Оцінити стійкість до окиснення сплавів із різним вмістом апроксимантної фази при різних температурах та витримках.

6. 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 (СЕМ) та просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), локальний мікрорентгеноспектральний аналіз, метод автоматичного індентування, випробування на стиснення, оцінка триботехнічних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів:

- 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.

- 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.

- 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 $T \sim 750$ °С) в порівнянні із традиційними сплавами на основі титану, які не працюють вище 650°С.

- 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.

- 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.

- 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.

- 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.

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

Достовірність та обґрунтованість результатів, положень та висновків забезпечується використанням сучасних методів дослідження, точністю використаних засобів вимірювання, значним обсягом одержаних результатів та їх аналізом з застосуванням сучасних знань фізики металів.

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: $\sigma_{пц}=1496$ МПа, $\sigma_{в}=1587$ 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 матеріалах та в якості 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 ідентування (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 обговорювались 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 127 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 154 сторінок та містить 43 рисунків і 27 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розкрито суть наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі роботи, визначено новизну отриманих результатів та обґрунтовано їхню практичну цінність, приведено зв'язок роботи з науковими програмами і планами, наведені об'єкт, предмет та методи досліджень. Наведено дані щодо апробації роботи, подано інформацію стосовно публікацій на основі проведених досліджень.

У першому розділі проведено огляд сучасних літературних даних про особливості формування, структуру та фізичні властивості квазікристалів, їх апроксимантів та матеріалів на їх основі. Розглянуто сучасні та найбільш використовувані методи опису структури квазікристалів. Проаналізовано системи сплавів, в яких можливе формування квазікристалів, апроксимантів та способи їх одержання. Значну увагу приділено питанню стабільності таких фаз, їх властивостям та застосуванню. Систематизовано дані про структуру і механічні властивості найбільш відомих квазікристалів та їх апроксимантів. В роботах Ю.В.Мільмана, S.Takeuchi, A.Inoue, M.Galano досліджено квазікристалічні та наноквазікристалічні сплави на основі алюмінію, визначено їх структуру та механічну поведінку. В роботах K.Kelton, W.J.Kim, X.Zhang та ін. досліджено структуру квазікристалічних та апроксимантних фаз в сплавах системи Ti-Zr-Ni, а в роботах С.В.Малихіна, В.М.Ажажі, А.Т.Пугачова визначено їх механічну поведінку при навантаженні. Структуру квазікристалів та їх апроксимантів в сплавах системи Ti-Cr-Si висвітлено в роботах K.K.Kelton, J.L.Libbert, J.Y.Kim, P.C. Gibbons, А.Л.Борисової, у сплавах Ti-Mn, Ti-Fe знайдено в роботах L.E.Levine та K.K.Kelton, в системі Ti-Mn-Fe в роботі X.Zhang. Позитивний вплив кисню на стабільність квазікристалічних фаз та їх апроксимантів в системах Ti-Cr-Si-O, Ti-Mn-Si-O та Ti-Fe-Si-O описано в роботі Т.К.Croat.

Проведено аналіз літературних даних щодо можливості одержання та основних закономірностей формування квазікристалічних покриттів, отриманих за різними технологіями напилення. Зокрема, в роботах J-M.Dubois, D.J.Sordelet, S.De Palo, Ю.В. Мільмана, А.І.Устинова, Ю.С.Борисова та ін. встановлені закономірності формування Al квазікристалічних покриттів та визначені їх фазовий склад, механічні властивості та зносостійкість. Інформації про квазікристалічні покриття на основі системи Ti-Cr-Si в літературі недостатньо, відомо лише кілька робіт. Так, в роботі А.І.Устинова показано, що в мікрошаруватих покриттях (Ti,Cr)-Si, які були отримані шляхом електронно-променевого випаровування, при дифузійній взаємодії між шарами, мікрошарувата структура покриття руйнується та відбувається формування структури на основі ікосаедричної або апроксимантної фази. 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. 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. За результатами літературного огляду визначено актуальність, мету та задачі виконаної роботи.

У другому розділі наведено дані про вихідні матеріали, технології виготовлення сплавів, методи їх дослідження та випробування. Злитки сплавів різного хімічного складу були отримані методом аргонно-дугової плавки в печі МІФІ-9-3 з невитратним вольфрамовим електродом на мідному поді з водяним охолодженням в атмосфері високочистого аргону, при цьому атмосферу додатково рафінували за рахунок багаторазового плавлення Zr-Ti гетера. В якості матеріалів використовували елементи високої чистоти (йодидний титан, хром, алюміній та ін.). Введення кисню у всі сплави даної системи здійснювалось за допомогою додавання плавленого кварцу. Після багаторазового (семикратного) переплаву сплави кристалізувались з швидкістю $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ у вигляді циліндра вагою ~ 50 г. Таким чином отримували сплави, які близькі до рівноважних та закристалізовані з найбільш низькою швидкістю. Зразки стрічок,

одержаних методом спінінгування, були отримані за наступними режимами: швидкість обертання диску $V=25$ м/с, $\Delta\tau=17$ с, $\Delta P_m=0,9$ атм. Відпал зразків литих сплавів проводили у вакуумній печі типу СШВ-1,25/25-И в атмосфері аргону при температурах 800, 1100 та 1200 °С протягом впродовж 3 годин кожен, спінінгованих стрічок при 650, 750, 850 та 1110°С впродовж 1 години.

Покриття наносили на сталеву підложку, використовуючи автоматичну детонаційно-газову установку «ПЕРУН-С» із застосуванням ацетилен-кисневої суміші, установку мікроплазмового напилення з використанням аргону в якості плазмоутворюючого газу та установку магнетронного напилення. Фазовий склад та структуру досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (з використанням ДРОН-УМ1 та Ultima-4) у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Високотемпературні рентгенографічні дослідження виконували з використанням приставки УВД-2000 в атмосфері гелію. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Обробку даних проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу дифракційних картин PowderCell 2.4. Мікроструктурні дослідження були виконані за допомогою оптичного мікроскопа МІМ-9 та растрового електронного мікроскопа Jeol “Superprobe-733”. Тонку структуру досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-100СХ (прискорююча напруга 100 кВ) та JEM-1000 (прискорююча напруга 1000 кВ).

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз був проведений за допомогою растрового мікроскопа REM-106I з використанням рентгенівського енергодисперсійного мікроналізатора фірми Oxford. Кількісний аналіз складу досліджуваних фаз проводився по точках при режимі зонду: прискорююча напруга $U=20$ кВ, струм зонду $I=12$ мА, діаметр зонду $d=3,0$ мкм. Розрахунок концентрацій проводився за допомогою модернізованої програми ZOND, яка враховує поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер.

Механічні властивості усіх одержаних матеріалів вивчали на приладі «Мікрон-гама» з автоматичним записом діаграм «навантаження-глибина занурення індентора» методом Олівера і Фарра. Мікроіндентування здійснювали при кімнатній температурі (навантаження в межах до $P=0,3$ Н) за допомогою піраміди Е.С. 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.

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.

