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

Кваліфікаційна
наукова праця на
правах рукопису

ЄФІМОВ МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК:669.14.018.298:539.2:620.17:621.785.6

ДИСЕРТАЦІЯ
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

Подається на здобуття наукового ступеня доктора
фізико-математичних наук

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


М. О. Єфімов

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

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

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.

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 ^{o}C). В інтервалі температур до 400 °C 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 20 – 400 °C і ділянка (> 400 °C), 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 °C (≈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 розраховати 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 апроксімантну 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 °С.

5. Встановлено, що в приповерхневих композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6, зміцнених частками стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe, квазікристалічні зміцнюючи 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.

Вперше для квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування побудувано криві деформації в температурному інтервалі (20 – 720 °С). В інтервалі температур до 400 °С 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 °С (≈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 % зміцнюючих квазікристалічних часток розміром 40 – 100 нм мають найбільшу міцність (≥ 300 МПа) при 300 °С серед алюмінієвих сплавів, що деформуються та пластичність на рівні 5 – 8% 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 та досліджено квазікристалічні покриття з водорозпилених порошків стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, які отримано методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення (HVAF). При напиленні частки порошку нагрівали до $0{,}85T_{пл}$, коли квазікристали стають пластичними. Поряд з високою швидкістю переносу часток к поверхні основи це дозволило сформувати покриття в якому було збережено структурний стан вихідних порошків. Вміст квазікристалічної фази в покриттях $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, становив 65-75 % ваг. Покриття мали пористість на рівні 5 - 7 %, твердість до 7,0 ГПа при адгезійної міцності на відрив до 26 МПа.

В роботі досліджено поверхневі шари Al та сплаву АМг6, які були модифіковані ультразвуковою ударною обробкою з використанням квазікристалічних порошків стабільних квазікристалів Al-Cu-Fe. Доведено, що головними факторами, що впливають на їх механічні властивості є наступні: середній розмір зміцнюючих часток; об’ємна доля та однорідність розподілу зміцнюючи часток; сила міжфазного зв'язку між зміцнюючими частками та матрицею; підвищена щільність дислокацій в матриці; рівень макронапружень в при поверхневому 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 of Al-Fe-Cr and Al-Cu-Fe quasicrystals**.–** 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.

The aim of the thesis is to develop fundamental physical concepts of the deformation mechanism of quasicrystalline materials based on aluminum alloys as a scientific basis for the creation of highly efficient alloys, coatings and composite materials with a wide range of performance characteristics.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that for the first time in this work:

1. The deformation curves for quasicrystals of the Al-Cu-Fe system at room and elevated temperatures (200, 400, 550, and 720 °C) were constructed using the indentation method. In the temperature range up to 400 °C, a softening stage on the deformation curves was observed which is usually absent in crystalline materials. It was found that there are two regions in the temperature dependence of the hardness of quasicrystals HV(T): an athermal low-temperature region (20 – 400 °C) and a region (> 600 K) where the hardness decreases sharply with increasing temperature. The nature of the athermal region is explained by a phase transformation during indentation, which leads to the formation of a more plastic phase, similar to the processes observed in semiconductor crystals.

Based on the temperature dependence of hardness, elastic modulus, and Poisson's ratio, the temperature dependence of the plasticity characteristic δ_H was obtained, and it was shown that at T > 600 °C (≈0.85 Tm), the quasicrystals of the Al-Cu-Fe system has macroplasticity.

For Al-Cu-Fe quasicrystals, a mathematical dependence of the relative value of the elastic modulus (E/E_0) from the homologous temperature (T/T_m) as the second-degree polynomial and showed that it correlates with a similar dependence for covalent and ion-covalent crystals, borides, carbides, composites, and metals.

The study of Al-Cu-Fe quasicrystals by indentation made it possible to calculate the values of the activation energy of dislocation motion U and the activation volume V based on the obtained temperature dependence of hardness, which turned out to be close in magnitude to the values of U and V of refractory compounds (carbides, borides).

2. It has been established that the plasticity of Al-Fe-Cr aluminum alloys (at a level of 5–8%), which contain 35–40% by volume of nanoscale strengthening particles, is due to their quasi-crystalline structure, while with the same content of crystalline strengthening particles, the plasticity is 0.7%. The high plasticity is determined by the special features of the interphase boundaries between the quasi-crystalline particles and the α-Al matrix, which can be both dislocation flows and generators during loading. During loading, dislocations lead to local deformation with a phase transformation in the thin surface layer of nanocrystalline particles into the aproximant phase, which relaxes the stress and increases the level of deformation until microcracks appear.

3. It has been established that the strength of Al-Fe-Cr alloys reinforced with nanocrystalline particles is provided by the high hardness and high elastic modulus of quasicrystals; the high volume fraction of nanocrystalline strengthening particles in the aluminum matrix (up to 40% vol.); the formation of fine α-Al grains up to 200-500 nm in size and the presence of a certain amount of hard Al_2O_3 oxides.

4. Based on the study of the characteristics of high-temperature deformation of stable quasi-crystals of the Al-Cu-Fe system, it is proposed to heat the powder particles to temperatures of 0.85 T_m, when quasicrystals become plastic, during obtaining coatings by high velocity air fuel spraying. In this case, the structure of the coatings, which provides high hardness and adhesive strength, is formed due to the high speed

and high plasticity of the particles of quasi-crystals of the Al-Cu-Fe system at a temperature of 600 °C.

5. It has been established that in the surface composite layers of aluminum and AMg6 alloy, strengthened by particles of stable quasi-crystals of the Al-Cu-Fe system, quasi-crystalline strengthening particles act as additional sources of dislocations, contributing to an increase in dislocation density and the formation of dislocation cells. Such composite layers have an increased level of hardness and a sufficiently high level of internal compressive stresses, which contributes to an increase in the wear resistance of the modified surface.

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 5–8 % 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 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 1.5%. It has been established that the strength of Al-Fe-Cr alloys is determined by thehigh 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, whith 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 $Al_{63}Cu_25Fe_{12}$ 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 26 MPa.

For the first time the surface layers of Al and Al-6Mg alloy were modified by

ultrasonic impact peeneng 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.

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 / *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. (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 досліджень, підготовка рукопису статті).

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 HVAF sprayed AlCuFe coating. *Surface Engineering.* 2023. Vol. 39, No.5. P. 532-540. DOI: 10.1080/02670844.2023.2242116. **Q2.** (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису 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.,** Даніленко 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. *Электронная 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*

материаловю 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 квазикристалического 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 використань при підвищених температурах. *Электронная 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 материаловю 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., DanylenkoM.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. **Q3-2.** (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. **Q3-2.** (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 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 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. **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. Мільман 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 досліджень).
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 ^{o}C. *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, обробка результатів досліджень, підготовка тез).

47. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., Шаровский А.О., **Ефимов Н.А.**, Покляцкий 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., **Єфимов 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 300-400^{0}С. *Конференція «ПМ-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 «Актуатные 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 «Актуатные 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 qusihydrostatic 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, механиеские свайства и применение. *Конференція «НАНСИС 2007, Наноразмерніе системи. Будова-властивості-технології».* 21-23 листопада 2007. Київ, Україна. С.141. (Особистий внесок здобувача: аналіз лытературних 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 peculiatities 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 структурних змін, 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 trybosystem components on the friction behavior of Al-Cu-Fe quasicrysral. *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 структурних змін, 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 літкратурних джерел, підготовка рукопису).
69. Мільман Ю.В., **Єфімов М.О.** Квазикристаллы 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).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……29
ВСТУП…… 31
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ……... 41
1.1 Атомна будова квазікристалів…….. 42
1.2 Мозаїка Пенроуза…….. 49
1.3 Проекційний спосіб опису квазікристалічних структур…… 52
1.4 Ікосаедричні і неікосаедричні квазікристали. Апроксиманти квазікристалів…….. 54
1.5 Електронна будова квазікристалів……... 56
1.6 Дифузія в квазікристалах…….58
1.7 Механічні властивості квазікристалів……62
1.8 Наноквазікристали…… 67
1.9 Метастабільні та стабільні квазікристали…….. 70
1.10 Методи виготовлення порошків сплавів, що містять квазікристалічну фазу……75
1.10.1 Механічне легування…… 75
1.10.2 Випаровування променем лазера…… 75
1.10.3 Подрібнення зливків……77
1.10.4 Метод відцентрового диспергування розплаву…… 78
1.10.5 Розпилення розплаву стисненим газом……. 79
1.10.6 Розпилення розплаву водою високого тиску…… 82
1.11 Практичне застосування квазікристалів…… 83
1.12. Висновки і постановка задач дослідження ……. 90
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.. 92
2.1 Отримання порошків сплавів систем Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічні фази…….. 92
2.2 Отримання зливків квазікристалів системи Al-Cu-Fe…… 97
2.3 Компактування порошків сплавів системи Al-Fe-Cr та виготовлення

деформованих напівфабрикатів методом гарячої екструзії…… 99
2.4. Отримання квазікристалічних покриттів методами газотермічного напилення……. 103
2.5 Отримання приповерхневих композитних шарів з використанням часток стабільних квазікристалів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$……. 105
2.6 Методи дослідження структури та механічних властивостей матеріалів, що містять квазікристалічні фази……. 107
2.6.1 Методи дослідження структури та хімічного складу …… 107
2.6.2 Методи дослідження механічних властивостей…….. 108
2.6.2.1. Методики вимірювання мікротвердості……108
2.6.2.2. Методи визначення характеристик міцності та пластичності…….. 114
2.6.2.3. Методика визначення енергії активації руху дислокацій…… 116
2.6.2.4 Методи дослідження адгезійної/когезійної міцності квазікристалічних покриттів…….. 119
2.7 Методика оцінки термобар'єрних властивостей квазікристалічного покриття системи Al-Cu-Fe……. 121
2.8 Визначення опору зносу поверхонь, модифікованих квазікристалічними частками…… 122
2.9 Висновки до розділу 2……123
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СТАБІЛЬНИХ КВАЗІКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe(Sc) МЕТОДОМ ІНДЕНТУВАННЯ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР…….. 124
3.1 Злиткі сплавів системи Al-Cu-Fe…… 125
3.2 Структура водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe (Sc, Cr)……. 136
3.3 Дослідження механічної поведінки стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування при кімнатній температурі…….. 138
3.4 Дослідження механічної поведінки стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування при підвищених до 800 °С температурах.. 145
3.5 Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості

квазікристалів системи Al–Cu–Fe……. 159
3.6 Висновки до розділу 3……164
РОЗДІЛ 4 СПЛАВИ АЛЮМІНІЮ, ЗМІЦНЕНІ НАНОДИСПЕРСНИМИ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИМИ ЧАСТИНКАМИ……. 167
4.1 Дослідні сплави системи Al-Fe-Cr, зміцнені нанодисперсними квазікристалічними частинкамии…….. 167
4.2 Структура водорозпилених порошків системи Al-Fe-Cr, легованих Ti та Zr, що містять квазікристалічні зміцнюючи фази…… 168
4.3 Дослідження особливостей формування структури наноструктурних жароміцних сплавів системи Al-Fe-Cr легованих Ti та Zr в процесі екструзії порошків…….. 178
4.4 Дослідження механічних властивостей наноструктурованих сплавів системи Al-Fe-Cr з квазікристалічним зміцненням……. 186
4.5 Дослідження структурної стабільності сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr) при довготривалих витримках при 300 °C……. 189
4.6 Формування структури жароміцних алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr+(Ti, Mo, Nb)……. 196
4.7 Механічні властивостей наноструктурованих сплавів системи Al-Fe-Cr +(Ti, Mo, Nb)……200
4.8 Структура та механічні властивості сплавів системи Al–Fe–Si–V, легованих Cr, Ti та Zr……. 203
4.9 Визначення хімічного складу та об’ємної долі наноквазікристалічних зміцнюючи частинок……213
4.10 Визначення рівня фазонних та фононних викривлень в сплавах системи Al-Fe-Cr…… 216
4.11 Вплив структурного стану зміцнюючих частинок на механічні властивості штаб сплавів системи Al-Fe-Cr-Ti…… 222
4.12 Механізм деформації наноструктурованих алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr, які зміцнені квазікристалічними частинками…… 230

4.13 Висновки до розділу 4……. 238
РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe, ЯКІ БУЛИ ОТРИМАНІ НИЗКОЮ МЕТОДІВ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ…….. 240
5.1 Структура водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe……...240
5.2 Структура та механічні властивості детонаційних та плазмових покриттів системи Al-Cu-Fe…… 246
5.3 Квазікристалічні покритті системи Al-Cu-Fe, отримані методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення…….. 255
5.4 Квазікристалічні покритті системи Al-Cu-Fe, отримані методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення……. 255
5.4.1 Структура квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (Sc)…….. 256
5.4.2 Вивчення зміни кількості квазікристалічної фази у покриттях при нагріві до 800 ºС……. 263
5.4.3 Дослідження зміни рівня твердості в покриттях системи Al-Cu-Fe в залежності від кількості квазікристалічної фази і в температурному інтервалі -196 – 800 °С……267
5.4.4 Дослідження адгезійної/когезійної міцності покриттів системи Al-Cu-Fe……. 275
5.4.5 Дослідження термобар’єрих властивостей квазікристалічного покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$…….. 283
5.5 Висновки до розділу 5……288
РОЗДІЛ 6 СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИПОВЕРХНЕВИХ КОМПОЗИТНИХ ШЩАРІВ, ЗМІЦНЕНИХ ЧАСТИНКАМИ СТАБІЛЬНИХ КВАЗІКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ УЛЬТРОЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ….. 290
6.1 Порошки стабільного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, які були використані для створення приповерхневого композиту методом УЗУО……. 290
6.2 Мікроструктура привоверхневих композитних шарів отриманих в алюмінії методом УЗУО……. 292

6.3 Механічні властивості приповерхневих квазікристалічних композитних шарів в алюмінію…… 302
6.4 Мікроструктура привоверхневих копозитних шарів у сплаві АМг6 зміцнених квазікристалічними частинками…….. 304
6.5 Механічні властивості приповерхневих квазікристалічних композитних шарів в сплаві АМг6……310
6.6 Фізичні принципи створення приповерхневих квазікристалічних композитних шарів з високими службовими характеристиками…… 313
6.7 Висновки до розділу 6……315
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ…… 317
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…… 321
ДОДАТОК А…….....358

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

pH – водневий показник води;

v – швидкість охолодження при кристалізації розплаву;

HV – твердість, виміряна індентором Вікерса;

I – знос;

θ – пористість;

σ_z – напруження на пуансоні;

σ_s – границя плинності пористого матеріалу;

δ_H – характеристика пластичності, що визначається індентуванням;

E – модуль пружності;

ν – коефіцієнт Пуасона;

HM – твердість за Меєром;

τ_a – напруження, що діє на дислокацію;

τ^* – ефективне напруження термічної активації;

τ_d – напруження волочіння, що пов’язане зі створенням фазонних дефектів;

τ_i – внутрішнє напруження від інших дислокацій;

B – фізичне розширення рентгенівської дифракційної лінії;

A, C – міри фононного та фазонного спотворень квазікристалічної решітки;

D – величина, зворотна квадрату розміру області когерентного розсіювання;

$G_{||}$, G – проекції вектора зворотної гратки квазікристалу з 6-мірного простору на паралельний (фізичний) простір та перпендикулярний (доповняльний) простір;

Θ, ϑ – кут відбиття рентгенівських променів від зразка;

λ – екструзійне відношення;

$\sigma_{0,2}$ – границя плинності при випробуванні на розтяг;

σ_B – границя міцності при випробуванні на розтяг;

δ – залишкове подовження при випробуванні на розтяг;

$T_{екструзії}$ – температура екструзії;

α – коефіцієнт жорсткості напруженого стану;

γ – поверхнева енергія;

ε – деформація;

ρ – густина;

σ_f – міцність при руйнуванні;

σ_{ys} – міцність при 0.2 % деформації;

b – вектор Бюргерса дислокації;

d – розмір структурних елементів (розмір зерна у однофазному матеріалі та товщина пластин $L1_2$ фази для евтектичного сплаву);

G – модуль зсуву;

HV_o – точки перетину прямих $HV = f(d^{-1/2})$ з віссю ординат;

TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;

CEM – скануюча електронна мікроскопія;

$Al_xCu_yFe_z$ – склад сплаву, де x, y, z -атомні частки елементів, виражені у відсотках;

T_m – температура плавлення;

I-фаза – ікосаедрична квазікристалічна фаза;

β - фаза – кубічна фаза AlFe(Cu);

λ - фаза – моноклінна фаза $Al_{13}Fe_4$;

μ - фаза – моноклінна фаза Al_5Fe_2;

ω - фаза – тетрагональна фаза Al_7Cu_2Fe.

ВСТУП

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 охолоджені 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/см^3), підвищена корозійна стійкість та низька теплопровідність (2,3 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$) на рівні кераміки ZrO_2. 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±0,2 МПа·м$^{1/2}$. Структурне in-sity дослідження в трансмесійному 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 викревлення (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: $\vec{b} = \vec{b}_{фон} + \vec{b}_{фаз}$. 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 нанокваззікристалах 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 нанокваззікристали вельми перспективним матеріалом для дисперсійного зміцнення металів і сплавів. Наразі дослідження алюмінієвих сплавів, зміцнених квазікристаличними частками, знаходиться на початковому етапі і відсутність знань щодо механізми деформації квазікристалів заважає отриманню якісних конкурентноспроможніх 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/III 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); III-23-12 (Ц) «Розробка фізичних та технологічних основ отримання квазікристалічних високотемпературних корозійностійких матеріалів та покриттів» (2012-2016 рр., № д/р 0112U002300); III-17-17 (Ц) «Високоміцні сплави алюмінію с додатковим дисперсійним зміцненням квазікристалами та інтерметалідами для роботи в екстремальних умовах підвищених температур» (2017-2021рр., № 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: Р061 «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 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

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 побудувано криві деформації при кімнатній та підвищених температурах (200, 400, 550 та 720 ^{o}C). В інтервалі температур до 400 °C 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 K) і ділянка (> 600 K), 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 $T > 600$ °C ($\approx 0{,}85\, T_m$) 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 розраховати 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 % мас.), 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 апроксімантну 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 °С.

5. Встановлено, що в приповерхневих композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6, зміцнених частками стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe, квазікристалічні зміцнюючи 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 °С 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 ультрозвуковоїь 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 щиру 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, 25У 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 Resrarch», 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, Кацивелі, 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, Наноразмірні 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.

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.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Квазікристали це матеріали, в яких існує чітка впорядкована упаковка атомів і далекий орієнтаційний порядок, але відсутня періодичність у розташуванні атомів.

Дифракційні картини від квазікристалів так само, як і від звичайних кристалів, характеризуються гострими відображеннями, що свідчить про наявність далекого порядку. З іншого боку, для дифракційних картин квазікристалів характерна наявність осі симетрії 5-го, 8-, 10- або 12- порядку, а дифракційні рефлекси не утворюють періодичної сітки. Це суперечить висновкам класичної кристалографії, що допускає існування осей симетрії лише 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків. З наявності осей симетрії 5-го, 8-, 10- або 12-порядку в квазікристалах випливає, що електронна щільність квазікристалів, на відміну від кристалічних тіл не є періодичною функцією, тому, на сьогодні, квазікристали відносять до аперіодичним структур. В даний час відомі сотні видів квазикристаллов, які мають симетрію ікосаедра, а також октагональну, с осями симетрії 8-го порядку, декогональну з осями симетрії 10-го порядку і додекагональну з осями симетрії 12 порядку.

Квазікристали були відкриті Д. Шехтманом при вивченні сплаву $Al_{0,86}Mn_{0,14}$, який було отримано після швидкого загартування з рідкого стану (швидкість охолодження з розплаву склала близько 1 млн. град. / сек.). Зразок цього сплаву розсіював пучок електронів і рентгенівські промені, так що утворювалася чітка дифракційна картина, але при цьому мала точкову симетрію п'ятого порядку. Фігури травлення на поверхні так само мали симетрію п'ятого порядку. Опублікувати отримані результати вдалося тільки після тривалої спільної роботи (2 роки) з відомим кристалографом Дж. Каном (J. Cahn) та І. Блехом (I. Blech) і Д. Гратіасом (D. Gratias) [1]. Ці результати були незвичайними, тому що вони експериментально доказували існування в матеріалі симетрії 5-го порядку, за якою існування періодичної трьох-мірної кристалічної решітки виявляється неможливим. Це пояснюється тим, що

неможливо замостити площину і трьох-мірний простір, використовуючи тільки фігури з симетрією п'ятого порядку. Згодом з'ясувалося, що хоча в квазікристалах періодичність у розташуванні атомів відсутня, але в математичному сенсі є квазіперіодічность. Це послужило підставою для введення терміну «квазікристали» [2, 3].

Відкриття квазікристалів поставило принципові питання про організацію та стабільність конденсованого стану матеріалу. Наприклад, дослідження квазікристалів дозволило істотно розвинути уявлення про кластерну структуру матеріалів [4 – 7]. У більш пізні роки стало ясно, що квазікристали можуть бути корисними матеріалами з унікальними фізико-хімічними властивостями.

Багато вчених розглядають відкриття квазікристалів та аморфних металевих сплавів як найбільше досягнення матеріалознавства XX століття.

Квазікристали є принципово новим видом твердого тіла, тому що їхня структура істотно відрізняється як від структури кристалічних, так і аморфних матеріалів. Найбільш широко відомі і вивчені квазікристали на основі Al, однак, є також квазікристали на основі V, Nb, Mn, Zn, Ti, Zr, Mg і інших металів [8].

1.1 Атомна будова квазікристалів

Звичайний кристал являє собою упорядковану структуру з атомів або молекул. Це решітка, у котрої «елементарні комірки» - будівельні блоки кристала з однаковим розташуванням атомів - з'єднані разом і заповнюють весь простір, створюючи періодичну структуру. Будь-якій кристалічній структурі властива означена симетрія. Наприклад, якщо кристал має обертальну симетрію третього порядку, то його кристалічна решітка не зміниться після повороту на одну третину окружності, тобто, на 120° (найпростіший приклад фігури, що володіє обертальною симетрією третього порядку є рівносторонній трикутник). Кристал може мати також обертальну симетрію четвертого або шостого порядку (квадрат і шестикутник відповідно). Однак кристал ніколи не може

мати обертальну симетрію п'ятого порядку; значною мірою це пояснюється тим, що неможливо створити «паркет» (тобто цілком покрити площину фігурами, що не перекриваються), використовуючи тільки фігури із симетрією п'ятого порядку, такі, як п'ятикутники. Саме тому в більшості кристалографів і фізиків, що займаються твердим тілом, викликало великий подив повідомлення Д. Шехтмана зі співробітниками про кристалографічні властивості швидко охолодженого сплаву Al-Mn. Як макроскопічне огранювання квазікристалів, так і дифракційні картини, отримані при розсіюванні електронів і рентгенівських променів, свідчили про наявність симетрії п'ятого порядку [9 – 12].

Щоб пояснити структуру квазікристалів, розглянемо спочатку деякі особливості атомної структури кристалів на прикладі найпростішої двомірної трикутної решітки - таку структуру утворюють більярдні кулі, коли їх збирають разом перед початком гри.

