

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



ЄФІМОВ МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК:669.14.018.298:539.2:620.17:621.785.6

**ФІЗИЧНІ ЗАСАДИ ЗМІЦНЕННЯ СПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ
ТА ПОКРИТТІВ, ЩО МІСТЯТЬ КВАЗІКРИСТАЛИ СИСТЕМ
Al-Fe-Cr і Al-Cu-Fe**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2025

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Сидоренко Сергій Іванович,

Навчальний-науковий інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки;

доктор фізико-математичних наук, професор

Рудь Олександр Дмитрович,

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу Будови і властивостей твердих розчинів;

доктор фізико-математичних наук, професор

Семенко Михайло Петрович,

Фізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, професор кафедри фізики металів.

Захист дисертації відбудеться 11 вересня 2025 р. о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака (Крижанівського), 3, головний корпус, к. 208.

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

Автореферат дисертації розіслано ____ серпня 2025 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
кандидат фізико-математичних наук

С.С. Петровська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відкриття квазікристалів відбулось порівняно нещодавно, але вони впевнено здобувають своє місце в промисловості серед матеріалів з широким спектром службових властивостей.

Квазікристали це матеріали, в яких існує чітка впорядкована упаковка атомів і далекий орієнтаційний порядок, але відсутня періодичність у розташуванні атомів. Квазікристали характеризуються ротаційної симетрією 5-, 8-, 10- або 12- порядку, яка заборонена в кристалах.

Більшість квазікристалів, що було отримано при швидкій кристалізації виявились метастабільними, але також існує досить широкий ряд стабільних квазікристалічних фаз в системах на основі алюмінію (Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni та ін.), які присутні на діаграмі фазових рівноваг і можуть бути отримані при порівняно повільному охолодженні розплаву. Квазікристалам притаманна унікальна комбінація фізико-механічних властивостей: аномально високий електричний опір при температурі рідкого гелію (від 1300-11000 мкОм·см для Al-Cu-Fe до 40000 – 280000 мкОм·см для Al-Pd-Re), який зменшується зі зростанням температури, висока твердість (6–10 ГПа), високий модуль пружності (до 140 ГПа), висока зносостійкість, низький коефіцієнт тертя (в деяких умовах $< 0,1$) при порівняно невеликій густині ($\sim 4,7$ г/см³), підвищена корозійна стійкість та низька теплопровідність (2,3 Вт·м⁻¹·К⁻¹) на рівні кераміки ZrO₂. Дослідження механічних властивостей квазікристалів стандартними методами випробувань показало, що за низьких температур (зокрема при кімнатній) макродеформація в квазікристалах відсутня та в'язкість руйнування $K_{1c} = 1,7 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}. Структурне in-situ дослідження в трансесійному електронному мікроскопі довело, що деформація квазікристалів має переважно дислокаційний характер. Основною особливістю дислокацій у квазікристалі є те, що вони створюють навколо себе як звичайні пружні викривлення (фононні дефекти), так і відсутні в кристалічних тілах фазонні дефекти – локальні порушення квазіперіодичного трансляційного порядку квазікристала. Тому вектор Бюргерса дислокацій містить фононну і фазонну компоненти: $\vec{b} = \vec{b}_{\text{фон}} + \vec{b}_{\text{фаз}}$. Фазонні дефекти можуть переміщатися тільки за рахунок дифузії, що поряд із високим значенням напруження Пайєрлса, призводить до високого значення границі плинності та твердості.

Є підстави вважати нанорозмірні квазікристали окремим класом твердих тіл, властивості яких неможливо передбачити, користуючись знаннями про властивості крупнозеренних квазікристалічних, нанокристалічних чи аморфних матеріалів. Поведінка дислокацій у наноквазікристалах суттєво відрізняється від їхньої поведінки в нанокристалічних матеріалах (де вони швидко виходять на границі зерен) та в крупнозеренних квазікристалах (де утворення дислокацій обмежене високим значенням їх повної енергії через великий внесок у неї фазонних дефектів). Тому нанорозмірні квазікристали поєднують при кімнатній температурі дуже високу міцність з пластичністю.

Спроби отримати об'ємні матеріали з квазікристалів зустрічаються з труднощами через їх малу пластичність. В той же час поєднання високої твердості, високих пружних характеристик та низької щільності зробило наноквазікристали вельми перспективним матеріалом для дисперсійного зміцнення металів і сплавів. Наразі дослідження алюмінієвих сплавів, зміцнених квазікристалічними частками, знаходиться на початковому етапі і відсутність знань щодо механізми деформації квазікристалів заважає отриманню якісних конкурентноспроможних матеріалів.

Використання стабільних квазікристалів без в'язкої зв'язки має великі перспективи як матеріалу для захисних покриттів та в якості зміцнюючих часток в композитних матеріалах. Сьогодні головним недоліком квазікристалічних покриттів є невисока частка квазікристалічної складової в них та невисока адгезія квазікристалічних часток як в покриттях так і в композитних шарах.

Представлена робота спрямована на вирішення **актуальної наукової проблеми** розробки фізичних засад створення високоміцних станів у сплавах та композитних матеріалах на основі алюмінію, зміцнених квазікристалічними частками та в квазікристалічних покриттях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертацію було виконано у відділі фізики високоміцних та метастабільних сплавів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках наступних тем відомчого замовлення: 1.6.2.3.98 «Розробка фізико-хімічних основ формування структури та властивостей матеріалів із складнолегованих сплавів алюмінію, одержаних при нерівноважній кристалізації розплаву» (1998 – 2000 рр., № д/р 0198U004879); 1.6.2.6-00 «Розвинення фізичних основ міцності та руйнування квазікристалічних матеріалів на основі алюмінію» (2000 – 2002 рр., № д/р 0100U003198); 1.6.2.5-01 «Фізико-хімічні основи створення високоміцних та жароміцних алюмінієвих сплавів, зміцнених нанорозмірними фазами з аморфною та квазікристалічною структурою» (2001-2003 рр., № д/р 0101U001649); Ц5-02 «Квазікристали. Створення матеріалів з підвищеним рівнем фізико-механічних властивостей» (2002-2006 рр., № д/р 0102U001258); Ц/ПІ 19-07 «Квазікристали на основі алюмінію та їх апроксиманти, фундаментальні проблеми деформації, руйнування та отримання високоміцних станів композиційних матеріалів» (2007-2011 рр., № д/р 0107U002711); ПІ-23-12 (Ц) «Розробка фізичних та технологічних основ отримання квазікристалічних високотемпературних корозійностійких матеріалів та покриттів» (2012-2016 рр., № д/р 0112U002300); ПІ-17-17 (Ц) «Високоміцні сплави алюмінію з додатковим дисперсійним зміцненням квазікристалами та інтерметалідами для роботи в екстремальних умовах підвищених температур» (2017-2021 рр., № д/р 0117U001057); конкурсних тематик: Н43-04 «Дослідження механізмів деформації та руйнування і механічних властивостей аморфних та квазікристалічних матеріалів в наноструктурному стані» (2004-2006 рр., № д/р 0104U006637); 83/Н-10 – 83/Н-14 «Об'єднаний проект: Фундаментальні проблеми зварювання алюмінієвих сплавів з дисперсною та

наноквазікристалічною структурою для використання при підвищених до 300 °С температурах. Розділ 1. Розробка зварюваних алюмінієвих сплавів, зміцнених наноквазікристалічними частками, для використання при підвищених температурах до 300 °С, та дослідження фізичних проблем міцності сплавів та їх зварних з'єднань» (2010-2014 рр., № д/р 0110U005587); за договорами № 17–12 та №17–13 «Фундаментальні дослідження структури та фізико-хімічних властивостей квазікристалічних матеріалів та розробка технології отримання квазікристалічних порошків та матеріалів на їх основі» (2012-2013 рр., № д/р 0112U005235); за договорами № М/183-2017 та М/48-2018 «Розробка високоміцних, термобар'єрних квазікристалічних покриттів» (2017-2018 рр., № д/р 0117U003740); за договорами № 05-03-20(533) та № 05-03-20/21/553 «Розробка фундаментальних основ отримання алюмоматричних композитів, зміцнених наноквазікристалами, для роботи при підвищених температурах, і вивчення процесів їх контактного пружно-пластичного деформування» (2020-2021 рр. № д/р 0120U103209).

Міжнародних проєктів УНТЦ: P061 «Structure and Properties of Elevated Temperature Al Alloys» (2002-2004 pp.); 1630 «Quasicrystals: obtaining compact materials and thermal-sprayed coatings, problems of deformation and fracture» (2002 – 2004 pp.); 3327 «Advanced nanostructured aluminum alloys reinforced with nanosize quasicrystalline particles» (2005-2007 pp.) та проєкту International Cooperative Research and Development Project between Korea and Ukraine №196 «Fabrication of the metallic powder by the method of water-atomization and determination of the possibilities for consolidation technology» (2007-2008 pp.).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розвиток фундаментальних фізичних уявлень щодо механізму деформації квазікристалічних матеріалів на основі сплавів алюмінію як наукової основи для створення високоефективних сплавів, покриттів та композитних матеріалів з широким спектром службових характеристик.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити механічну поведінку квазікристалів системи Al-Cu-Fe в широкому температурному інтервалі методом індентування.
2. З'ясувати закономірності зв'язку хімічний склад → технологія отримання → структура → механічні властивості алюмінієвих сплавів на базі системи Al-Fe-Cr, зміцнених нанорозмірними квазікристалічними частками.
3. Дослідити вплив типу квазікристалічної/кристалічної будови зміцнюючих часток на рівень механічних властивостей сплавів системи Al-Fe-Cr.
4. На підставі одержаних результатів визначити фізичні причини міцності та пластичності сплавів алюмінію з наноквазікристалічним зміцненням та запропонувати фізичну модель процесів, що відбуваються при деформації сплавів такого типу.
5. Визначити фізичні принципи отримання квазікристалічних захисних покриттів системи Al-Cu-Fe методом високошвидкісного повітряно-паливного

напилення зі збереженням квазікристалічної структури вихідного порошку. Визначити вплив фазового складу покриттів на їх адгезійну міцність.

6. Визначити фізичні засади створення приповерхневих зміцнених композитних шарів з використанням часток стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe.

Об'єкти дослідження. Закономірності формування підвищеного рівня механічних властивостей в матеріалах на основі алюмінію, що містять ікосаедричні квазікристалічні фази.

Предмет дослідження. Зливки та зразки зі спечених порошків стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, жароміцні сплави системи Al-Fe-Cr, зміцнені метастабільними наноквазікристалічними частками, квазікристалічні газотермічні покриття системи Al-Cu-Fe та композитні шари в алюмінії і сплаві АМг6, зміцнені частками стабільного квазікристалу $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

Методи дослідження. Металографічний, рентгеноструктурний та хімічний аналізи, скануюча (СЕМ) та трансмісійна (ТЕМ) електронна мікроскопія, дослідження залишкових напружень у покриттях рентгенівським методом, механічні випробування на розтяг, згин та адгезійної міцності, визначення твердості та мікротвердості. Визначення механічних властивостей при локальному навантаженні матеріалу пірамідальними інденторами з різним кутом заточки.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Для квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування побудовано криві деформації при кімнатній та підвищених температурах (200, 400, 550 та 720 °С). В інтервалі температур до 400 °С на кривих деформації виявлена стадія розміцнення, яка зазвичай відсутня в кристалічних матеріалах. Встановлено, що на температурній залежності твердості квазікристалів HV(T) існують дві ділянки: атермічна низькотемпературна (77–600 К) і ділянка (> 600 К), де твердість різко знижується з підвищенням температури. Природа атермічної ділянки пояснюється фазовим переходом при індентуванні, що призводить до формування більш пластичної фази, аналогічно процесам, які спостерігаються в напівпровідникових кристалах.

На основі температурної залежності твердості, модуля пружності та коефіцієнта Пуассона отримана температурна залежність характеристики пластичності δ_H та показано, що при $T > 600$ °С ($\approx 0,85 T_m$) квазікристали системи Al-Cu-Fe виявляють макропластичність.

Для квазікристалів Al-Cu-Fe отримана математична залежність відносної величини модуля пружності (E/E_0) від гомологічної температури (T/T_m) у вигляді полінома другого ступеня та показано, що вона корелює з аналогічною залежністю для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів і металів.

Дослідження квазікристалів Al-Cu-Fe методом індентування дозволило на основі отриманої температурної залежності твердості розрахувати значення енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V , які виявились

близькими за величинами до значень U і V тугоплавких сполук (карбідів, боридів).

2. Встановлено, що пластичність сплавів алюмінію системи Al-Fe-Cr (на рівні 5 – 8 %), які містять 35 – 40 % об. нанорозмірних зміцнюючих часток, обумовлена саме їх квазікристалічною будовою, при такому ж вмісті кристалічних зміцнюючих часток пластичність складає 0,7 %. Висока пластичність обумовлена особливими властивостями міжфазних границь між квазікристалічними частками та матрицею α -Al, які можуть бути як стоками, так і генераторами дислокацій в процесі навантаження. В процесі навантаження дислокації призводять до локальної деформації з фазовим переходом в тонкому поверхневому шарі наноквазікристалічних часток в апроксимантну фазу, що релаксує напруження і збільшує рівень деформації до появи мікротріщин.

3. Доведено, що міцність сплавів системи Al-Fe-Cr, зміцнених наноквазікристалічними частками, забезпечується високою твердістю та високим модулем пружності квазікристалів; високою об'ємною часткою наноквазікристалічних зміцнюючих частинок в алюмінієвій матриці (до 40 % об.); формуванням дрібних зерен α -Al розміром до 200-500 нм та присутністю деякої кількості твердих оксидів Al_2O_3 .

4. Базуючись на дослідженні особливостей високотемпературної деформації стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, запропоновано при отриманні покриттів методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення нагрівати порошинки до температур $0,85 T_m$, при яких квазікристали стають пластичними. При цьому структура покриттів, яка забезпечує високі показники твердості та адгезійної міцності, формується завдяки високій швидкості та високій пластичності часток квазікристалів системи Al-Cu-Fe при температурі 600 °C.

5. Встановлено, що в приповерхневих композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6, зміцнених частками стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe, квазікристалічні зміцнюючі частки діють в якості додаткових джерел дислокацій, сприяють збільшенню щільності дислокацій та утворенню дислокаційних комірок. Такі композитні шари мають підвищений рівень твердості та досить великий рівень внутрішніх стискаючих напружень, що сприяє підвищенню опору зносу модифікованої поверхні.

Практична цінність одержаних результатів. Отримані результати є фундаментальною базою для створення високоміцних сплавів алюмінію, покриттів та композитних шарів з квазікристалічною та наноквазікристалічною структурою. Розроблені алюмінієві сплави, зміцнені наноквазікристалічними частками, відповідають сучасним вимогам до конструкційних матеріалів в авіації і ракетобудуванні та за своїми механічними властивостями при 300 °C перевищують відомі деформівні сплави алюмінію. Захисні квазікристалічні покриття системи Al-Cu-Fe призначені для застосування у багатьох галузях промисловості: від виробництва кухонного посуду до теплозахисних покриттів в машинобудуванні та моторобудуванні. Зміцнення поверхні сплавів алюмінію та

його сплавів частками стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe поліпшить довготривалість роботи виробів в умовах жорсткої експлуатації. Практична реалізація результатів роботи поряд із технічними і технологічними перспективами сприятиме розвитку алюмінієвого виробництва і високотехнологічних галузей на його основі в Україні.