Визначення механічних властивостей отриманих сплавів проводили на установках гарячої твердості та типу “Instron” для визначення міцності на стиск.

Дослідження стійкості до окиснення та визначення робочих температур проведено на приладі “Derivatograph 1000-1500” системи Паулік-Паулік-Ердей при чутливості: TG – 20 мг, ДТА -1/5, точність вимірювання маси $\pm 1\%$ (0,2 мг). Нагрів зразків проводився в платиновому тиглі, в якості еталону використано

попередньо пропалений корунд (Al_2O_3). Стійкість до окиснення оцінювали за зміною питомої маси q ($\text{мг}/\text{см}^2$). Також були проведені тривалі (до 100 годин) випробування на жаростійкість при 600 - 1100 °С в камерній електропечі в середовищі спокійного повітря. Оцінку стійкості до окиснення проводили за зміною питомої маси зразків (q , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$) через 5, 15, 35, 50, 75, 100 годин та середній швидкості окиснення (V_q , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$) за весь час витримки.

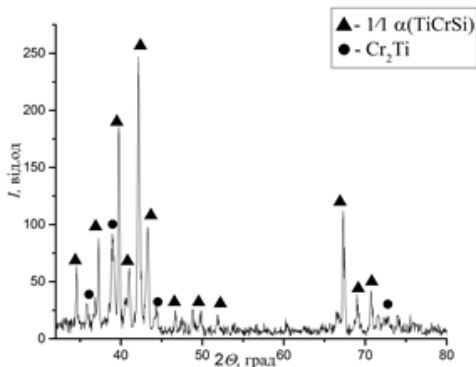
Третій розділ присвячено дослідженню особливостей формування структури квазікристалічної та апроксимантної фази і визначенню їх термічної стабільності.

У першому підрозділі досліджено фазовий склад, структуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Ti-Cr-Al-Si-O у литому та відпаленому станах, концентрація титану в яких змінювалась від 50 до 72 % , а Al від 2 до 13 % ат. У вихідному стані у сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ рентгеноструктурним аналізом встановлено наявність 70 % мас. апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ (просторова група $Im-3$), що має параметр ґратки $a=1,3158$ нм та 30 % мас. інтерметаліду TiCr_2 – 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. Слід зазначити, що основні максимуми $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ фази практично повністю збігаються з рефlekсами квазікристалічної складової. Апроксимантну фазу визначено за додатковими піками, які притаманні лише їй – це присутність дифракційного максимуму (600) в околі кута 41° (рис. 1,а) між двома найбільш інтенсивними піками (530) та (532), характерними як для ікосаедричного квазікристалу, так і для його апроксиманту. В сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ зростає до 74 % мас., а кількість фази Лавеса C14 відповідно зменшується до 26 % мас. Параметр ґратки TiCr_2 (C14) значно зменшується і становить $a=0,4925$ і $c=0,8026$ нм. Сплав $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ у вихідному стані містить три фази – $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, а також два легованих твердих розчини на основі α – та β – Ti. 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. Для всіх одержаних сплавів характерна висока твердість (понад 10 ГПа). Підвищення твердості литого сплаву $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ при значно нижчому вмісті апроксимантної фази (45 % мас.), по'язано з наявністю в значній кількості $\alpha+\beta$ твердих розчинів титану.

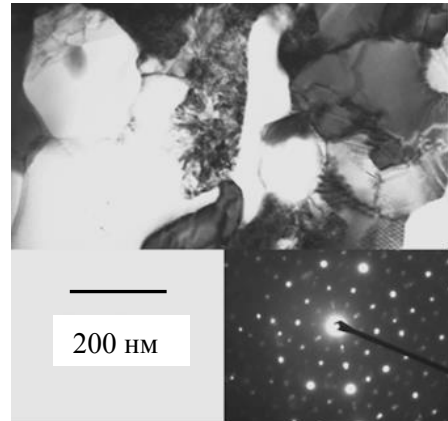
Після відпалу при 800°C впродовж 3 годин у сплаві $\text{Ti}_{50}\text{Cr}_{30}\text{Al}_{13}\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається зміна фазового складу – окрім апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та фази Лавеса Cr_2Ti (C14) рентгенографічно фіксуються додаткові відбиття силіциду титану Ti_5Si_3 (просторова група $P6_3/mcm$, прототип Mn_5Si_3) з гексагональною ґраткою – у відпаленому стані сплав вже містить три фази - $1/1\alpha(\text{TiCrSi})+\text{TiCr}_2+\text{Ti}_5\text{Si}_3$. При цьому кількість Cr_2Ti після витримки залишається близькою до вихідного стану – 33 % мас., проти 30% мас. у литому, а різке зменшення кількості $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 55 % мас. та поява 12% мас. Ti_5Si_3 свідчить про частковий розпад апроксиманту. При цьому значення параметру ґратки апроксимантної фази після відпалу залишається незмінним. Після відпалу у сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ спостерігається збільшення кількості апроксимантної фази до 79 % мас. та відбувається суттєве збільшення параметру ґратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ – його значення складає $a=1,3150$ нм. У сплаві $\text{Ti}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_4$ нестабільна β -фаза після відпалу при 800°C розпадається по евтектоїдній реакції $\beta\rightarrow\alpha+\text{TiCr}_2$, 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 і розпад апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi}) \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$. При цьому в сплаві кількість твердого розчину на основі $\alpha\text{-Ti}$ підвищується до 57 % мас., а кількість інтерметалідних фаз – TiCr_2 з кубічною граткою та силіциду титану Ti_5Si_3 , що має гексагональну кристалічну структуру, становить 24 та 18 % мас., відповідно.

Проведене електронно-мікроскопічне дослідження сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ у вихідному стані та після відпалу підтвердило формування апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, дифракційна картина якого показує симетрію (рис. 1, б), близьку до ікосаедричної.



а



б

Рис. 1. Дифрактограма литого сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ (а) та структура (ТЕМ) з відповідною картиною дифракції сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ після відпалу при 800°C , 3 год (б)

Для визначення стабільності фазового складу сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ проведено високотемпературне *in-situ* рентгенівське дослідження. Визначено, що при нагріві до температури 500°C зміни у структурно-фазовому стані не спостерігаються – сплав лишається двофазним, проте відбувається різке зростання кількості апроксимантної фази до 90 % мас. В інтервалі температур $500 - 900^\circ\text{C}$ фазовий склад сплаву залишається стабільним, змінюється лише кількісне співвідношення фаз. Встановлено, що при температурі 900°C спостерігається збільшення кількості $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 89% мас. При цьому фіксується закономірне зростання періоду гратки апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ з 1,3211 до 1,3295 нм. Це обумовлено її термічним розширенням, що виражається у зміщенні дифракційних максимумів в сторону менших кутів. При температурі 1200°C рентгенографічно зафіксовано відбиття лише від апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, його кількість сягає максимуму 100 % мас., при цьому параметр гратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ зростає до 1,3324 нм.