У цій двомірній решітці кожний атом знаходиться в шестикутній «клітині», утвореної шістьма його найближчими сусідами. Шестикутник з одним атомом у центрі є елементарною коміркою кристала: кристал можна розбити на повторювані набори шестикутників (рис. 1.1).

Далекий орієнтаційний порядок обумовлений тим, що всі шестикутники мають однакову орієнтацію, тобто сторони кожного шестикутника паралельні сторонам інших шестикутників. Нанесемо тепер на кристалічну решітку сімейство паралельних ліній так, щоб кожний атом лежав на одній із них. При цьому ми виявимо, що відстані між паралельними лініями однакові.

Тому можна транслювати (перемістити) декілька ліній з однієї частини кристала так, що вони точно збіжаться з лініями і вузлами (атомами) на цих лініях в іншій частині кристала. Таким чином, вивчаючи будь-яку малу ділянку кристала, можна визначити точне положення і відстань між лініями в будь-якій іншій його частині: кристал має далекий трансляційний порядок.

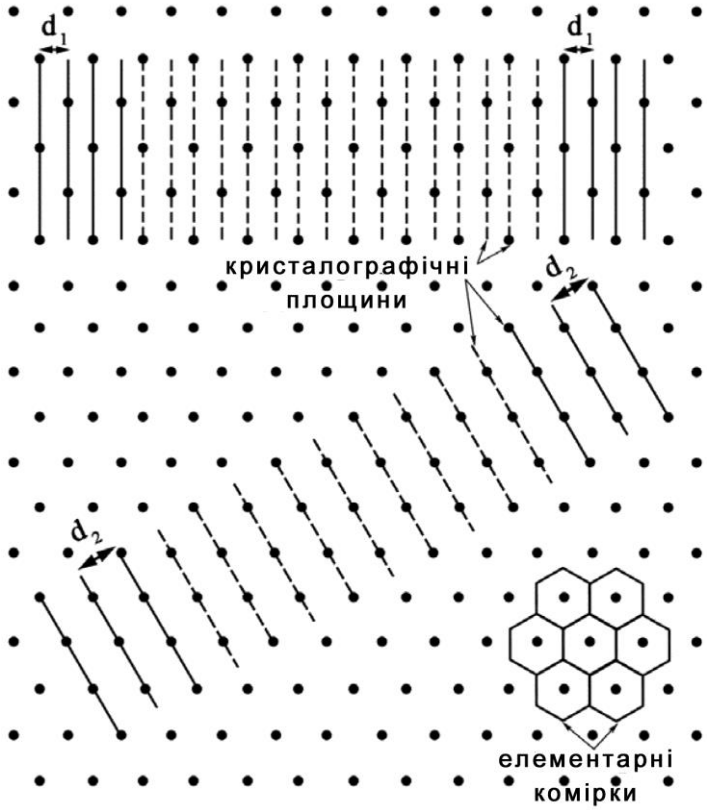


Рисунок 1.1 – Елементарні комірки і кристалографічні площини в найпростішій кристалічній структурі

У звичайному кристалі є багато сімейств рівнобіжних ліній, і кожне з них відповідає різному напрямку. Відстань між лініями може змінюватися від одного сімейства до іншого. У тримірному кристалі ці лінії являють собою площини і називаються кристалографічними площинами.

Розглянемо покриття 2-мірного простору (площини) правильними p-кутниками.

Якщо кут при вершині p-кутника дорівнює γ, а центральний кут дорівнює α (рис.1.2 а), видно, що:

$$\alpha = 2\pi/p, \text{ а } \gamma+\alpha = \pi, \text{ або } \gamma = \pi\left[1-\frac{2}{p}\right]. \qquad (1.1)$$

Якщо у вершині стикаються q p-кутників, то отримуємо співвідношення

$$q\pi\cdot\left[1-\frac{2}{p}\right]=2\pi \text{ або } (p-2)\cdot(q-2)=4. \qquad (1.2)$$

$\{p, q\} = \{6, 3\}; \{4,4\}; \{3,6\}$

Звідси одержують можливі варіанти для значень p и q. Позначення (p, q) називається символами Шлефтлі. На рис.1.2 б, в, г зображені відповідні паркети і їхні символи Шлефтлі. В символах Шлефтлі {p, q} p дорівнює числу сторін правильного p-кутника, а q дорівнює числу p-кутників, що стикаються у вершині.

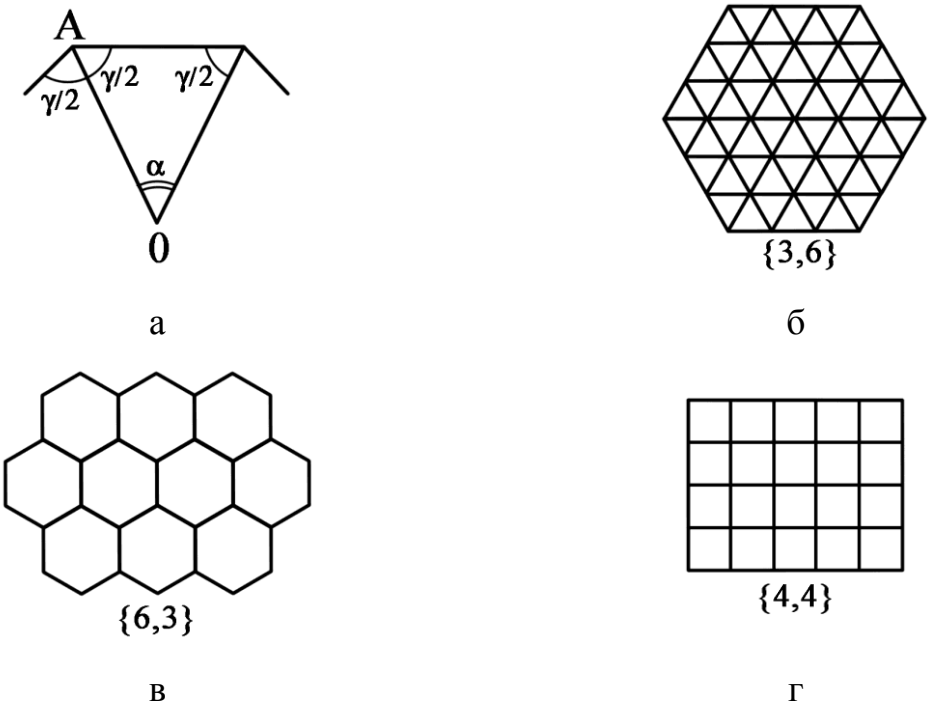


Рисунок 1.2 – Кристалографічні паркети: а – співвідношення між центральним кутом α і кутом γ при вершині p-кутника; б – трикутний паркет;
в – шестикутний паркет; г – квадратний паркет.

Звичайний кристал не може мати симетрію п'ятого порядку. Дійсно, правильні п'ятикутники не можна підігнати щільно друг до друга, для того щоб щільно «забрукувати» ними площу (рис.1.3).

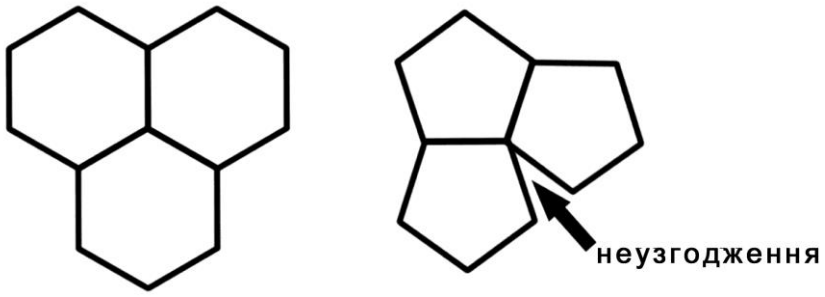


Рисунок 1.3 – Неузгодження, що виникає при упаковуванні правильних п'ятикутників

З'єднання трьох п'ятикутників приводить до появи т.зв. неузгодження. Природно, що в тримірному просторі, також як і в двомірному, не можна упакувати фігури, що володіють симетрією п'ятого порядку, без деякого неузгодження.

Було встановлено, що структура квазікристалів на відміну від більшості кристалів (структура яких заснована на таких простих геометричних фігурах як куб, тетраедр і октаедр) заснована на іншій геометричній фігурі - ікосаедрі. Ікосаедр це багатогранник, що має 20 граней, кожна з яких являє собою правильний трикутник (рис.1.4).

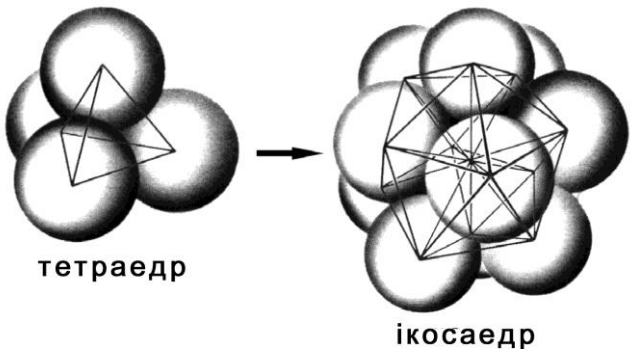


Рисунок 1.4 – Упаковування атомів у квазікристалі (тетраедр і ікосаедр)

У тримірному просторі 4 атоми, якщо їх представити у виді сфер, щільно упаковуються в тетраедр і з невеликими спотвореннями 20 тетраедрів цілком упаковуються в ікосаедр. При цьому ікосаедр складається з 13 атомів, один із яких розташований у центрі, а 12 - на поверхні. Однак ікосаедр має осі п'ятого

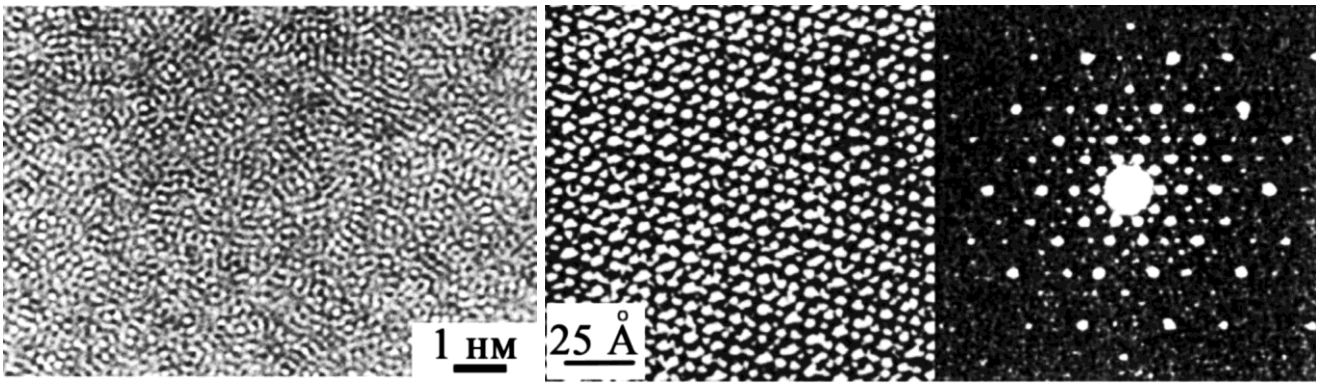
порядку і при заповненні ними простору виникає неузгодження. Власне і самий ікосаедр, що складається з 13 атомів, недосконалий, оскільки між 12 атомами (які передбачаються у виді сфер) на поверхні є невеликі зазори. Відстань між атомами на поверхні приблизно на 5 % більше, ніж відстань до центрального атома. Додавання нових атомів у вигляді атомного шару поверх ікосаедра збільшує неузгодження. Тому квазікристали звичайно утворюються ікосаедричними кластерами, між якими розташовуються «склеювальні» атоми.

Показано, що структура ікосаедричних квазікристалів утворена кластерами розміром біля 1 нм (0,9 нм у випадку Al-Pd-Mn [12]). Отримані моделі таких кластерів, що складаються з 51 атому для Al-Pd-Mn [13] і 33 атомів для Al-Cu-Fe [14]. Кластер формується навколо елементарного ікосаедру з 12 атомів Al з перевагою ковалентного типу зв’язку [15]. Кластери з 33 атомів займають ~0,788 від загальної кількості місць, що зайняті атомами.

«Склеювальні» атоми можуть мати інший розмір, що зменшує або компенсує неузгодження. Розрахунки, зроблені методами молекулярної динаміки, показують, що невеликі області із ікосаедричною симетрією можуть бути широко розповсюджені в щільних переохолоджених рідинах. Якщо така переохолоджена рідина утворить до кристалізації скло (аморфний стан), то він складається з ряду невеликих ікосаедричних кластерів.

У таких аморфних сплавах спостерігається ближній ікосаедричний порядок у багатьох малих областях. Ряд теоретичних моделей, зокрема дисклінаційна модель структури аморфних сплавів, пояснює наявність локальної симетрії п'ятого порядку в аморфних матеріалах. При декілька меншої швидкості охолодження, ніж необхідно для формування аморфного стану, у ряді інтерметалічних розплавів утворюється квазікристалічна структура, що перебуває з ікосаедричних кластерів розміром 1 нм і більш, при цьому деяке неузгодження між кластерами частково або цілком компенсується «склеювальними» атомами в інтерметалідних сплавах, у яких підібраний оптимальний склад для зменшення неузгодження. При цьому, мабуть, як і в кристалах один із ікосаедричних кластерів розростається за рахунок інших

ікосаедричних утворень, забезпечуючи появу досить великих зерен із практично монокристалічною структурою. Цей процес можна було б назвати реквазікристалізацією по аналогії з рекристалізацією. Однак процес росту зерен у квазікристалах вивчений ще недостатньо. Якщо швидкість охолодження розплаву ще нижче, чим необхідно для одержання квазікристалу, то йде звичайна кристалізація. Природно, що нагрів і аморфного сплаву, і метастабільного квазікристалу вище деякої критичної температури також приводить до кристалізації. Інакша справа з одержанням стабільних квазікристалів. Так, сплав $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ може бути отриманий після охолодження у виді суміші декількох кристалічних фаз. Однак, відпал при температурі 700-800 ^{o}C приводить до формування ікосаедричної квазікристалічної фази. Порівняння структури аморфного сплаву і квазікристалу на рис.1.5, де приведені мікрофотографії, отримані методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в аморфному стані існують значні невеликі області, у яких спостерігається ближній порядок, але далекий порядок відсутній. У квазікристалах чітко спостерігається далекий порядок. Можна бачити квазіплощини і симетрію п'ятого порядку.



а б

Рисунок 1.5 – Структура, отримана методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності: а – аморфний сплав, б – квазікристал і його дифракційна картина

1.2 Мозаїка Пенроуза

Плоска модель квазікристалу щонайкраще описується так званою мозаїкою (паркетом) Пенроуза. Мозаїка Пенроуза дозволяє щільно забрукувати плоску поверхню атомною структурою, у якій є далекий орієнтаційний порядок і симетрія п'ятого порядку, але відсутня трансляційна симетрія. Цікаво, що мозаїка Пенроуза була розроблена у 1974 р., тобто за 10 років до відкриття квазікристалів із чисто геометричних розумінь - була поставлена задача одержати аперіодичне замощення площі [16].

Пенроуз знайшов мозаїку, що утворюється усього 2 ромбами. Внутрішні кути одного ромба дорівнюють 36 і 144^o («тонкий ромб»), а іншого - 72 і 108^o («товстий ромб») (рис.1.6). Ромби збираються разом відповідно до визначених правил підгонки. Відповідно до цих правил ромби підганяються друг до друга так, що забезпечується узгодження стрілок на їхніх сторонах (див. рис.1.6).

У мозаїці Пенроуза відношення числа «товстих» ромбів до числа «тонких» ромбів дорівнює розміру «золотого перетину» ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1{,}618$).

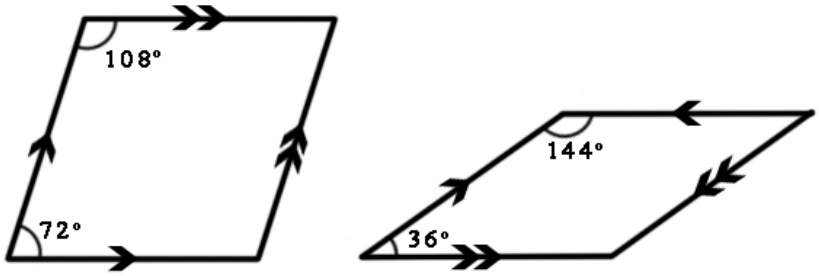


Рисунок 1.6 – Два ромби («товстий» і «тонкий»),із яких складається двомірна мозаїка Пенроуза

Оскільки це число ірраціональне, то в мозаїці Пенроуза не можна виділити елементарну комірку, що містила б ціле число ромбів кожного виду і забезпечувала б формування всієї решітки.

Число τ виникає при розподілі відрізка по «золотому» правилу на дві

частини так, щоб відношення більшої частини до меншої рівне τ, було б рівне відношенню усього відрізка до більшої частини. Якщо довжина меншої частини відрізка дорівнює одиниці, то $\frac{\tau}{1}=\frac{1+\tau}{\tau}$, тобто $\tau^2-\tau-1=0$, відкіля й утворюється значення $\tau=\frac{1+\sqrt{5}}{2}=\frac{1}{\tau-1}$.

«Золоте число» τ зв'язане також із рядом Фібоначі φ = 1,1,2,3,5,8,13,21,34,55,…, у котрому, починаючи з третього члена ряду, кожний наступний член ряду дорівнює сумі двох попередніх: $a_n=a_{n-1}+a_{n-2}$. Можна показати, що $\tau=\lim\frac{a_n}{a_{n-1}}$ при $n\to\infty$ [17].

Мозаїка Пенроуза показана на рис. 1.7. Видно, що в цій мозаїці дійсно немає напрямків, у яких спостерігалася б періодичність розташування атомів (вузлів решітки).

У паркеті Пенроуза неможливо виділити елементарну комірку, так що безліч «товстих» і «тонких» ромбів є аперіодичним. У той же час у цій мозаїці можна виділити велике число десятикутників - причому всі десятикутники мають цілком однакові орієнтації. Це свідчить про наявність деякого орієнтаційного далекого порядку.

Якщо в мозаїці Пенроуза заштрихувати усі ромби, сторони яких рівнобіжні заданому напрямку, то утворяться системи рівнобіжних одна до одної квазіплощин, що відстоять один від одного приблизно на однаковій відстані. Причому таких систем квазіплощин виявляється 5, і вони перетинаються під кутами кратними 72^o (1/5 від повного кута в 360^o) (рис. 1.7). Безліч квазіплощин можна уподібнити безлічі вузлових площин у «справжньому» кристалі. Такі квазіплощини подібно кристалографічним площинам звичайного кристала будуть розсіювати пучки рентгенівських променів або електронів, створюючи дифракційну картину, що відповідає поворотної симетрії п'ятого порядку.

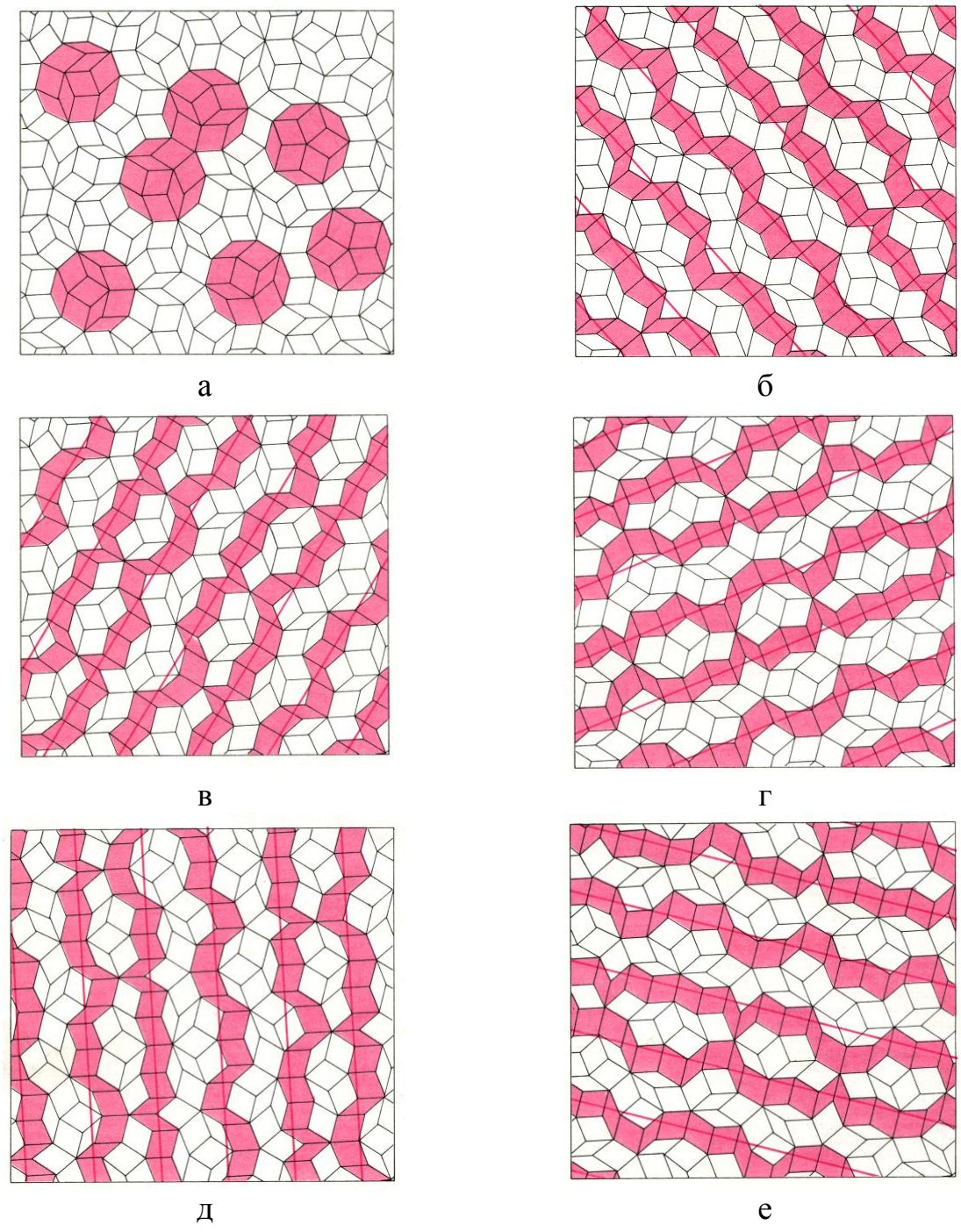


Рисунок 1.7 – Мозаика Пенроуза. а – заштриховані десятикутники з однаковою орієнтацією, б-е – заштриховані ромби однієї з 5 систем квазіповерхонь

Тримірна мозаїка Пенроуза складається з двох ромбоедрів (шестигранні фігури, кожна грань яких ромб). Ця мозаїка також має далеку орієнтаційну і трансляційну симетрію і, крім того, вона має далеку ікосаедричну симетрію.