Персональний внесок здобувача. Формулювання мети, постановка та методи вирішення наукових задач, аналіз і узагальнення отриманих результатів належать автору. Безпосередньо автором виконані рентгеноструктурні дослідження. Металографічний аналіз виконано разом з к.ф.-м.н. Н.П. Захаровою, дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії виконано разом з к.ф.-м.н. М.І. Даниленком, скануючої електронної мікроскопії – з А.В. Самелюком, стандартні механічні випробування та визначення адгезійної міцності виконано разом з к.ф.-м.н. В.А. Гончаруком, визначення механічних властивостей методами індентування разом з к.ф.-м.н. С.І. Чугуновою, к.ф.-м.н. І.В. Гончаровою та к.ф.-м.н. О.А. Голубенком. Разом з д.ф.-м.н. Б.Н.Мордюком визначено вплив ультразвукової ударної обробки на формування приповерхневих композитних шарів в алюмінії. В поточному обговоренні результатів дисертаційної роботи брали участь академік НАНУ С.О. Фірстов та чл.-кор. НАНУ Ю.В. Мільман, яким автор висловлює свою щирю подяку за всебічну підтримку та конструктивні дискусії.

Автором зроблено аналіз літературних даних за темою дисертації [11, 20, 23]. Автором проведено дослідження структури, механічних властивостей та визначено механізми деформації сплавів алюмінію зміцнених наноквазікристалічними частками системи Al-Fe-Cr [1, 4, 5, 13, 17, 18, 28, 29, 31, 33, 34, 35], зливків стабільних квазікристалів та газотермічних покриттів системи Al-Cu-Fe [2, 5 - 10, 16, 19, 26, 27, 30, 32], також визначено властивості та умови формування зміцнених стабільними квазікристалами системи Al-Cu-Fe композитних шарів в алюмінію та сплаві АМг6 [14, 15, 21, 24, 25].

У дисертаційні роботі наведено результати досліджень, які були виконані при безпосередній участі автора в період з 1994 по 2024 р. Під час підготовки експериментів, аналізу результатів, формулювання висновків внесок автора був вирішальним. Автором особисто підготовлені більшість публікацій та зроблені доповіді на конференціях.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 32 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, а саме: XV Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем 2025», 22-23.05.2025, Чернігів, Україна; IX міжнародна Самсонівська конференція MSRC-2024: «Матеріалознавство тугоплавких сполук», 27-30.05.2024, Київ, Україна; Наноструктурні композитні сплави 12-та Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2024), 21-24.08.2024, Ужгород, Україна; II International Scientific and Technical Conference an innovative solution to the pressing problems of the chemical mining industry, 17.05.2024, Nukus,

Uzbekistan; IX International Scientific and Practical Conference «Current Issues and Prospects for the Development of Science Research», 19-20.06.2024, Orléans, France; International conference on welding and related technologies WRT-2024», 7-10.10.2024, Яремча, Україна; XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем 2023», 25-26.05.2023, Чернігів, Україна; X Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем – 2020», 23-24.09.2020, Чернігів, Україна; Конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України, 25-27.05.2016, Київ, Україна; 5 Міжнародна конференція HighMatTech, 5-8.10.2015, Київ, Україна; USA-Ukraine Workshop «Advanced Materials for Extreme Environment», 31.10-2.10.2012, Київ, Україна; VII міжнародна конференція «Матеріали та покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування екологічно чистих технологій виробництва та утилізації виробів», 24-28.09.2012, Кацевелі, Україна; Конференція «ПМ-2012: Порошкова металургія: її сьогодні і завтра, присвячена 60-річчю ІПМ НАНУ», 27-30.11.2012, Київ, Україна; 49 Міжнародна конференція «Актуальні проблеми міцності 2010», 14-18.06.2010, Київ, Україна; International conference of sintering «Sintering-2009», 7-11.09.2009, Київ, Україна; Конференція «НАНСИС 2007, Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології», 21-23.11.2007, Київ, Україна; Міжнародна конференція «HighMatTech 2007», 15-19.10.2007, Київ, Україна; International Conference «Clusters and nanostructured materials» (CNM'2006), 2006, Київ, Україна; Міжнародна конференція «Сучасне матеріалознавство: досягнення та проблеми MMS-2005», 26-30.09.2005, Київ, Україна; NATO Advanced Research Workshop «Metallic Materials with High Structural Efficiency», 7-13.09.2003, Київ, Україна; International Conference «Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges», 4-8.11.2002, Київ, Україна.

Публікації. Матеріали дисертації повною мірою викладено у 68 наукових працях, з яких 21 стаття (з них 6 статей у реферованих журналах, віднесених до 1-го і 2-го квартилів (Q1 і Q2), 13 статей в журналах, віднесених до 3-го та 4-го квартилів (Q3 і Q4) відповідно до класифікації SCImago, 9 статей у журналах, включених до переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»)), 32 тези доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях, 2 статті в Енциклопедії Сучасної України та Збірнику «Наука про матеріали: досягнення та перспективи».

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 316 найменувань та додатку. Повний обсяг дисертації становить 372 стр. та містить 188 рисунків та 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації та її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету та основні задачі дослідження, її наукову новизну та практичну цінність результатів, відображено персональний внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів дослідження, а також про наукові праці, опубліковані за темою дисертації із зазначенням особистого внеску автора, наведено дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі проведено огляд сучасної наукової літератури, що стосується будови квазікристалів, та розглянуто методи подання опису структур квазікристалів, їх електронну будову і термічну стабільність. Розглянуті особливості опису дефектної структури в квазікристалах, а саме фононну і фазонну компоненти вектору Бюргерса. Окремо акцентовано на відмінностях між квазікристалами та звичайними кристалічними матеріалами, а також на особливостях механічної поведінки наноквазікристалів, що вирізняють їх як окрему групу твердих тіл. Визначено ключові напрями практичного застосування квазікристалічних матеріалів та наголошено на основні проблеми, які виникають при створенні матеріалів на основі квазікристалів. На підставі проведеного аналізу визначені мета роботи та актуальні завдання експериментальних та теоретичних досліджень.

У другому розділі описано методи отримання матеріалів на основі сплавів алюмінію систем Al-Cu-Fe та Al-Fe-Cr, які містять квазікристалічні складові, а саме отримання порошків методом розпилення розплаву водою високого тиску, методика екструзії порошків, отримання покриттів методами газодинамічного напилення та композитних шарів шляхом ультразвукової ударної обробки поверхні алюмінію та сплаву АМг6. Наведено основні методи дослідження структури та механічних характеристик дослідних матеріалів. Рентгеноструктурні дослідження здійснювалися на рентгенівському дифрактометрі ДАРТ-УМ1 в CuK_α випромінюванні, визначення рівня залишкових напружень в зміцнених композитних шарах проводили $\sin^2\psi$ методом. Мікроструктуру досліджували методами оптичної мікроскопії (ОМ) в мікроскопі МИМ-10, трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) в мікроскопах JEM-100CX і JEM – 2100F та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) в мікроскопі Superprobe-733. Хімічний аналіз провадили методами РФА і спектральними методами. Механічні властивості визначено на розривній машині 1246 в діапазоні температур 20 – 400 °С.

Вимірювання мікротвердості за кімнатної температури проводили на приладі ПМТ-3, за температури -196 °С – на установці ПМТН, за підвищених температур – на оригінальній установці «гаряча твердість». Використання набору пірамідальних тригранних інденторів з різними кутами загострення при вершині дозволило побудувати криві деформації при кімнатній та підвищених температурах.

Для оцінки адгезійної/когезійної міцності покриттів при випробуваннях на відрив використовували розривну машину Р-5. Крім того, міцність адгезії системи покриття-підкладка пару оцінювали за допомогою випробувань на триточковий згин.

У третьому розділі наведено результати досліджень механічної поведінки ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe(Sc).

Дослідження при кімнатній температурі квазікристалів стандартними методами механічних випробувань ускладнено тим, що квазікристали при кімнатній температурі не виявляють макропластичність, однак при локальному навантаженні індентором вони можуть бути деформовані до значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування. В зв'язку з цим дослідження механічних властивостей квазікристалів проводилось методом індентуванням при кімнатній та підвищених температурах.

Було показано, що в квазікристалах на кривих деформації, отриманих методом індентування в координатах «твердість за Меєром HM –

загальна деформація під індентором ϵ_t » (рис. 1), після ділянки деформаційного зміцнення спостерігається ділянка інтенсивного розміцнення, яка зазвичай відсутня в металах та сплавах з кристалічною структурою. Ефект розміцнення квазікристалів в процесі пластичної деформації пов'язаний зі збільшенням щільності фазонних дефектів, що виникають у квазікристалах при деформації і призводять до зменшення квазікристалічного порядку. В кристалічних тілах фазонні дефекти відсутні, тому на їх кривих деформації, після ділянки деформаційного зміцнення спостерігається плато, або подальше зростання напружень.

В роботах Ю.В.Мільмана зі співробітниками [Yu.V.Milman et al. Acta Met. and Mater. 1993. V.41, No.9. P.2523-2532] було запропоновано з вимірів твердості (HV) розрахувати характеристику пластичності δ_H , як частку пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації під індентором:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \left(1 - \nu - 2\nu^2 \right) \frac{HV}{E}, \quad (1)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона, E – модуль Юнга матеріалу.

Було встановлено критичне значення характеристики пластичності $\delta_{Hcr} \approx 0,9$ при досягненні якого з'являється пластичність при стандартних механічних

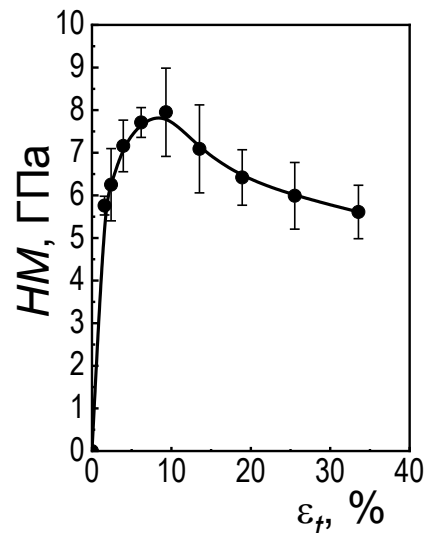


Рис. 1. Крива деформації зразку стабільного квазікристалу AlCuFe(Sc) отримана методом індентування за кімнатної температури

випробуваннях на згин і розтяг. Для визначення δ_H в інтервалі температур були розраховані значення E та ν від температури через константи Ламе (λ , μ) на основі підходу, запропонованому в роботі [K.Tanaka et al. Philosophical Magazine A. 1996. V.73, is.6. P.1715-1723]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad \text{та} \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (2)$$

Отримана залежність $E(T)$ для квазікристалів системи Al-Cu-Fe поводитьсья подібно до $E(T)$ для металів, тобто незначно змінюється за невеликих температур і різко знижується з підвищенням температури (рис. 2 а). Значення ν від температури практично не змінюється і лежить у межах від 0,22 до 0,25 (рис. 2 б).

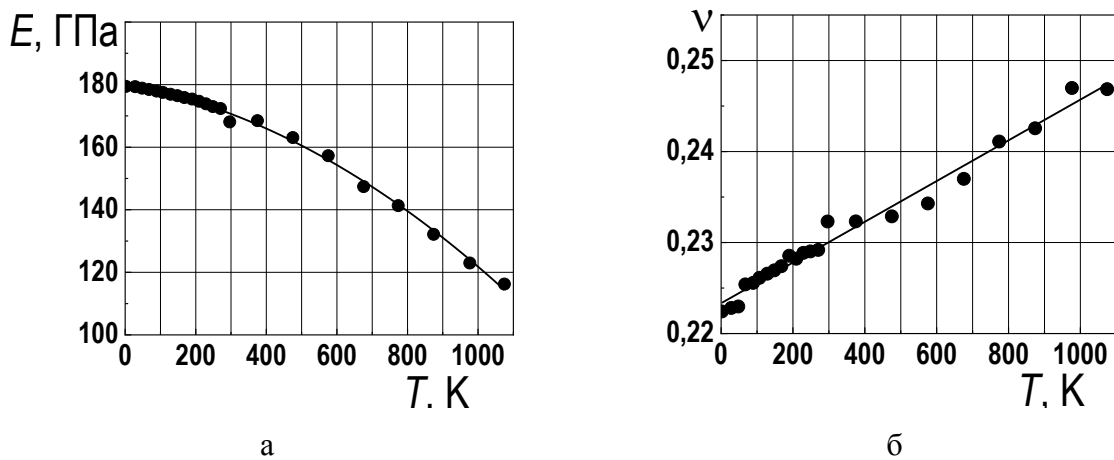


Рис. 2. Залежність модуля Юнга E (а) і коефіцієнта Пуассона ν (б) від температури для КК системи Al-Cu-Fe

У роботі [D. Zakarian, A.Khachatryan, S.Firstov. Metal Powder Report. 2019. V.74, No.4. P.204-206] була отримана аналітична формула температурної залежності відносної величини модуля пружності ($E(T)/E_0$) для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів та металів (рис. 3, крива 1):

$$\frac{E(T)}{E_0} = 1 - 0,2 \frac{T}{T_m} - 0,25 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2. \quad (3)$$

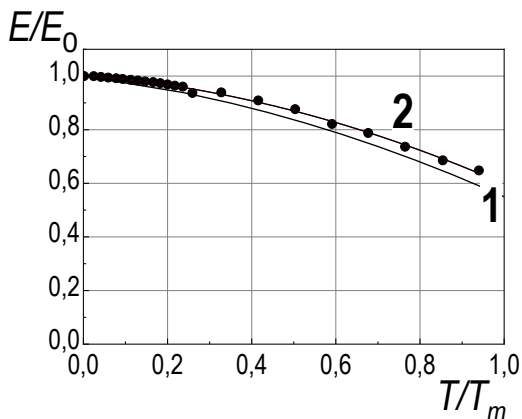


Рис. 3. Залежність E/E_0 від T/T_m :
1 – для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів та металів за (3),
2 – для стабільних ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe

Для ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Fe, враховуючи $E_0 = 179,42$ ГПа, $T_m = 1143$ К, залежність $E(T)$, отримана через константи Ламе, в координатах $E/E_0 - T/T_m$ представлена кривою 2 на рис. 3. Апроксимація цієї кривої поліномом другого ступеня дає дуже схожу залежність з формулою (3):

$$\frac{E(T)}{E_0} = 1 - 0,127 \frac{T}{T_m} - 0,279 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2. \quad (4)$$

Таким чином, залежність модуля пружності від температури для стабільних ікосаедричних квазікристалів Al-Cu-Fe дуже схожа на поведінку ковалентних кристалів, що є підтвердженням того, що міжатомні зв'язки у квазікристалах мають переважно ковалентний характер.

Дослідження зразку масивного квазікристалу складу $\text{Al}_{62,56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Sc}_{0,44}$, який було отримано методом плавлення в дуговій печі зі швидкістю охолодження 300 °/с показало, що величина мікротвердості в інтервалі 20 - 400 °С слабо залежить від температури і становить 7 - 8 ГПа (рис. 4 а). Відповідно величина δ_H також змінюється незначно. За кімнатної температури $\delta_H \approx 0,75$, що є типовим значенням для квазікристалів (рис. 4 б). З підвищенням температури, величина мікротвердості починає знижуватися і при 720 °С досягає значення 1 ГПа.