Температурна залежність періоду гратки апроксиманту квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ апроксимується в лінійному наближенні наступним рівнянням: $a=1,3164+1,65215 \cdot 10^{-5} \cdot T$. За даними значень періодів гратки в інтервалі температур $293 - 1473$ К був розрахований коефіцієнт термічного розширення (КТР) апроксиманту, який складає $\alpha = 11,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і є близьким до КТР титану, що дозволяє створювати термічно стабільні композити з Ті матрицею. КТР сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в інтервалі температур $293 - 1473$ К становить $\alpha = 12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Дифрактометричне дослідження сплаву, відпаленого у вакуумі при 1200 °С протягом 3 годин, показало, що він містить 100% апроксимантної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, значення параметру ґратки становить 1,3152 нм. Таке різке збільшення періоду ґратки може бути обумовлено фазовим переходом з перерозподілом атомів титану та алюмінію в кубічній структурі апроксиманту.

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 $H_{IT}=14,4$ ГПа та $E=150$ ГПа.

У другому підрозділі розглянуто особливості формування структури та фазового складу сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ при гартуванні з рідкого стану (сплетінг та спінгування) з різною швидкістю кристалізації та визначення його мікромеханічних властивостей.

Згідно даних дифрактометричних досліджень встановлено, що у сплаві, одержаного сплетінг технологією ($V_{кр}=1,5 \times 10^3$), формується дві фази – твердий розчин на основі $\beta\text{-Ti}$ та апроксимант квазікристалічної фази $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$. Параметр ґратки апроксиманту при цьому становить $a=1,3130$ нм (рис.2).

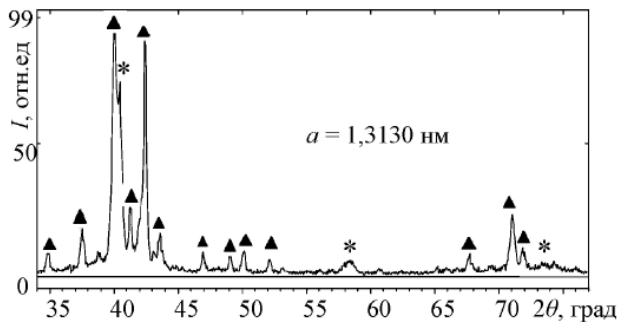


Рис. 2. Дифрактограма сплаву, одержаного за сплетінг технологією ($V_{кр}=1,5 \times 10^3$)

У стрічках сплаву, одержаного спінгуванням ($V_{кр}=3 \times 10^3$), дифрактометричним експериментом встановлено, що вони містять лише квазікристалічну ікосаедричну фазу (рис.3, а).

Параметр квазікристалічності, розрахований за методикою Кана, становить $a_q=0,4772$ нм.

Дослідженнями субструктури методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено формування округлих квазікристалічних часток, що мають ікосаедричну симетрію (рис.3, б) та їх середній розмір складає 150-250 нм. На дифракційній картині (рис.3, в) 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, в), чітко видно (рис.3, г) кластери розміром приблизно 1,5–2 нм, хоча в цілому це зображення відповідає квазімонокристалу (рис 3, в).

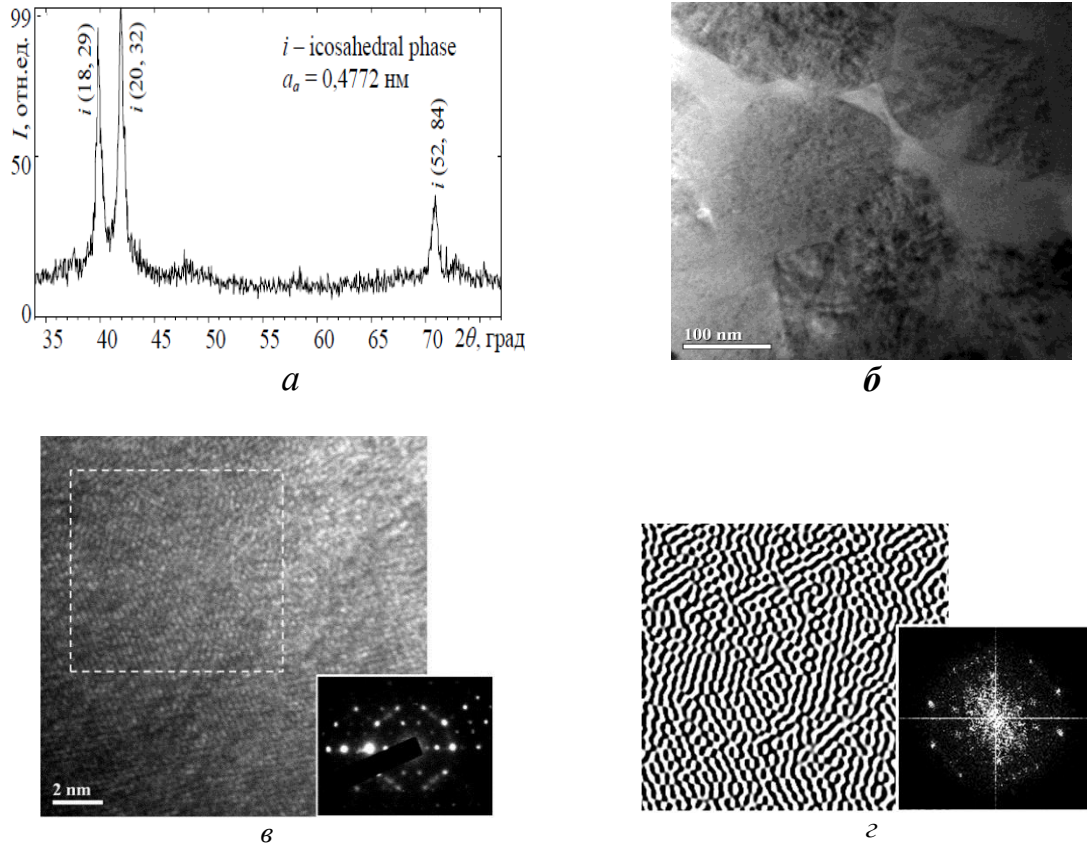


Рис.3. Дифрактограма сплаву після спінінгування (а), субструктура сплаву (ПЕМ) (б) та ПЕМ високої роздільної здатності (в) та картина подвійної Фур'є обробки (г)

Дослідження методом рентгенографії одержаних стрічок після відпалів показало, що квазікристалічна структура сплаву є стабільною до температури 650°C (рис.4, а). При підвищенні температури до 750°C на дифрактограмах окрім квазікристалічної фази, фіксуються також максимуми, які належать апроксиманту та фазі Лавеса TiCr_2 (C15) (рис. 4, б). Внаслідок відпалу при 850°C ікосаедрична фаза зникає, натомість спостерігаються максимуми апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$, TiCr_2 та $\beta\text{-Ti}$ (рис.4, в). Після відпалу при $T=1100^{\circ}\text{C}$ на дифрактограмі присутні лише піки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та $\beta\text{-Ti}$ (рис.4, г).

Дослідження мікромеханічної поведінки стрічок сплаву, одержаних спінінгуванням, показало, що твердість ікосаедричної фази становить $H_{IT}=15$ ГПа, приведений модуль пружності $E_r=142$ ГПа, а значення співвідношення $H_{IT}/E_r=0,105$.