Для прив'язки структури конкретного квазікристалу до мозаїки Пенроуза необхідно підібрати схему заповнення вузлів, утворених мозаїкою решітки конкретними сортами атомів, що утворюють квазікристал.

Наприклад, на рис.1.8 подана гіпотетична модель сплаву $Al_{86}Mn_{14}$ із квазікристалічною структурою по Хонбергу [18]. На рисунку відзначені «м'які напрямки» (S), у яких розташовані зв'язки Al-Al і «жорсткі напрямки» (H), що представляються зв'язками Al-Mn. Водночас, із рис. 1.7 та 1.8 видно, що плоскі площини ковзання в такій решітці відсутні, що може бути однієї з причин високої твердості квазікристалів.

Мозаїка Пенроуза показує, що квазікристали на відміну від кристалів утворюються не одним, а двома типами „елементарних" комірок.

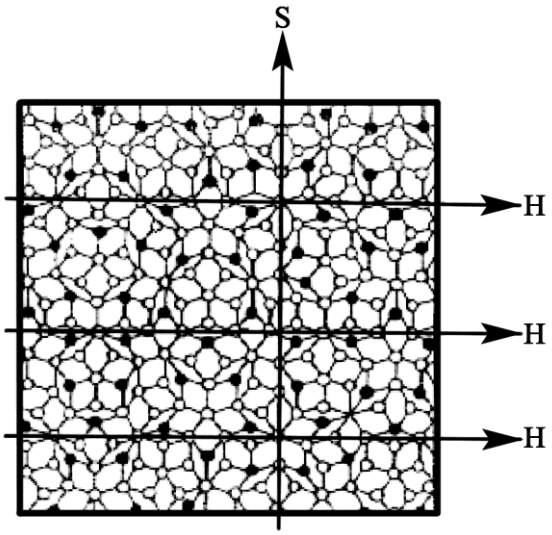


Рисунок 1.8 – Гіпотетична модель двомірної структури сплаву $Al_{86}Mn_{14}$: Al - білі кружки, Mn - чорні кружки, H - жорсткий, S - м'які напрямки, що представляються зв'язками Al - Mn і Al - Al відповідно. Плоскі площини ковзання відсутні [18]

1.3 Проекційний спосіб опису квазікристалічних структур

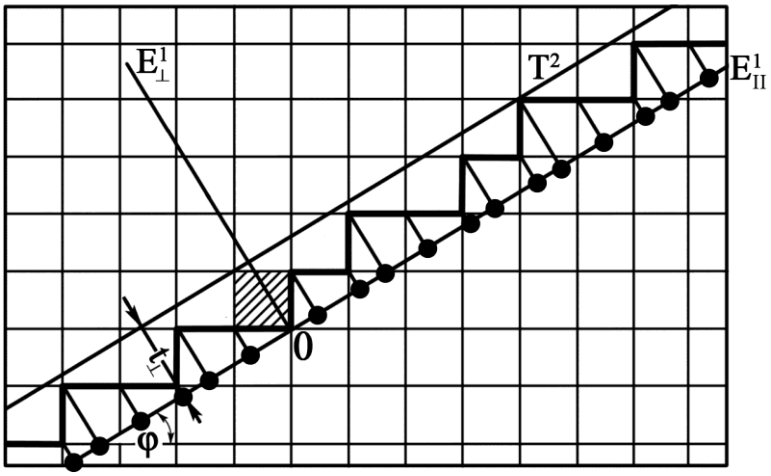
Існує другий спосіб одержання квазікристалічних структур – проекційний.

Якщо до кожної з трьох ортогональних осей квазікристалу додати

перемінну величину x_1^1, x_2^2, x_3^3, то в 6-мірному просторі, що описується трьома ортогональними осями x_1, x_2, x_3 і трьома перемінними x_1^1, x_2^2 і x_3^3 квазікристал буде мати періодичну структуру куба. Всі розрахунки більш просто робити в періодичній 6-мірній решітці, а потім проектувати отримані результати в нормальний тримірний простір. У загальному випадку в проекційному способі за основу беруть Евклідовий простір розмірності n (що позначається як E^n), у якому атомна структура має трансляційний порядок, властивий «правильній» кристалічній решітці. Вибирають Евклідовий простір E^m меншої розмірності m ($m < n$) і на нього проектується середовище, розміщене в E^n.

Для проектування в просторі E^n будується т.зв. «труба», у яку вміщається n-мірний багатокутник (гіперкуб), що характеризує структуру кристала в n-мірному просторі. Всі вузли, що замітаються гіперкубом при русі в трубі, проектуються на простір E^m.

Для прикладу на рис.1.11 n=2 і m=1, тобто структура в двомірному просторі проектується на одномірне. При цьому гіперкуб, у даному випадку квадрат, заштрихований на рис.1.9, рухається уздовж труби з поперечним розміром $\tau_\perp$.



T^2 - «труба» в E^2; $t_\perp$ - розмір «труби» у просторі $E_\perp^1$

Рисунок 1.9 – Проекція квадратної решітки з E^2 у E_{II}^1 [9]

У одномірному просторі (пряма, позначена як E_{II}^{1}) з'являється ряд точок - проекцій вузлів решітки в 2-мірному просторі. Було показано, що якщо tgφ на рис.1.9 є ірраціональним числом, то виникає аперіодична структура в одномірному просторі, тобто одномірний квазікристал. Крім проектування на т.зв. рівнобіжний простір (пряма E_{II}^{1}) проектування робиться і на ортогональний простір (пряма $E_{\perp}^{1}$ на рис.1.9).

Решітка ікосаедричного квазікристалу описується як кубічна в 6-мірному просторі, а наявність далекого порядку забезпечує отримання вузьких дифракційних максимумів від квазікристалу [20 – 22]. Складна решітка квазікристалу в трьохмірному фізичному просторі утворюється проектуванням на нього з 6-мірного простору.

Квазікристали іноді розглядають як проміжний стан між кристалічним і аморфним станом, наприклад, у зв'язку з тим, що швидкість охолодження для їхнього одержання повинна бути більше, ніж для нормальної кристалізації, але менше, ніж для одержання аморфного стана. Однак із викладеного випливає, що квазікристали є особливим класом матеріалів, що істотно відрізняється від кристалів і аморфного стану.

1.4 Ікосаедричні і неікосаедричні квазікристали. Апроксиманти квазікристалів

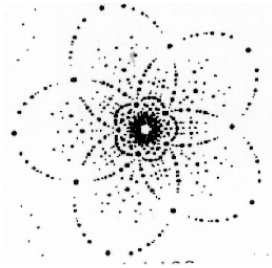
Ікосаедричні квазікристали є квазіперіодичними у всіх трьох напрямках тримірного простору. Ікосаедр має 12 осей симетрії 5-го порядку. Типовими представниками ікосаедричних квазікристалів є Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Mg-Zn, Zn-Mg-REM (REM = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y), Ti-TM (TM = Fe, Mn, Co, Ni), Nb-Fe (рис. 1.10).

Однак квазікристали можуть бути і неікосаедричними, тобто квазіперіодичними тільки в двох вимірах з одним періодичним напрямком

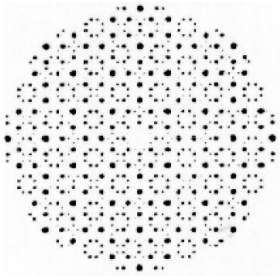
перпендикулярним квазікристалічному шару. Серед таких квазікристалів розрізняють:

- октагональні квазікристали з осями симетрії 8-го порядку;
- декагональні квазікристали з осями симетрії 10-го порядку;
- додекагональні квазікристали з осями симетрії 12 порядку.

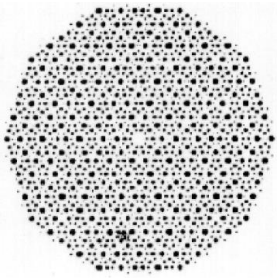
Атомна структура таких квазікристалів в аперіодичних площинах наведена на рис. 1.10 та подані також системи, у яких є типові представники кожного виду неікосаедричних квазікристалів.



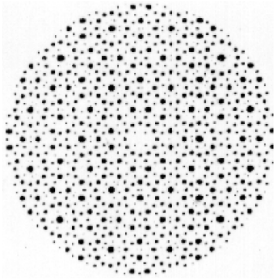
Ікосаедричні квазікристали із віссю симетрії 5-го порядку:
Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Li-Cu, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Mg-Zn, Zn-Mg-REM (REM = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Y), Ti-TM (TM = Fe, Mn, Co, Ni), Nb-Fe.



Октагональні квазікристали із віссю симетрії 8-го порядку:
V-Ni-Si, Cr-Ni-Si, Mn-Si, Mn-Si-Al, Mn-Fe-Si



Декагональні квазікристали із віссю симетрії 10-го порядку:
Al-TM (TM = Ir, Pd, Pt, Os, Ru, Rh, Mn, Fe, Co, Ni, C),
Al-Ni-Co, Al-Cu-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Co, Al-Cu-Co-Si, Al-Mn-Pd, V-Ni-Si, Cr-Ni



Додекагональні квазікристали із віссю симетрії 12-го порядку:
Cr-Ni, V-Ni, V-Ni-Si

Рисунок 1.10 – Ікосаеддричні і неікосаедричні квазікристали

Треба також відзначити, що в останні роки велика увага приділяється так званим апроксимантним фазам. Квазікристал можна, із заданою похибкою, уявити як періодичну решітку з елементарних комірок. Такі комірки – «апроксиманти», на відміну від квазікристалів мають кристалічну періодичну структуру. Апроксимантні фази можуть бути отримані з квазікристалічної фази шляхом невеликого (менше міжатомної відстані) переміщення атомів [23].

Апроксиманти істотно відрізняються від квазікристалів того ж складу в зворотному просторі і мають дуже великий, а часто гігантський розмір комірок. Апроксиманти звичайно мають електронну структуру і фізичні властивості дуже близькі до властивостей квазікристалів і є фазами Юм-Розері [24 – 26].

Апроксиманти (наприклад, апроксиманти декагональних квазікристалів у системі Al-Co-Fe-Cr) володіють також характерними рисами квазікристалу: низкою електро- і теплопровідністю, широкою псевдощілиною і зменшеною щільністю станів на рівні Фермі, локалізацією електронів унаслідок резонансу між sp і 3d станами. Підвищена стабільність апроксимантних фаз, при наявності унікальних властивостей квазікристалів, робить ці матеріали перспективними для ряду застосувань.

1.5 Електронна будова квазікристалів

Електронна структура квазікристалів звичайно характеризується близькістю поверхні Фермі до мінімуму на кривій щільності станів. У зв'язку з цим міжатомні зв'язки в квазікристалах мають переважно ковалентний характер, що зумовлює специфічний і часто унікальний характер фізико-хімічних властивостей квазікристалів.

Теоретичні розрахунки й експериментальні результати, отримані методами спектроскопії (фотоемісійна, рентгенівська емісійна, фотоабсорбція й ін.) виявили псевдощілини на кривій щільності станів поблизу поверхні Фермі

квазікристалів. Це привело до висновку, що утворення квазікристалів підкоряється правилу Юм-Розері [27].

Правило Юм-Розері є емпіричним, воно відповідає умові торкання поверхні Фермі і псевдо-зони Брилюєна

$$2k_F = K \qquad (1.3)$$

де $k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}$ - радіус поверхні Фермі, N – кількість електронів в одиниці об’єму, K – вектор оберненої решітки найбільш інтенсивно дифрагуючої «площини» квазікристалу.

При деякому відношенні *e/a* числа валентних електронів на атом загальна енергія квазікристалів мінімізується. Тому квазікристали у потрійних фазових діаграмах розташовані біля деякої прямої лінії *e/a=const*. У системі Al-Cu-Fe, наприклад, вважається, що внесок валентних електронів складає $N_{Al} = 3$, $N_{Cu} = 1$ і $N_{Fe} = -2$. Тому ікосаедрична фаза $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ має *e/a* = 1,86 і лінія, уздовж котрої e/a = 1,86 [17] визначається рівнянням $C_{Fe} = 0,23 - 0,4Cu$. У системі Al-Li-Cu оптимальне значення e/a = 2,1.

Стабільні ікосаедричні квазікристали мають специфічні і незвичайні фізичні властивості, такі як діамагнетизм, низька електрична провідність, низька теплопровідність і велика термо-ЕДС при кімнатній температурі. Нерідко вони мають неметалічні і навіть ізоляційні властивості переносу.

Для складної решітки квазікристалу можлива побудова по найбільш інтенсивним дифракційним пікам псевдо-зони Брилюена, і завдяки високій симетрії ікосаедричної квазікристалічної фази, форма цієї зони наближується до сферичної. Це обумовлює наявність в квазікристалах широкої енергетичної псевдо-щілини і відповідно малу кількість вільних електронів. Саме завдяки ковалентному характеру міжатомного зв'язку і наявності псевдощілини квазікристали можуть мати високий електроопір.

Так, в відпаленому квазікристалі Al-Cu-Fe питомий електроопір досягає величини $\rho_{0.4K}$ = 0,01 Ом×см, що находиться на рівні електроопору

напівпровідників. На відміну від металів, при підвищені температури електроопір квазікристалів знижується: для і-фаз Al-Cu-Fe і Al-Pd-Mn типові значення ρ_{4K}/ρ_{300K} ~ 2-3 (рис. 1.11) [28].

Теплопровідність ікосаедничної квазікристалічної фази (і-фази) Al-Cu-Fe становить 1-2 Вт/(м·К), що знаходиться на рівні теплопровідності оксидної кераміки ZrO_2 [29 – 31]. Апроксимантна ромбоедрична фаза в системі Al-Cu-Fe стабілізується при e/a = 1,92 [32], її електропровідність і теплопровідність дещо вище, ніж в і-фази і, але різниця не дуже велика [30].

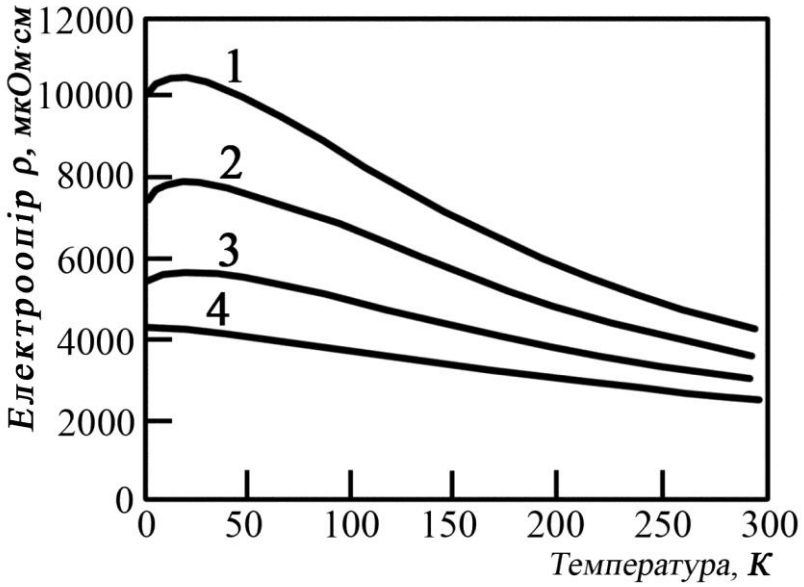


Рисунок 1.11 – Температурна залежність електроопору квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe [28]: 1 – сплав $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ відпал 800°, 3 год.; 2 – сплав $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ відпал 800°, 2 год., 3 – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ відпал 600°, 3 год.; 4 – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ відпал 800°, 3 год.

1.6 Дифузія в квазікристалах

У періодичних кристалічних структурах самодифузія і дифузія атомів інших елементів здійснюється зазвичай вакансійним механізмом. Особливості структури квазікристалів дали підставу для теоретичної розробки інших механізмів дифузії. Так, в роботі [33] запропоновано новий механізм

самодифузії, що включає фазонні стрибки. Цей «фазонний механізм» самодифузії повинен, зокрема, приводити до істотного відхилення від лінійної залежності Арреніуса. Інші теоретичні моделі дифузії в квазікристалах, наведено в огляді [34]. Кристалічні інтерметалідні сполуки містять зазвичай не менше двох сортів атомів з різними хімічними властивостями, що призводить до формування двох кристалічних підрешіток. Тому простий перескок атома на позицію найближчого сусіда супроводжується формуванням структурного дефекту з підвищенням вільної енергії. При цьому підвищується енергія активації самодифузії і знижується коефіцієнт самодіфузії D. Квазікристалічна структура, відповідно до [35] приводить до подальшого зниження D в порівнянні з ідеальним кристалом.

В роботі [20] введено поняття квазіподрешітки для квазікристалічних структур. Аналіз структури квазікристалів в термінах квазіподрешіток показав, що не всі сусіди одного сорту належать до однієї квазіподрешітки. Так, для ікосаедрічної фази $Al_{86}Mn_{14}$ показано, що всі сусіди атома Mn є атомами Al, тоді як в атомів Al кількість сусідів атомів Al змінюється в залежності від варіантів розташування цих атомів в квазіподрешітки. Механізм дифузії визначається подальшими перескоком атомів Mn в межах однієї квазіподрешітки, тоді як для Al слід враховувати як далекі так і ближні перескоки. Ближніми перескоками при цьому вважаються перескоки на позиції найближчих сусідів, тоді як далекими перескоками - стрибки у другу координаційну сферу.

Механізм міграції атомів в межах своєї квазіподрешіткі передбачає наявності вузлів в цій квазіподрешіткі. Вільні вузли в квазіподрешітці називають квазівакансіями. Деякі дослідження, наприклад метод ізотропної анігіляції [35], оцінюють об'ємну частку вільного об'єму в квазікристалі системи Al-Cu-Fe, обумовлену квазівакансіямі, як $C_v \approx 8 - 10$ %. При цьому фіксується два типи квазівакансій в різних квазіподрешітках. Ларіков [36] представляє відміну механізму дифузії в квазікристалах від дифузії в кристалічних матеріалах наступним чином. У кристалах вакансія володіє

певною стійкістю і може здійснювати випадкові блукання по кристалу, здійснюючи дифузію атомів, як матриці, так і домішок. У квазікристалах роль «квазівакансій» виконують найбільші міжатомні порожнини в ікосаедричної структурі. «Вільний обсяг» в квазікристалах безперервно перерозподіляється серед безлічі міжатомних порожнин, і «квазівакансії» існують обмежений час: розсіюючись в одному місці, виникають заново в іншому.

Авторами [35] розглянуто випадок дифузії міжвузлями квазіподрешіток атомів малого розміру. При збільшенні концентрації малих атомів коефіцієнт дифузії може зростати у зв'язку із заповненням порожнин іншими атомами. В роботі [18] обговорюється також естафетний механізм дифузії, який може проявлятися при невеликому надлишку атомів X в інтерметаліди - $Al_{86}X_{14}$. Атом X, рухаючись зі своєї підрешітки, потрапляє в міжвузля атомів Al, а потім витісняє інший атом, в інше міжвузля, займаючи його місце. Витіснений атом може своєю чергою витіснити найближчий атом X у міжвузля тощо. Цей механізм нагадує краудіоний механізм деформації, який спостерігається в кристалах під дією зовнішніх напружень, коли атоми переміщаються уздовж щільно упакованих напрямів. Такий механізм деформації, по суті, є переміщенням одномірної дислокації, існуючої у вигляді зайвого атома в щільно-упакованими напрямках. Рух такий дислокації відбувається при невеликих напругах.

У роботі [36] розглядається багатостадійний циклічний механізм дифузії в квазікристалах, який також призводить до нижчого значення коефіцієнта дифузії.

Надійних експериментальних даних по дифузії в декогональних квазікристалах, ймовірно немає, але існуючі теорії [37] передбачають наявність анізотропії коефіцієнта дифузії для цих кристалів. Основні експериментальні дані, які були узагальнені в роботі [34] наведені в табл.1.1.

При обговоренні теоретичних механізмів дифузії в квазікристалах слід враховувати, що фазонні дефекти порушують порядок в розташуванні атомів в квазікристалах, що може привести до локального зниження потенційних

бар'єрів і до підвищення швидкості дифузії.

З даних табл.1.1 випливає, що коефіцієнти дифузії в квазікристалах характеризуються більш низькими, ніж у кристалах значеннями предекспоненціального множника D_0 і більш високою енергією активації Q. В результаті коефіцієнти дифузії D в квазікристалах виявляються на кілька порядків нижче, ніж в кристалах, що відповідає викладеним вище уявленням.

Однак при обговоренні теоретичних механізмів дифузії в квазікристалах слід враховувати, що фазонні дефекти порушують порядок у розташуванні атомів у КК, що може призвести до локального зниження потенційних бар'єрів і до підвищення швидкості дифузії.

Таблиця 1.1 – Предекспоненціальні множники D_0 і енергії активації Q для дифузії в квазікристалічних та кристалічних матеріалах [34]

Матриця	Диффузант	D_0 $м^2с^{-1}$	Q,кДж/моль	ΔT, K	Метод
$Al_{86}Mn_{14}$	Pt	3×10^{-11}	106,1	500-600	(1)
$Al_{86}Mn_{14}$	Au	$1,1\times10^{-5*}$	131,2*	430-470	(1)
$Al_{72}Pd_{20}Mn_8$ (квазикристалл)	Mn	11×10^{-11}	134,0	423-1022	(2)
$Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$ (кристалл)	Mn	36×10^{-11}	109,4	423-1022	(2)
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	^{24}Na	$7,4\times10^{-11}$	124,8	773-1050	(3)
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	^{59}Co	$1,3\times10^{-11}$	953,9	773-1050	(3)

*- дані отримані перерахунком результатів залежно LnD от 1/T

Методи дослідження: зворотне резерфордовое розсіювання (1), іонне розпилення (2), ВІМС (3).

Слід враховувати, що результати, наведені в табл. 1.1, отримано на полікристалічних зразках у вигляді тонких фольг, а використані методики (як,

наприклад, метод зворотного резерфордівського розсіювання) не настільки надійні, як метод радіоактивних ізотопів [34].

На теперішній час, спостерігаються дві тенденції в експериментальному вивченні дифузії в квазікристалах. У першому випадку дифузію досліджують як у квазікристалічному, так і в кристалічному стані для того ж хімічного складу. Однак, такий підхід видається не дуже точним, оскільки в кристалічному стані можлива багатофазна, до того ж дисперсна структура і необхідно враховувати особливості дифузії в кожній кристалічній фазі і дифузію по міжфазних границях. Другий підхід, коли порівнюється дифузія в Al, який є основним компонентом в квазікристалах, з дифузією в саме квазікристалах представляється більш справедливим.

1.7 Механічні властивості квазікристалів

Квазікристали привертали увагу дослідників, у першу чергу, у зв'язку з високим рівнем механічних властивостей. Твердість різних квазікристалів знаходиться в межах 4-11 ГПа, а модуль Юнга, на рівні 80-200 ГПа, що відбиває високий рівень сил зв'язку в квазікристалах. Однак, в'язкість руйнування в квазікристалах $К_{1с}$ = 0,5÷1,5 МПа·м$^{1/2}$, що близько до в'язкості руйнування кремнію і ряду керамічних матеріалів [38 – 41]. Наприклад, стабільний квазікристал $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ при щільності біля 4,5 г/см^3 має твердість 10 ГПа і модуль пружності до 100 ГПа [42].