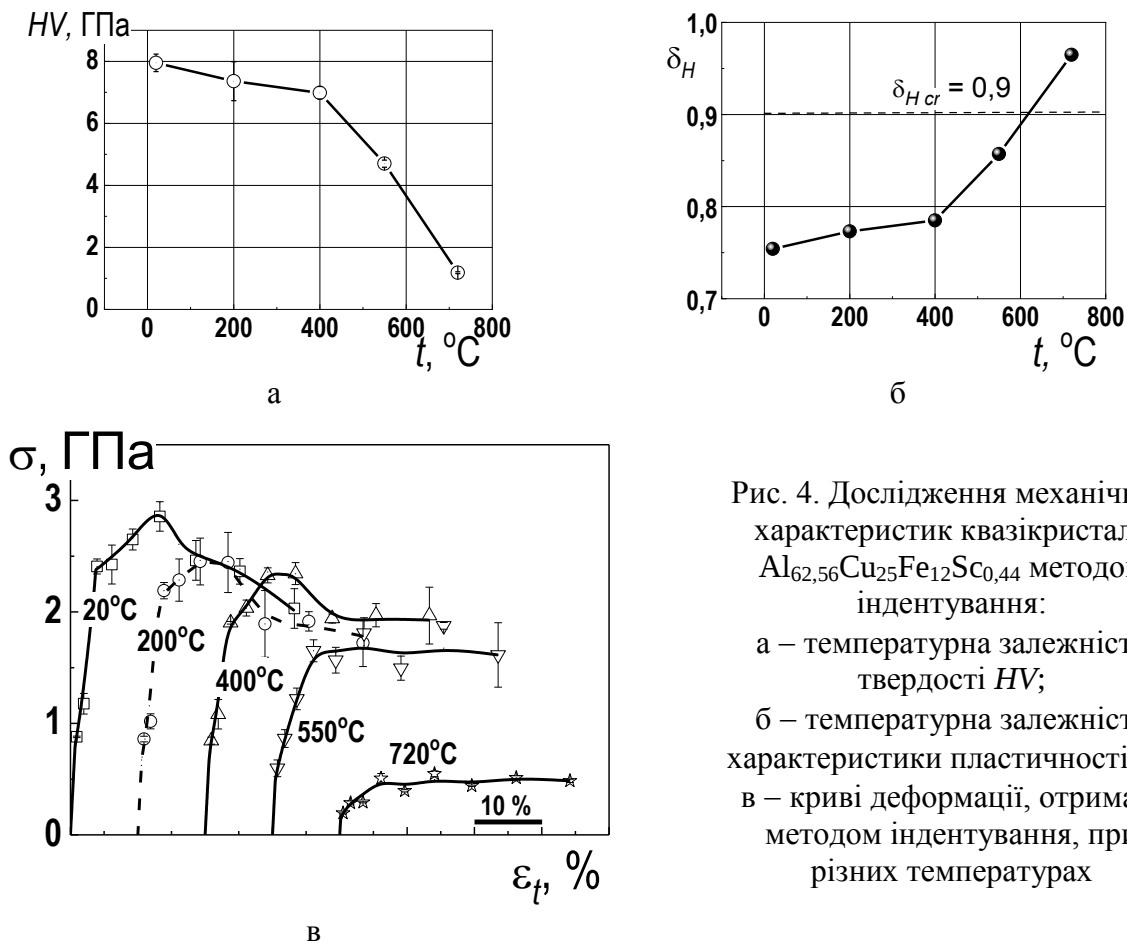


Рис. 4. Дослідження механічних характеристик квазікристалу $\text{Al}_{62,56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Sc}_{0,44}$ методом індування:
а – температурна залежність твердості HV ;
б – температурна залежність характеристики пластичності δ_H ;
в – криві деформації, отримані методом індування, при різних температурах

На цій же ділянці спостерігається різке підвищення значень характеристики пластичності δ_H . При 720 °С $\delta_H \approx 0,95$ (рис. 4 б). При температурі 600 °С (яка складає $(0,7-0,8)T_m$ у квазікристалів системи Al-Cu-Fe величина $\delta_H \approx 0,9$, тобто

вище цієї температури у них з'являється макропластичність. Подальше підвищення температури дає змогу деформувати квазікристали до значних ступенів деформації.

На рис. 4 в наведено криві деформації, отримані методом індентування, при кімнатній температурі та 200, 400, 550 та 720 °С. В інтервалі 20-400 °С за деформації, яка не перевищує $\varepsilon_t = 10\%$, спостерігається стадія деформаційного зміцнення матеріалу, потім настає стадія деформаційного розміцнення. За температури випробувань 550 та 720 °С стадія деформаційного зміцнення триває до $\varepsilon_t = 5\%$, деформаційного розміцнення не спостерігається, напруження залишається постійним до $\varepsilon_t = 30\%$ і характер залежності $\sigma(\varepsilon_t)$ набуває вигляду типового для металевих матеріалів.

Таким чином, ефект деформаційного розміцнення квазікристала системи Al-Cu-Fe зменшується при підвищенні деформації від кімнатної температури до 720 °С. При кімнатній температурі цей ефект максимальний.

Дослідження квазікристалів Al-Cu-Fe методом індентування також дозволило на основі залежності $HV(T)$ зі застосуванням методики термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності В.І.Трефілова та Ю.В.Мільмана розрахувати значення енергії активації руху дислокацій та активаційного об'єму: $U = 1,68\text{--}1,83\text{ еВ}$, $V = 128\text{--}132 \cdot 10^{-24}\text{ см}^3$, які близькі за величиною до значень U і V для тугоплавких сполук (карбідів, боридів).

У четвертому розділі представлено результати дослідження особливостей структуроутворення деформованих сплавів системи Al-Fe-Cr зміцнених наноквазікристалічними частками (табл. 1), наведено їх механічні властивості, запропоновано механізми зміцнення та забезпечення достатньої пластичності.

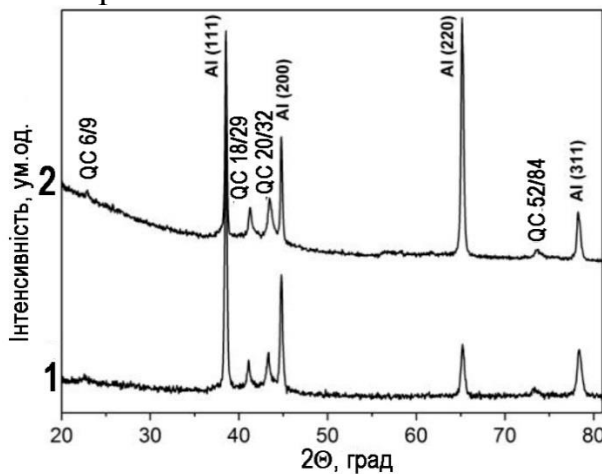
За даними рентгеноструктурного аналізу порошкові сплави системи Al-Fe-Cr представляють собою матрицю $\alpha\text{-Al}$, зміцнену ікосаедричною квазікристалічною фазою (QC) (рис. 5 а). В сплавах системи Al-Fe-Cr-V-Si додатково до квазікристалічних частинок спостерігаються частинки інтерметалідів $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. Квазікристалічні частинки в сплаві системи Al-Fe-Cr на ТЕМ знімках у світлому полі мають округлу форму, їх середній розмір складає 40-200 нм (рис. 5 б). Типова дифракційна картина від ікосаедричної квазікристалічної фази наведена на рис. 5 в. В екструдованих сплавах системи Al-Fe-Cr формуються зерна $\alpha\text{-Al}$ розміром 100 – 500 нм. Структура сплаву є нерівномірною – спостерігаються ділянки з різним розміром як квазікристалічних зміцнюючих частинок, так і зерен алюмінієвої матриці, що є наслідком різниці в структурі порошків в зв'язку з умовами охолодження при отриманні порошків.

Легування Zr, Ti, Mo та Nb не змінює принциповий вигляд структури алюмінієвих жароміцних сплавів системи Al-Fe-Cr зміцнених наноквазікристалічними частинками.

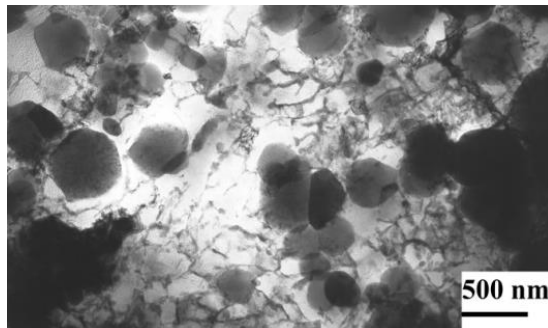
Таблиця 1. Хімічний склад, твердість (HV) та механічні властивості (σ_{YS} – границя плинності, σ_{UTS} – границя міцності, δ – подовження до руйнування) алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr при випробуваннях на розтяг в діапазоні температур, в порівнянні з промисловими деформівними сплавами алюмінію 7076 та 2618.

Хімічний склад, ат. %	Температура випробування, °C									
	20 °C				300 °C			400 °C		
	<i>HV</i> , ГПа	σ_{YS} , МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %	σ_{YS} , МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %	σ_{YS} , МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %
Al ₉₄ Fe ₃ Cr ₃	1,66	485	542	7,0	283	297	3,5			
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr _{2,5} Ti ₁	1,59	546	585	8,4	328	345	3,9	170	190	6,2
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr _{2,5} Ti _{0,5} Zr _{0,5}	1,61	648	677	7,0	331	351	1,8			
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr ₃ Mo _{0,5}	1,66	412	575	6,8	298	323	3,0	157	179	5,0
Al ₉₄ Fe _{2,5} Cr ₃ Nb _{0,5}	1,74	518	596	5,6	318	339	2,1	186	205	4,9
Al ₉₃ Fe ₂ Cr _{2,5} V _{0,75} Si _{1,75}	1,54	445	490	8	247	264	7,5			
Al ₉₃ Fe ₂ Cr ₂ V _{0,75} Si _{1,75} Ti _{0,5}	1,68	472	531	11,6	258	277	5			
Al ₉₃ Fe Cr ₂ V _{0,5} Si _{1,5} Ti _{0,5} Zr _{0,5}	1,80	567	605	8,6	283	303	5			
7076 Al-7Zn-2Mg-Cu-Zr		640	700	10	75	80	32			
2618 Al-2,3Cu-1,6Mg		272	440	10	31	52	50	24	34	80

Легування Zr, Ti, Mo та Nb не змінює принциповий вигляд структури алюмінієвих жароміцних сплавів системи Al-Fe-Cr зміцнених наноквазікристалічними частинками.



а



б



в

Рис. 5. Структура сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$:
а – рентгенограма вихідного порошку (1) та екструдованого прутка (2);
б – ТЕМ зображення світлого поля;
в – електронна мікродифракція від квазікристалічної частинки

Дослідження хімічного складу ікосаедричних квазікристалічних часток в електронному мікроскопі високої роздільної здатності показало, що в сплаві $Al_{94}Fe_3Cr_3$ квазікристалічна частинка має склад $Al_{88,8}Fe_{4,3}Cr_{6,9}$, а в сплаві $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ – $Al_{87,2}Fe_{4,1}Cr_{6,3}Ti_{2,4}$.

Висновки про об'ємну частку зміцнюючої наноквазікристалічної фази зроблено на основі порівняння даних, отриманих методами кількісного рентгеноструктурного аналізу та ТЕМ, при цьому в межах похибки данні співпадають. Визначено, що доля квазікристалічних часток в досліджених сплавах складає 35 – 40 % об.

Механічні властивості наноструктурованих жароміцних алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr+(Zr, Ti, Mo, V, Nb) характеризували величинами мікротвердості та результатами стандартних механічних випробувань на розтяг (табл. 1). Отримані дані свідчать, що завдяки збільшенню пересиченості твердого розчину за рахунок легування сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_3\text{Cr}_3$ титаном та цирконієм, підвищуються як твердість, так і характеристики міцності екструдованих прутків. Доведено, що Ti та Zr входять до складу як алюмінієвої матриці так і зміцнювальних частинок. Заміна Ti на Mo та Nb у сплаві $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ приводить до зростання рівня міцності при 400 °С. У сплавах на основі $\text{Al}_{93}\text{Fe}_2\text{Cr}_{2,5}\text{V}_{0,75}\text{Si}_{1,75}$, в яких дисперсійне зміцнення забезпечується за рахунок ікосаедричної квазікристалічної фази та інтерметалідів $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, легування комплексом (Ti+Zr) також зумовлює рост міцностних характеристик.

Виконано розрахунки рівня фононних та фазонних викривлень у квазікристалах системи Al-Fe-Cr-Ti за методикою роботи [R.Manaila, R.Popescu, A.Jianu et all. Journal of Materials Research. 2000. V.15(1). P.56-62]. Показано, що рівень викривлень обох типів в двофазному сплаві системи Al-Fe-Cr, вищий ніж в однофазному квазікристалі $\text{Al}_{84,2}\text{Fe}_7\text{Cr}_{6,3}\text{Ti}_{2,5}$.

Середній рівень мікронапружень в алюмінієвій матриці, розрахований за розширенням дифракційних ліній $\alpha\text{-Al}$, знаходиться на рівні для холоднокатаних металів і складає $\Delta a/a = 3,4 \cdot 10^{-3}$.

Типове зображення поверхні руйнування зразків сплавів системи Al-Fe-Cr наведено на рис. 6. Руйнування відбувалося за типом «конус-чашка» з утворенням великого плаского дна. Злам є пластичним і контролюється утворенням порожнин біля квазікристалічних частинок. Ці порожнини зростають при подальшому розтязі матеріалу, в процесі формування «шийки» зливаються і утворюють ямковий контраст на поверхні руйнування.

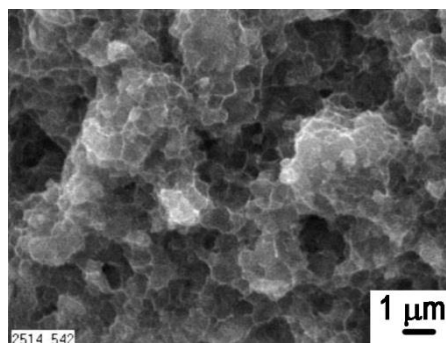


Рис. 6. СЕМ зображення поверхні руйнування прутка сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$ при кімнатній температурі

Хімічний аналіз показав, що вміст кисню на поверхні водорозпиленних порошків сплавів системи Al-Fe-Cr безпосередньо після отримання та сушіння дорівнював 0,5 % мас., після проведення дегазації та компактування при 350 °С вміст кисню знизився в 10 разів і склав 0,05 % мас. За оціночним розрахунком в екструдованому сплаві можливий вміст Al_2O_3 складає 0,018 % мас. СЕМ

дослідженням довело, що частинки оксидів розташовуються вздовж волокон в деформованому прутку, додатково зміцнюючи його.

Для з'ясування ролі структурного стану нанорозмірних зміцнюючих частинок на механічні властивості екструдованих сплавів було досліджено штаби зі сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, які були отримано при температурах екструзії 400, 410, 420 та 450 °C. Саме цьому сплаву притаманна найбільш оптимальна комбінація міцності й пластичності (табл. 1). Дослідження структури штабів методами TEM та рентгеноструктурного аналізу довели, що при температурі екструзії 400 °C в матеріалі повністю зберігалася двофазна структура Al матриця + квазікристалічна зміцнююча фаза (QC) (рис. 7). Механічні властивості штабів з такою структурою наведено в табл. 2.