У третьому підрозділі наведені результати комплексного дослідження по встановленню можливості отримання покриттів із сплаву на основі системи Ti-Cr-Al-Si-O та впливу методів напилення на фазовий склад і структуру одержаних матеріалів. Досліджено еволюцію структури і фазового складу покриттів. Встановлено відповідність між структурними перетвореннями та твердістю. Показано, що фазовий склад покриття залежить від методу його одержання. Так, 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. 5, а).

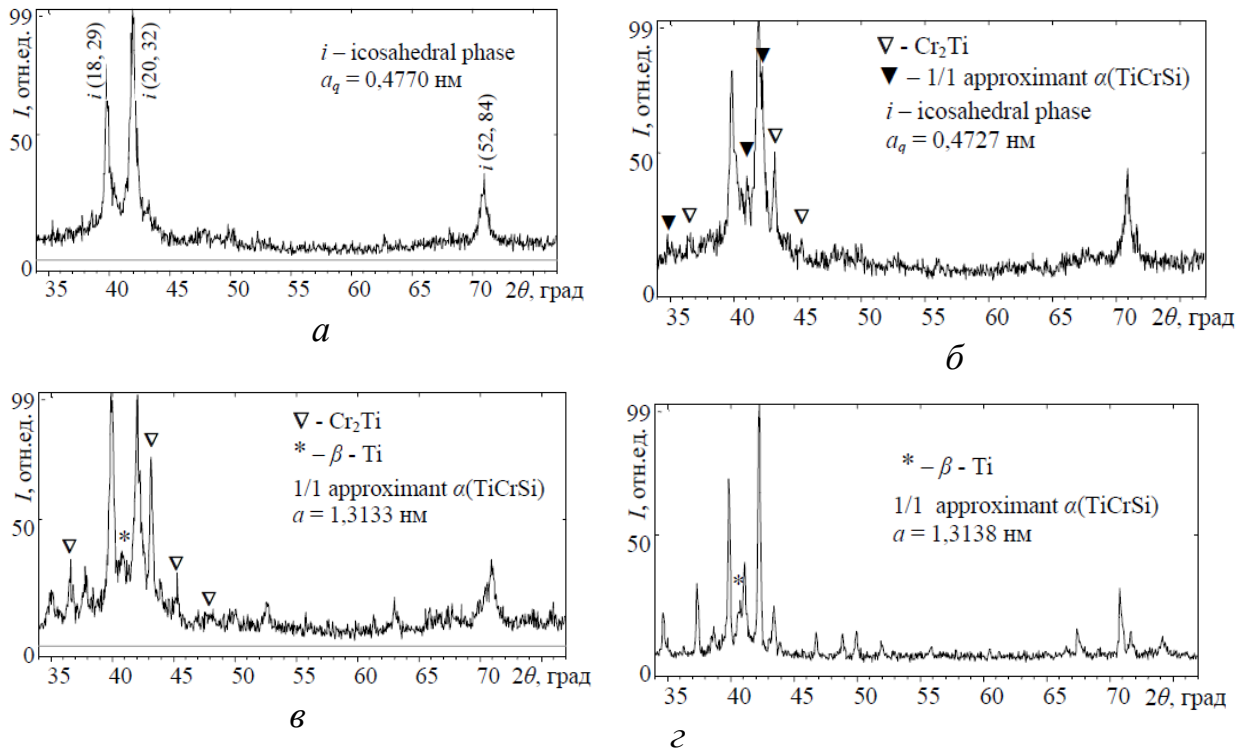


Рис. 4. Дифрактограми відпалених стрічок сплаву (а -650 °С, б -750 °С, в - 850 °С, г -1100 °С)

При цьому основною фазою покриття є TiCr_2 (типу С14), її кількість сягає 40 % мас. Покриття, отримане мікроплазмовим методом напилення містить дві фази апроксимант 1/1 $\alpha(\text{TiCrSi})$ та TiN (рис. 5, б). Дане покриття має у своїй структурі багато тріщин і пор, також спостерігається нерівномірність його товщини, тому на дифрактограмі реєструються максимуми від підложки з нержавіючої сталі. При магнетронному методі напилення спостерігається формування рентгеноаморфної структури покриття (рис. 5, в). Після відпалу при 750 °С протягом години в покритті рентгенографічно фіксується формування 100% ікосаедричної фази (рис. 5, г).

Проведене дослідження механічних властивостей покриттів методом автоматичного індентування показало, що найвищі значення твердості та модуля пружності має магнетронне покриття в аморфному стані – 23 та 176 ГПа, відповідно. Після відпалу даного покриття при 750 °С спостерігається деяке зниження твердості до 19,6 ГПа, а модуля пружності до 167 ГПа.

Мікроплазмове покриття хоча і містить у своєму складі апроксимант квазікристалічної фази, проте його твердість є невисокою і становить лише 5,5 ГПа. Встановлено, що значення H/E_r для магнетронного покриття становить 0,131, для покриття після відпалу спостерігається його зниження до 0,121, що відповідає області матеріалів в аморфно-нанокристалічному стані, для яких значення $H/E_r \geq 0,1$.

Дослідження структури покриття, одержаного магнетронним напиленням показало, що воно має наноквазікристалічну будову (рис.б).

Встановлено, що найнижчий коефіцієнт тертя при різних навантаженнях має магнетронне покриття – 0,040-0,045. Дещо вищі його значення 0,056-0,058 має сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в литому стані. Детонаційне та мікроплазмове покриття мають коефіцієнт тертя на рівні 0,133-0,151 та 0,144-0,155 відповідно.