У перших експериментах по вивченню механічної поведінки квазікристалів, проведених мікроіндентуванням на невеликих зразках, було виявлено утворення пластичних навалів екструдованих із відбитка твердості [43] (рис.1.12).

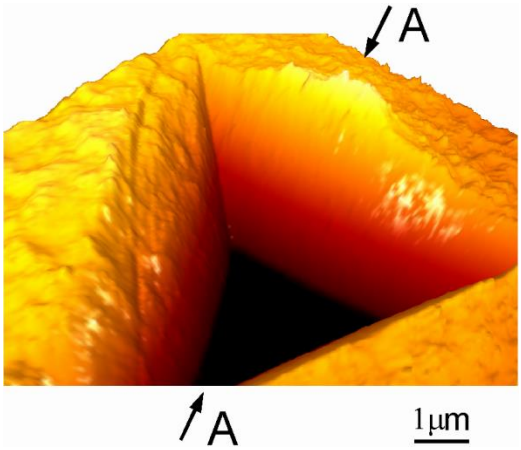


Рисунок 1.12 – Екструзія з відбитка мікротвердості в квазікристалі $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [43]

У роботах по вивченню тертя і подряпанню також виявлено, що при кімнатній температурі квазікристали виявляють помітну мікропластичність: спостерігаються пластичні навали матеріалу по краях доріжок тертя і подряпини [44]. Це, здавалося, відчиняло великі перспективи одержання матеріалів, поєднуючи дуже високу твердість, міцність, близьку до теоретичної, і пластичність. Однак згодом механічні іспити більш великих зразків показали, що при стандартних методах механічних іспитів при кімнатній температурі квазікристали руйнуються крихко без ознак макропластичної деформації [45, 46]. Пластична поведінка квазікристалів при мікроіндентуванні, як було встановлено пізніше, пояснюється фазовим перетворенням квазікристал → апроксимант при індентуванні [47].

У деяких випадках деформація до руйнування при високотемпературних іспитах квазікристалів на стиск може досягати 100 %. Криві деформації деяких квазікристалів при випробуваннях на стиск наведено на рис. 1.13.

Практично відразу після відкриття квазікристалів були отримані експериментальні дані, що свідчать про те, що дифракційна картина, отримана при електронному і нейтронному опроміненні, не відповідає ідеальному квазікристалу і спостерігається деяке дифузне розсіювання. Для пояснення цього явища була використана модель розладу в квазікристалах за рахунок утворення фазонів. [48]. Фазони відповідають зміщенням вузлів гіперрешітки в і в ортогональному, або перпендикулярному, субпросторі або областях, де

порушуються локальні правила упаковки базових ромбів Пенроуза. Амплітуда фазових зміщень, що не руйнують локальні зв'язки в решітці, не обмежена за величиною [49].

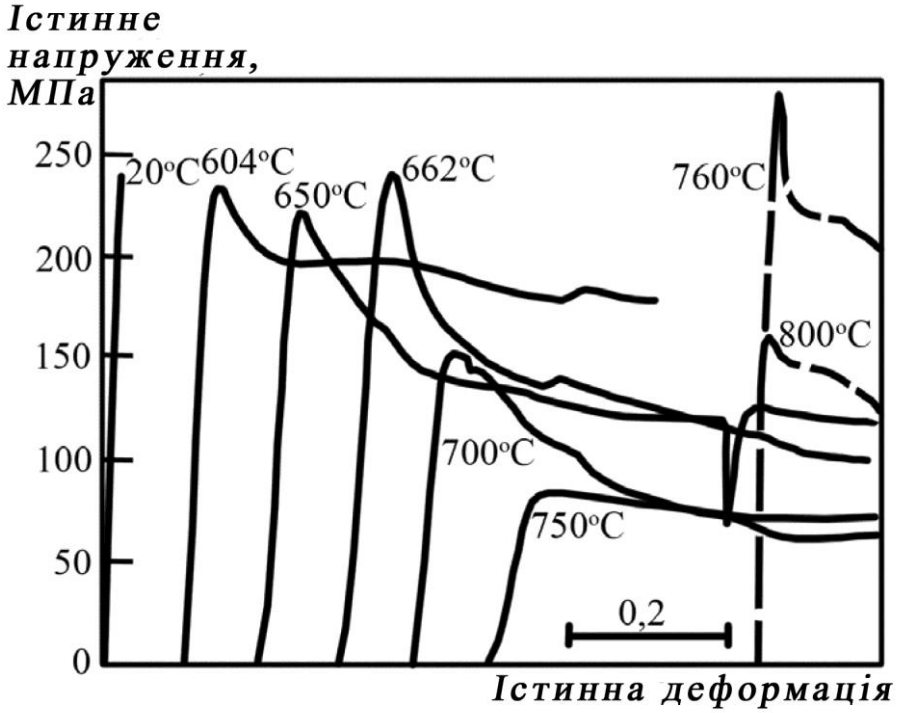


Рисунок 1.13 – Криві напруження - деформація ікосаедричних квазікристалах при іспитах на одноосьовий стиск у вакуумі [45]: суцільна лінія - полікристал Al-Cu-Fe, штрихова лінія - монокристал Al-Pd-Mn

Деформація квазікристалу має дислокаційний характер, що підтверджується прямими спостереженнями дислокацій методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [50 – 55].

Концепція дислокації в квазікристалах була створена практично одразу після відкриття квазікристалу [48, 56] . Однак надійні експериментальні дані про пластичні властивості квазікристалів стали доступними лише після 1990 року, коли експерименти з деформації при високих температурах вперше були проведені Т. Шибуя та ін. [57] для об'ємного зразка полізернистого ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Ru. Згодом експерименти з

високотемпературної деформації були проведені для полізернистого ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Fe [46, 57 – 60], ікосаедричного квазікристалу Al-Pd-Mn в полізеренному [61] та монокристалічному стані [62 – 67]. У ході експериментів Вольгартен та ін. [63] надали прямий доказ деформації за дислокаційним механізмом у 1993 р., показавши, що щільність дислокацій різко зростає при деформації. Згодом вони підтвердили дислокаційний механізм, спостерігаючи безпосередньо ковзання дислокацій експериментами з деформації in situ у трансмесійному електронному мікроскопі [66]. З іншого боку, рух дислокацій було досліджено за допомогою комп'ютерного моделювання в 2D декагональних квазікристалах [68, 69], 3D декагональному квазікристалі [70] та 3D ікосаедричному квазікристалі [71].

Для опису дислокацій і полів деформації в квазікристалі проектування кубічної решітки квазікристалу у 6-мірному просторі робиться в реальний фізичний 3-мірний субпростір $E_{||}$ і в ортогональний, або перпендикулярний, субпростір $E_{\perp}$ [72]. Компоненти спотворень $\vec{u}_{II}$ рівнобіжні напрямкам у просторі $E_{||}$ називаються фононними спотвореннями.

Спотворення $\vec{u}_{\perp}$ в субпросторі $E_{\perp}$ називаються фазонними [73] і приводять до дискретних зсувів атомів у фізичному просторі, що вводять структурне і хімічне безладдя. Таким дефектам немає аналога в кристалічних матеріалах. Дислокації в квазікристалі мають, таким чином, і фононну і фазонну складові спотворення і вектор Бюргерса дислокацій, відповідно, містить фононну і фазонну компоненту:

$$\vec{b} = \vec{b}_{фон} + \vec{b}_{фаз} \qquad (1.4)$$

Фононна компонента - це звичайна трансляційна складова. Фазонна компонента приводить до формування фазонних дефектів, що є локальними порушеннями атомної структури квазікристалу. Іншими словами основною особливістю зроблених дислокацій у квазікристалі є те, що кожна така

дислокація створює навколо себе як звичайні пружні спотворення, так і незвичайні (відсутні в кристалах) локальні порушення атомної структури квазікристалу - т.зв. фазонні дефекти. Фазонні дефекти можуть переміщатися тільки за рахунок дифузії, що поряд із високим значенням напруги Пайерлса, властивим ковалентним кристалам, приводить до високого значення межі текучості і твердості. Саме наявність фазонних дефектів і збільшення їхньої щільності при деформації приводить до того, що на кривій деформації за стадією зміцнення випливає стадія інтенсивного знеміцнення внаслідок локального зниження потенційних бар'єрів Пайерлса в найбільш дефектних областях. Відпал удосконалює квазікристалічну структуру, знижує щільність фазонних дефектів і підвищує межу текучості і твердість [74].

Дослідження методом ТЕМ незаперечно довели наявність руху і розмноження дислокацій у монокристалів Al-Pd-Mn [75], однак ентальпія активації руху дислокацій виявилася дуже високою (6,3 еВ при 700^{o} і 7,4еВ при 800 ^{o}C). Визначення енергії активації руху дислокацій на основі даних індентування стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe дало значення (0,97-1,83 еВ) [74].

Порівнянні значення отримані для квазікристалічних полікристалів Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe та Al-Cu-Ru, що навіть вище ентальпії активації самодифузії.

Дислокація в квазікристалі має власний фазонний дефект, а при її русі вона залишає в площині ковзання наведений фазонний дефект. У результаті з ростом ступеня деформації фазонна компонента вектора Бюргерса збільшується в порівнянні з фононною компонентою.

Плоскі дефекти, що спостерігалися в квазікристалічної фазі Al-Cu-Fe, підданої гарячому пресуванню можуть бути інтерпретовані як ознака розщеплення дислокацій з утворенням дефекту упаковування, що приводить до полегшення руху дислокацій, тому що знижує ефективний бар'єр Пайєрлса [76].

Напруження, що діє на дислокацію в квазікристалі для випадку термічно активованого ковзання, контрольованого напруженням Пайєрлса, представляють у вигляді:

$$\tau = \tau^* + \tau_g + \tau_i \,. \qquad (1.5)$$

Тут τ^* - ефективне напруження для термічно активованого подолання бар'єрів Пайєрлса, τ_g - сила необхідна для волочіння фазонного дефекту, що виникає при русі дислокації і τ_i – напруження, необхідне для подолання опору інших дислокацій у квазікристалі.

Високе значення критичного напруження зрушення і напруження плину в квазікристалі обумовлено високим значенням τ^*, як у ковалентних кристалах. При цьому τ^* істотно знижується при збільшенні температури. На першій стадії деформації квазікристалу, що йде зі зміцненням, ріст межі текучості обумовлений збільшенням щільності дислокацій, тобто ростом τ_g, а також появою фазонних дефектів і, отже, збільшенням τ_i. Величина τ^* при цьому істотно не змінюється. Однак при значній концентрації фазонних дефектів спостерігається локальне зменшення висоти і збільшення ширини бар'єрів Пайєрлса, що полегшує їх подолання ковзною дислокацією і, отже, веде до зниження τ^*.

Велика щільність фазонних дефектів може приводити навіть до фазового переходу в процесі деформації квазікристал $\rightarrow$ апроксимант. Можливість фазового переходу квазікристал $\rightarrow$ апроксимант була експериментально підтверджена японським дослідником Іноуе на прикладі $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ [47].

1.8 Наноквазікристали

У останні роки велика увага приділяється нанокристалічним матеріалам і нано-технологіям. Квазікристали також можуть бути отримані у вигляді субмікронних або навіть нанорозмірних часток, а також полікристалічних матеріалів із нанорозмірним зерном – наноквазікристалів. Наноквазікристали -

це, по суті, окремий клас матеріалів, що по своїй механічній поведінці істотно відрізняється як від квазікристалів та нанокристалів [77,78].

Механічна поведінка матеріалів із наноквазікристалічною структурою багато в чому обумовлена особливостями їхньої дислокаційної структури [77]. Пружна взаємодія між дислокаціями та індуктованими ними фазонними дефектами приводить до гальмування руху дислокації в квазікристалі. З іншого боку, якщо дислокація вже рухається в навантаженому квазікристалі, то вона створює за собою нові фазонні дефекти, розташовані уздовж площини її ковзання. Ці дефекти переміщаються досить повільно, тільки за рахунок дифузії, що призводить до високого значення σ_s та H.

Поведінка дислокацій у квазікристалічних матеріалах сильно відрізняється від їх поведінки в нанокристалічних матеріалах (де вони швидко виходять на границі), так і в грубозернистих квазікристалах (де утворення дислокацій обмежене високим значенням їх повної енергії через великий внесок у неї фазонних дефектів).

Енергія дислокації, що пов'язана з фазонним дефектом в квазікристалі:

$$E_{фаз} \sim d. \qquad (1.7)$$

де d - розмір зерна.

Пружна енергія дислокації, як в кристалі, так і в квазікристалі:

$$E_{п} \sim \ln d. \qquad (1.8)$$

При цьому в кваізкристалах:

$$E_{п} < E_{фаз.} \qquad (1.9)$$

Тобто енергія дислокації в кваізкристалах визначається в основному величиною $E_{фаз}$. Отже, зменшення розміру зерна і особливо створення нано-розмірних зерен призводить до значно більш різкого зниження енергії дислокації в квазікристалах (~ d), ніж в кристалах (~ ln d).

У наноквазікристалах порівняно з крупнозеренними квазікристалами,

істотно зростає рухливість дислокацій і зменшується енергія їх утворення. Фазонні в нанорозмірних квазікристалах легше виходять на межі нанозерен, ніж у крупнозеренних квазікристалах. Але, у наноквазікристалах на відміну від нанокристалів рухливість дислокацій все ж нижче і дислокації можуть існувати всередині зерен, оскільки вони не так швидко виходять на межі зерен за рахунок сил зображення. Таким чином, дислокації легко утворюються в процесі синтезу нанокристалічного матеріалу, який звичайно проводять у нерівноважних умовах, а потім дислокації повільно залишають об‘єм матеріалу, виходячи на міжзеренні границі.

Ці особливості поведінки дислокацій в наноквазікристалах призводять до того, що вони на відміну від крупнозеренних квазікристалів мають деяку пластичність при кімнатній температурі [79].

Дослідження механічної поведінки крупнозеренного квазікристалу (КК) методом наноіндентування показало, що на кривій навантаження - переміщення індентора утворюються сходинки, тобто спостерігається переривчаста течія. Цей ефект пов'язують із процесами фазового переходу квазікристал → апроксимант під час індентування. Цікаво, що при наноіндентуванні квазікристалу із субмікронними та нанорозмірними зернами (НКК) переривчаста течія виражена значно слабше [79] (рис.1.14).

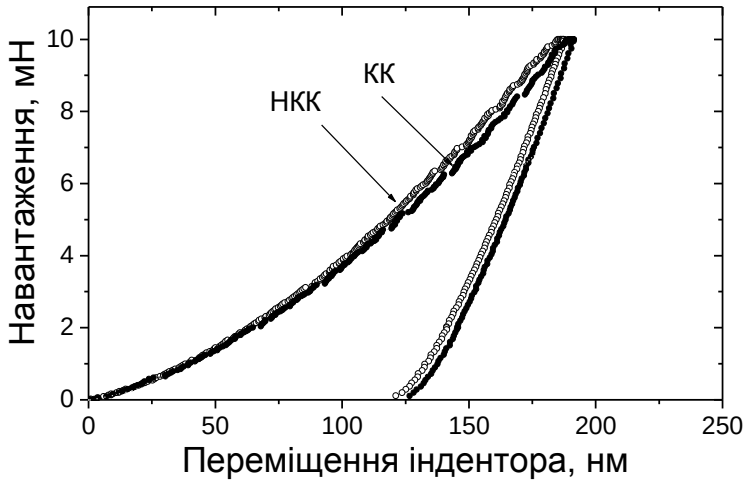


Рисунок 1.14 – Криві навантаження – переміщення ідентора при наноіндентуванні [79].

Таким чином, фазовий перехід квазікристал → апроксимант при наноіндентуванні може бути пов'язаний з високою щільністю фазонних дефектів, що виникають під час деформації і порушують атомну структуру квазікристала.

1.9 Метастабільні та стабільні квазікристали

Отримання квазікристалів пов'язане з формуванням нерівноважних структур, наприклад, при великих швидкостях переходу з рідкого або газоподібного стану у твердий. При цьому швидкість охолодження при твердінні знаходиться в інтервалі температур 10^4 – 10^7 К/с. Квазікристалічні структури можуть виникнути при конденсації газу, в результаті швидкого охолодження розплаву, в результаті розмелювання частинок сплаву в кульовому млині, а також в результаті кристалізації аморфного сплаву.

Більшість квазікристалів метастабільні і можуть бути отримані тільки при швидкому охолодженні розплаву (хоча критична швидкість охолодження звичайно нижче, чим для одержання аморфних станів). При нагріванні, метастабільні квазікристали необоротно переходять в кристалічний стан [47, 80 – 82]. Так, метастабільні квазікристали спостерігались в усіх бінарних системах сплавів Al з d-перехідними металами (від V до Ni, від Mo до Pd та від W до Pt) [83].

Швидкотвердіючі багатокомпонентні сплави на основі Al-Fe-Cr є більш стабільними, ніж бінарні сплави Al-X, де X – перехідні метали [84]. Перетворення бінарних квазікристалів Al-Cr або Al-Fe супроводжується енергією активації лише 140 кДж/моль [85]; це значення ближче до енергії самодифузії (120 кДж/моль) [63], ніж до енергії дифузії Fe (193 [84] або 183 кДж/моль [85]) або Cr (260 кДж/моль [86]) в Al. Однак енергія активації основного перетворення ікосаедричної фази в сплаві Al_{94} Cr_3 Fe_3 становить 193,5 кДж/моль [87]. Це значення дуже близьке до значення для дифузії Fe в Al і дуже відрізняється від дифузії Cr або

самодифузії. Отже, загальне ікосаедричне фазове перетворення в сплавах Al-Fe-Cr контролюється дифузією Fe [88, 89].

Зважаючи на викладене вище, технології порошкової металургії виявились вельми перспективними для отримання матеріалів, які містять метастабільні квазікристалічні фази [90 - 92].

Однак є системи, у яких виявлені стабільні квазікристали які присутні на діаграмі фазових рівноваг і можуть бути отримані при порівняно повільному охолоджені розплаву [93].

Перші стабільні ікосаедричні квазікристали були отримані в системі Al-Cu-Li, пізніше в системі Al-Cu-Fe. Перші стабільні декогональні квазікристали були виявлені в системі Al-Cu-Co. Декогональна квазікристалічна фаза $Al_{65}Co_{15}Ni_{20}$ виявилася стабільною до температури 900 °С. Декогональні фази $Al_{63}Co_{15}Ni_{20}$ та $Al_{70,5}Mn_{16,5}Pd_{13}$ залишалися стабільними до 800 °С. Ікосаедрична фаза $Al_{70,5}Mn_{8,5}Pd_{21}$ також стабільна до 800 °С. Подібну температурну стабільність демонструють і інші ікосаедричні $Al_{65}Cu_{20}X_{15}$ (X = Fe, Ru, Os), декогональні Al-Pd (Fe, Ru, Os) та октогональні $Cr_5Ni_3Si_2$ квазікристалічні фази.

В цих система, ікосаедричні квазікристалічні фази, як правило оточені інтерметалічними фазами [94 – 97]. Наявність стабільних квазікристалів дозволила одержати квазікристалічні монокристали (в системах Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe тощо) і дослідити їхні фундаментальні властивості, зокрема були проведені великі дослідження закономірностей їх деформування [13, 53].

Оскільки квазікристали, є дуже твердими, але крихкими фазами, вони ідеально підходять для використання в якості зміцнюючих часток в пластичній матриці та в композитах або в якості покриттів [98]. Але для отримання мікроструктур з ікосаедричними частинками, вбудованими в пластичну матрицю на основі алюмінію, необхідна наявність ікосаедричних квазікристалічних фаз з більшою концентрацією Al, таких як $Al_{78}Mn_{22}$, $Al_{86}V_{14}Al_{84,6}Cr_{15,4}$ тощо [17, 63, 99 – 101].

Стабільні квазікристали системи Al-Cu-Fe представили великий інтерес також для практичного застосування як через поєднання їх властивостей

(низька густина - близько 4,5 г/см^3, висока твердість – 6-10 ГПа, високий модуль пружності – 70-100 ГПа, висока корозійна стійкість і зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, зменшена адгезія, низька теплопровідність у сполученні з коефіцієнтом термічного розширення, близьким до металів [31, 102, 103], так і з економічних міркувань.

Спрямованим легуванням можна підсилити ті чи інші властивості квазікристалічної фази Al-Cu-Fe [104]. Квазікристалічна фаза Al-Cu-Fe не має чіткого стехіометричного складу, але її область існування на діаграмі фазових рівноваг поблизу складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ досить вузька (рис. 1.15). Квазікристалічну фазу Al-Cu-Fe позначають “i” [105] або “ψ” [102]. Температура плавлення цієї фази 870 °С, її область існування найбільш широка при 700 °С (рис. 1.16). Слід відзначити, що в деталях конфігурації перетинів діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Fe проміж роботами різних дослідників є помітні розходження.

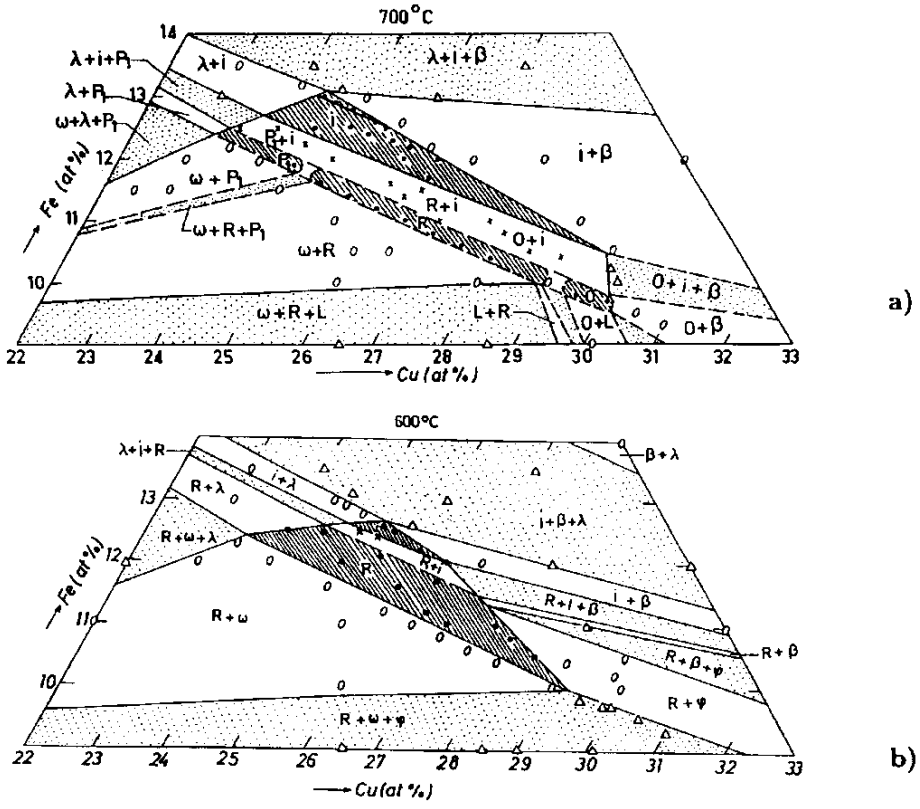


Рисунок 1.15 – Ізотермічні перетини діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Fe при температурах: 700 °С (a) и 600 °С (b) [32]

При зниженні температури область існування і-фази звужується (рис. 1.15, 1.16). Це звуження супроводжується розширенням сусідньої області ромбоедричної R-фази – так званої апроксимантної кристалічної фази, яка дуже близька до і-фази за хімічним складом і може бути отримана з неї невеликими зрушеннями атомів. При 600 °С на рівноважній діаграмі присутня одна апроксимантна фаза R, в той час як при 700 °С автори роботи [32] виділяють ще 2 апроксимантні кристалічні фази: пентагональну фазу P_1 і орторомбічну фазу О (рис. 1.15 а).