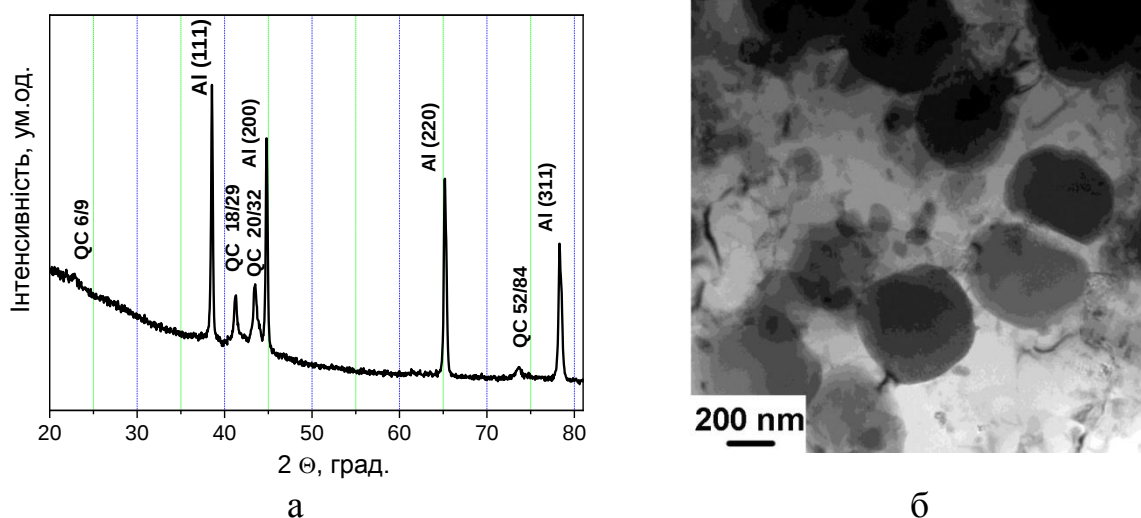


Рис. 7. Структура штаби зі сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, температура екструзії 400 °C:
а – рентгенограма, б – TEM зображення світлого поля

Таблиця 2. Механічні властивості при випробуваннях на розтяг сплавів $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, отриманих при різних температурах екструзії

Температура екструзії, °C	Структурний стан	σ_{YS} , МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %
450	Al + $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$	445,8	484	0,67
420	Al + $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ + QC	429,3	515,9	4,35
410	Al + QC + $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$	449,3	522,7	5,17
400	Al + QC	430,5	524,5	5,55

При підвищенні температури екструзії до 410 °C починається розпад метастабільної зміцнюючої фази і в структурі сплаву з'являються кристалічні інтерметаліди $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. При температурі екструзії 420 °C в сплаві матриця алюмінію зміцнена головним чином інтерметалідами $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ з невеликою домішкою частинок ікосаедричної квазікристалічної фази. Структура сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}\text{Ti}_1$, отриманого при температурі екструзії 450 °C, складається виключно з Al матриці та частинок кристалічних інтерметалідів (рис. 8).

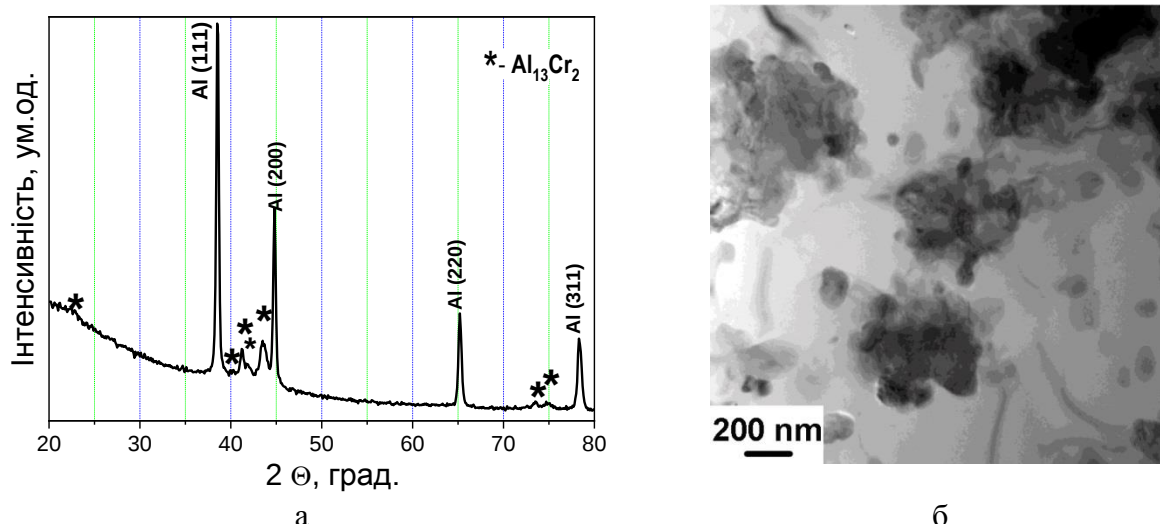


Рис. 8. Структура штаби зі сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$, температура екструзії 450°C :
а – рентгенограма, б – ТЕМ зображення світлого поля

ТЕМ зображення інтерметалідних частинок (рис. 8 б) мають зовсім інший контраст на відміну від квазікристалічних (рис. 7 б).

Дослідження в електронному мікроскопі високої роздільної здатності довели, що квазікристалічні частинки та кристалічні інтерметаліди мають практично ідентичний хімічний склад, а саме $\text{Al}_{87.2}\text{Fe}_{4.1}\text{Cr}_{6.3}\text{Ti}_{2.4}$ (ікосаедричний квазікристал) та $\text{Al}_{86.6}\text{Fe}_{5.1}\text{Cr}_{6.4}\text{Ti}_{1.9}$ (кристалічний інтерметалід). У той же час рівень пластичності в залежності від структурного стану зміцнюючих частинок відрізняється досить суттєво (табл. 2). Таким чином, доведено, що не хімічний склад зміцнюючих часток, а їх кристалічна ґратка забезпечує високий рівень пластичності при кімнатній температурі.

Для вивчення процесів, що відбуваються при деформації сплавів системи Al-Fe-Cr, зразок прутка сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ було здеформовано на 66 % при кімнатній температурі. ТЕМ зображення (рис. 9) свідчить, що при цьому деякі квазікристалічні частинки руйнуються, натомість розмір більшості частинок квазікристалів та їх форма при деформації залишаються практично незмінними.

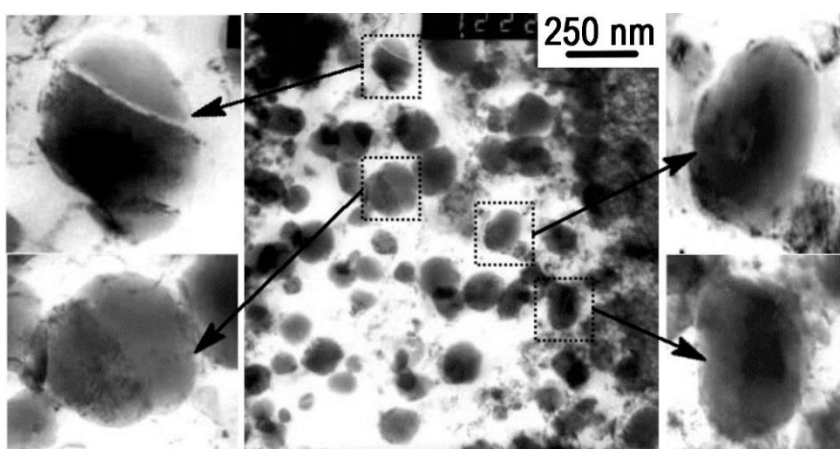


Рис. 9. ТЕМ зображення структури прутка зі сплаву $\text{Al}_{94}\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{2.5}\text{Ti}_1$ після осадки прутка при кімнатній температурі

Аналітична модель, запропонована Брауном і Ембюрі, яка розглядає процеси, що відбуваються при розтязі та наступному руйнуванні дисперсійно-зміцнених сплавів з об'ємною концентрацією твердих частинок f , передбачає,

що при деформації руйнування може бути спричинено як руйнуванням частинок, так і ростом порожнин, що виникають під час деформації біля частинок. Згідно з описаними вище процесами, поверхня руйнування має складатися з масиву лунок, усередині кожної з яких міститься частинка, при цьому деякі частинки залишаються зруйнованими, що підтверджується експериментально (рис. 6 та 9). Модель Брауна й Ембюрі дає змогу оцінити деформацію розтягу e_g , необхідну для зростання порожнин до нестабільної конфігурації. Якщо діаметр частинок становить $2r$, то розмір порожнин, що зароджується, також дорівнюватиме $2r$. І якщо відстань між частинками дорівнює λ , то і довжина порожнин, за якої утворюється поле ліній ковзання дислокацій, також дорівнює λ . Якщо середня швидкість подовження порожнин більша на коефіцієнт C , ніж швидкість подовження самого зразка ($1 < C < 2$), то істинна деформація, відповідна злиттю порожнин становить:

$$e_g = 1/C \ln(1 + e_g), \quad (5)$$

де $e_g = \frac{\lambda - 2r}{2r}$ та $\lambda = 2r(1 + e_g)$.

Оскільки поверхня зламу приблизно плоска, то λ представляє середню відстань між частинками в площині. Якщо об'ємна доля частинок дорівнює f , тоді:

$$e_g = 1/C \ln(\sqrt{\pi/6f} - \sqrt{2/3}). \quad (6)$$

Сумарна деформація до руйнування e_f :

$$e_f = e_n + e_g. \quad (7)$$

Виходячи з цього, деформація $e_g = 0$, коли критична об'ємна концентрація частинок $f = 0,159$. Тому, коли f перевищує $0,159$ – деформація до руйнування e_f цілком залежить від деформації зародження порожнин e_n .

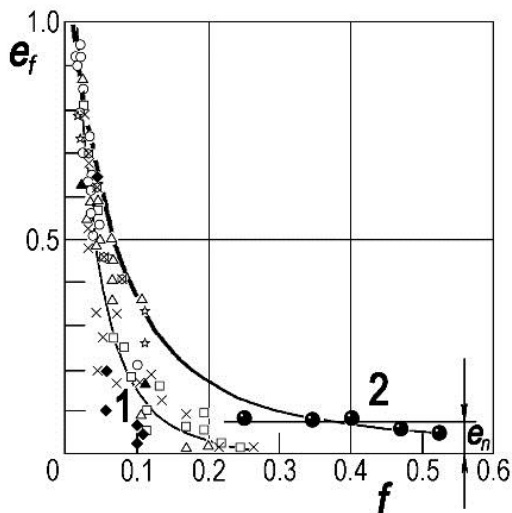


Рис. 10. Залежність деформації до руйнування e_f від об'ємної концентрації зміцнюючої фази f :

1 – дисперсно-зміцнені Cu сплави,
2 – наноквазікристалічні сплави системи Al-Fe-Cr

Цей висновок співпадає з експериментальними даними, наведеними Герландом для різних сплавів. А саме сплави, в яких м'яка матриця зміцнена твердими кристалічними частинками в кількості $f > 0,20$ % об., мають дуже низьку пластичність.

У випадку зміцнення Al матриці ікосаедричними квазікристалічними частинками відбувається рух дислокацій по площинам ковзання до початку руйнування, що зміщує експериментальну залежність

Герланда в бік більшої пластичності, за рахунок того, що $0 < e_n < 0,1$ (рис. 10). У випадку зміцнення сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ кристалічними інтерметалідними частинками $e_n \approx 0$ і $\delta < 0,7\%$ при збереженні високої міцності (табл. 2).

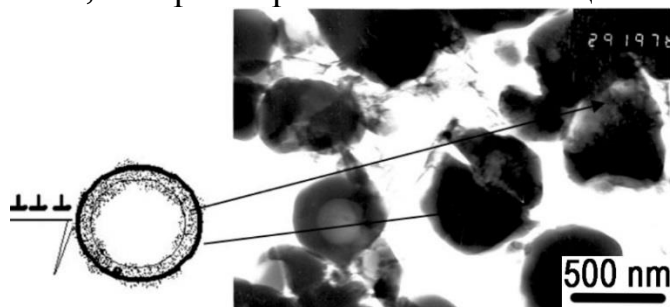


Рис. 11. Схема, що ілюструє можливий механізм деформації сплавів системи Al-Fe-Cr

Напевно, це обумовлено в основному особливими властивостями міжфазних границь між квазікристалічними частинками та матрицею α -Al, які можуть бути як стоками, так і генераторами дислокацій в процесі навантаження. Можливо, в цьому випадку саме ці прошарки сприяють утворенню порожнин навколо частинок квазікристалів (рис. 11). В процесі навантаження рух дислокацій ініціює локальну деформацію в тонкому поверхневому шарі наноквазікристалічних частинок, що спричиняє фазовий перехід в апроксимантну кристалічну фазу, яка релаксує напруження. Раніше такий фазовий перехід спостерігався у квазікристалах систем Al-Pd-Mn та Al-Cu-Fe при локальному навантаженні в процесі індентування.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження структури та механічних властивостей покриттів на основі стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe(Sc), які було отримано низкою методів газотермічного напилення.

Той факт, що при температурі вище за $0,85T_m$ квазікристалічні частинки стають пластичними, був покладен в основу вибору режиму отримання покриттів методом високошвидкісного повітряно-паливного (HVOF) напилення, який дає можливість змінювати як температуру частинок, що напилюються, так і швидкість їх перенесення до підкладки.

Під час HVOF напилення формування покриттів відбувається за наступним механізмом: квазікристалічні частинки, що пересуваються із швидкістю не менше за 700 м/с, у процесі ударного навантаження зазнають значної пластичної деформації і закріплюються на підкладці або у шарах покриття з утворенням металургійних зав'язків за механізмом зварювання тиском. Нагрівання частинок газовим потоком до температур 670 ± 50 °C переводить їх у пластичний стан, тому покриття формується без руйнування і розплавлення квазікристалічних частинок. Для таких покриттів характерна мікроструктура, яка складається з щільно упакованих частинок, деформованих стиском у напрямку нормалі до поверхні (рис. 12 а, б).

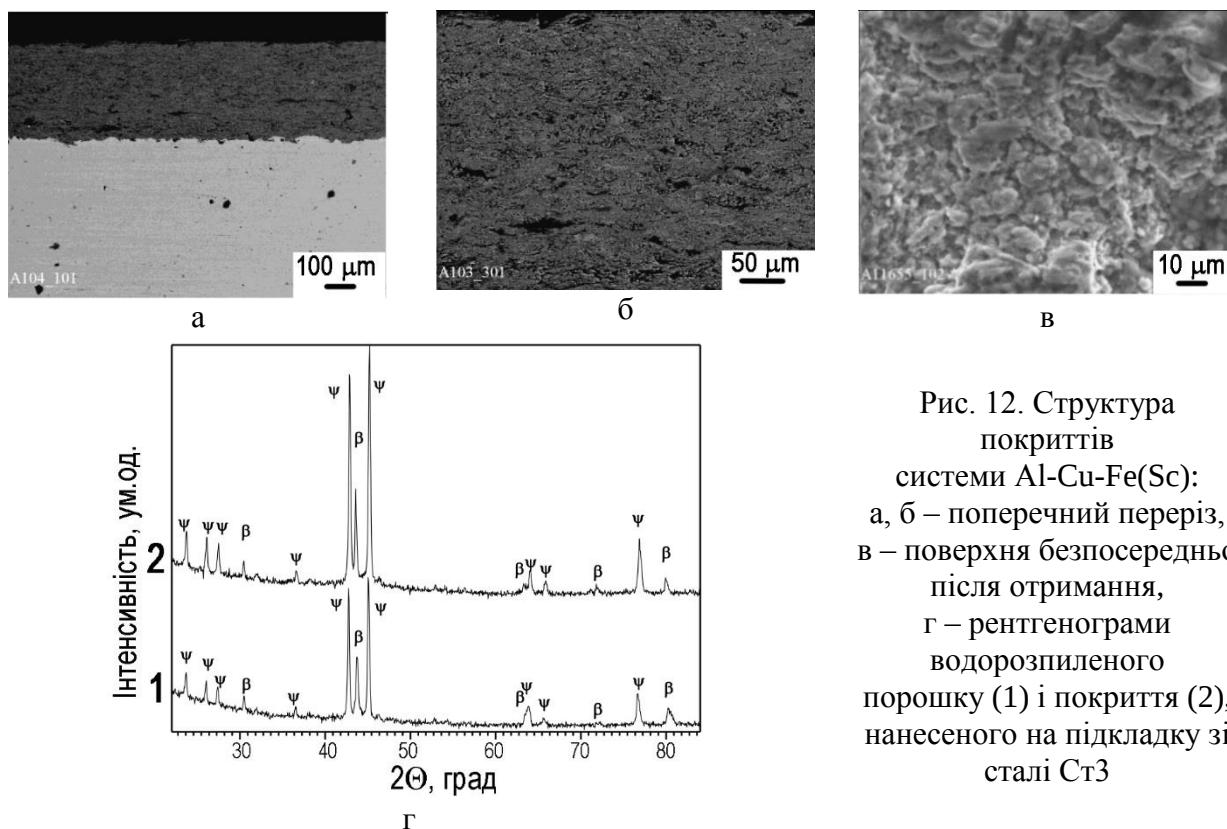


Рис. 12. Структура покриттів системи Al-Cu-Fe(Sc): а, б – поперечний переріз, в – поверхня безпосередньо після отримання, г – рентгенограми водорозпиленого порошку (1) і покриття (2), нанесеного на підкладку зі сталі Ст3

У вихідному порошку $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ фракції $(-80+40)$ мкм, спостерігалось 75 % мас. ікосаедричної квазікристалічної Ψ -фази та 25 % мас. β -фази на основі AlFe з ОЦК кристалічною ґраткою. Рентгенограми з поверхні покриттів відповідали рентгенограмам з порошків, кількість квазікристалічної фази в покритті також складала 75 % мас. (рис. 12 в).