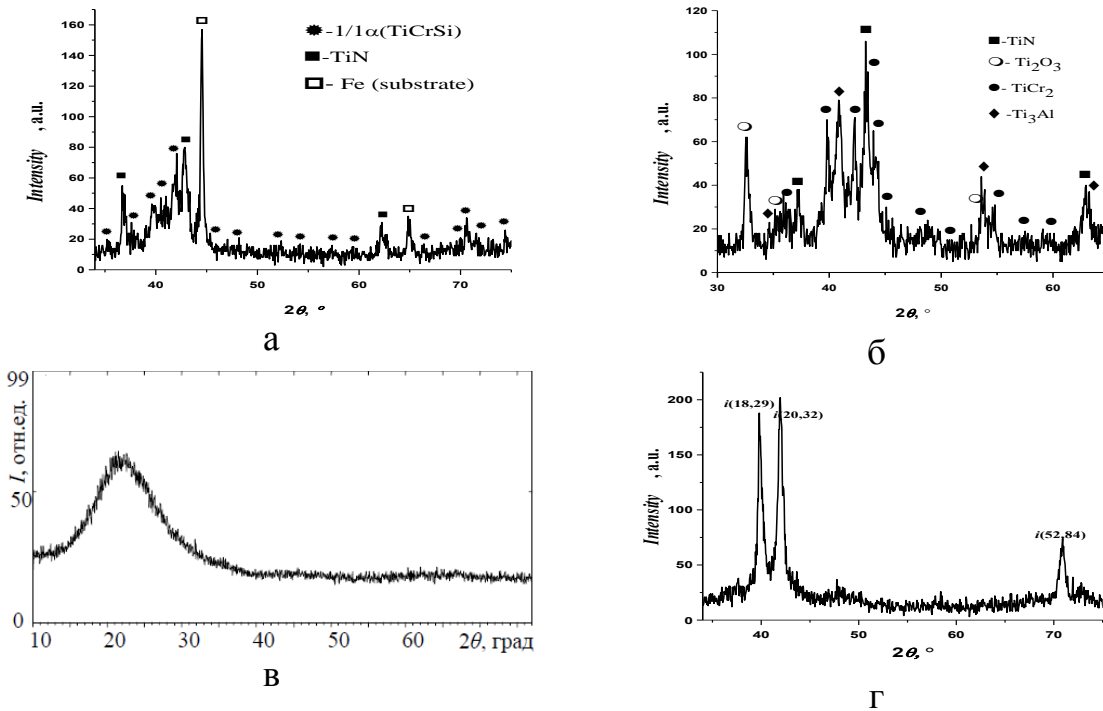


Рис. 5. Дифрактограми покриттів, одержаних різними методами наплення: мікроплазмове (а), детонаційне (б), магнетронне (в), магнетронне після відпалу при 750 °С (г)

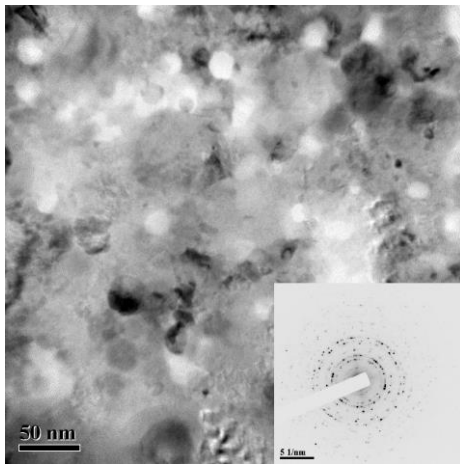


Рис.6. Структура (ПЕМ) покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

Такі показники значно перевищують значення коефіцієнту тертя для покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$, отриманих різними методами наплення (газотермічним та плазмовим), який становить 0,85-0,115 (Vandyopadhyay). В роботі Горбаня В.Ф отримано рівняння індентування $H/E_r = K(h_s/h_c)$, згідно якого досліджені в роботі матеріали знаходяться в областях, що відповідають квазікристалічному, нанокристалічному та аморфному стану (рис.7).

У четвертому розділі наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, зокрема проведено методом високотемпературного індентування дослідження температурної залежності короткочасної твердості та тривалої твердості, проведено ідентифікацію механізмів пластичної деформації в межах кожного температурного інтервалу методом термоактиваційного аналізу температурної залежності короткочасної твердості ($P=10$ Н, $t=1$ хв.), високотемпературної повзучості, визначено властивості при випробуванні на стиснення в інтервалі температур 20-900°C.

Дослідження температурної залежності короткочасної твердості сплаву $Ti_{62}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ показало, що вона може бути розділена на чотири

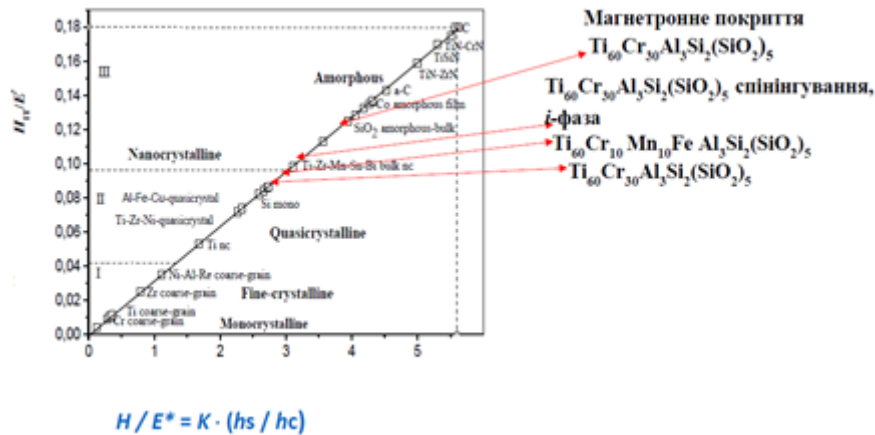


Рис.7. Діаграма, що відповідає рівнянню індентування з відповідним положенням досліджених матеріалів

інтервали (рис. 8, а). В температурному інтервалі I (від кімнатної до ~ 350 °C) твердість має високі значення ($HV=8,4$ ГПа) і дуже повільно знижується. Значення температури 350 °C можна назвати першою критичною температурою $T_{кр}^I \approx 350$ °C, оскільки при її перевищенні протягом температурного інтервалу II відбувається прискорення падіння твердості. 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.

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

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

де H – твердість; U – енергія активації, eВ; T – температура, К; $k=8,61 \cdot 10^{-5}$ eВ/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 перебудовано 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) здійснено 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) обчислено значення величини силового параметра A в межах відповідного температурного інтервалу.

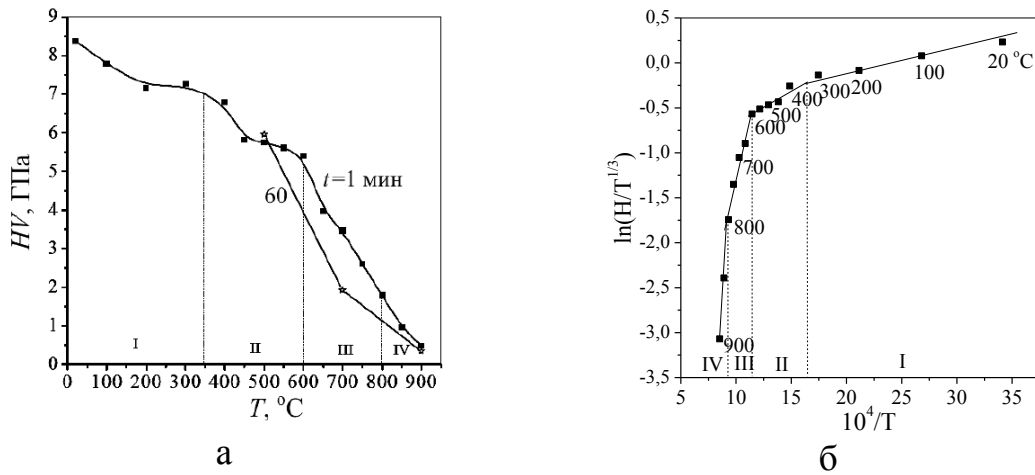


Рис. 8. Температурна залежність короткочасної ($t=1$ хв) і тривалої ($t=60$ хв) твердості (а) та залежність твердості від температури, представлена в координатах $\ln(HV/T^{1/3}) - 10^4/T$ (б)

На температурній залежності короткочасної твердості, представленої в координатах $\ln(H/T^{1/3}) - 10^4/T$ (рис. 8, б), чітко проявляються чотири розглянутих вище температурних інтервали, які відображають різні механізми протікання пластичної деформації сплаву.