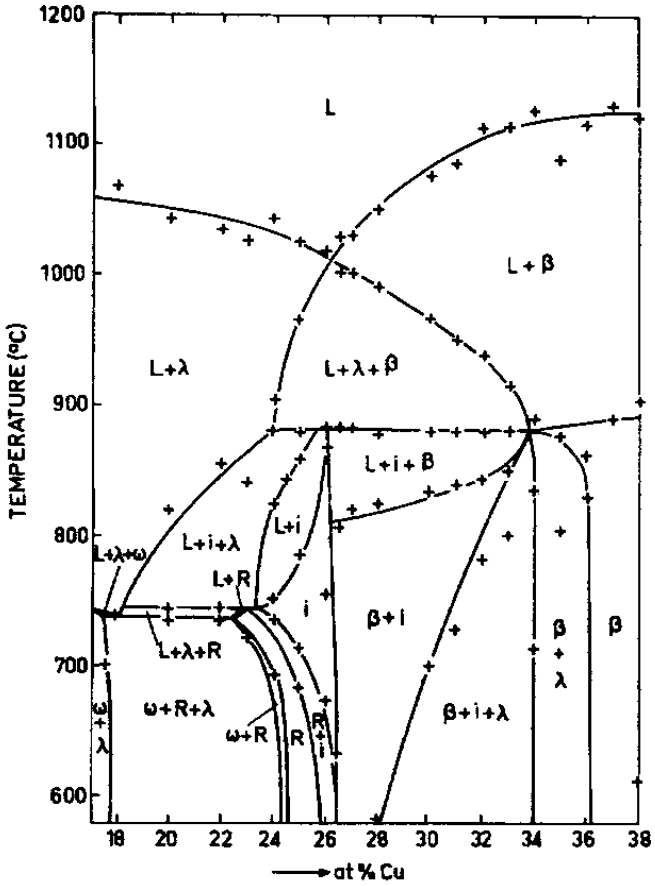


Рисунок 1.16 – Політермічний перетин діаграми фазових рівноваг системи Al-Cu-Fe при вмісті Fe 12 ат. % [105]

В той же час на політермічному перетині діаграми фазових рівноваг, опублікованому пізніше цими ж авторами [105], останні дві фази не вказані

(рис. 1.16). При повільному охолодженні до кімнатної температури в сплавах вказаного вище складу утворюється тільки R-фаза, і для збереження і-фази сплав треба загартувати від температур 650-800 °С.

Треба відзначити, що швидкість охолодження при загартуванні може бути не дуже високою через те, що через складну будову решітки квазікристалів дифузійні процеси в них відбуваються надзвичайно повільно.

Як у більшості квазікристалів, реакція твердіння сплавів Al-Cu-Fe в концентраційній області існування і-фази є перитектичною (рис. 1.16). При цьому на початку кристалізації з рідини виділяються тверді фази λ і β різного складу, і для отримання квазікристалу потрібна значна дифузія елементів у твердих фазах [34]. Обидві ці фази – потрійні кристалічні фази змінного складу: β-фаза на основі AlFe має кубічну об'ємноцентровану решітку, λ-фаза на основі $Al_{13}Fe_4$ - моноклинну. Внаслідок сильно сповільненої дифузії в квазікристалах у процесі отримання зливків при середніх швидкостях кристалізації вона відбутися не встигає, і як правило в зливках з розплавів у концентраційній області існування і-фази поряд з і-фазою утворюються кристали β-фази, λ-фази і навіть θ-фази на основі тетрагональної фази Al_2Cu [102]. Вирівнювання фазового складу важко піддається відпалу [102]. Через це, незважаючи на рівноважний характер і-фази в системі Al-Cu-Fe, для її отримання доцільно застосовувати великі швидкості кристалізації – швидкісне лиття, спінінгування і розпилення порошків з розплаву [106, 107]. При цьому переслідуються дві цілі: швидке проходження температурного інтервалу двофазного розпаду з його гальмуванням і (в тонких порошках) різке зменшення шляху дифузії в твердому стані. Але повністю загальмувати розпад не вдається, і як правило розпилені порошки мають двофазний склад і+β, щонайменше при рентгенографічному і СЕМ дослідженнях інші фази в порошках не визначаються [102, 106], іноді , при ТЕМ дослідженні спостерігаються невеликі кристали λ-фази [102]. Треба відмітити, що при дуже високих швидкостях твердіння, що досягаються при магнетронному напиленні, фаза Al-Cu-Fe з області існування стабільного

квазікристалу утворюється аморфною і перетворюється в і-фазу при відпалі, проходячи стадію утворення метастабільної β-фази [107].

1.10 Методи виготовлення порошків сплавів, що містять квазікристалічну фазу

1.10.1 Механічне легування

Механічне легування - це метод синтезу як рівноважних, так і нерівноважних фаз сплавів, який полягає в обробці механічної суміші порошків компонентів сплаву.

Синтез порошків квазікристалів методом механічного легування розпочався у 1989 році [108]. Час формування квазікристалічної фази визначається значенням коефіцієнта дифузії. Наприклад, для утворення ікосаедричної квазікристалічної фази в сплаві Mg-Al-Zn потрібно лише 3-10 хвилин [109], тоді як у випадку сплаву системи Ti-Zr-Ni - близько 2 годин [110], що пов'язано з меншою швидкістю дифузії в системі Ti-Zr-Ni. Типи порошків з ікосаедричною квазікристалічною структурою та умови їх отримання наведено в табл. 1.2. У деяких випадках для формування квазікристалічної структури в порошках з аморфною або нанокристалічною складовою необхідний подальший відпал.

1.10.2 Випаровування променем лазера

В роботі [112] наведено метод отримання порошків, які вміщують ікосаедричну фазу, шляхом випаровування стрічки сплавів AlCuFe і AlPdMn завтовшки 50 мкм променем лазера. Як джерело енергії було застосовано лазер с довжиною хвилі $\lambda = 248$ нм. Мішені діаметром 2,5 см були розташовані в вакуумній камері, заповненій аргоном високої чистоти при тиску 10 мм рт. ст.

Таблиця 1.2 – Формування квазікристалічних фаз в процесі механічного легування

Хімічний склад	Устаткування	Відношення шарів до порошку	Швидкість, об/хв.	Час розмолу, год.	Температура та час відпалу	Посилання
$Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$	Fritch P5	15:1	–	55	873K, 1 h	111
Al-Cu-Cr	Fritch P5	15:1	–	–	–	111
$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	Fritch P5	10:1	–	40	–	112
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	Fritch P7	15:1	–	15	–	113
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	AGO-2U	15:1	–	15	823K	114
$Al_{70-x}(Cu, Fe)_{30+x}$	Fritch P5	10:1	–	20 - 30	–	106
$Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$	Fritch P5	15:1	–	90	–	113
$Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}Ge_{25}$	Fritch	20:1	450-650	66	–	115
$Al_{75}Cu_{15}V_{10}$	Fritch P5/P7	15:1	–	–	723K, 1h	90
$Al_{92}Mn_6Ce_2$	Fritch P5	13:1	300	700	–	90
$Al_{91}Mn_7Fe_2$	Fritch P5	13:1	300	700	–	90
$Al_{50}Mn_{20}Ge_{30}$	Fritch	20:1	45-650	47	–	116
$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$	Fritch P7	15:1	–	30	–	117
$Mg_{32}Cu_8Al_4$	Планетарний млин	–	900	–	–	109
Mg-Al-Pd	Планетарний млин	40:1	150	4	–	94
$Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$	Fritch	–	600	10 min	–	118
$Mg_3Zn_{5-x}Al_x$ (x = 2 – 4)	Планетарний млин	40:1	900	–	–	109
$Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$	Планетарний млин	–	600	30 min	–	90
$Ti_{56}Ni_{18}Fe_{10}Si_{16}$	SPEX 8000	6:1	–		1023K, 30 min	90
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	Fritch P7	8:1	9,5	–	828K	70
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$	AGO-2	20:1	400 m/s^2	2	–	98

Лазерний промінь був сфокусований в пляму розміром 0,5-1 мм на поверхні мішені, що оберталася. Імпульси тривалістю 20 нс випромінювались з частотою 10 Гц. Енергія імпульсу (приблизно 50 мДж/імп) зберігалась постійною (на рівні коло 50 мДж/імп) на протязі всіх експериментів. Отримані лазерним випаровуванням порошки збирали на нейлоновому фільтрі вакуумної системи. Вихідні сплави отримали змішуванням Al, Cu і Fe високої чистоти відповідно до складу $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$, після чого розплавляли дугою в середовищі аргону. Стрічки зі сплаву Al-Cu-Fe отримали методом спінінгування в середовищі аргону. Дослідження отриманого порошку показало присутність в йому основної і-фази з домішкою β-фази. Цим методом були виготовлені також порошки сплаву $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$, які вміщували і-фазу. Порошок, отриманий лазерним випаровуванням, мав форму пластівців розміром 10-20 мкм з ультратонкою зеренною структурою.

1.10.3 Подрібнення зливків

В роботах Дюбуа та інш. зливки невеликого розміру (50-100 г) діаметром декілька мм і висотою декілька см формували витягуванням розплаву в кварцову трубку, швидкість кристалізації при діаметрі трубки 10 мм оцінили в 250 К/с або плавленням у високочастотній печі в атмосфері аргону в охолоджуваному мідному тиглі. Таким чином було отримано злитки 47 складів сплавів на основі систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Fe, Al-Co-Ni та ін. [104]. Як було вказано вище, такі зливки вміщують як правило декілька фаз, і вміст ікосаедричної квазікристалічної фази в них підвищували відпалом протягом 24 год при 1085 К, що дозволило довести вміст і-фази в зливку до 95 % [113].
Очевидно, отримувати порошки подрібненням таких зливків в промислових масштабах недоцільно. Сорделет та інші [102] використовували для подрібнення зливки масою 5 кг більшого діаметру (50 мм) і описали властивості покриттів, отриманих з подрібнених порошків. Подрібнення проводили в механічній агатовій ступці. Дюбуа [103] описав технологію

отримання з розплаву масою 100 кг зливків Al-Cu-Fe масою 2 кг с 95 % квазікристалічної фази. Злитки подрібнюються в барабанному млині зі сталевими кульками. Ця технологія може бути основою для промислового виробництва квазікристалічних порошків сплавів шляхом дроблення зливків. Порошки, отримані цим методом, випускала французька фірма CRISTOME.

Типове зображення частинок порошку з подрібненого зливку квазікристала показано на рис. 1.17. Поряд з витягнутими частинками і частинками з гострими краями порошок містить досить багато частинок багатогранної форми. Очевидно, це пов'язано з високим ступенем симетрії в ікосаедричній фазі.

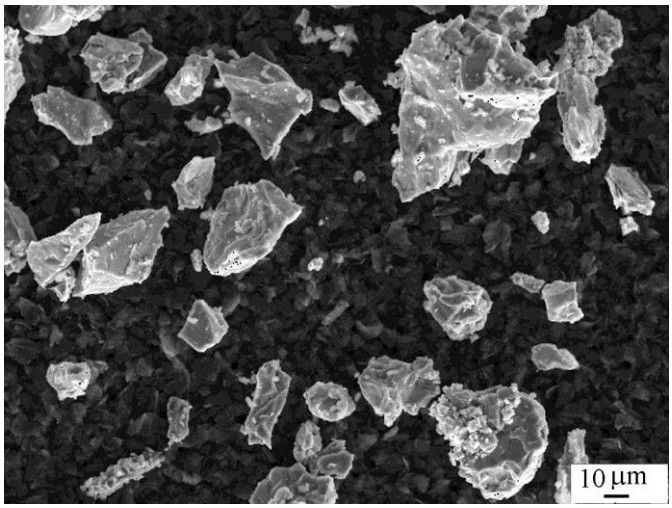


Рисунок 1.17 – СЕМ зображення порошку, який було отримано подрібненням злитку сплаву of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

1.2.7 Метод відцентрового диспергування розплаву

Цей метод займає проміжне положення проміж лабораторним і промисловим. В роботі [106] метод застосували для отримання порошку Al-Cu-Fe з квазікристалічною складовою. Зливок вагою 200 г, попередньо виплавлений в індукційній печі в атмосфері аргону, повторно розплавляли в тиглі, що був розташований в центрі розпилювальної камери, в атмосфері гелію. При досягненні температури розливання (що перевищує температуру плавлення приблизно на 200 °C) дно тигля відкривали, і розплав падав на диск, що обертався зі швидкістю 30000 об/хв. Розплав розтікався по диску і на його

краю перетворювався в краплі, що тверднули під час льоту до стінок камери. Температуру розплаву підбирали так, щоб уникнути створення лусок на стінках камери. Для забезпечення однорідності хімічного складу порошку нагрів від 800 °С до температури розлиття виконували з швидкістю 5 °С/хв. Однак швидкість охолодження розплаву при відцентровому диспергуванні не перевищує 10^4 К/с [119], і в отриманому порошку вміст квазікристалічної фази був порівняно невеликим (біля 30 %). Отримати однофазний склад відпалом порошку не вдалося.

Порошки сплавів систем Al-Mn, Al-Cr та Al-Mn-Cr, що містять квазікристалічні фази були виготовлені за допомогою устаткування, в якому розплавлений сплав спочатку розпилювався на дрібні краплі за допомогою соплового розпилювача, потім краплі стикалися з диском, що обертався з високою швидкістю, і додатково розпилювалися. Таким чином, була досягнута висока швидкість твердіння розплаву. Розрахована швидкість охолодження була в діапазоні 10^5К/с-10^7К/с [119].

1.2.4 Розпилення розплаву стисненим газом

Метод диспергування розплаву стисненими газами в теперішній час є основним промисловим способом отримання порошків алюмінію та алюмінієвих сплавів і описаний в довідковій літературі [84, 85]. Швидкість охолодження розплаву при газовому розпиленні досягає 10^5 К/с, що приблизно на два порядки вище, ніж швидкість охолодження зливка в водоохолоджуваній мідній формі. Висока швидкість затвердіння забезпечує дрібнодисперсну структуру і більш однорідний склад порошків.

Методика виготовлення квазікристалічних порошків сплавів системи Al-Cu-Fe методом розпилення розплаву стисненим інертним газом наведена в патенті [119]. На відміну від дробленого порошку, що має неправильну уламкову форму частинок, частинки газорозпиленого порошку мають сферичну або майже сферичну форму, що забезпечує добру плинність порошку при нанесенні покриттів. Приклад сферичної квазікристалічної частки порошку

$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [120], що було отримано методом газового розпилення наведено на рис. 1.18.

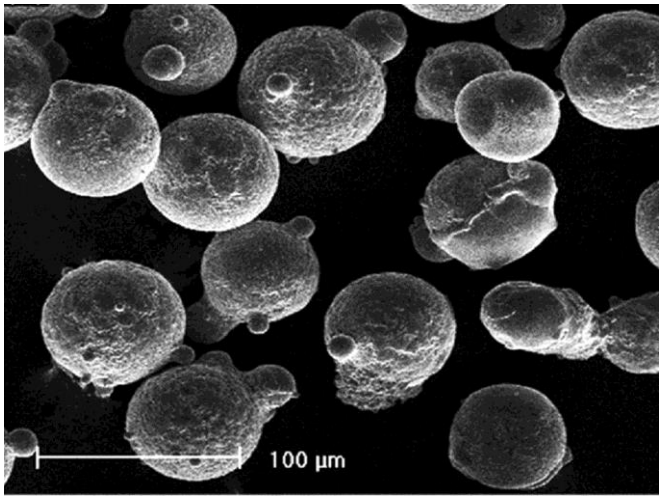


Рисунок 1.18 – СЕМ зображення порошку $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ фракції (-74 + 61) мкм, який було отримано розпиленням розплаву аргоном.

Розпилення інертним газом охороняє поверхню часток порошку від сильного окислення: так, в порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що був отриманий розпиленням розплаву аргоном, вміст кисню змінювався від 0,205 до 0,065 мас. % для фракцій порошку розміром (0-25) мкм і (75-106) мкм відповідно [115]. Вміст квазікристалічної фази в цих фракціях змінювалася від 69 % до 55 %, оскільки швидкість тверднення в дрібнодисперсних частинках вища.

Під час виробництва покриттів залежно від типу плазмового пальника використовуються квазікристалічні газорозпилені порошки різного розміру. Для розпилення з міні-факелами використовується розмірна фракція (+10 мкм; -25 мкм). Для звичайних факелів використовується розмірна фракція (+ 25 мкм; - 45 мкм) або навіть (+ 45 мкм; -75 мкм) Маленькі частинки діаметром менше ніж 10 мкм не використовуються, бо вони випаровуються у високотемпературній плазмі. Частинки розміром понад 75 мкм не перебувають досить довго в полум'ї для досягнення повного плавлення. [115].

Квазікристалічний порошок $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ сферичної форми з медіанним

діаметром 17,4 мм був виготовлений методом розпилення розплаву аргоном з використанням системи Nanoval з соплом Лаваля [113]. Порошок складався з дендритів ікосаедричної квазікристалічної фази і невеликої кількості кубічної фази Al(Cu, Fe) в міждендритних областях.

Французька фірма CRISTOME (Coating solutions Saint-Gobain) комерційно виробляє квазікристалічні газорозпилені порошки. Основні властивості порошків CRISTOME QC наведені в таблиці 1.3 на сайті [121].

Таблиця 1.3 – Основні властивості квазікристалічних порошків, які виробляє фірма CRISTOME

Хімічний склад, ат,%	Al_{71} $Fe_{8,7}$ $Cr_{10,6}$ $Cu_{9,7}$	Al_{59} $Fe_{12,4}$ $Cu_{25,5}$ B_3	$Al_{71,3}$ $Fe_{8,1}$ $Co_{12,8}$ $Cr_{7,8}$
$T_{солідуса}$, K	1163	1069	1364
$T_{ліквідуса}$, K	1309	1343	1393
Коефіцієнт теплопровідності Вт/мК 20 K 300 K 800 K	 2 3,2 6	 3 7,5	 2 5
Коефіцієнт розсіювання тепла, $мм^2/с$ 20 K 300 K 800 K	 0,80 1,10 2,39	 1	 1,45
Питомий електричний опір, МкОм·см	600		400
КТР, $\times 10^{-6}$ K^{-1}	15,5 – 18,6	15,4 – 23,5	13,7– 15
Щільність, $г/см^3$	3,99	4,72	4,09

Повідомлялося про нове комерційно успішне застосування газорозпилених квазікристалічних порошків Al-Cu-Fe-B, для отримання

полімерно-матричних композитів, зміцнених частинками квазікристалів [122]. Процес засновано на селективному лазерному спіканні, який є однією з технологій 3D принтингу, яка використовується в машинобудуванні. Наприклад, за такою технологією було виконано впускний колектор із поліамідного композиту, зміцненими частинками квазікристалу [123].

Як повідомляється в роботах [91, 124 – 126], було отримано газорозпилені порошки сплавів Al-Fe-Cr, зміцнені нанокваізікристалічними частинками. При їх отриманні використовували різні гази: гелій під тиском 0,45 МПа [125]; азот під тиском 0,5 МПа [126] і аргон [124] під тиском 9,8 МПа. Аргон також, використовували для отримання порошків сплавів системи Al-Fe-Cr-Nb [91].

1.10.5 Розпилення розплаву водою високого тиску

Поряд з методом газового розпилення розплаву для отримання порошків різних металів і сплавів в промисловості застосовують метод розпилення розплаву рідиною високого тиску [90]. Цей метод дозволяє підвищити швидкість охолодження розплаву ще на порядок. Процес розпилення розплаву водою під високим тиском широко використовують для отримання порошків чорних металів і деяких кольорових металів (наприклад, міді та сплавів на її основі) [127]. Однак, процес не знаходив промислового застосування для виробництва порошків алюмінію та алюмінієвих сплавів по двом основним причинам: по-перше, через вибухову небезпеку, що виникає при виділенні водню в результаті взаємодії порошків з водою, і, по-друге, через побоювання окислення порошків і в результаті погіршення їх властивостей. В ІПМ НАН України розроблена оригінальна технологія отримання алюмінієвих сплавів методом розпилення водою високого тиску [128 – 130]. Проблема вибухової безпеки WA процесу і запобігання окисленню порошків алюмінієвих сплавів була вирішена шляхом диспергування розплаву водою з властивостями слабкого електроліту, контролю її температури і водневого показника, гідравлічної класифікації порошків за розміром, сушіння порошків під

вакуумом [131, 132]. Метод був з успіхом застосовано для виготовлення порошків сплавів систем Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe [72, 133 – 135].

1.11 Практичне застосування квазікристалів

Відразу після свого відкриття квазікристали становили радше академічний інтерес. Було поставлено принципові питання про організацію та стабільність конденсованого стану матеріалу, дослідження квазікристалів дало змогу істотно розвинути уявлення про кластерну структуру матеріалів. У більш пізні роки стало ясно, що квазікристали можуть бути корисними матеріалами з унікальними фізико-хімічними властивостями для різних застосувань. Хоча ряд потенційних застосувань квазікристалів був зрозумілий відразу після їх відкриття, реальне технологічне застосування стало можливим пізніше після систематичного вивчення їх унікальних фізико-хімічних властивостей.

Серед фізико-хімічних властивостей квказікристалів, які обумовлюють їх застосування на практиці, відзначимо наступні:

• низька щільність,

• висока твердість, що зберігається при підвищених температурах,

• високий модуль Юнга,

• низька теплопровідність (на рівні оксидної кераміки),

• висока корозійна стійкість,

• низька поверхнева енергія,

• низький коефіцієнт тертя,

• коефіцієнт термічного розширення близький за величиною до коефіцієнта термічного розширення металів,

• широкий діапазон електроопору ρ та типу залежності ρ(T), включаючи матеріали з низькою електропровідністю на рівні напівпровідників.

Застосування квазікристалів як конструкційного матеріалу без зв’язки обмежено їхньою крихкістю. Однак, у якості покриттів квазікристали одержують широке застосування і мають ще більші перспективи [136, 137].