Максимальна шорсткість поверхні покриттів була відносно низька $R_t \approx 7,2$ мкм, а середня відстань між сусідніми вершинами в профілі шорсткості поверхні досить велика ($D_p \approx 120$ мкм) (рис. 12 в). Тому коефіцієнт концентрації напружень $K_t = 1 + 4 \frac{R_t}{D_p} \cdot 1,3 = 1,103$ цілком допустимий у сенсі уникнення

ймовірного погіршення загальних властивостей покриття. Поруватість покриттів складала 5 – 7 %.

В роботі було показано, що під час використання інших газотермічних методів напилення (детонаційного, плазмового), де нагрівання частинок у високотемпературному потоці газу, що містить вільний кисень, відбувається вище за температуру плавлення (≈ 1088 °C), внаслідок формування високотемпературного стабільного оксиду Al_2O_3 відбувається зміна хімічного складу сплаву $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ за вмістом алюмінію і вихід за межі існування квазікристалічної фази за діаграмою стану. Тому вміст квазікристалічної фази в покритті є нижчим, ніж у вихідному порошку.

Рівень мікротвердості квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe(Sc) за кімнатної температури залежить від співвідношення більш твердої ікосаедричної квазікристалічної фази (9 ГПа) та більш м'якої кристалічної β -

фази (5,5 ГПа). У випадку 20 % мас. квазікристалічної фази в покритті $HV = 6$ ГПа, при 55 % мас. – $HV = 7$ ГПа, при 75 % мас. – $HV = 7,25$ ГПа.

Дослідження зміни твердості квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe з температурою було проведено на покриттях складу, що мали в своєму складі 75 % мас. ікосаедричної квазікристалічної фази Ψ . На рис. 13 наведена температурна залежність твердості покриття під час нагрівання (1) та під час охолодження (2). Значення мікротвердості за температури -196°C і за кімнатної температури 20°C практично рівні.

Характер залежностей $HV(T)$ під час нагрівання й охолодження схожий, проте величина твердості під час охолодження вища, ніж під час нагрівання в усьому температурному інтервалі, що пов'язано з процесом переходу покриття в однофазний квазікристалічний стан в інтервалі температур $700-750^\circ\text{C}$. На кривій температурної залежності твердості можна виділити дві ділянки: першу ділянку до 300°C , коли зміна твердості незначна (як і у ковалентних

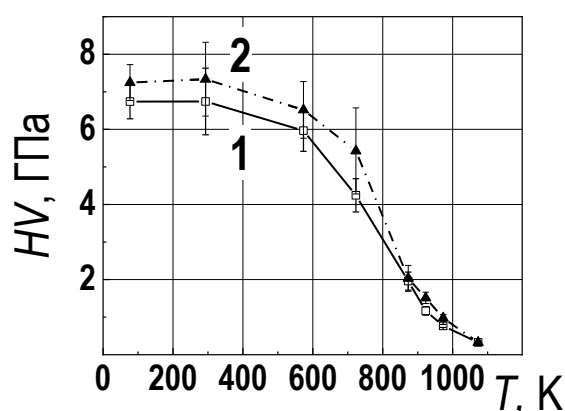


Рис. 13. Температурна залежність мікротвердості покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ при нагріванні (1) та при охолодженні (2)

кристалах Si і Ge при низьких температурах [I.V.Gridneva, Yu.V.Milman, V. I. Trefilov. Phys.Status Sol. 1969. V.36(1). P.59-67]), і другу ділянку, на якій відбувається різке зниженням твердості з підвищенням температури (рис. 13).

Для оцінки адгезії покриттів було використано 2 типу випробувань: випробування на згин та випробування на відрив клейовим методом. Вимірювання адгезійної міцності на відрив були проведені на покриттях Al-Cu-Fe(Sc) нанесених на підкладки зі сталі та алюмінієвого сплаву. Покриття мали у своєму складі різний відсоток квазікристалічної фази (табл. 3).

Таблиця 3. Адгезійна міцність покриттів Al-Cu-Fe(Sc) при випробуваннях на відрив

№	Матеріал підкладки	Матеріал покриття	Адгезійна міцність, МПа			
			25 % мас.	50 % мас.	75 % мас.	90 % мас.
1	Сталь Ст 3	Al-Cu-Fe	–	16,7	8,1	–
2		Al-Cu-Fe-Sc	3,0	–	7,9	3,5
3	Al сплав	Al-Cu-Fe	–	26,7	19,9	–
4		Al-Cu-Fe-Sc	3,9	–	18,4	4,3

При випробуваннях покриттів, що містять 50 % мас. квазікристалічної фази руйнування мало змішаний характер – спостерігались місця де мало місце відшарування покриття від підкладки, і місця де руйнування проходило шаром

паралельному площині покриття (рис. 14 а). Такі покриття мали найбільшу адгезійну міцність.

В покриттях, які містили 25, 75 або 90 % мас. квазікристалічної фази, руйнування проходило шаром паралельному площині покриття (рис. 14 б). Тобто у цьому випадку адгезійна міцність покриттів AlCuFe(Sc) перевищувала когезійну.

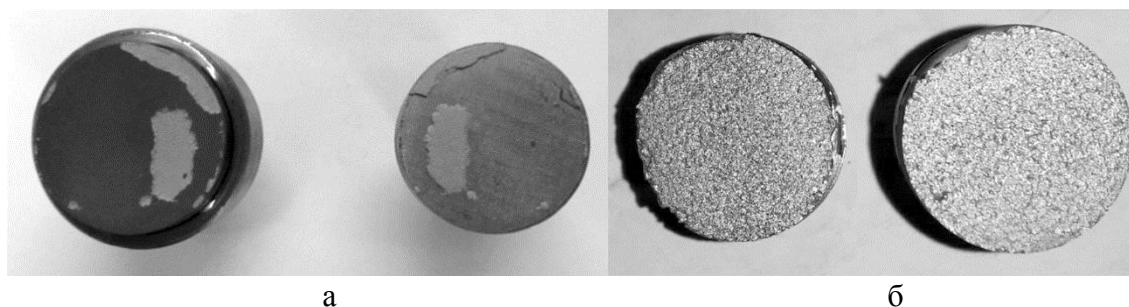


Рис. 14. Поверхні зламу зразків покриттів AlCuFe(Sc), які містять квазікристалічної фази: а – 55 % мас., б – 75 % мас.

Крива розтягу при випробуваннях на відрив демонструє, що під час розтягування випробуваний зразок зазнав лише пружної деформації і руйнувався при певних напруженнях пов'язаних з адгезійною/когезійною міцністю та поруватістю покриття (рис. 15 а). На кривих навантаження при випробуваннях на згин покриття, яке містило 75 % мас. квазікристалічної фази, можна виділити декілька ділянок, які відповідають окремим стадіям деформації та руйнування зразка (рис. 15 б).

Від початку навантаження до точки А, яка відповідає границі плинності сталевोї підкладки, зразок пружно деформується без розриву суцільності покриття та підкладки.

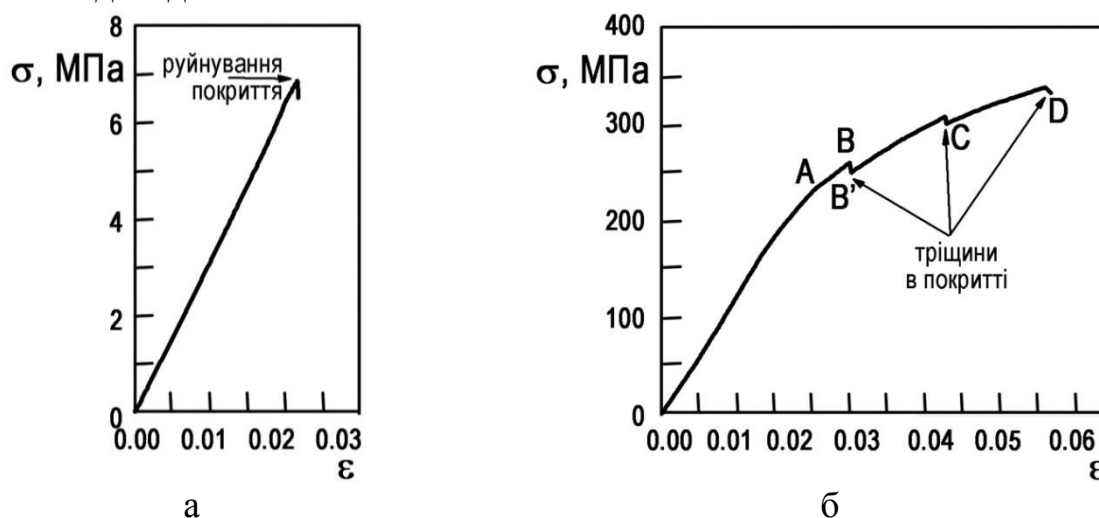


Рис. 15. Приклади діаграм навантаження для покриття AlCuFe(Sc): а – під час випробування на розтяг, б – під час випробування на згин

Після точки А починається пластична деформація матеріалу підкладки $\sigma_{YS} = 231$ МПа. В інтервалі В–В' відбувається значне падіння напруження (від 260 до 249 МПа) внаслідок зародження та поширення тріщини в покритті.

Повторно процес утворення тріщини в покритті відбувається поблизу точок С і D, але зі значно меншим падінням навантаження. Мікроскопічне дослідження поперечного перерізу покриття після випробувань на згин (рис. 16) показало, що руйнування на згин відбувається перпендикулярно підкладці раніше, тобто, адгезійна міцність пари «покриття-підкладка» при 75 % мас. квазікристалічної фази в покритті, вище, ніж когезійна міцність самого покриття. Руйнування покриття відбувається практично відразу після досягнення границі плинності матеріалу підкладки.

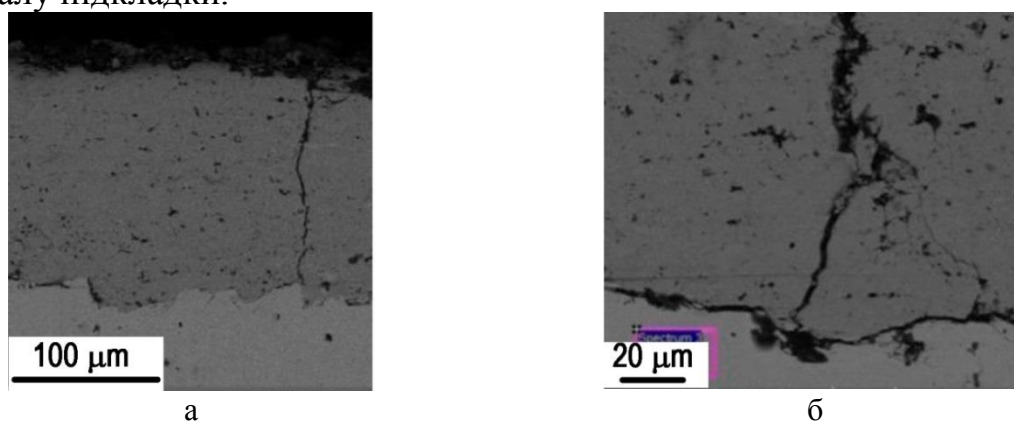


Рис. 16. СЕМ дослідження стадій зламу покриття AlCuFe(Sc) при випробуваннях на згин: а – при напруженні В; б – при напруженні С

Когезійну міцність покриття можна оцінити сумою $\sigma_{YS} + \Delta\sigma$, де σ_{YS} – границя плинності підкладки, а $\Delta\sigma = Ee$ – приріст пружних напружень у покритті. Якщо прийняти модуль покриття ~ 100 ГПа, то величину $\Delta\sigma$ можна оцінити як 300 МПа.

Дуже низька теплопровідність квазікристалів, а саме $2,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (нижче ніж у кераміки Al_2O_3) дозволяє використовувати покриття системи Al-Cu-Fe як термічні бар'єри для захисту поршнів в двигунах внутрішнього згорання. Експериментальні дослідження термобар'єрних властивостей квазікристалічного покриття системи Al-Cu-Fe, яке було нанесено на поршень з розробленого в ІПМ НАНУ жароміцного ливарного сплаву алюмінію потрійної системи Al-Mg-Si, було проведено на газодинамічному стенді ДКН-1 (АО „Мотор Січ”, м. Запоріжжя). Було показано, що нанесення квазікристалічного покриття товщиною 350 мкм на сплав алюмінію дозволяє підвищити робочі температури експлуатації на ~ 400 °С, при яких не спостерігається деградація поверхні при випробуваннях в потоці горючої суміші.

У шостому розділі визначено фізичні засади створення приповерхневих композитних шарів зміцнених частками стабільного квазікристалу $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ в алюмінії та сплаві АМг6.

Вперше для створення приповерхневих композитних шарів, де в якості зміцнюючої фази були використані стабільні квазікристали $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, було застосовано метод ультразвукової ударної обробки (УЗУО). Багаторазові різнонаправлені ковзаючі удари при УЗУО дозволяють здійснювати введення

дисперсних частинок в поверхневий шар матеріалу одночасно із процесом інтенсивної пластичної деформації.

Для створення композитних шарів використовували порошки $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ розмірної фракції -25 мкм (крупна) та порошки після подрібнювання в ультразвуковому млині до розмірів -0,6 мкм (дрібна). Порошки знаходились в однофазному квазікристалічному стані. Процес подрібнення порошоків не призводив до зміни структурного стану, але викликав помітне зростання уширення дифракційних піків квазікристалічної фази, що є наслідком високого рівня внутрішніх мікронапружень, які з'явилися в процесі подрібнення. Після подрібнення поверхня частинок стала ще більш шорсткою. Ця різниця сприяла формуванню більш сильного міжфазного зв'язку в композитах. Товщина композитних шарів складала близько 50 – 60 мкм.

На рентгенівських спектрах з поверхні композитних шарів в алюмінії, утворених в процесі УЗУО, спостерігались лінії від алюмінію та ікосаедричного квазікристалу $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (рис.17). У порівнянні зі спектром з поверхні відпаленого необробленого зразку алюмінію дифракційні піки алюмінію з поверхні оброблених зразків більш розширені та помітно зміщується в бік менших кутів дифракції. СЕМ дослідження морфології поверхні композитного шару демонструють досить рівномірний розподіл квазікристалічних частинок, але іноді частки збираються у великі конгломерати (рис. 17 б, д).