В межах температурного інтервалу I внесок термічної активації в переміщенні дислокацій дуже малий $U_I=0,03$ еВ (табл. 1), а спрямований рух активованих дислокацій забезпечується силовим фактором значної величини ($A_{cp}=0,78$ ГПа/К^{1/3}). Це свідчить про те, 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. Дислокаційний механізм пластичної деформації в цій області температур контролюється опором кристалічної решітки сплаву руху дислокацій.

В температурному інтервалі II внесок термічної активації в переміщення дислокацій різко зростає ($U_{II}=0,19$ еВ), 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 відповідає термічно 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 полі напружень дислокації. 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. Таке велике значення U_{IV} пов'язане, у першу чергу, з високою гомологічною температурою – $0,51-0,58 T_{пл}$. У цьому випадку перехід (переповзання) крайової дислокації в сусідню площину відбувається за рахунок

Таблиця 1. Параметри термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

Температурний інтервал			Енергія активації, U , eV	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

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 титану, - здійснюється дифузійний механізм пластичної деформації. Контролюючим фактором є дифузія вакансій уздовж лінії дислокацій. В результаті необхідна величина силового фактора для їхнього спрямованого переміщення набула дуже низького значення ($A \approx 10^{-10}$ ГПа/К^{1/3}).

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}.

Вплив часу витримки індентора на зниження твердості сплаву під дією сили в 1 Н при постійній температурі (тобто знеміцнення під дією постійної сили) визначено в інтервалі температур 500-900 °С (час витримки становив 1, 5, 10, 20, 30, 60 хв.).

Як видно (рис. 9), залежність твердості HV сплаву від часу витримки t під індентором слабко спадає, має експонентний вигляд і може бути описана з достатнім ступенем точності рівнянням типу $H = a + b \cdot \exp(-ct)$, де a , b , c – константи матеріалу та умов випробування. Зниження твердості, як видно з рис. 9, незначне. Така поведінка тривалої твердості є ознакою підвищеної жароміцності даного сплаву. Після 20-хвилинної витримки під навантаженням його жароміцність значно знижується при високих температурах, а після 60-хвилинної стає практично незалежною від температури. 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.

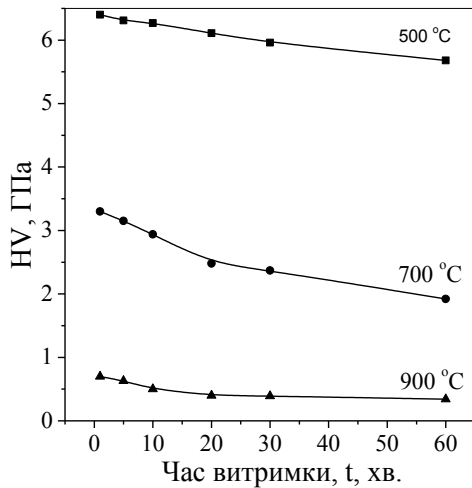


Рис. 9. Залежність тривалої твердості сплаву від часу витримки під індентором ($P=10$ Н) при різних температурах

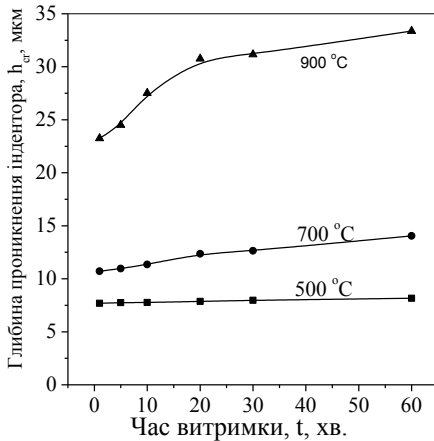


Рис. 10. Збільшення глибини проникнення індентора h_{cr} в сплав $Ti_{62}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в залежності від часу витримки під індентором ($P=10$ Н)

Таким чином, при температурі 500 °C повзучість відсутня, при цьому при температурі 500 °C I 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, а швидкість повзучості значно зростає. При 700 °C повзучість незначна й тільки при 900 °C швидкість повзучості стає помітною (рис. 10).

Проведено дослідження міцності сплаву $Ti_{62}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ (випробуванням на стиснення) в інтервалі температур до 900 °C (табл. 2).

Встановлено, що даному сплаву притаманні високі значення міцності при наявності пластичності.

Ознаки пластичності зафіксовані при температурі випробування 873 К при значенні міцності на рівні 1496 МПа. Такі високі показники міцності для сплавів, що містять апроксимантні або квазікристалічні фази, в літературі до теперішнього часу не зустрічаються.

У зв'язку з тим, що в цих умовах зберігається закон подібності відбитка, 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.

Аналіз первинних кривих повзучості $h_{cr}(t)$ при макроіндентуванні сплаву в інтервалі температур 500–900 °C показав наступне (рис. 10). У першу хвилину навантаження проникнення індентора відбувається на значну глибину $h_{митт}$, тобто з великою швидкістю $V_{митт}$.

Цю стадію I повзучості можна назвати початковою і вона відповідає стадії миттєвої деформації. Наступна ділянка первинної кривої повзучості протягом часу в межах 5–20 хвилин (залежно від температури) досить чітко описується згасаючою експонентною залежністю типу $y=y_0+a*\exp(-x/b)$. Ця стадія II повзучості при індентуванні за аналогією з розтягом, є стадією несталої повзучості. Ділянки кривих повзучості при цих температурах, що відповідають стадіям III, є практично прямолінійними, тобто на цих стадіях швидкості повзучості постійні – це стадія сталої повзучості.

Таблиця 2. Характеристики міцності і пластичності сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ в залежності від температури випробування на стиснення

T, °C K	T/T _{пл}	$\sigma_{пл}$, МПа	σ_B , МПа	ϵ , %
600	0,45	1496	1587	2,2
700	0,53	474	495	22,4
800	0,58	380	428	29,4
900	0,64	116	144	31,3

П'ятий розділ. У першому підрозділі викладено результати дослідження впливу легуючих компонентів (Fe, V, Mn, Cu) на фазовий склад, структуру сплавів системи Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O та Ti-Cr-(Me)-Si-O (табл. 3).