Пластичність квазікристалів при кімнатній температурі, оцінена методом індентування [138], $\delta_H \approx 0,7$. Матеріали набувають пластичності при стандартних механічних іспитах на розтяг при $\delta_H \geq 0,9$. Однак, у випадку покриттів матеріали можуть працювати при $\delta_H > 0,3 \div 0,4$. Відзначимо ще, що більшість керамічних матеріалів має $\delta_H = 0,4 \div 0,5$, однак, вони використовуються в якості покриттів. Таким чином, при якісній технології нанесення покриттів із квазікристалів (відсутність мікроруйнування і великого рівня внутрішніх напружень) низька пластичність не обмежує застосування квазікристалів у якості покриттів.

Таким чином, при добре відпрацьованій технології нанесення (відсутності мікроруйнування та великого рівня внутрішніх напружень) низька пластичність не є перешкодою для застосування квазікристалів у вигляді покриттів. Відомо, що для отримання квазікристалічних покриттів використовувались технології плазмового та детонаційного напилення [102, 137, 138 – 143], магнетронного розпилення [124, 125] та електронно-променевого (ЕВ) PVD напилення [79, 146].

В останній час з’являються повідомлення про спроби використовувати для отримання квазікристалічних покриттів, один з найефективніших методів формування захисних покриттів — високошвидкісне повітряно, або киснево паливне напилення (HVAF, HVOF) [147 – 152]. Цей метод дозволяє контролювати температуру і, таким чином, фазовий склад напилених порошків і отриманих покриттів.

На теперішній час, у Франції вже широко застосовуються покриття Al-Cu-Fe(-Cr) в предметах домашнього побуту (сковороди, праски і т.п.) [103], У США, у зв'язку з високою твердістю і зносостійкістю при підвищених температурах квазікристалічні сплави передбачається використовувати для покриттів на корпусах ракет. В роботах [153 – 155] що корозійна стійкість квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe досить висока, навіть в порівнянні з корозійною стійкістю нержавіючої сталі [156].

Особливо слід зупинитись на використанні квазікристалічних покриттів як

термічних бар'єрів для авіаційних та електогенеруючих турбін [157]. У таблиці 1.4 приведені властивості квазікристалу $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$ у порівнянні з металами і керамічними матеріалами. Видно, що квазікристалічний матеріал має майже таку ж теплопровідність як стабілізований ітрієм оксид цирконію, однак, він має кращий опір окислюванню і корозії і коефіцієнт термічного розширення більш близький до металів.

У останні роки отримані квазікристали та апроксиманти з ще більш низькою теплопровідністю.

Таблиця 1.4 – Фізичні властивості квазікристалу $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$ у порівнянні з металевими і керамічними матеріалами [19, 31]

Матеріал	Щільність ρ, кг/м^3	Питома теплоємність Дж/кг·К	Коефіцієнт дифузії мм^2/с	Теплопровідність Вт/м·К
ГЦК Al	2700	900	10^{-4}	243
Інконель In (100)	7750	480	$3\cdot10^{-6}$	11,2
Al_2O_3	3800	1050	$8{,}5\cdot10^{-6}$	3,4
Квазікристал	3770	610	10^{-6}	2,3
ZrO_2-8%Y_2O_3	5700	400	$0{,}83\cdot10^{-6}$	1,8

Поєднання високої твердості, високих пружних характеристик і низької щільності зробило квазікристали вельми перспективним матеріалом для дисперсійного зміцнення металів і сплавів. Найбільший розвиток цей напрямок отримав для створення високоміцних алюмінієвих сплавів для підвищених температур [78, 81, 129 – 131, 155].

Відомо, що для збільшення міцності алюмінієвих сплавів при високих температурах треба уповільнити в них процеси дифузії, і для цього найбільш доцільне легування тугоплавкими перехідними металами [126]. Але ці метали мають дуже низьку рівноважну розчинність в алюмінії, і збільшити цю

розчинність можна тільки використанням високих швидкостей охолодження при кристалізації розплаву. Такі сплави виготовляють методами порошкової металургії [81, 92, 133, 158 – 162]. При цьому можливе як збереження пересиченого твердого розчину до кімнатної температури з наступним виділенням зміцнюючих інтерметалідних часток при відпалюванні, так і виділення цих часток безпосередньо в процесі кристалізації. В останньому випадку найбільша міцність сплаву має місце вже в порошку, що утруднює подальше отримання деформованих напівфабрикатів, але міцність і термічна стабільність таких сплавів найбільша.

Жароміцні порошкові алюмінієві сплави, зміцнені квазікристалічними частками, були вперше запропоновані та запатентовані вченими з Японії[47, 158]. Так, в екструдованому порошковому прутку найміцнішого японського сплаву $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ цього класу, виготовленому з розпиленого аргоном порошку фракції (0-25) мкм, досягнута міцність σ_B = 360 МПа при 300 °С з відносним подовженням δ = 1,5 %. У фракції (0-125) мкм цього порошку на додачу до α-Al та квазікристалічних часток утворювався кристалічний інтерметалід $Al_{23}Ti_9$, та це знизило міцність не більш ніж на 20 МПа [158]. Міцність цих прутків при 200 °С склала біля 420 МПа та при кімнатній температурі 660 МПа (з δ = 4,5 %). Спроба зменшити загальний вміст легуючих елементів до 4-5 ат. % привела до отримання пластичних напівфабрикатів зі зниженою міцністю. В першому наближенні було встановлено лінійну кореляцію між механічними властивостями прутків сплавів системи Al-Fe-Cr, виготовлених в однакових умовах, та вмістом у сплаві алюмінію в ат. % (тобто сумарним вмістом легуючих елементів) [47].

Окрім сплавів алюмінію, зміцнення квазікристалічними частками використовується також в деяких сталях, так мартенсито-старіюча сталь (склад Fe-12%Cr-9%Ni-2%Cu-1%Ti) також була зміцнена квазікристалічними наночастинками (1-50 нм в діаметрі). Була досягнута міцність 3 ГПа і сталь була використана для виробництва хірургічних інструментів та лез електричних бритв.

Слід також зазначити, що намічається використання квазікристалів для акумулювання водню у водневій енергетиці в електрохімічних та енергозберігаючих приладах і т. д. Цей напрямок обумовлено як хімічним складом квазікристалів, так і нещільною упаковкою атомів в квазікристалічних сполуках.

Відомо, що порівняно з алюмінієм і сплавами на його основі, металеві композити на основі алюмінієвої матриці володіють цілим рядом корисних властивостей [163, 164]. Їх висока питома міцність, збільшена твердість і хороший опір зношуванню сприяє широкому використанню таких композитів для структурних елементів в аерокосмічній і автомобільній промисловості.

Як матеріал матриці, так і зміцнюючі частинки зазвичай вибираються виходячи з кінцевого застосування вироблюваного композиту. Зазвичай для створення для створення цільних композитів використовуються методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД) [165 – 167] або ливарні методи [168, 169]. Традиційні матеріали зміцнення в таких композитах це тверді частки, як наприклад карбіди, оксиди, нітриди або інтерметаліди [163, 164, 170].

В зв’язку з цим що квазікристали мають унікальну комбінацію високої твердості і модулю пружності, високий опір одягу, низький коефіцієнт тертя і відносно низьку густина виявляється перспективним використовувати їх як зміцнюючий елемент в композитах на основі алюмінію та його сплавів. Окрім перерахованих фізичних властивостей, використання квазікристалічних часток з неперіодичною атомною конфігурацією як засобу зміцнення Al сплавів виходить з того факту, що рух дислокацій в межах квазікристалічної фази утруднений як при кімнатних та і при підвищених температурах.

Композитні матеріалі у вигляді алюмінієвої матриці зміцненої метастабільними квазікристалами можуть бути сформовані за допомогою швидкого твердіння або методів порошкової, металургії [47, 163]. Найбільш відомі сплави такого типу є сплави системи Al-Fe-Cr. Головним недоліком метастабільних квазікристалів в якості зміцнюючої фази є той факт, що зокрема в системі Al-Fe-Cr, вище температур 400°C квазікристал переходить в

апроксимантні або кристалічні інтерметалідні фази, що суттєво погіршує механічні властивості таких матеріалів [81]. Виходячи з діаграм фазового стану неможливо створити ливарними методами композит алюмінієва матриця – стабільний квазікристал, тому головним чином стабільні квазікристалічні сполуки використовуються у вигляді покриттів на конструкційних матеріалах.

Як альтернативу покриттям можна розглядувати створення приповерхневих композитних шарів, зміцнених стабільними квазікристалічними частками на основі системи Al-Cu-Fe. Такі поверхнево залежні властивості як зношування, втома, і т.п. можуть бути поліпшеними відповідною модифікацією поверхневої мікроструктури або складу матриці замість зміцнення всього матеріалу [165]. Додаткова деформація до великих ступенів нижче температури рекристалізації без проміжних відпалів може бути одним з ефективних методів для створення дрібнодисперсної зеренної структури алюмінієвої матриці [163].

Напевне, найвідомішим методом механічної поверхневої обробки для створення поверхневих композитів є обробка тертям, яка дозволяє істотно поліпшення різні поверхнево залежні властивості рівномірним розподілом зміцнюючої фази [165, 166]. Крім того, такі методи інтенсивної пластичної деформації як дробеструйна обробка бо механічне легування в вібраційній камері також можуть бути використані для створення приповерхневих композитів.

Основні області застосування квазікристалічних матеріалів різних типів наведені в таблиці 1.5. Як видно з викладеного, нові квазікристалічні матеріали надзвичайно перспективні для застосування в різних галузях промисловості. Не викликає сумніву, що потенційні можливості квазікристалів будуть розкриватися і далі по мірі вивчення їх електронної будови та фізико-хімічних властивостей. Приведені в таблиці дані, звичайно, не цілком охоплюють широке застосування квазікристалів у різних областях техніки.

Таблиця 1.5 – Застосування квазікристалічних матеріалів [77]

Галузі застосування	Властивості	Склади квазікристалів (КК)
Акумулювання водню	Висока адсорбуюча здатність до водню	КК на основі Ti
Термічні бар'єри (авіаційні турбіни і турбіни електро-генераторів, дизелі, автомобільна індустрія)	Низька теплопровідність	Al-Co-Cr-Fe, Al-Cu-Fe,
Селективні поглиначі світла	Поглинання світлового випромінювання певних довжин хвиль	Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr;
Непригоряючі покриття для хімічних реакторів, кухонного посуду тощо.	Опір корозії, висока твердість, низька поверхнева енергія (відсутність прилипання)	Al-Cu-Fe-Cr
Покриття для інструменту	Опір зносу, низький коефіцієнт тертя	Al-B-Cu-Fe, Al-Pd-Mn
Каталізатори в хімічних реакціях	Каталітична активність	Al-Pd, Al-Pd-B, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Cr, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Pd-Co
Дисперсійно-зміцнюючі частинки в алюмінієвих сплавах і сталях	Твердість і високі механічні властивості при підвищених температурах	Системи на основі Al-Fe-Cr, мартенсито-старіючи стали

1.12. Висновки і постановка задач дослідження

Аналізу сучасного стану справ у напрямку дослідження матеріалів з квазікристалічною структурою доводить, що дослідження структури квазікристалів істотно розширило уявлення вчених про будову твердих тіл. Квазікристали часто мають властивості, що істотно відрізняються від властивостей матеріалів з періодичною кристалічною структурою. Все це призводить до необхідності нових досліджень в області фізики і хімії твердого тіла, кристалографії і навіть математики.

Спроби отримання компактних матеріалів зі квазікристалічних сплавів зустрічаються з труднощами через їх малу пластичність та високу пористість. В зв′язку з цим актуальним завданням є, з одного боку, пошук нових способів компактування цих сплавів, з другого - використання їх у вигляді покриттів. На теперішній час ще недостатньо досліджені фізико-механічні властивості нанорозмірних квазікристалів та їх вплив на формування дисперсійного зміцнення в жароміцних сплавах алюмінію, також ще недостатньо вивчені їх механізми деформації.

Тому актуальними завданнями даної роботи є наступні:

1. Дослідити за допомогою методів мікроіндентування в широкому інтервалі температур механічну поведінку квазікристалів системи Al-Cu-Fe і побудувати відповідні криві деформації;
2. Встановити закономірності взаємозв’язку між хімічним складом, технологічними параметрами виготовлення, структурними характеристиками та механічними властивостями жароміцних алюмінієвих сплавів на основі системи Al-Fe-Cr, модифікованих нанорозмірними квазікристалічними частками.
3. Провести дослідження впливу структурного стану зміцнюючих частинок на механічні характеристики сплавів системи Al-Fe-Cr. На основі отриманих даних встановити фізичні механізми, що обумовлюють високу

міцність і пластичність алюмінієвих матеріалів з наноквазікристалічним зміцненням.

4. Сформулювати фізичні засади отримання квазікристалічних захисних покриттів на основі системи Al-Cu-Fe зі збереженням початкової квазікристалічної структури порошкової сировини. Провести дослідження механічних властивостей цих покриттів у широкому температурному діапазоні та встановити вплив фазового складу на їхню адгезійну міцність.
5. Установити фізичні основи формування поверхневих зміцнених композитних шарів із залученням стабільних квазікристалічних частинок системи Al-Cu-Fe.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Отримання порошків сплавів систем Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічні фази

Як було показано в Розділі 1, для отримання сплавів, що містять квазікристалічні фази, зазвичай, необхідна підвищена швидкість охолодження розплаву. Відомо багато способів одержання швидкозакристалізованих сплавів. Найбільша швидкість охолодження розплаву (до 10^9 К/с) досягається завдяки методу спінінгування, при контакті розплаву з металевими поверхнями, які швидко відводять тепло (барабанами, валками, дисками і т.п., що охолоджуються). При розбризкуванні розплаву диском, який обертається, одержують лусочки товщиною від 20 до 50 мкм і шириною кілька міліметрів. Швидкість охолодження при цьому досягає 10^8 К/с [47]. Використання зубчатої поверхні барабана або розбризкування розплаву зазубреним диском дозволяє регулювати розміри часток розплаву, що кристалізуються, і одержувати їх у формі лусочок.

Проте ці способи не одержали помітного промислового використання і практично не вийшли з рамок лабораторних досліджень. Смужки не технологічні для процесів порошкової металургії як при підготовці смужок для компактування, так і власне в процесі консолідації.

Відомий спосіб витратних електродів, який полягає в розбризкуванні крапель розплаву, що утворяться на електроді, який швидко обертається в інертному газі, дозволяє одержувати порошки сферичної форми від 50 до 500 мкм. На витратний електрод подають електричний струм, створюючи дугу або застосовуючи електронно-променевий, лазерний чи інший способи нагрівання. У сплавах з елементами, що відрізняються своєю температурою плавлення, відбувається сегрегація складових елементів сплавів, і тому гомогенність складу порошків не зберігається.

Відцентровим диспергуванням розплаву одержують гранули крупністю від 0,1 до 5 мм різної форми в залежності від виду охолоджуючого середовища.

При охолодженні розпилених часток розплаву в газовому середовищі одержують гранули голкоподібної форми (на повітрі), каплеподібної (в інертному газі або при захисті поверхні часток флюсом) форми. Недоліками такого процесу є відносно невисока швидкість охолодження розплаву - не вище 10^3К/с, а також громіздкість установки.

Охолодження у воді часток (гранул), які створюються при відцентровому диспергуванні розплаву, забезпечує підвищення швидкості охолодження розплаву. Однак швидкість охолодження при цьому не перевищує 10^4К/с [90]. Гранулятор такого типу компактний, але використання його зв'язане з підвищеними вимогами безпеки, обумовленими ультрависокими (до 10000 об/хв. і вище) швидкостями обертання розливального пристрою. Технологічний процес відцентрового диспергування розплаву в воду не одержав широкого промислового застосування.

Для отримання швидко охолоджених порошків розроблено різні методи: розпилення розплаву газовим потоком, рідинами, відцентровим розпиленням в аргоні, гелії або вакуумі, розпилення повітрям, азотом, інертними газами та деяка кількість фізико-хімічних методів отримання металевих порошків [171].

При використанні технології диспергування розплаву стислими інертними газами швидкість охолодження розплаву досягає 10^5 К/с [90]. В даний час цей спосіб є основним промисловим способом отримання порошків алюмінію і алюмінієвих сплавів. Проте, для забезпечення вибухобезпечності процесу розплав диспергують саме інертними газами (азотом, гелієм, аргоном або повітрям, збагаченим інертним газом), що істотно здорожує процес.

Метод диспергування розплаву водою під високим тиском дозволяє підвищити швидкість охолодження розплаву ще на порядок порівняно з диспергуванням інертними газами [172 – 175] .

В ІПМ НАНУ вперше в світі була розроблена технологія отримання порошків алюмінієвих сплавів методом розпилення розплаву водою під

високим тиском. Вперше в світі метод було модифіковано, щодо отримання порошків алюмінієвих сплавів систем Al-Fe-Cr та Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічні фази. При отриманні порошків сплавів на основі систем Al-Cu-Fe та Al-Fe-Cr, швидкість охолодження розплаву складала біля 10^6 К/с, що на порядок вище ніж при отриманні порошків стисненими інертними газами.

До останнього часу розпилені водою порошки алюмінію і сплавів на його основі не виготовляли через інтенсивне окислення їх поверхні при контакті розпилених порошків з водою і вибухонебезпеку, що виникає унаслідок виділень при цьому водню. Вирішення в Інституті проблем матеріалознавства [128 – l30] проблеми забезпечення вибухобезпечності і захисту поверхні водорозпилених порошків алюмінію від окислення відкриває можливість промислового застосування технології розпилення розплаву водою високого тиску і перспективність гідрокласифікації порошків алюмінієвих сплавів, і отже можливість фракціонувати порошки в широкому діапазоні розміру частинок, включаючи фракції дрібніше 40 мкм.

Водне розпилення дозволяє отримати більш дисперсну структуру сплаву. Вказаний вище метод отримання порошків дозволяє уникнути ліквації та інших неоднорідностей хімічного складу [176].

Крім меншої (на 30 %) ціни порошку важливою перевагою методу водяного розпилення є формування порошкових частинок з нерегулярною формою та шорсткою поверхнею, що полегшує їх консолідацію у порівнянні із сферичними порошковими частинками газового розпилення.

На рис. 2.1 наведена схема низки апаратів пілотної технологічній лінії для отримання водорозпилених порошків алюмінієвих сплавів.

Технологічний процес включає наступні операції. Шихту, виготовлену з використанням лігатурних сплавів, що вміщує всі легуючі елементи, плавлять в індукційній печі. Після зняття шлаку розплав зливали через калібрований отвір у днищі в попередньо прогрітий металоприймач з діаметром зливного отвору 7,8-8,2 мм, звідки він витікає через калібрований отвір в днищі і надходить в камеру розпилення.

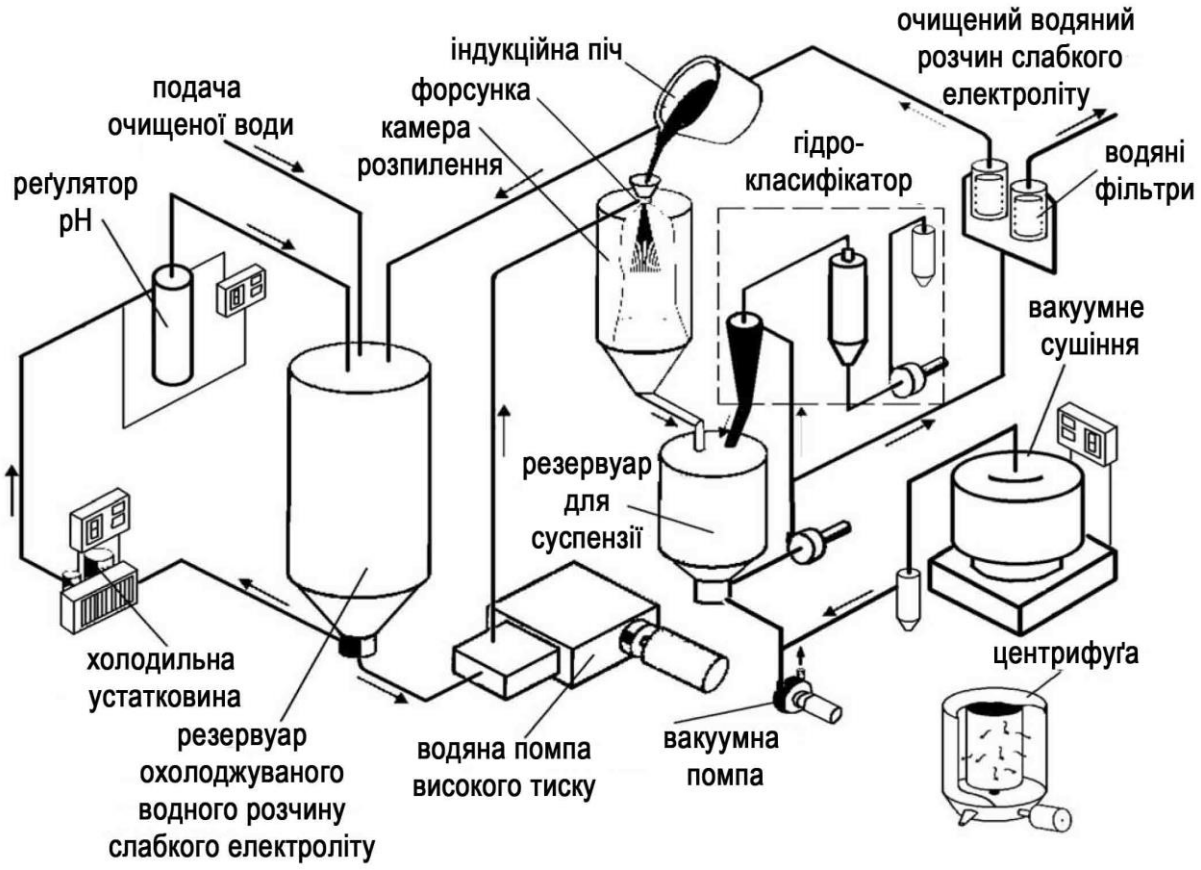


Рисунок 2.1 – Схема дослідної технологічної лінії для отримання водорозпилених порошків алюмінієвих сплавів [177]

Розпилювальний пристрій має сопла з еліпсовидними отворами, довша вісь яких орієнтована горизонтально [178]. Гравітаційний струмінь металу в камері розпилення диспергують струменями попередньо охолодженої води високого тиску, яка подається в камеру через форсунку насосом високого тиску з резервуару.

З метою запобігання забрудненню сплавів частками графіту внутрішні поверхні графітових тиглів і металоприймачів покривали пастою на основі оксидів алюмінію AW фірми Drache umveltechnik.

Водна суспензія з розпиленим порошком, що утворюється в камері розпилення в процесі диспергування розплаву, зливається в резервуар суспензії, звідки вона безперервно відсмоктується насосами та подається в гідрокласифікатор на гідрокласифікацію за крупністю часток. Суспензія з

грубими фракціями часток вертається в резервуар суспензії та піддається механічній дегідратації шляхом фільтрації під вакуумом. Суспензія з виділеними тонкими фракціями відфільтровується у фільтрі тонкої очистки.