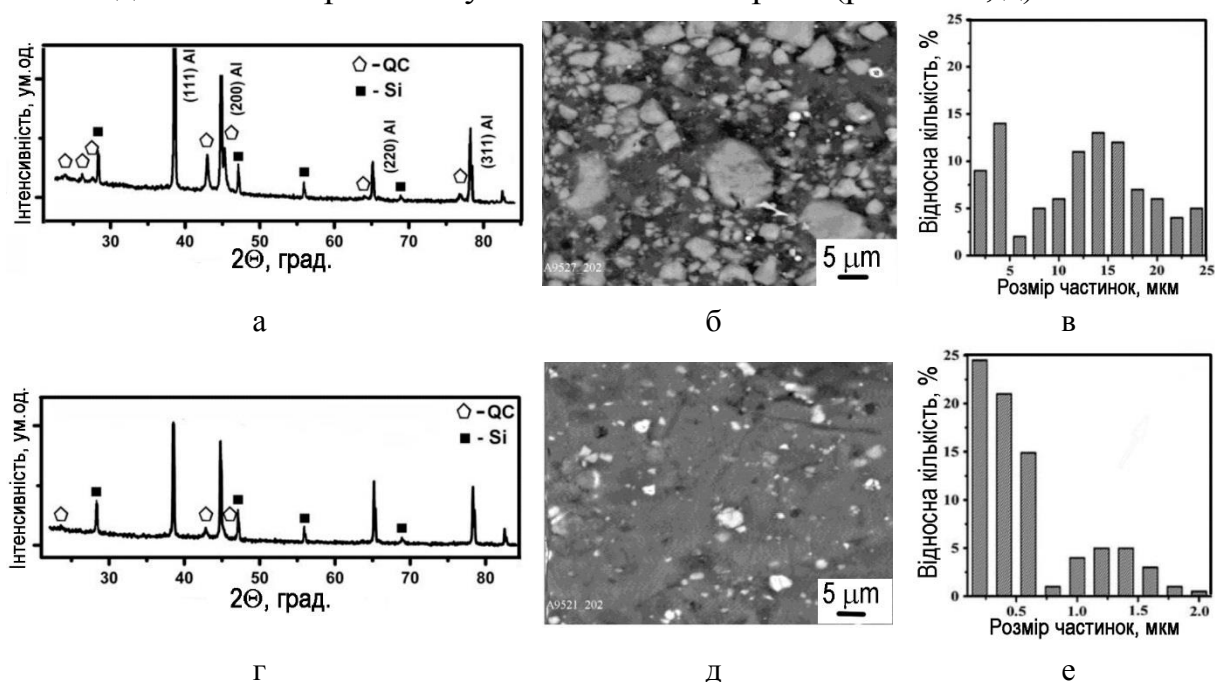


Рис.17. Структура композитних шарів Al, отриманих методом УЗУО:

- а, б, в – при використанні крупних зміцнюючих частинок,
- г, д, е – при використанні дрібних зміцнюючих частинок;
- а, г – фрагмент дифрактограми; б, д – СЕМ зображення поверхні;
- в, е – розподіл зміцнюючих частинок за розміром

Розмір квазікристалічних частинок у композитному шарі виявляється набагато меншим, ніж розмір вихідної фракції, тобто подрібнення деяких

ТЕМ дослідження дають підставу вважати, що в приповерхневому композитному шарі квазікристалічні зміцнюючі частинки діють в якості додаткових джерел дислокацій та сприяють збільшенню щільності дислокацій та утворенню дислокаційних комірок.

Структурний стан сплаву АМг6 перед модифікуванням поверхні, характеризувався середнім розміром зерна ~ 30 мкм і наявністю частинок зміцнюючих фаз Al_2Mg_3 та $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$. На рентгенограмах с поверхні композиту присутні лінії, які належать Al, інтерметалідам Al_2Mg_3 та ікосаедричному квазікристалу $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (рис. 19). Після УЗУО спостерігається розширення ліній алюмінію, що вказує на подрібнення структури відносно вихідного стану. Оцінка об'ємної частки частинок на поверхні дають величину ~ 18 % об., що корелює з даними рентгенівського аналізу. Середній розмір зміцнюючих частинок менше вихідного, що обумовлено їх крихким руйнуванням при ударному впливі в процесі УЗУО. Модифікована поверхня характеризувалась відсутністю порожнин в області границь «матриця-зміцнююча частинка», що вказує на досить високу адгезію квазікристалічних частинок та матриці.

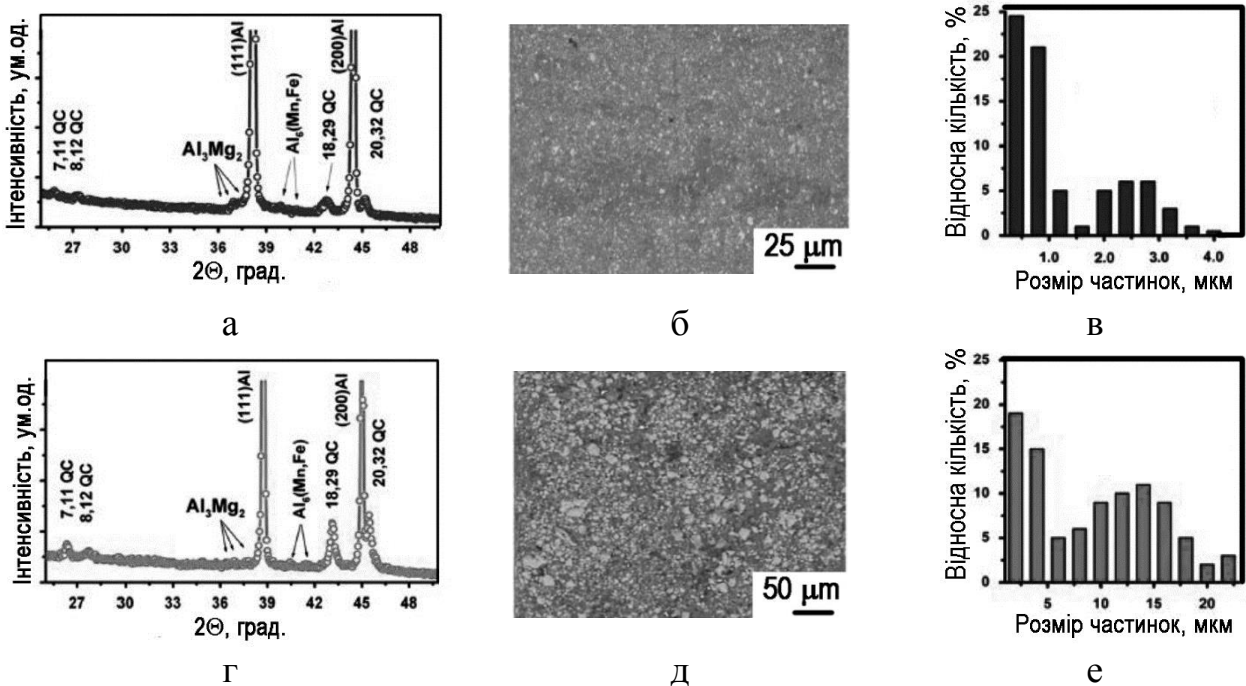


Рис.19. Структура композитних шарів на сплаві АМг6, отриманих методом УЗУО:

- а, б, в – при використанні крупних зміцнюючих частинок,
- г, д, е – при використанні дрібних зміцнюючих частинок;
- а, г – фрагмент дифрактограми; б, д – СЕМ зображення поверхні;
- в, е – розподіл зміцнюючих частинок за розміром

На всіх рентгенограмах, які було отримано з поверхні композитних шарів на алюмінії та сплаві АМг6 спостерігається зміщення дифракційних максимумів алюмінієвої матриці (рис. 19 а, д), що свідчить про присутність стискаючих напружень першого роду (σ_1) в композитному шарі. Розрахунки їх рівня зі застосуванням $\sin^2\psi$ метода наведено в табл. 4.

Стискаючи залишкові напруження σ_1 в приповерхневих композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6 вищі при застосуванні крупних квазікристалічних частинок порівняно з дрібними (табл. 4), вони істотно подавляють процеси створення тріщин і сприяють їх подальшому злиттю.

Всі композитні шари зміцнені квазікристалічними частинками мають більшу твердість порівняно з вихідним матеріалом (табл. 4).

Таблиця 4. Рівень макронапружень та твердість в приповерхневих шарах алюмінію та сплаву АМг6 та в композитних шарах на поверхні цих матеріалів

Матеріал	σ_1 , МПа	HV , МПа
Алюміній	-	288,3
Композит Al+дрібні частинки QC	-95	734,8
Композит Al+крупні частинки QC	-115	783,5
АМг6	-	1100
Композит АМг6+дрібні частинки QC	-125	2500
Композит АМг6+крупні частинки QC	-145	2500

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше за допомогою метода локального навантаження інденторами з різними кутами заточки побудовано криві деформації стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe при різних температурах та встановлена присутність на них стадій зміцнення та розміцнення. Показано, що ефект деформаційного розміцнення квазікристалів системи Al-Cu-Fe зменшується при підвищенні температури деформації від кімнатної температури до 550°C. При кімнатній температурі цей ефект максимальний, що пояснюється зростанням впливу фазонних дефектів через істотне утруднення дифузії при температурах нижчих за 550 °C. В температурному інтервалі 550–720 °C стадії деформаційного розміцнення в не спостерігається.
2. Встановлено, що на кривій температурної залежності твердості квазікристалів $HV(T)$ системи Al-Cu-Fe існують дві ділянки: перша – на якій зміна твердості незначна, і друга – на якій відбувається різке зниження твердості. Наявність атермічної ділянки на кривій $HV(T)$ пояснюється фазовим переходом квазікристалічної фази в апроксимантну фази під тиском при індентуванні, аналогічно тому, що відбувається в напівпровідникових кристалах.
3. Вперше встановлено, що температурна залежність модуля пружності стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe є подібною для відомої залежності для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів, ГЦК та ОЦК металів і має вигляд:

$$\frac{E(T)}{E_0} = 1 - 0,127 \frac{T}{T_m} - 0,279 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2.$$

4. Така залежність виявилась корисною для аналізу та прогнозування механічних властивостей матеріалів з квазікристалічною структурою. З

використанням температурної залежності модуля пружності, на основі методик індентування вперше побудована температурна залежність характеристики пластичності δ_H та встановлено, що вище за $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,85T_m$) квазікристали системи Al-Cu-Fe виявляють макропластичність.

5. Вперше показано, що використання наноквазікристалів в якості зміцнюючих фаз алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr, дозволяє отримати високу пластичність сплавів 5 – 8 % при іспитах на розтяг, при вмісті частинок до 40 % об., у той час коли за відомою залежністю Герланда, в композитах з алюмінієвою матрицею та кристалічними високотвердими частками (SiC, Al₂O₃ та ін.) при вмісті дисперсних часток > 30 % об. пластичність знижується майже до нуля. Висока пластичність сплавів алюмінію, зміцнених наноквазікристалічними частинками, зумовлена специфікою міжфазних границь між квазікристалами та матрицею α -Al та локальними фазовими перетвореннями в поверхневих шарах квазікристалічних наночастинок, що призводить до релаксації внутрішніх напружень та суттєво збільшує деформацію появи мікротріщин.
6. Вперше доведено, що зміна типу ґратки зміцнюючих частинок в сплавах системи Al-Fe-Cr з квазікристалічної на кристалічну при однаковій об'ємній долі частинок (35 – 40 % об.), призводить до зменшення пластичності з 5 – 8 % до 0,7 % при кімнатній температурі при збереженні міцності.
7. Міцність сплавів алюмінію, зміцнених наноквазікристалічними частинками розміром 40-100 нм обумовлена поєднанням кількох чинників: високою твердістю та високим модулем пружності квазікристалів, високою об'ємною часткою наноквазікристалічних зміцнюючих частинок (до 40 % об.) в алюмінієвій матриці; додатковим зміцненням матриці за рахунок здрібнення зерен матриці α -Al до розмірів 200–500 нм в результаті деформації та розчинення легуючих елементів у твердому розчині; наявністю певної кількості твердих оксидів в матриці алюмінію.
8. Доведено, що крім підвищеної пластичності сплави системи Al-Fe-Cr мають високу міцність при кімнатній температурі та найбільшу міцність серед деформівних алюмінієвих сплавів, при підвищеній до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурі $\sigma_{UTS} \geq 300\text{ МПа}$. За сукупністю параметрів міцності та пластичності сплави алюмінію з наноквазікристалічним зміцненням суттєво переважають відомі високоміцні сплави алюмінію систем Al-Zn-Mg (7076) та Al-Cu-Mg (2618).
9. Вперше методом високошвидкісного повітряно-паливного (HVOF) напилення, було отримано квазікристалічні покриття на основі системи Al-Cu-Fe. В основу фізичного принципу отримання квазікристалічних покриттів методом HVOF було взято той факт, що вище $0,85T_m$ квазікристалічні частинки стають пластичними, що дозволило

сформувати покриття без розплавлення частинок порошку, що поряд з високою швидкістю переносу частинок порошку к поверхні підложки, дозволило отримати покриття, яке мало такий же відсоток квазікристалічної фази як і в вихідних порошках, на відміну від традиційних газотермічних методів напилення (детонаційне, плазмове та ін.), коли структура покриття формується при затвердінні розплавлених частинок порошку.

10. Покриття, що було отримано методом HVAF напилення мали високу твердість (до 7 ГПа), високу адгезію до підкладки (до 26,7 МПа при випробуваннях на відрив) та низьку поруватість (5-7 %). Було показано, що квазікристалічні покриття системи Al-Cu-Fe при випробуваннях на згин не руйнуються в області пружної деформації матриці. Когезійна міцність покриття, яке містить 75 % мас. квазікристалічної фази, при випробуваннях на згин складає ~ 560 МПа, а тріщини зароджується в покритті і поширюється по покриттю, а не по границі розділу «покриття-підкладка».
11. На газодинамічному стенді (АО „Мотор Січ”, м. Запоріжжя) проведено дослідження термобар’єрних властивостей квазікристалічного покриття системи Al-Cu-Fe, яке було нанесено на поршень з жароміцного ливарного сплаву алюмінію. Було показано, що нанесення квазікристалічного покриття на сплав алюмінію дозволяє на ~250 °C підвищити робочі температури експлуатації, при яких не спостерігається деградація поверхні поршня при випробуваннях в потоці горючої суміші.
12. Вперше за допомогою ультразвукової ударної обробки (УЗУО) отримано приповерхневі композитні шари зміцнені частинками ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Fe на алюмінії та сплаві АМг6. Створення приповерхневих композитних шарів, в яких зміцнюючими частинками є стабільні квазікристали Al-Cu-Fe, можна розглядати як новий вид модифікації поверхні алюмінію та його сплавів. Поверхнево залежні властивості (зношування, втома та ін.) можуть бути поліпшеними відповідною модифікацією поверхневої мікроструктури замість зміцнення всього матеріалу. Було показано, що твердість поверхні алюмінію, зміцненого квазікристалічними частинками, підвищуються в 2,6 рази, а сплаву АМг6 – в 1,5. Знос поверхні модифікованого алюмінію зменшується майже в 2 рази, для більш твердого сплаву АМг6 – на 20%.
13. Доведено, що зміцнення в композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6 після УЗУО є результатом декількох мікроструктурних причин: підвищеної щільності дислокацій у матричному сплаві; високої об’ємної частки та рівномірного розподілу твердих дисперсних квазікристалічних частинок; міцному міжфазному зв’язку квазікристалічних частинок з матричним сплавом та високими внутрішніми стискаючими напруженнями в композитному шарі.