Таблиця 3. Фазовий склад, періоди ґратки фаз додатково легованих сплавів у литому стані

Склад сплаву	Фазовий склад	Кількість фази, % мас.	Параметри ґратки, нм	
			a	c
$Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) TiCr ₂	74 26	1,3144 0,4925	0,8026
$Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) Ti (Cr, Fe) ₂	84 16	1,3135 0,4938	0,7995
$Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) Ti (Cr, Mn) ₂	84 16	1,3093 0,4900	0,8010
$Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) Ti (Cr, Fe, Mn) ₂	94 6	1,3111 0,4904	0,8030
$Ti_{60}Cr_{20}Cu_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) ОЦК(β -Ti) TiCr ₂	61 28 11	1,3115 0,3108 0,4907	0,8055
$Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi)	100	1,3147	
$Ti_{60}Cr_{10}V_{20}Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) Ti ₆ O V ₆ Si ₅	7 25 68	1,3051 0,5122 1,5900	0,95406 0,48807 b=0,74479
$Ti_{40}Nb_{20}Cr_8Fe_8Mn_6Ni_8Al_3Si_2(SiO_2)_5$	1/1 α (TiCrSi) TiCr ₂ Ti ₂ Ni	66 4 30	1,31486 0,49409 1,12995	0,79875

Рентгенівським дифрактометричним дослідженням встановлено, що додавання до сплаву 10 % ат. Fe з одночасним зменшенням кількості хрому у сплаві до 20 % ат. сприяє збільшенню кількості 1/1 α (TiCrSi) до 84%, зменшенню параметра ґратки апроксиманту до a=1,3135 нм, при цьому значення параметру a фази Лавеса зростає до 0,4938 нм, а параметр c зменшується до 0,7995 нм. При одночасному введенні і Mn, і Fe кількість 1/1 α (TiCrSi) зростає до 94%, параметр ґратки апроксимантної фази є меншим, ніж у сплавах $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ та $Ti_{60}Cr_{20}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, але більшим, ніж у $Ti_{60}Cr_{20}Mn_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ і становить a=1,311 нм. Така ж закономірність спостерігається і для параметру a фази Лавеса TiCr₂: a=0,490 нм, проте параметр c суттєво збільшується і становить c=0,803 нм.

При заміні частини хрому міддю у сплаві, окрім $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та TiCr_2 , спостерігається присутність твердого розчину на основі β модифікації титану. Заміна частини хрому ванадієм призводить до формування 100% апроксимантної фази, її параметр ґратки при цьому зростає до 1,31478 нм. Подальше збільшення V в сплаві до 20 % ат. спричиняє різке зменшення кількості $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ до 7 % мас, також присутні фази Ti_6O та V_6Si_5 . Ti_6O має структуру типу Mg, тригональна ґратка $P-31c$. При заміні частини Ti ніобієм (20 % ат.) та частини хрому Fe, Mn та Ni, у сплаві спостерігається формування 66% апроксиманту $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ та двох інтерметалічних фаз – типу $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C14})$ та Ti_2Ni . При цьому параметр ґратки $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$ збільшується у порівнянні із сплавами $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ та $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$.

Дослідження фізико-механічних властивостей методом автоматичного індентування показало (табл.4), що легування базового сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ Fe та Mn спричиняє зниження твердості з 10,3 до 11,8 ГПа (сплав з марганцем), модуль пружності при цьому зменшується несуттєво. Одночасне легування і Fe, і Mn призводить до різкого зростання і твердості (14,4 ГПа), і модуля (178 ГПа) при цьому H/E_r зростає до 0,095.

Таблиця 4. Механічні властивості комплексно легованих сплавів

Склад сплаву	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r	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 14 ГПа та модулю 166 ГПа має сплав з V, оскільки він містить 100% апроксимантної фази.
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	10,8	127	0,081	
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	13	151	0,085	
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	11,8	141	0,083	
$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$	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	

У сплаві, що містить 20% ат V спостерігається різке падіння твердості до 8 ГПа, а модуля до 94 ГПа, оскільки сплав містить найменшу кількість $1/1\alpha(\text{TiCrSi})$. Багатокомпонентний 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 індентування, визначеного в роботах С.О. Фірстова та В.Ф. Горбаня, значення співвідношення H/E_r , яке визначає структурний стан матеріалу, для серії досліджених сплавів знаходиться в інтервалі 0,078-0,095, і відповідає області нанорозмірних матеріалів (0,05-0,11). Найвище значення твердості спостерігається для сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$, в якому атоми марганцю та заліза спотворюють підґратку хрому (оскільки мають різний радіус атомів), спричиняючи цим підвищення спротиву руху дислокацій. Для серії легованих сплавів встановлено значення H/E (співвідношення твердості H до модуля нормальної пружності E (модуля Юнга)), та проведено порівняння з відомими квазікристалічними матеріалами на основі алюмінію.

Значення для металевих стекел 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 і становить $H/E=0,075$ (рис.11). Це свідчить про те, що значення твердості $\sim E/13$, є близьким до значення теоретичної твердості, яке становить $E/10$.

У другому підрозділі наведено результати щодо жаростійкості сплавів із вмістом 74 та 100% мас апроксимантної фази та визначено їх можливі робочі температури. 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, в режимі нагріву він починає окиснюватись від температури 900 °С, в той час як ця температура для сплаву $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ складає 700 °С, і вище цієї температури швидкість окиснення у 2–4 рази вища, ніж у сплаву без ванадію (рис. 12).

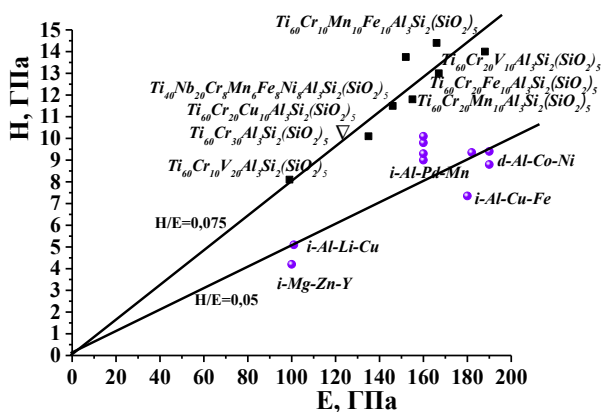
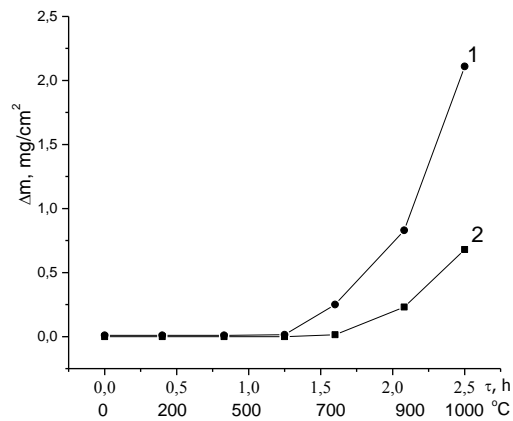


Рис. 11. Відношення твердості до модуля пружності квазікристалічних фаз у сплавах Al та досліджених у роботі у сплавів Ti-Cr-(Me)-Si-Al-O



1 – $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$; 2 – $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$;

Рис. 12. Залежність зміни маси від температури під час нагріву до температури 1000 °С

Проведений повнопрофільний рентгенівський аналіз окиснених зразків показав, що в процесі нагріву на поверхні зразків сплавів утворюється окалина різного фазового складу. В окалині обох сплавів виявлено утворення в різній кількості оксидів TiO_2 , SiO_2 , нітриду титану TiN , та сполука $TiO_2 \cdot Cr_2O_3$, яка стабілізується в присутності оксиду алюмінію. Окалина на сплаві $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ містить ще й п'ятиоксид ванадію (V_2O_5), який і є основною причиною зниження жаростійкості сплава. Отримані результати свідчать, що значний вплив на формування окалини має хром, особливо на сплаві $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$.