Після дегідратації вологі порошки піддають вакуумному сушінню. Вакуум у процесі сушіння підтримували на рівні 75 кПа. При температурі сушіння 30 °С виключалося окислювання порошку. В подальшому порошки підлягають центрифугуванню. Остаточний вологовміст порошку в результаті дегідратації складає 8 – 9 ваг. % . Температура суспензії в режимі осадження в седиментаційному резервуарі складає 15–20 ^{o}C.

Дослідні партії порошків, що містять квазікристалічні фази, виготовляли при диспергуванні розплаву водним розчином слабкого електроліту з pH 3,0–3,5 і вмістом милонафту не більше 0,005 ваг. %, який запобігає реакційній взаємодії порошку з водою. Цей водний розчин був охолодженим до температури 6 °С і подавався під тиском 14-15 МПа, питомій витраті водного розчину 20–25 л/кг. (Автоматична система контролю забезпечує регулювання водневого показника (pH) та температури води. Для регулювання pH в резервуар охолоджуючої води вводять спеціальні речовини – інгібітори.)

Висушені порошки с допомогою набору сит розділяли на фракції за розміром. Виділяли наступні фракції: (0-63), (63-100), (100-160), (160-200), (>200) мкм. Гранулометричний склад, визначений лазерним гранулометром (Lsr).

Для приготування розплаву використовували шихту, що складалась з алюмінію марки А6 (99,4 %), катодної міді марки М1 (99,99 %) та бінарних лігатурних сплавів Al-Cr, Al-Fe, Al-Zr, Al-Ti. Алюміній, мідь та кремній вводили в шихту безпосередньо. Лігатури виготовляли в аргоново-дуговій печі. Шихтові матеріали розрізали на шматки розміром не більше 50 мм. Шихту плавили в індукційній печі. З метою дегазації й очищення розплаву, підвищення його плинності та зниження в'язкість розплаву, при температурі 1250-1350 ^{o}C в розплав вводили флюс (Mikrosal Alt 100 у комплексі з Arsal, виробництво Schafer, Chemische Fabrik Gmb, які є багатофункціональни

препаратами для рафінування, захисту від окислення поверхні розплаву, видалення з нього шлаку.).

Для подальшого дослідження механічних властивостей квазікристалів, водорозпилені квазікристалічні порошки системи Al-Cu-Fe були консолідовані в циліндри діаметром 6 мм, висотою 5 мм, шляхом компактування під високим квазігдростатіческим тиском. Метод консолідації порошкових матеріалів з застосуванням високих тисків передбачає попереднє формування вихідного матеріалу при кімнатній температурі та його наступне спікання в умовах високих тисків та температур.

Попереднє формування при тиску 0,6 ГПа дозволяє отримати пористу заготовку з відносною густиною, яка не перевищує 25 %, яка піддається подальшому ущільненню в комірці високого тиску при тиску 2-5 ГПа. Спікання здійснювали при 700° С протягом 2 хвилин [179].

2.2 Отримання зливків квазікристалів системи Al-Cu-Fe

Для виготовлення зливків використовували два методи: метод 1 – витягування розплаву у тонку кварцову трубку; метод 2 – плавка у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом [180]. Розплав виготовляли безпосередньо з вихідних металів, склад шихти відповідав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (40,3 Al + 40,1 Cu + 16,9 Fe у ваг. %). Використовували ті ж самі вихідні метали, що і для виготовлення водорозпилених порошків.

При застосуванні методу 1 розплав виготовляли у дуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом у середовищі аргону на водоохолоджуваній мідній подині. Перед витягуванням розплав нагрівали до температури, яка на 250-300 °С перевишувала температуру плавлення. Вага одержаного зливка в залежності від діаметра кварцового капіляра при наступному витягуванні була 30-50 г. Час виготовлення зливка (розплав шихти, дворазовий переплав, витягування розплаву в капіляр) не перевишував 5-15 хв. в залежності від його ваги. Одержували зливки діаметром 12 мм та

довжиною 50-120 мм. Швидкість охолодження при затвердінні була 150-300 °С/с в залежності від діаметра трубки. Кварцові трубки перед початком роботи промивали ізопропиловим спиртом. При витягуванні кварцові трубки руйнувались, так як кінцевий діаметр зливка був на 1,5-3 % більше, ніж внутрішній діаметр трубки. Внутрішня поверхня трубки була покрита сірим нальотом, який легко знімався механічно, що свідчить про відсутність реакції між кварцом та розплавом. Про це говорить також збереження форми торця трубки, що вводиться в розплав.

При використанні методу 2 сливки виплавляли в аргоново-дуговій печі МІФІ-9-3 з невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері чистого аргону в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі. Багатократний переплав (не менше 6 раз) із зміною геометрії зливка в цьому методі дає можливість отримувати зливки, однорідні за складом, з регулюванням в широких межах швидкості кристалізації. Відсутність додаткового забруднення домішками проникнення в процесі розплавлення здійснюється за рахунок рафінування атмосфери печі проплавленням титан-цирконієвого гетера і використанням шихті вихідних матеріалів, а не лігатур. Гетер проплавляли протягом 10 хв перед початком виготовлення розплаву. Перед розливанням розплав нагрівали до 1270-1300 °С. Виплавляли зливки у вигляді циліндрів або дисків масою 30-100 г. Низькі швидкості кристалізації (5-50 °С/с) отримували шляхом поступового зниження сили струму в дузі при плавці, а високі швидкості кристалізації (100-800 °С/с) – шляхом використання мідних кристалізаторів з об’ємом, що заливається, у формі циліндра на підставці. В нижній частині товщиною t = 1-1,5 мм досягали швидкостей кристалізації біля 800 °С/с, в циліндричній частині на перетині 10 мм – 300 °С/с. Через великі об’ємні зміни при кристалізації розплаву та крихкість матеріалу в твердому стані зливок як правило розтріскувався на кілька фрагментів. Зливки у вигляді дисків з малою швидкістю кристалізації отримували без видимих тріщин. Втрати матеріалу за рахунок випаровування в печі не перевищували 0,1 мас. %.

2.3 Компактування порошків сплавів системи Al-Fe-Cr та виготовлення деформованих сплавів методом гарячої екструзії

Консолідації водорозпилених порошків системи Al-Fe-Cr, здійснювалась без спікання, шляхом екструзії.

Перед виготовленням порошкових напівфабрикатів водорозпилені порошки треба позбавити домішок газів H_2 та H_2O, для чого найбільш ефективною є високотемпературна дегазація під вакуумом [181, 182].

При дегазації відбуваються наступні процеси: 1) десорбція води в молекулярній формі; 2) десорбція з поверхні часток порошку водню, що утворюється внаслідок реакції $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$; 3) дифузія до поверхні часток водню, що розчинився в розплаві.

Для цього попередньо пресований брикет з порошку сплаву системи Al-Fe-Cr поміщали у циліндричні капсули діаметром 25 мм зі сплаву типу АМг5. у циліндричні капсули діаметром 25 мм зі сплаву типу АМг5 рис. 2.3.

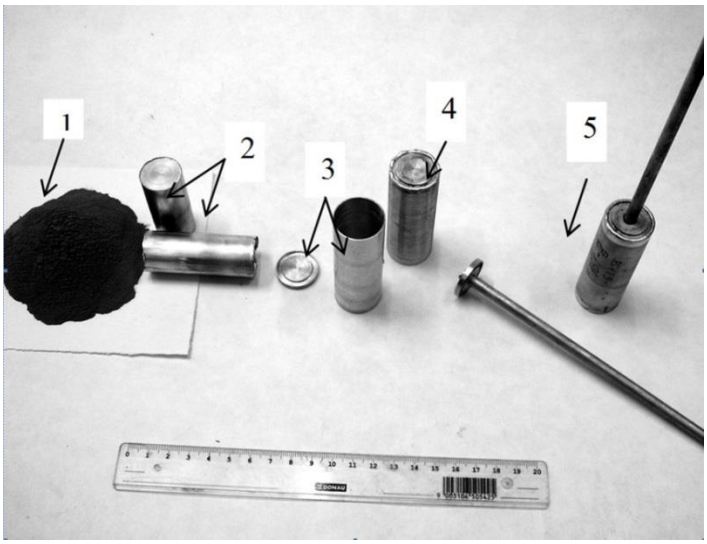


Рисунок 2.2 – Схема отримання ампулах ∅ 25 та 55 мм для проведення консолідації водорозпиленого порошку, що містить квазікристалічні зміцнюючи фази: 1 – порошок фракція -40 мкм, отриманий методом WA-N;
2 – пресовки з порошку, виготовлені пресуванням в роз'ємній прес-формі при t = 20 ^{0}C, поруватість пресовки -30 %; 3, 4, 5 – капсула зі сплаву Al-Mg в якій розміщується пресовка.

При цьому у порівнянні з вільною засипкою, яка зазвичай використовується в промисловості, зменшується осідання при пресуванні, що сприяє кращій консолідації. Схема отримання капсули зі сплаву АМг в якій розміщується пресований брикет наведена на рис. 2.2. Кінцевий вигляд контейнеру ∅ 25 мм, що після попередньої дегазації та вакуумування підлягає екструзії наведено на рис. 2.3.

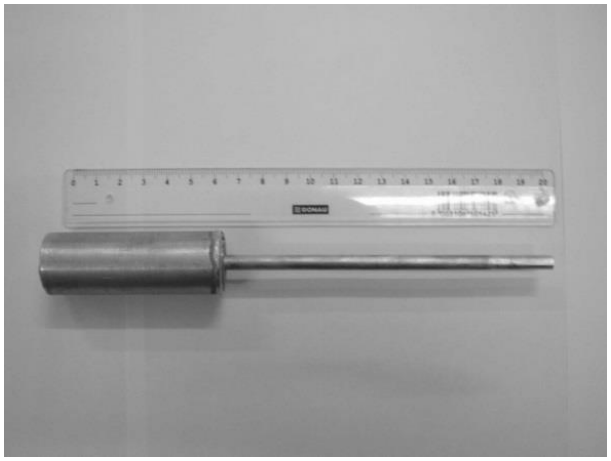


Рисунок 2.3 – капсула зі сплаву Al-Mg ∅ 25 мм сплаву в якій розміщується пресовка

Герметизація капсули здійснювалась аргоново-дуговим зварюванням. Згодом, капсулу закріплювали у спеціальні пристрої де відбувалось операції вакуумування та високотемпературної дегазації. (рис.2.4).

Для отримання напівфабрикатів у формі штаб було сконструйовано і виготовлено обладнання для проведення дегазації капсул з діаметром 55 мм, що потрібно для подальшого виготовлення шляхом екструзії штаб з перерізом 4 × 18 мм (рис. 2.5). Компактування порошків здійснювали при 20 °С, потім проводили дегазацію заготівок в ампулі зі сплаву АМг5.

Для всіх дослідних сплавів системи Al-Fe-Cr було визначено оптимальну температуру вакуумування та дегазації, вона проводилась в температурному інтервалі 300 – 450 °С. Критерієм вибору такого режиму є збереження квазікристалічних часток у дослідних зразках.

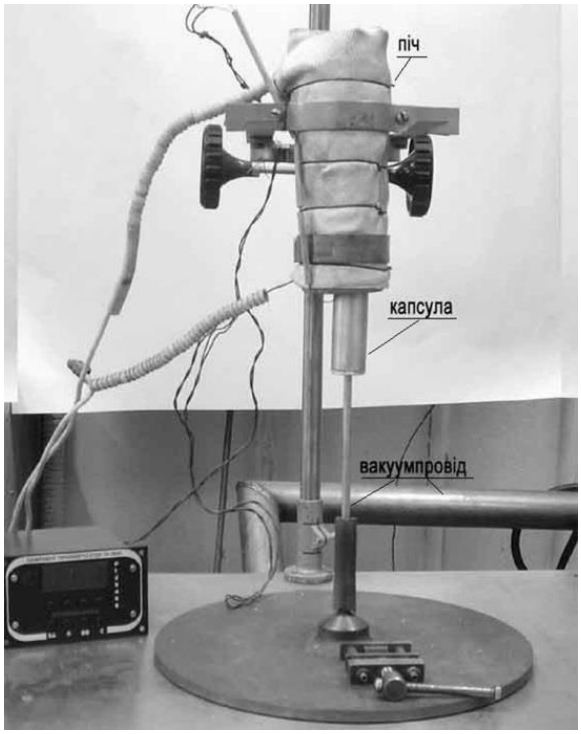


Рисунок 2.4 – Устаткування для високотемпературної дегазації порошкових пресовок розміщених у капсули з ∅ 25мм

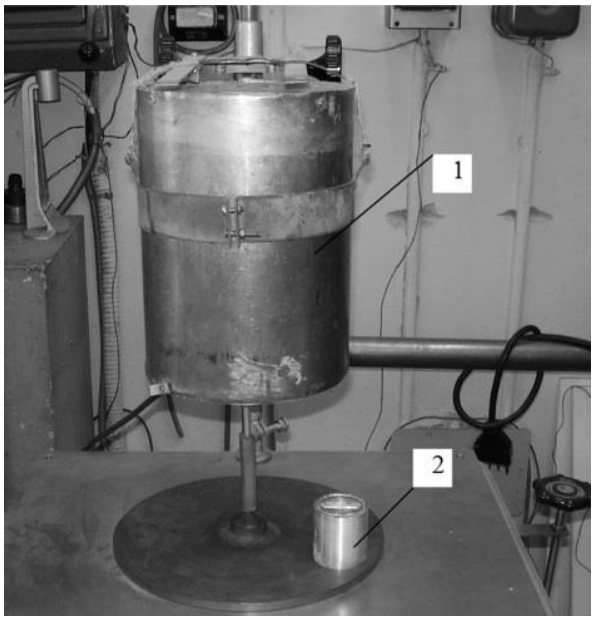


Рисунок 2.5 – Піч для проведення вакуумування та дегазації капсул з діаметром 55 мм: 1 – піч; 2 – капсула зі сплаву Al-Mg.

Хімічний аналіз, виконаний після компактування і вакуумування при 350 °С показав зниження вмісту кисню в 10 разів.

Оптимальна температура деформування при гарячої екструзії та навантаження пресування для кожного складу сплаву дещо змінювалась в залежності від загальної кількості зміцнюючої фази, її хімічного складу та розміру її часток та геометрії заготівки (що визначає ступень деформації за один прохід).

Загальна кількість зміцнюючої фази в першому наближенні визначається хімічним складом сплаву долею легуючих елементів та долею алюмінію, а її фазовий склад та розмір часток залежить і від режиму охолодження сплаву при отриманні прутків чи штаб [183]. Встановлено зменшення зусилля екструзії при підвищенні температури деформування, що дає можливість використовувати більш високі коефіцієнти витяжки, але це збільшує ризик втрати наноструктурної зміцнюючої фази у порошках. Для дослідних жароміцних сплавів алюмінію системи Al-Fe-Cr, оптимальною температурою екструзії є температури в діапазоні 350 – 400 °С.

Було проведено низку експериментів по вибору мастила, що дозволило суттєво знизити навантаження на прес та відповідно знизити температуру екструзії.

Відпрацювання режимів екструзії ($T_{екстузії}$, $V_{екструзії}$) проводилось з застосуванням рентгеноструктурного контролю структури отриманих прутків (збереження в структурі квазікристалічної фази). Проведено ряд експериментів по визначенню швидкості екструзії та коефіцієнту витягування на пресі ПІ25.

Вихідний діаметр порошкових контейнерів, при отриманні прутків, складав 25 мм, кінцевий – від 7 до 10 мм. Вихідний діаметр порошкових контейнерів, при отриманні штаб був 55 мм, після екструзії, отримували штаби перерізом 4×18 мм (рис. 2.6).

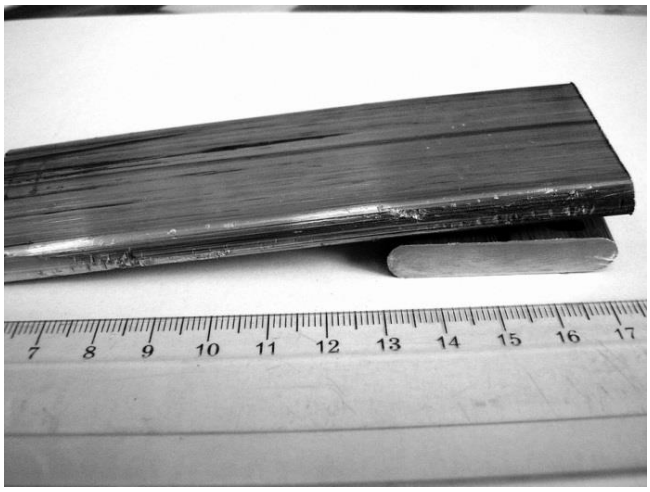


Рисунок 2.6 – Смуга с перерізом 4 × 18 мм з сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ виготовлена при $T_{екстр.}$= 380 °С

2.4. Отримання квазікристалічних покриттів методами газотермічного напилення

В роботі досліджували квазікристалічні покриття системи Al-Cu-Fe, які було отримано низкою методів газотермічного напилення, а саме детонаційним, плазмовим та високошвидкісним повітряно-паливним напиленням (ВППН).

Покриття, що було отримано методом детонаційного напилення напилювали на установці «Перун-С» (ІЕЗ НАН України) з порошків розмірної фракції (-63+40) мкм в наступному технологічному режимі: витрата робочих газів ($м^3$/год): пропан-бутан - 0,35, кисень - 0,95, повітря - 0,40; довжина ствола: 550 мм; дистанція напилювання: 110 мм; скорострільність: 6,6 пострілів в секунду.

Покриття, що було отримано методом плазмового напилення, напилювали на установці «Київ-С» (ІЕЗ НАН України) з порошку розмірної фракції (-63+40) мкм у режимі надзвукового повітряно-газового плазмового напилювання (НЗГПН) з наступними параметрами: сила струму I = 200 А, напруга U = 350 В, дистанція напилювання L = 200 мм, плазмоутворюючий газ - повітря.

Покриття, що було отримано методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення напилювали на (ВППН), напилювали на універсальному

термоструменевому стенді оснащеному ВППН-пальниками (ІПМ НАНУ) [184 – 186]. Пальник являє собою надзвуковий двофазний газогенератор двокамерної схеми, що забезпечує витратне керування параметрами двофазного потоку [187]. Пальник працює на паливній парі повітря-керосин за тиску в камері згоряння до 1,2 МПа, має газодинамічний тракт завдовжки 330 мм із діаметром критичного перерізу 10 мм, вихідного - 15,5 мм (рис. 2.7).

Технологія високошвидкісного повітряно-паливного напилювання забезпечує одержання високоякісних покриттів з порошків більшості металів і сплавів з температурою плавлення до 1900°К і композиційних матеріалів з металевою зв'язкою з них, які за своєю якістю перевершують отримані іншими методами газотермічного напилення, або, принаймні, не поступаються їм [184, 188]. При цьому ВППН перевершує інші газотермічні методи за продуктивністю (до 30 кг/год) і економічністю [184].

При отриманні покриттів методом ВППН, формування покриттів може відбуватися за характерним для «холодного» газодинамічного напилення механізмом, коли тверді частинки, що налітають з високою швидкістю, у процесі ударного навантаження зазнають значної пластичної деформації та закріплюються на підкладці або нижчих шарах покриття з утворенням металургійних зв'язків за механізмом зварювання тиском [189].

При ВВТН формирование покрытий может происходить по характерному для «холодного» газодинамического напыления механизму, когда налетающие с высокой скоростью твердые частицы в процессе ударного нагружения претерпевают значительную пластическую деформацию и закрепляются на подложке или нижележащих слоях покрытия с образованием металлургических связей по механизму сварки давлением [184, 187, 190].

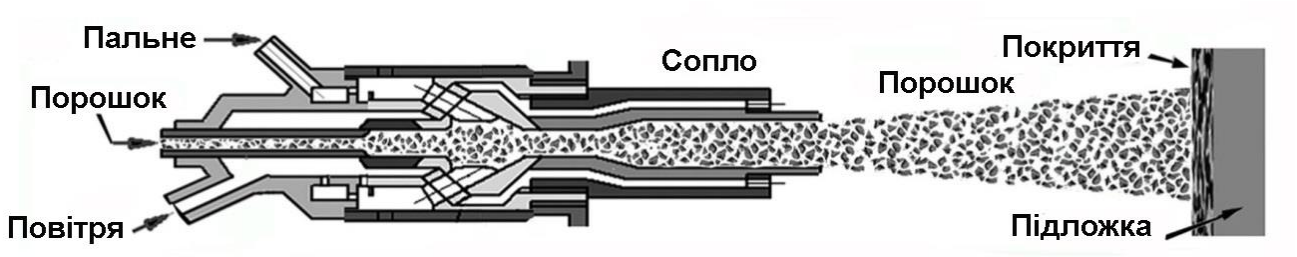


Рисунок 2.7 – Схема отримання квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe методом ВППН [188].

Для забезпечення вищої адгезії перед процесом ВППН-напилення підкладка була піддана піскоструминній обробці кварцовим піском (розмір частинок 1 мм) для формування чистої та досить шорсткої поверхні.

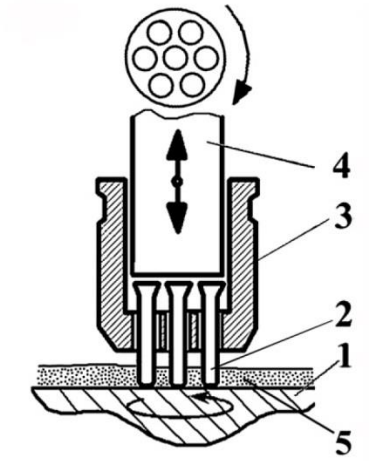
Для напилення використовували фракції 20 - 40 мкм і 40 -80 мкм. Покриття наносили на плоскі підкладки з конструкційної сталі та алюмінієвого сплаву завтовшки 3 - 10 мм і на зразки для вимірювання адгезійної міцності діаметром 25 мм, виготовлені з тих самих матеріалів. Товщина покриттів становила 225 ± 25 мкм та 100-125 мкм відповідно.

2.5 Отримання приповерхневих композитних шарів з використанням часток стабільних квазікристалів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

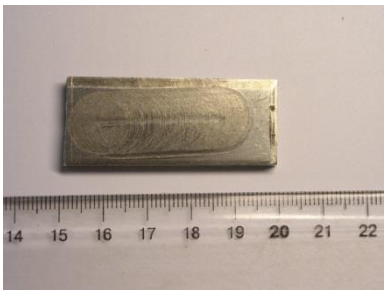
Приповерхневі композити формували ультразвуковою ударною обробкою (УЗУО) поверхні алюмінію та сплаву АМг6. Зразки у вигляді штаб з розмірами 15×2,5×60 мм з алюмінію (99,999%) та сплаву АМг6 були спочатку відпалені у вакуумі 10^{-5} при 400°С протягом 1 години. В якості зміцнюю чого елементу в приповерхневому композиті були використані порошки стабільного ікосаедричного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

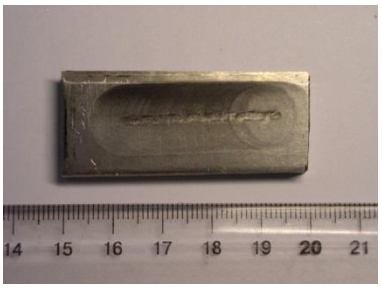
Процес УЗУО полягає в багаторазових ковзаючих ударах, що наносяться на поверхню оброблюваного зразка бойками, розташованими між зразком і ультразвуковою ударною голівкою, яка обертається із заданою швидкістю (рис. 2.8).