**Список публікацій здобувача,
в яких опубліковано основні наукові результати дисертації**

1. **Iefimov M.O.**, Zakharova N.P., Goncharuk V.A., Samelyuk A.V. Structure and mechanical properties of Al–Fe–Si–V powder alloys doped with Cr, Ti, and Zr. *Powder Metall Met Ceram.* 2024. Vol.63. P.298–307. <https://doi.org/10.1007/s11106-025-00463-7> **Q3.** / Порошкова металургія. 2024. №5/6. С.61-72. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
2. Neikov O.D., Radchenko O.K., **Iefimov M.O.** Correlation Between Powder Particle Size Distribution and Production Methods and Parameters. *Powder Metall Met Ceram.* 2024. Vol. 63. P. 123 – 127. <https://doi.org/10.1007/s11106-025-00444-w>. **Q3.** (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
3. **Iefimov M.O.**, Mordyuk B.N., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Changliang W., Chonggao Zh., Zhang L. Structure-Phase State, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Quasicrystalline AlCuFeSc Coating. *Journal of Materials Engineering and Performance.* 2023. Vol. 32. P. 10371-10382. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07844-2>. **Q2.** (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів, підготовка рукопису).
4. **Iefimov M.O.**, Chugunova S.I., Goncharova I.V., Goncharuk V.A., Golubenko A.A., Grinkevych K.E., Tkachenko I.V., Luk'yanov O.I. Mechanical properties of Al-Fe-Cr aluminum matrix composites in the temperature range 77-573 K. *Low Temperature Physics.* 2023. Vol. 49, No.11. P. 1289 - 1293. <https://doi.org/10.1063/10.0021376> **Q3.** (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
5. Milman Y.V., **Iefimov M.O.**, Golubenko A.A., Changliang W., Zhang L., Chonggao Z., Haoliang T. Study of the Mechanical Behaviour of Al–Cu–Fe Quasicrystalline Coatings Across a Broad Range of Temperatures. *Powder Metall Met Ceram.* 2023. Vol. 61, No.9-10. P. 605-612, <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00349-6> **Q3.** (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
6. Changliang W., Zhang L., **Iefimov M.O.**, Mordyuk B.N. Protection of AA2024 alloy against wear and corrosion by HVOF sprayed AlCuFe coating. *Surface Engineering.* 2023. Vol. 39, No.5. P. 532-540. DOI: [10.1080/02670844.2023.2242116](https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2242116). **Q2.** (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка статті).
7. Li Z., Wang C., Zhu C., Tian H., Grinkevych K.E., **Iefimov M.O.**, Tkachenko I.V., Buchakov S.V. Microstructure and Tribological Properties of AlCuFeSc Coatings: Effects of Surface Roughness and Quasi-Crystalline i-Phase Content. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 2022. Vol. 44, No.12. P. 1629 – 1642. DOI: 10.15407/mfint.44.12.1629. **Q3.** (Особистий внесок здобувача:

рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).

8. Haoliang T., Changliang W., Zhang L., **Iefimov M. O.**, Zakharova N.P., Goncharuk V.A. Structure-phase state and properties of Al–Cu–Fe quasicrystalline HVAF coating produced from water-atomized powder. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2022. Vol. 44, No.11. P. 1417–1432. <https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1417>. **Q3**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
9. Мільман Ю.В., Чугунова С. І., Голубенко О. А., Гончарова І. В., **Єфімов М.О.** Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості квазікристалів системи Al–Cu–Fe. *Успіхи матеріалознавства*. 2022. № 4/5. С.51-64. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, обробка результатів досліджень).
10. Фролов Г.О., **Єфімов М.О.**, Кисіль В.М., Євдокименко Ю.І., Боровик Д. В., Бучаков С.В. Теплофизические характеристики HVAF-покрытия из квазикристаллического сплава системы Al–Cu–Fe. *Двигуни внутрішнього згоряння*. 2022. №2. С. 61-68. <https://doi.org/10.20998/0419-8719.2022.2.11> (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, обробка результатів досліджень).
11. Neikov O.D, Naboychenko S.S., **Yefimov N.A.** Engineering/Materials Science. Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and applications. Elsevier Ltd. 2019, 995 p. ISBN 978-0-08-100543-9. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, підготовка рукопису довідника).
12. Мільман Ю.В., Захарова Н.П., **Єфімов М.О.**, Даниленко М.І., Самелюк А.І., Покляцкий А.Г., Федорчук В.Є., Кисла Г.П. Структура та механічні властивості зварних з'єднань сплавів системи Al – Cr – Fe – Ti, що містять квазікристалічну фазу. *Електронная микроскопия и прочность материалов* Киев: ИПМ НАНУ. 2019. Вып. 19. С.17-26. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
13. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., **Ефимов Н.А.**, Даниленко Н.И., Шаровский А.О., Самелюк А.В., Гончарук В.А., Нейков О.Д. Структура и механические свойства сплавов системы Al–Fe–Cr для повышенных температур, упрочненных наноквазикристаллическими частицами, дополнительно легированные Ti, Mo и Nb. *Электронная микроскопия и прочность материалов* Киев: ИПМ НАНУ. 2014. Вып. 19. С.119-126. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
14. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I., Milman Yu.V., **Iefimov M.O.**, Grinkevych K.E., Sameljuk A.V., Tkachenko I.V. Wear assessment of composite surface layers in Al–6Mg alloy reinforced with AlCuFe quasicrystalline particles: Effects of particle size, microstructure and hardness. *Wear*. 2014. Vol. 319. P.84-

95. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.07.011> **Q1**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
15. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I., Milman Yu.V., **Iefimov M.O.**, Sameljuk A.V. Enhanced fatigue durability of Al-6Mg alloy by applying ultrasonic impact peening: Effects of surface hardening and reinforcement with AlCuFe quasicrystalline particles. *Materials Science & Engineering A*. 2013. Vol. 563. P. 138–146. **Q1**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
 16. Кубич В.И., Иващенко Л.И., Мильман Ю.В., Кисель В.М., **Ефимов Н.А.**, Коржова Н.П., Гринкевич К.Э., Евдокименко Ю.И. Применение квазикристаллического покрытия для повышения жаростойкости поршневого алюминиевого сплава. *Вісник двигунобудування*. 2013. №2. С. 256-260. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
 17. Neikov O.D., Sirko A.I., Zakharova N.P., **Efimov N.A.**, Vasil'eva G.I., Sharovskii A.O., Samelyuk A.V., Goncharuk V.A., Ivashchenko R.K. Effect of starting powder properties on the structure and mechanical characteristics of Al–8Cr–1.5Fe alloy for high-temperature applications. *Powder Metall Met Ceram*. 2013. Vol. 52, No.3-4. P. 144-153. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9507-9>. **Q3**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
 18. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., **Ефимов Н.А.**, Даниленко Н.И. Шаровский А.О., Нейков О.Д. Влияние структурного состояния упрочняющих наночастиц на механические свойства сплава $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$. *Электронная микроскопия и прочность материаловю Киев: ИПМ НАНУ*. 2013. Вып. 19. С.36-43. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
 19. Подрезов Ю.Н., Мильман Ю.В., Евич Я.И., **Ефимов Н.А.**, Коржова Н.П., Легкая Т.Н., Кисель В.М., Евдокименко Ю. И., Мельник В.Х. Прочностные свойства квазикристаллического покрытия, нанесенного на литейный эвтектический сплав алюминия. *Электронная микроскопия и прочность материаловю Киев: ИПМ НАНУ*. 2013. Вып. 19. С. 44-50. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
 20. Мильман 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. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, підготовка рукопису статті).
 21. Mordyuk B.M., Prokopenko G.I., **Iefimov M.O.**, Sameljuk A.V. Properties of AMr6 aluminium alloy covered with surface layer reinforced by Quasi-Crystalline AlCuF particles. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2012. Vol. 34, No.5. P. 671-685. **Q3**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка досліджень).

22. Мільман Ю.В., Захарова Н.П., **Єфімов М.О.**, Шаровський А.О., Даниленко М.І. Наноструктурні сплави системи Al-Fe-Cr, що зміцнені квазікристалічними частками для використання при підвищених температурах. *Електронная микроскопия и прочность материалов*. Киев: ИПМ НАНУ. 2012. Вып.18. С.16-24. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
23. Мильман Ю.В., **Ефимов Н.А.**, Гончарова И.В. Квазикристаллы – новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами. *Электронная микроскопия и прочность материалов* Киев: ИПМ НАНУ. 2012. Вып.18. С.3-15. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, підготовка рукопису статті).
24. Mordyuk B.N., **Iefimov M.O.**, Grinkevych K.E., Sameljuk A.V., Danylenko M.I. Structure and wear of Al surface layers reinforced with AlCuFe particles using ultrasonic impact peening: Effect of different particle sizes. *Surface & Coatings Technology*. 2011. Vol. 205. P. 5278–5284. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.046>. **Q1**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
25. Mordyuk B.N., **Iefimov M.O.**, Prokopenko G.I., Golub T.V., Danylenko M.I. Structure, microhardness and damping characteristics of Al matrix composite reinforced with AlCuFe or Ti using ultrasonic impact peening. *Surface & Coatings Technology*. 2010. Vol. 204. P. 1590–1598. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.009>. **Q1**. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
26. Mil'man Yu.V., **Efimov N.A.**, Ul'shin S.V., Bykov A.I., Neikov O.D., Samelyuk A.V. Mechanical properties of Al-Cu-Fe alloys sintered at high pressure. *Powder Metall Met Ceram*. 2010. Vol.49, No. 5-6. P. 280–288. DOI: 10.1007/s11106-010-9234-4. **Q3**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
27. Мильман Ю.В., **Ефимов Н.А.**, Чугунова С.И., Голубенко А.А., Самелюк А.В. Исследование влияния температуры на механическое поведение квазикристаллов системы Al-Cu-Fe методом индентирования. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. Киев: ИПМ НАНУ. 2009. Вып.16. С.60-67. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
28. Neikov O.D., Mil'Man Yu.V., Sirko A.I., Samelyuk A.V., Krainikov A.V., **Efimov N.A.** Al-Fe-Ce alloys based on water-atomized powders for high-temperature applications. *Powder Metall Met Ceram*. 2007. Vol. 46, No. 9-10. P.429–435. <https://doi.org/10.1007/s11106-007-0067-8>. **Q3**. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
29. Semenov M.V., Kiz M.M., Sirko A. I., **Iefimov M.O.**, Byakova A.V., Milman Yu.V. Effect of plastic deformation on structure and mechanical properties of high-temperature strength Al-Fe-Cr powder alloys reinforced by submicroscaled

quasicrystalline particles. *Nanosystem, Nanomaterials, and Nanotechnologies*. 2007. Vol. 4, No. 4. P.767–783. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз).

30. **Iefimov M.O.**, Lotsko D.V., Milman Yu.V., Borisova A.L., Chugunova S.I., Astakhov Ye.A., Neikov O.D. Structure and high-temperature properties of the alloyed quasicrystalline Al-Cu-Fe powders and thermal-sprayed coatings from them. *High Temperature Materials and Processes*. 2006. Vol. 25, No.1-2. P.31-38. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2006.25.1-2.31>. Q3. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
31. Sirko A. I., Milman Yu. V., **Iefimov M.O.**, Neikov O. D., Zakharova N.P. High strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application. *High Temperature Materials and Processes*. 2006. Vol.25, No.1-2. P.19-29. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2006.25.1-2.19>. Q3. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
32. **Yefimov M.**, Lotsko D., Milman Yu., Sameljuk A., Opanasenko O., Krapivka M. Structure peculiarities of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ingots with a quasicrystalline component. *Metallic Materials with High Structural Efficiency. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. Senkov O.N., Miracle D.B., Firstov S.A. (eds.), Springer, Dordrecht, 2004. Vol.146. P.125-130. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_12 (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).
33. Slipenyuk A., Lotsko D., Milman Y. Kuprin V., **Yefimov M.**, Danylenko M. Influence of Scandium on Amorphization of Aluminum Alloys. *Metallic Materials with High Structural Efficiency. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. Senkov O.N., Miracle D.B., Firstov S.A. (eds.), Springer, Dordrecht, 2004. Vol. 146. P. 199-124. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_11 (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
34. Milman Yu.V., Lotsko D.V., Neikov O.D., Sirko A.I., **Iefimov M.O.**, Bilous A. N., Miracle D.B., Senkov O.N. Processing, structure and mechanical behavior of rapidly solidified aluminum alloys containing quasicrystalline particles. *Materials Science Forum*. 2002. Vol. 396-402. P.723-728. DOI:[10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.723](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.723). Q3-2. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
35. Neikov O. D., Milman Yu. V., Miracle D. B., Lotsko D. V., Sirko A. I., **Yefimov M.O.**, Sameljuk A. V. Properties of rapidly solidified powder aluminum alloys for elevated temperatures produced by water atomization. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*. 2002. P. 7/14-7/27. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

36. **Єфімов М.О.**, Хращевський О.Д., Єфімова. К.О., Поперенко Т.В. Вплив скандію на корозійну стійкість сплаву алюмінію системи Al-Cu-Fe, що містять

- квазікристалічну складову. *XV Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем 2025»*. 22 - 23 травня 2025. Чернігів, Україна, Т.2. С. 64 – 80. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка тез).
37. **Iefimov M.**, Zakharova N., Chugunova S., Golubenko A., Goncharuk V. Production of nanosized composite Al-Fe-Cr-Ti alloys and study of their plasticity in the temperature range. *IX міжнародна Самсонівська конференція MSRC-2024: “Матеріалознавство тугоплавких сполук”*. 27 – 30 травня 2024. Київ, Україна. С. 85. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
38. **Iefimov M.O.**, Zakharova N.P., Goncharuk V.A., Melnik V.Kh. Nanoquasicrystalline composite Al-Fe-Cr alloys for elevated temperature application. *Наноструктурні композитні сплави 12-та Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2024)*. 21–24 серпня 2024. Ужгород, Україна. С. 139. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
39. Yevdokymenko Yu., **Iefimov M.**, Frolov G., Iefimova K. Properties of HVAF-coatings from Al-Cu-Fe quasicrystalline alloy. *IX міжнародна Самсонівська конференція MSRC-2024: “Матеріалознавство тугоплавких сполук”*. 27 – 30 травня 2024. Київ, Україна. С.74. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень).
40. **Iefimov M.**, Zakharova N., Golubenko A., Kuprin V. Study of the structure, physical and chemical properties of Al-Cu-Fe quasicrystalline materials. *II International Scientific and Technical Conference an innovative solution to the pressing problems of the chemical mining industry*. May 17, 2024. Nukus, Uzbekistan. P.85. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
41. **Iefimov M.**, Goncharova I., Iefimova K., Kuprin V. Corrosion and electrochemical behavior of Al-Cu-Fe ingots containing quasicrystalline phase. *IX International Scientific and Practical Conference “Current Issues and Prospects for the Development of Science Resrarch*. June 19-20, 2024. Orléans, France. P.359–356. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка тез).
42. Polishchuk S., Ustinov A., Skorodzievskii V., **Efimov N.**, Ulshin S., Demchenkov S., Kremenchutskii O. Mechanical and dissipative properties of Al-Cr-Fe coatings based on approximant phases. *International conference on welding and related technologies WRT-2024*. 7–10 жовтня 2024. Яремча, Україна. С.34. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень).
43. **Єфімов М.О.**, Голубенко О.А., Чугунова С.І., Гончарова І.В. Дослідження твердості та пластичності квазікристалічних покриттів системи Al–Cu–Fe при різних температурах. *XIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем 2023»*.