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), але атоми хрому мають менший радіус і швидше дифундують до поверхні розділу метал-окалина. Тому на ранній стадії утворюються багаті хромом складні оксиди титану. Внаслідок активної дифузії хрому поблизу границі метал-оксидна плівка утворюються пори, які можуть грати роль бар'єрів на шляху дифузії металевих іонів металу. Утворенню пор також сприяє формування на початковій стадії нітриду титану. На шляху дифузії кисню стає оксид хрому і тому в подальшому зростає товщина окалини за рахунок утворення оксиду титану, який є оксидом з дефіцитом по кисню і не є захисним. Алюміній і кремній присутні у сплавах в малій кількості, тому їх оксиди розташовані на границі метал-окалина. Формування окалини на сплаві

$\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в основному визначається впливом ванадію, який при нагріві утворює легкоплавкий оксид V_2O_5 , що і обумовлює низьку робочу температуру сплаву.

Проведено дослідження поведінки сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ у порівнянні з потрійними сплавами системи Ti-Cr-Si при окисненні на повітрі при 900, 1000 та 1100°C встановлено, що сплав $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ має найвищі показники жаростійкості – його швидкість окиснення V_q при 900°C становить $0,06 \text{ мг} \times \text{см}^{-2} \times \text{год}^{-1}$ проти 0,11 для сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{34}\text{Si}_6$, а при 1100°C – 0,12 проти $0,15 \text{ мг} \times \text{см}^{-2} \times \text{год}^{-1}$.

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. Визначено вплив хімічного складу сплавів системи Ti-Cr-Si-Al-O на зміну фазового складу та механічні властивості сплавів. При збільшенні вмісту титану до 72 % ат., виникає титаноматричний композит, який містить апроксимант та два тверді розчини на основі α та β модифікацій титану. У сплаві $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$ в умовах надшвидкого охолодження (спінінгування) формується ікосаедрична фаза, твердість якої становить $H=15$ ГПа, а модуль $E=168$ ГПа. Проведений 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°C.

2. Методом гарячої твердості встановлені механізми пластичної деформації сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)_5$. Показано, що температурна залежність короткочасної твердості має 4 температурні інтервали:

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

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

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

IV. – ≥ 800 °C – енергія активації $U_{IV}\approx 6$ еВ відповідає рівню енергії активації міграції вакансій у титані (дифузійний механізм).

3. 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°C: $\sigma_{\text{пц}}=1496$ МПа, $\sigma_{\text{в}}=1587$ МПа, що є значно вище, ніж відомі в літературі. Встановлено, що при $0,64T_{\text{пл}}$ значення пластичності на тиснення досягають 30%, хоча за відомими даними Ю.В. Мільмана, квазікристалічні фази є крихкими до $0,8T_{\text{пл}}$.

4. Встановлено, що залежність тривалої твердості сплаву $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Al}_3\text{Si}_2(\text{SiO}_2)$ від часу витримки під індентором слабко спадає та може бути описана 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, що значно перевищує значення тривалої твердості жароміцних титанових сплавів системи Ti-Al-Si та деяких γ -

алюмінідів, отже досліджений в роботі сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ у двофазному стані ($1/1\alpha(TiCrSi)+TiCr_2$) характеризується підвищеною жароміцністю.

5. Вперше досліджено вплив легування (заміни частини хрому на V, Mn, Fe, Cu) на формування апроксиманту та його властивості. Встановлено, 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. Встановлено, що заміна частини хрому залізом та марганцем сприяє 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). Встановлено загальну пропорційність між значеннями H та E, яка характерна для інших квазікристалічних матеріалів (H/E=0,05), проте відношення для досліджених сплавів є вищим (H/E=0,075).

6. Вивчено процес окиснення сплавів різного складу, які містять 74 та 100 % апроксимантної фази. 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°C швидкість окиснення становить 0,07 мг/(см²×год), що перевищує майже вдвічі показники для сплавів на основі Ti-Al.

7. Вперше методом магнетронного напилення отримано квазікристалічне покриття зі сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, твердість якого становить 23 ГПа в аморфному стані і 19,6 ГПа в квазікристалічному (нанорозмірному стані), та визначено трибологічні характеристики одержаних матеріалів. Дослідження структури покриття показало присутність квазікристалічної фази. Встановлено, що магнетронне покриття із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ має коефіцієнт тертя складає 0,041-0,045. Згідно рівняння індентування (залежності $H/E_r-h_s/h_c$), рекордне значення $H/E_r=0,131$ відповідає аморфному стану.

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 зносостійких, жаростійких термобар'єрних покриттів зміцнюючих фаз у сплавах на основі Ti, композиційних матеріалах.

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., Rokytska 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.

Матеріали наукових конференцій

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 «Материалы и покрытия в экстремальных условиях».– Крим.– вересень 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. Карпець//49-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности».– Киев.– 14-18 июня 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.Карпець, М.О.Крапивка//5-та Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».–Київ.– 3-5 грудня 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. Карпець//6 Міжнародна наукова конф-я «Матеріали для роботи в екстремальних умовах».– Київ. – 1-2 грудня 2016р.

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, 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.Карпець, О.А.Рокицька, Ю.С.Борисов, М.О.Крапивка, А.В. Самелюк // VI-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений”.– Киев.– 22 – 24 мая 2018 г.–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.– 6 – 7 December 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.– 24-26 October 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.– 28-30 October 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.– 18 - 19 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,–10 – 11 грудня 2020 р.–С.202-205.

АНОТАЦІЯ

Рокицька О.А. Особливості формування та фізико-механічні властивості квазікристалів та їх апроксимантів у сплавах системи Ti-Cr-(Me)-Al-Si-O.-Рукопис.

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, індентування, твердість, покриття, жаростійкість.

АННОТАЦИЯ

Рокицкая Е.А. Особенности формирования и физико-механические свойства квазикристаллов и их апроксимантов 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 твердых раствора 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 достичь 100% квазикристаллическое состояние. 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 1,5-2 нм), которые, возможно, обусловлены фазонными дефектами. 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 одновременном введении Mn и Fe (по 10 % ат. каждого элемента) количество аппроксиманта увеличивается до 94% масс., твердость сплава $Ti_{60}Cr_{10}Mn_{10}Fe_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ при этом составляет значение E/13, которое является близким к значению теоретической твердости (E/10). Установлено, что частичная замена хрома 10 % ат. V приводит к формированию в литом сплаве $Ti_{60}Cr_{20}V_{10}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ 100% аппроксимантной фазы. Установлена общая пропорциональность между значениями H и E, которая характерна для других квазикристаллических материалов ($H/E = 0,05$), однако отношение для исследованных сплавов выше ($H/E = 0,075$). Впервые методом магнетронного напыления из сплава $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ 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. 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.

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.

Підписано до друку 04.08.2021 Формат 60×90/16.
Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Зам. № 160

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України.
03142, Київ, вул. Кржижановського, 3.