- 25-26 травня 2023. Чернігів, Україна. С. 79 – 80. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка тез).
44. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., **Єфімов М.О.**, Фальченко Ю.В., Покляцький А.Г., Федорчук В.Є., Кисла Г.П. Особливості зварювання сплавів системи Al – Cr – Fe – Ti, що містять квазікристалічну фазу. *X Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем-2020»*. 23-24 вересня 2020. Чернігів, Україна. С.39 – 40. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів).
 45. **Ефимов Н.А.**, Мильман Ю.В., Захарова Н.П., Шаровский А.О., Даниленко Н.И., Семенов Н.В. Алюминиевые сплавы, упрочненные наноквазикристаллическими частицами для работы при температурах до 300 °С. *Конференція „Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем”, присвяченої 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України*. 25-27 травня 2016. Київ, Україна. С. 10. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
 46. Мильман Ю.В., **Ефимов Н.А.**, Кисель В.М., Евдокименко Ю.И. Квазикристаллические термобарьерные покрытия системы Al-Cu-Fe полученные высокоскоростным воздушно-топливным напылением. *Конференція „Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем”, присвяченої 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України*. 25-27 травня 2016. Київ, Україна. С. 140. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, , підготовка тез).
 47. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., Шаровский А.О., **Ефимов Н.А.**, Покляцький А.Г., Федорчук В.Е., Гончарук В.А. Свариваемые сплавы ситемы Al-Fe-Cr упрочненные наноквазикристаллическими частицами для работы при температурах до 300 °С. *5 Міжнародна конференція HighMatTech*. 5 – 8 жовтня 2015. Київ, Україна. С.143. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурний аналіз, обробка результатів досліджень).
 48. Milman Yu.V., **Iefimov M.O.** New Quasicristalline Materials: Powders, Coatings and Bulk Materials. *USA-Ukraine Workshop “Advanced Materials for Extreme Environment”*. 31 October - 2 November 2012. Kyiv, Ukraine. P.35. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
 49. Мильман Ю.В., Кисель В.М., **Ефимов Н.А.**, Евдокименко Ю.И., Фролов Г.А., Нейков О.Д., Бучаков С.В. Квазикристаллические покрытия системы Al-Cu-Fe, полученные методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления. *Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»*. 24–28 вересня 2012. Кацивелі, Україна. С.154. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
 50. Мильман Ю.В., Сирко А.И., Захарова Н.П., **Єфімов Н.А.**, Гончарук В.А., Шаровский А.О., Воропаев В.С., Нейков О.Д. Сплавы системы Al-Fe-Cr,

- дополнительно легированные тугоплавкими металлами - V, Nb, Mo для работы при температурах 300-400⁰С. *Конференція «ІПМ-2012: Порошкова металургія: її сьогодні і завтра, присвячена 60-річчю ІПМ НАНУ»*. 27 – 30 листопада 2012. Київ, Україна. С.171. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
51. Сирко А.И., Захарова Н.П., **Ефимов Н.А.**, Семенов Н.В., Мильман Ю.В., Федорчук В.Е., Фальченко Ю.В., Ищенко А.Я. Разработка методов сварки высокопрочных алюминиевых сплавов, упрочненных наноразмерными квазикристаллическими частицами. *49 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности 2010»*. 14 – 18 червня 2010. Київ, Україна. С.260. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
 52. Музыка А.А., Сирко А.И., Захарова Н.П., **Ефимов Н.А.**, Нейков О.Д., Чайкина Н.Г. Исследование влияния способа получения порошков сплава Al–Cr–Fe на структуру и механические свойства полуфабрикатов. *49 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности 2010»*. 14 – 18 червня 2010. Київ, Україна. С.259. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
 53. **Iefimov M.O.**, Milman Yu.V., Ulshin S.V., Bykov O.I., Neikov O.D. Sintering of icosahedral quasicrystalline Al-Cu-Fe powders using high quasihydrostatic pressure. *International conference of sintering “Sintering-2009”*. September 7 – 11, 2009. Kyiv, Ukraine. P.66. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
 54. Мильман Ю.В., **Ефимов Н.А.**, Ульшин С.В. Наноквазикристаллы. Структура, механические свойства и применение. *Конференція «НАНСИС 2007, Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології»*. 21-23 листопада 2007. Київ, Україна. С.141. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, підготовка тез).
 55. **Ефимов Н.А.**, Мильман Ю.В., Куприн В.В., Даниленко Н.И. Формирование нано-размерных метастабильных квазикристаллов в быстро закаленном сплаве Al-13%Sc. *Конференція «НАНСИС 2007, Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології»*. 21-23 листопада 2007. Київ, Україна. С. 82. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
 56. Мильман Ю.В., Ульшин С.В., **Ефимов Н.А.**, Устинов А.И. Полищук С.С. Механические свойства субмикронных и наноразмерных квазикристаллических покрытий. *Міжнародна конференція «HighMatTech 2007»*. 15-19 жовтня 2007. Київ, Україна. С.309. (Особистий внесок здобувача: дослідження структури, обробка результатів досліджень).
 57. Голубенко А.А., **Ефимов Н.А.**, Мильман Ю.В., Чугунова С.И. Температурная зависимость механических свойств квазикристаллов Al – Cu – Fe при индентировании. *Міжнародна конференція «HighMatTech 2007»*. 15-19 жовтня

2007. Київ, Україна. С.497. (Особистий внесок здобувача: рентгеноструктурне дослідження с, обробка результатів досліджень).
58. Milman Yu.V., **Efimov M.O.** Features of mechanical behaviour of nanocrystalline quasicrystalline materials. *International Conference "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006)*. 9-12 October, 2006. Uzhgorod - "Karpaty", Ukraine. P.95-96. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень).
 59. Мильман Ю.В., Лоцко Д.В., **Ефимов Н.А.**, Самелюк А.В. Эффект легирования скандием в литых Al-Cu-Fe-квазикристаллах. *Міжнародна конференція «Современное материаловедение: достижения и проблемы MMS-2005»*. 26 – 30 вересня 2005. Київ, Україна. С.72-73. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
 60. Мильман Ю.В., Лоцко Д.В., Ульшин С.В., Быков А.И., Тимофеева И.И., **Ефимов Н.А.** Исследование компактных материалов из легированных порошков системы Al-Cu-Fe, полученных под высоким давлением. *Міжнародна конференція «Современное материаловедение: достижения и проблемы MMS-2005»*. 26 – 30 вересня 2005. Київ, Україна. С. 493-494. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень).
 61. Мильман Ю.В., Сирко А.И., Самелюк А.В., **Ефимов Н.А.**, Даниленко Н.И., Гончарук В.А., Шаровский А.О., Воропаев В.С., Нейков О.Д., Лоцко Д.В., Миракл Д. Влияние различных методов сварки на структуру и механические свойства жаропрочных алюминиевых сплавов системы Al-Fe-Cr. *Міжнародна конференція «Современное материаловедение: достижения и проблемы MMS-2005»*. 26 – 30 вересня 2005. Київ, Україна. С.772-773. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень).
 62. Мордюк Б.Н., **Ефимов Н.А.** Получение дисперсных порошков AlCuFe квазикристалла с использованием ультразвуковых технологий. *Міжнародна конференція «Современное материаловедение: достижения и проблемы MMS-2005»*. 26 – 30 вересня 2005. Київ, Україна. С.243-244. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень).
 63. Slipenjuk A., Lotsko D., Milman Yu., Kuprin V., **Yefimov N.**, Danylenko N. Influence of scandium on amorphization of aluminum alloys. *NATO Advanced Research Workshop "Metallic Materials with High Structural Efficiency"*. September 7-13, 2003. Kyiv, Ukraine. P. 67. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень).
 64. **Yefimov M.**, Milman Yu., Lotsko D., Sameljuk A., Opanasenko O., Krapivka M. Structural peculiarities of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ingots with quasicrystalline component. *NATO Advanced Research Workshop "Metallic Materials with High Structural Efficiency"*. September 7-13, 2003. Kyiv, Ukraine. P. 68. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
 65. Grinkevych K.E., Lotsko D.V., Milman Yu.V., Bykov O.I., Shurygina Z.P., Ponomarev S.S., Bilous A.M., **Yefimov M.O.** Influence of tribosystem components on the friction behavior of Al-Cu-Fe quasicrystal. *International Conference*

“Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges”. November 4-8, 2002. Kyiv, Ukraine. P.12-13. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень).

66. **Yefimov M.O.**, Miracle D.B., Milman Yu.V., Slipenyuk A.N., Kuprin V.V., Danylenko M.I. Structure of rapidly solidified Al – 13 at. % Sc alloy. *International Conference “Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges”*. November 4-8, 2002. Kyiv, Ukraine. P. 533-534. (Особистий внесок здобувача: аналіз структури, обробка результатів досліджень, підготовка тез).
67. Lotsko D.V., Milman Yu.V., Miracle D.B., Sirko O.I., **Yefimov M.O.**, Bilous A.M., Danylenko M.I., Neikov O.D., Voropayev V.S. High strength aluminum-based alloys hardened by quasicrystalline nanoparticles. *International Conference “Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges”*. November 4-8, 2002. Kyiv, Ukraine. P. 371–372. (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка тез).

які додатково відображають наукові результати дисертації

68. Мільман Ю.В., **Єфімов М.О.** Матеріали квазікристалічні. *Енциклопедія Сучасної України, Київ: Інститут енциклопедичних досліджень*. 2018. Т.19. С.499. (Особистий внесок здобувача: аналіз літератури, підготовка рукопису).
69. Мільман Ю.В., **Єфімов М.О.** Квазікристаллы структура свойства и применение. *Наука про матеріали: досягнення та перспективи*. ред. Л.М.Лобанов та ін. Київ: Академперіодика. 2018. Т.1. С. 311-338. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, підготовка рукопису).

Анотація

Єфімов М.О. Фізичні засади зміцнення сплавів алюмінію та покриттів, що містять квазікристали систем Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Дисертацію присвячено встановленню фізичних закономірностей структуроутворення та вивченню механізмів деформації ікосаедричних квазікристалів системи Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe.

Вперше для квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування побудовано криві деформації в температурному інтервалі (20 – 720 °C). В інтервалі температур до 400 °C на кривих деформації квазікристалів виявлена стадія розміцнення, яка зазвичай відсутня в кристалічних матеріалах. Отримана температурна залежність характеристики пластичності δ_H та показано, що при $T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\approx 0,85 T_m$) квазікристали системи Al-Cu-Fe виявляють макропластичність. Отримана математична залежність відносної величини модуля пружності (E/E_0) від гомологічної температури (T/T_m) у вигляді полінома другого ступеня корелює з аналогічною залежністю для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів і металів. Розраховано значення енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V в квазікристалах системи Al-Cu-Fe.

Розроблені сплави системи Al-Fe-Cr, що містять 35–40 % об. зміцнюючих наноквазікристалічних частинок, мають найбільшу міцність (≥ 300 МПа) серед деформівних сплавів алюмінію при 300 °С та пластичність на рівні 5–6 % при 20 °С. Вперше встановлено, що пластичність сплавів системи Al-Fe-Cr обумовлена специфікою міжфазних границь між квазікристалами та матрицею α -Al та можливим локальними фазовими перетвореннями в поверхневих шарах квазікристалічних наночастинок, що призводить до релаксації внутрішніх напружень та суттєво збільшує деформацію появи мікротріщин. Зміна структури зміцнюючих частинок з квазікристалічної на кристалічну призводить до зменшення пластичності сплаву до 0,7 %. Встановлено, що міцність сплавів системи Al-Fe-Cr забезпечується високою твердістю та високим модулем пружності квазікристалів, високою об'ємною часткою зміцнюючих частинок, додатковим зміцненням матриці за рахунок здрібнення зерен матриці α -Al та наявністю певної кількості твердих оксидів в матриці алюмінію.

Вперше отримано квазікристалічні покриття з водорозпиленних порошків стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, з використанням методу високошвидкісного повітряно-паливного наплення, який дозволяє нагрівати частинки порошку до пластичного стану ($0,85T_m$) зі збереженням їх структурного стану в покритті. Вміст квазікристалічної фази в покриттях $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, становив 65–75 % мас. Покриття при поруватості 5–7 % мали твердість до 7,0 ГПа та адгезійну міцність на відрив до 26 МПа.

Вперше досліджено поверхневі шари Al та сплаву АМг6, які були модифіковані ультразвуковою ударною обробкою з використанням квазікристалічних порошків $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ в якості зміцнюючої фази. Доведено, що головними факторами, які впливають на їх механічні властивості є: середній розмір зміцнюючих часток; об'ємна частка та однорідність розподілу зміцнюючих частинок; сила міжфазного зв'язку між зміцнюючими частинками та матрицею; підвищена щільність дислокацій в матриці; рівень макронапружень в композитному шарі.

Ключові слова: ікосаедричні квазікристали, структура та наноструктура, фізико-механічні властивості, фазовий склад, екструзія, газотермічні покриття, модифікування поверхні.

Abstract

Iefimov M.O. Physical principles of strengthening aluminum alloys and coatings containing quasicrystals of the Al-Fe-Cr and Al-Cu-Fe systems. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics; speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

Thesis is devoted to establishment of the physical patterns of structure formation and studying the mechanisms and deformation of icosahedral quasicrystals of the Al-Fe-Cr and Al-Cu-Fe systems.

For the first time for Al-Cu-Fe quasicrystals, deformation curves were constructed using the indentation method in the temperature range (20–720 °C). In the temperature

range up to 400 °C, a softening stage was observed on the deformation curves, which is usually absent in crystalline materials. The temperature dependence of the plasticity characteristic δ_H was obtained, and it was shown that at $T > 600$ °C ($\approx 0.85 T_m$), the Al-Cu-Fe quasicrystals has macroplasticity. The obtained mathematical dependence of the relative value of the elastic modulus (E/E_0) on the homologous temperature (T/T_m) as a second-degree polynomial correlates with a similar dependence for covalent and ion-covalent crystals, borides, carbides, composites, and metals. The values of the activation energy of dislocation motion U and the activation volume V in Al-Cu-Fe quasicrystals have been calculated.

The developed Al-Fe-Cr alloys with 35 – 40 % vol. of strengthening nanoquasicrystalline particles have the highest strength at 300 °C (≥ 300 MPa) among wrought aluminum alloys and plasticity at 5–6 % at 20 °C. It has been established for the first time that the plasticity of Al-Fe-Cr alloys is due to the specificity of the interphase boundaries between the quasicrystals and the α -Al matrix and possible local phase transformations in the surface layers of quasicrystalline nanoparticles, which leads to the relaxation of internal stresses and significantly increases deformation until microcracks appear. The change in the structure of strengthening particles from quasi-crystalline to crystalline leads to a decrease in the plasticity of the alloy to 0,7%. It has been established that the strength of Al-Fe-Cr alloys is determined by the high hardness and high elastic modulus of quasicrystals, the high volume fraction of strengthening particles, additional strengthening of the matrix due to the refinement of the α -Al matrix grains and the presence of a certain amount of hard oxides in the aluminum matrix.

For the first time, quasicrystalline coatings were obtained from Al-Cu-Fe water atomized powders using the high velocity air fuel spraying, which heated of powder particles to a plastic condition ($0.85T_m$) with saving of their structure in the coating. The content of the quasicrystalline phase in $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ coatings was 65–75 % mass. Coatings with a porosity of 5–7% had a hardness of up to 7.0 GPa with an adhesive tensile strength of up to 20 MPa.

For the first time the surface layers of Al and Al-6Mg alloy were modified by ultrasonic impact peening using $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ quasicrystalline powders as a strengthening phase. It has been established that the main factors influenced by the mechanical properties of these composite layers are: the size, the volume fraction and uniformity of strengthening particles distribution; the strength of the interphase bond between the strengthening particles and the matrix; the increased density of dislocations in the matrix; the level of macro stresses in the composite layer.

Keywords: icosahedral quasicrystals, structure and nanostructure, physical and mechanical properties, phase composition, extrusion, thermal-sprayed coatings, surface modification.