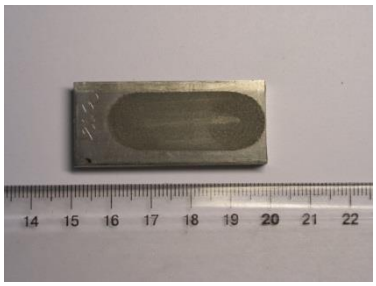
Енергія в цьому методі обробки ініціюється ультразвуковим генератором з частотою 18.7 кГц і потужністю 4 кВт. Ударне навантаження ініціюється вібрацією ультразвукового концентратора; зразок підданий багатократним ударам бойків, розміщених між ним і концентратором в спеціальній ударній головці. Частота ударів при такій схемі навантаження є близькою до 3 кГц. Детально процес УЗУО описано в [191 – 193].



а







в г д

Рисунок 2.8 – Схема ультразвукової ударної обробки поверхні матриці алюмінію при створенні композитного шару (а): зразок(1), бійки (2), корпус головки (3), ультразвукова головка (4), порошкова суспензія (5) та зовнішній вигляд зразків підданих УЗУО без впровадження зміцнюючих квазікристалічних часток (в) з впровадження дрібних (г) та крупних (д) квазікристалічних часток

Перед початком обробки, на поверхню зразків наносили суспензію порошків

$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ у рідкому парафіні. Квазікристалічний порошок був використаний двох розмірів: 1) 10 - 25 мкм, безпосередньо після розпилення розплаву водою під високим тиском; 2) після попереднього розмелювання в ультразвуковому млині до середнього розміру частинок близько 0,3-0,5 мкм.

2.6 Методи дослідження структури та механічних властивостей матеріалів, що містять квазікристалічні фази

2.6.1 Методи дослідження структури та хімічного складу

Дослідження структури а також розподілу в них хімічних елементів провадилось методами оптичної мікроскопії (ОМ) (мікроскоп МІМ-9), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з пристосуванням для мікрорентгеноспектрального аналізу Superprobe-733 та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), в тому числі високої роздільної здатності (мікроскоп JEM – 2100F). Локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА) виконано на мікроскопі Superprobe-733 у зворотно (BEI) і вторинно відбитих (SEI) електронах. Готові шліфи хімічно травили в суміші 75 % HCl та 25 % HNO_3 протягом 15 с.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі ДАРТ-УМ1 в CuK_α випромінюванні. Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму – 28 мА. Дифрактограми знімали методом крокового сканування. Крок сканування складав $0{,}05^o$, час експозиції в точці 3-9 с. Для деяких досліджень, відпалений порошок Si, нанесений на поверхню зразка Al, використовувався як еталон.

Істинне фізичне уширення рентгенівських дифракційних ліній β визначали шляхом віднімання інструментальної ширини від повної ширини дифракційного профілю. Відомо, що фізичне уширення дифракційних ліній складається з внесків розміру D когерентних областей і середньої мікродеформації ґратки η у вигляді рівняння Шеррера [194]:

$$B \cos \theta = (0{,}9\ \lambda/B) + \eta \sin \theta \qquad (2.1)$$

У випадку квазікристалічної фази фізичне уширення ще обумовлено і вкладами фононних та фазонних викривлень квазікристалічної ґратки [194 - 196].

Припускаючи двовісний напружений стан, аналіз залишкових напружень в матриці Al проводили за допомогою методу $\sin^2\psi$ який базується на вимірюванні зсуву положення, дифракційного піку записаного для різних кутів Ψ[197 – 199].

Залишкові макронапруження визначали, використовуючи лінію (311) алюмінію, за припущення, що пригранична умова $\sigma_3 = 0$ справедлива в межах глибини проникнення рентгенівського випромінювання (осі x_1 і x_2 паралельні до обробленої поверхні). З врахуванням зміни міжплощинної відстані $\Delta d/d$, макронапруження можуть бути оцінені, використовуючи наступний вираз [200]:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -E(d - d_0)/\nu\, d_0 \qquad (2.2)$$

де E = 70,29 GPa - модуль пружності і ν = 0,34 - це коефіцієнт Пуассона матриці алюмінію, d_0 - це міжплощинної відстані у вихідному стані і d - це виміряна міжплощинна відстань в обробленому зразку.

Хімічний аналіз дослідних сплавів здійснювався методами рентгенофлуоресцентного та емісіоноспектрального аналізу.

Профілограму рельєфу поверхні квазікристалічного покриття отримували на приборі Bruker.

2.6.1 Методи дослідження механічних властивостей

2.4 Методики вимірювання мікротвердості

Вимірювання твердості отриманих зразків при кімнатній температурі проведено на твердомірі Віккерса ІТ50/10 з навантаженням 10 кГ та мікротвердомері ПМТ-3 з навантаженням 100 г.

Температурну залежність мікротвердості алюмоматричних композитів досліджували в інтервалі температур -196…+800 ^{o}C також алмазним індентором Вікерса при навантаженні P=1 Н з витримкою під навантаженням 15 с. Вимірювання мікротвердості при температурі -196 ^{o}C проводили під шаром рідкого азоту на приладі ПМТН, розробленому в ІПМ НАН України. Вимірювання мікротвердості під шаром охолоджуваної рідини забезпечує однакову температуру зразка і індентора при прикладенні навантаження та в інтервалі між вимірами. Після закінчення експерименту відбитки мікротвердості вимірювали при кімнатній температурі на оптичному мікроскопі.

Вимірювання мікротвердості при підвищених температурах виконували на оригінальній установці «гаряча твердість» в процесі нагрівання зразків від 20 до 800 ^{o}C в вакуумі. Після охолодження зразків відбитки мікротвердості, отримані при різних температурах, вимірювали на оптичному мікроскопі. Значення мікротвердості визначали як середнє з 10…15 вимірів.

Значення твердості розраховували за формулою:

$$HV = 0,01854\frac{P}{d^2}, \qquad (2.3)$$

де d – діагональ відбитка твердості, P – навантаження на індентор.

Побудова деформаційних кривих методом індентування дала можливість отримати деформаційні криві до ступеня загальної деформації ~ 30 %. Методика побудови кривих деформації методом індентування була запропонована в роботі [201]. Головною ідеєю метода є застосування комплекту пірамідальних інденторів в різними кутами загострення при вершині (зміна кута загострення дозволяє змінювати ступінь деформації під індентором від 2 до 30 % загальної деформації ε_t).

Застосування кожного індентора дозволяє отримати одну точку на кривій деформації в координатах „$HM - \varepsilon_t$”.

При заглибленні індентора в зразок загальна деформація ε_t складається з

пластичної деформації ε_p та пружної деформації ε_e:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_p + \varepsilon_e \tag{2.4}$$

З урахуванням впливу стислості ядра деформації під індентором на значення пластичної деформації, яке виконано в роботі [201], стало можливим визначати ε_p як:

$$\varepsilon_p = -ln\sin\gamma_2, \tag{2.5}$$

де γ_2 – кут між гранню пірамідального відбитку твердості та напрямком дії навантаження.

Завжди $\gamma_2 > \gamma_1$ (γ_1 – кут загострення індентору). Кут γ_2 для пірамідальних інденторів можна визначити зі співвідношення:

$$ctg\gamma_2 = ctg\gamma_1 - 1{,}77\frac{HM}{E_{ef}}, \tag{2.6}$$

де E_{ef} – ефективний модуль контактної пари індентор – зразок:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}, \tag{2.7}$$

де E_2 і ν_2 – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу індентора, E_1 і ν_1 – ті ж характеристики для матеріалу зразка.

Значення пружної деформації ε_e визначається з рівняння:

$$\varepsilon_e = \left(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2\right)\frac{HM}{E}. \tag{2.8}$$

Урахування пружних властивостей самого індентора та стислості ядра деформації під ним стає суттєвим при дослідженні твердих та надтвердих сполук.

Слід зауважити, що форма відбитку твердості та ступінь пластичної (або пружної) деформації під індентором суттєво відрізняється для металічних та керамічних матеріалів. Для металів кут γ_2 між віссю пірамідального відбитку та його гранню слабо перевищує відповідний кут індентора γ_1. Значення пружної деформації не перевищує 0,5 %, і основний внесок в загальну деформацію вносить пластична деформація. В той же час в керамічних матеріалах кут γ_2 суттєво більший за кут γ_1 і частина пружної деформації під індентором дуже значна.

Через те, що твердість *HM* є середнім контактним тиском і може бути перерахована на напруження текучості при стискуванні, отримані криві є аналогом кривих деформації $\sigma - \varepsilon_t$.

В залежності від матеріалу на кривих $\sigma - \varepsilon_t$ можна визначати верхню та нижню границю текучості, межу пропорційності, максимальне напруження текучості, напруження руйнування та інші характеристики. Також стає можливим визначати деформаційне зміцнення, якщо крива має параболічний характер. Криву $\sigma - \varepsilon_t$ можна апроксимувати згідно рівнянню Людвика [202]:

$$\sigma = \sigma_s + N\varepsilon_p^n, \qquad (2.9)$$

де σ_s – нижня межа пропорційності, ε_p – пластична деформація, N – коефіцієнт деформаційного зміцнення, n – показник деформаційного зміцнення.

Якщо механізм деформації дислокаційний [203], тоді

$$\mathrm{N} = \alpha \mathrm{G} \mathrm{b}^{1/2} \ell^{-1/2}, \qquad (2.10)$$

де α – константа порядку 1; G – модуль зсуву; b – вектор Бюргера; ℓ – середня довжина площини ковзання і $n \approx 0{,}5$.

Існує декілька теорій, які пов'язують твердість за Меєром *HM* з границею текучості σ_s.

Так, Тейбор запропонував [204] таке співвідношення для металів:

$$\frac{\mathrm{HM}}{\sigma_s} \approx 3. \qquad (2.11)$$

Значення твердості *HM* також можуть бути безпосередньо перераховані на напруження текучості σ_s також за Джонсоном [205]:

$$\frac{HM}{\sigma} = \frac{2}{3}\left(1 + ln\frac{E_{ef}\ ctg\gamma_1}{3\sigma}\right). \qquad (2.12)$$

При цьому $\frac{HM}{\sigma} = 1$ – для пружної деформації та $\frac{HM}{\sigma} = 3$ – для повної пластичної деформації.

Стан повної пластичності досягається при $\frac{E_{ef}\ ctg\gamma}{\sigma} = 40$ [205]. Розрахунки показують, що основні виконані виміри відповідають пружно-пластичній деформації, коли $1 < \frac{HM}{\sigma} < 3$. При цьому для металів $\frac{HM}{\sigma} \approx 3$.

Співвідношення $\frac{HM}{\sigma}$ можна також отримати за допомогою теорії Марша [206]:

$$\frac{HV}{\sigma_s} = 0{,}28 + 0{,}60 \cdot ln\left(\frac{3}{4+\nu} \cdot \frac{E}{\sigma_s}\right) \qquad (2.13)$$

або теорії Танака [207]

$$\frac{HM}{\sigma} = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{3}{2}\alpha + ln\frac{E\sqrt{\pi}\cdot ctg\gamma_1}{12(1-\nu)\sigma_s}\right], \qquad (2.15)$$

де $\alpha = 1$ для металів і $\alpha = 1/3$ для керамічних матеріалів.

Відповідно до цієї методики для стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe було визначено: значення енергії активації руху дислокацій (U_0), активаційний об‘єм (V), критичне напруження текучості при 0 К – $\sigma_{кр}(0)$, атермічну складову напруження текучості σ_a, характеристичну температуру деформації T^*, з якої, при зниженні температури, починає різко зростати напруження Пайєрлса-Набарро і відбувається швидке зростання твердості, $t^* = T^*/T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавлення), величину $\alpha^* = U_0/kT_{пл}$ [76]. Величину $kT_{пл}$ можна розглядати як характеристику сили міжатомного зв‘язку, тоді як U є висотою потенційного бар‘єру, який повинні подолати дислокації у процесі їх руху, який термічно активується. Отже, величина $U/kT_{пл}$ характеризує "жорсткість" кристалічної решітки стосовно руху дислокацій.

Велика кількість матеріалів (за винятком металів і металевих сплавів) малопластичні або навіть крихкі при стандартних механічних випробуваннях на розтягування, стискання і згин при кімнатній температурі. Проте пластичність цих матеріалів можна характеризувати методом індентування. Оскільки пластичність зазвичай визначається, як властивість матеріалу зберігати частину деформації після зняття навантаження, яке її викликала, Ю.В. Мільманом, в роботі [208] запропоновано визначати пластичність безрозмірним параметром, що дорівнює частині пластичної деформації в загальній пружно – пластичної деформації.

$$\delta = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_e} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t}, \qquad (2.15)$$

де ε_p, ε_e та ε_t – відповідно пластична, пружна і загальна деформація.

Ця характеристика пластичності може бути визначена при будь-якому методі механічних випробувань. Проте найбільший інтерес представляє визначення її при індентуванні, оскільки в цьому випадку температура холодноламкості виявляється значно нижчою, ніж при інших методах випробування. Оскільки характеристика пластичності, яка визначається відповідно до (2.15), залежить від ступеня загальної деформації ε_t, то найбільш доцільно визначати її індентуванням алмазними пірамідами, тому що при цьому загальний ступінь деформації визначається кутом γ_1 між віссю піраміди і її гранню та практично не залежить від навантаження на індентор.

У разі індентора Віккерса [208]:

$$\delta_H = 1 - 14{,}3\left(1 - \nu - 2\nu^2\right)\frac{HV}{E}, \qquad (2.16)$$

де HV – твердість, ν – коефіцієнт Пуассона, E – модуль Юнга.

2.6.1.2. Методи визначення характеристик міцності та пластичності

Характеристики міцності та пластичності досліджуваних зразків визначались в процесі випробування на розтяг, стиск та триточковий згин. Швидкість деформації була однаковою і при швидкості переміщення захватів 1 мм/хв і складала 10^{-3} $с^{-1}$.

Механічні випробування зразків на розтяг, в інтервалі температур 20...400 °С було виконано на вакуумній високотемпературній установці Р1246. Випробування при підвищених температурах відбувалося у вакуумній камері установки. Нагрів досліджуваних зразків здійснювався шляхом теплового випромінювання від нагрівачів, розташованих у камері. Вакуум становив 10^{-5} мм рт. ст. Температура підтримувалася з точністю ± 10 °С. Перед випробуванням на зразок, закріплений в машині, надягали заздалегідь розігріту

трубчату піч та витримували в ній зразок необхідний для експерименту час.

Використовувались зразки з діаметром робочої частини 3 мм та довжиною 15 мм. Зразки для іспитів на розтяг зі штабів сплавів системи Al-Fe-Cr були виконані в плоскому формфакторі.

Зразки на стиск мали розміри 3×3×5 мм^3. Зразки на згин мали форму прямокутного паралелепіпеду довжиною 35 мм, шириною 4 мм та товщиною 1,5 мм. Відстань між опорами становила 18 мм.

Визначення модулю Юнга здійснювалося за допомогою оригінального пристрою, розробленого в ІПМ НАН України при навантаженні за схемою триточкового згину.

Модуль пружності матеріалу розраховується на підставі закону Гука:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \tag{2.17}$$

де f – стріла прогину зразка, яка фіксується індикатором МІГ.

Механічне напруження σ обчислювалося по відомій формулі:

$$\sigma = \frac{1{,}5P \cdot L}{b \cdot h^2}, \tag{2.18}$$

де P – навантаження, прикладене до зразку; L – відстань між опорами; b і h – відповідно ширина і товщина (розмір в напрямку прикладеного навантаження) досліджуваного зразку.

Відносна деформація ε при згині визначається за формулою:

$$\varepsilon = \frac{6h \cdot f}{L^2}, \tag{2.19}$$

де f – стріла прогину зразку.

З урахуванням виразів (2.17) – (2.19) маємо розрахункову формулу для модулю Юнга:

$$E = \frac{P \cdot L^3}{4b \cdot h^3 \cdot f}. \tag{2.20}$$

2.6.2.3. Методика визначення енергії активації руху дислокацій

Основу методики визначення енергії активації руху дислокацій (*U*) та активаційного об'єму (*V*) становить аналіз експериментальної температурної залежності критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ (або відповідно напруження плинності $\sigma_S = 2\tau_{кр}$). Методика, яка розвинута в роботі Ю.В.Мільмана та В.І.Трефілова [209] дозволяє описати температурну залежність напруження плинності σ_S за допомогою єдиного механізму (термічно активованого руху дислокацій), який характеризується однією енергією активації як для високих, так і для низьких температур у досить широкому температурному інтервалі.

Відомо, що основним механізмом пластичної течії кристалічних матеріалів є дислокаційний механізм деформації, при якому пластична деформація обумовлена рухом дислокацій. Під час руху дислокацій у кристалах вони долають потенційні бар'єри Пайєрлса шляхом термічної активації (рис. 1).

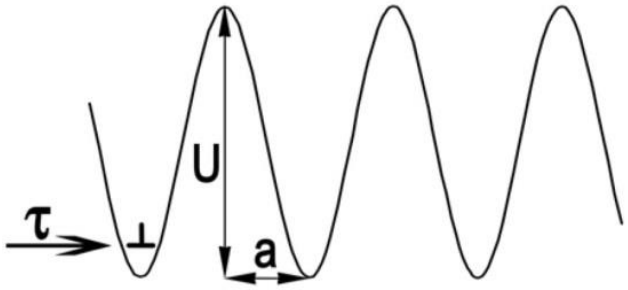


Рисунок 2.9 – Рух дислокацій у потенційному рельєфі Пайєрлса.

Знання параметрів термоактиваційного процесу деформації (*U* та *V*) необхідне для розуміння фізичної природи міцності та пластичності матеріалів. Потенційні бар'єри характеризуються їх висотою *U* та напівшириною – *a*, яка пов'язана з активаційним об'ємом *V* (*V* ~ *a*). Чим вище потенційний бар'єр (більше *U*) і чим він вужче (менше *a* і *V*), тим менша швидкість дислокацій у кристалі [203].

Як було показано Тейбором [204] твердість відповідає напруженню плинності матеріалу σ_S при середній деформації ε під індентором на контактній площадці індентор—зразок в напрямку прикладеного навантаження (для індентора Віккерса $\varepsilon \approx 7{,}6\ \%$), при цьому між твердістю та напруженням плинності виконується співвідношення $H \approx 3\sigma_S$.

На кривих температурної залежності твердості чітко виявляються дві ділянки з різним характером залежності H від температури, ці залежності можна описати рівняннями:

для високих температур: $$H_T = C\sqrt[3]{\frac{C_1 \dot{\varepsilon} k T}{V}} \exp\frac{U}{3kT} \qquad (2.21)$$

та для низьких температур: $$H_T = C\frac{\left(U - kT\ln\left(M/\dot{\varepsilon}\right)\right)}{V} \qquad (2.22)$$

де H_T – термічна компонента твердості матеріалу;

T – температура в градусах К;

C, C_1 та M – константи матеріалу;

k – стала Больцмана;

– швидкість деформації.

Відповідно до схеми температурної залежності твердості (рис.2.10) у температурному інтервалі 0 К – T_1 виконується рівняння (2.22) – твердість H лінійно зменшується зі збільшенням температури. За високих температур, вище T_2 виконується рівняння (2.21), тобто спостерігається експоненціальна залежить твердості від температури.

За схемою, наведеною на рис. 2 експериментальної залежності твердості $H(T)$ у широкому температурному інтервалі знаходять атермічну компоненту твердості H_a і термічну компоненту H_T, як $H_T = H_T(0) - H_a$.

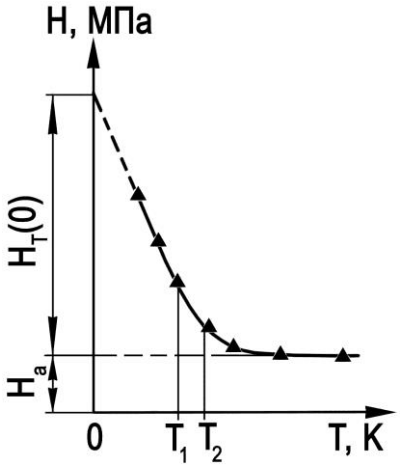


Рисунок 2.10 – Залежність твердості від температури [209].

Для визначення енергії активації U використовують рівняння (1). Відповідно до цього рівняння будують графік $ln\left(H_T/\sqrt[3]{T}\right)$ від $1/T$. Якщо температурна залежність твердості має вигляд як на рис. 2, то в наведених вище координатах крива має вигляд, показаний на рис. 2.11.

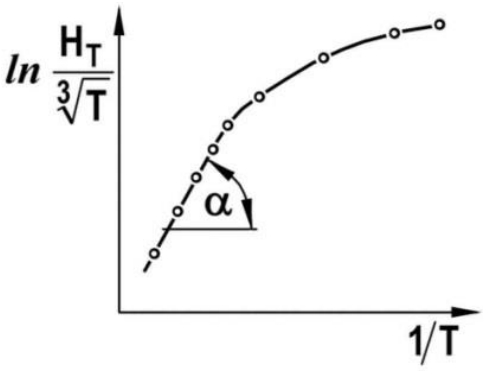


Рисунок 2.11 – Типова залежність $\ln\frac{H_T}{\sqrt[3]{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ [209].

Лінійна ділянка на рис. 2.10 відповідає експоненціальній залежності на рис. 2.11 (вище за температуру T_2). На цій ділянці визначається $\mathrm{tg}\alpha$ із співвідношення

$$tg\alpha = U/3k\,, \qquad (2.23)$$

що відображає висоту потенційного бар'єру (енергію активації) *U*.

Для визначення величини активаційного об'єму *V* використовують рівняння (2). Криву температурної залежності твердості (рис. 2.10) екстраполюють на 0 К (ця ділянка показана пунктиром). Екстраполяція можлива, тому що крива *H*(*T*) при низьких температурах має лінійний характер, що виходить з рівняння (2) і підтверджується наявними експериментальними результатами [209].

З рівняння (2) термічна компонента твердості при 0 К визначається

$$H_T(0) = C(U/V). \quad (2.24)$$

$H_T(0)$ для досліджуваного матеріалу визначають за залежністю з рис. 2.10, та за виразом (2.24) розраховують активаційний об‘єм *V*.

2.6.2.3 Методи дослідження адгезійної/когезійної міцності квазікристалічних покриттів

Визначення адгезійної/когезійної міцності квазікристалічних покриттів, при випрбуваннях на відрив (клейовий метод) здійснювалося шляхом вклеювання зразка з покриттям між пуансонами, які у свою чергу кріпилися за допомогою різьблення у верхньому (нерухомому) та нижньому (рухливому чи активному) захватах. Схема кріплення зразка та зовнішній вигляд зразка для випробувань представлена на рис. 2.12.

Зразки на дослідження адгезійної міцності покриттів мали діаметр d = 25 мм і товщину підкладки 10 мм. Товщина покриття складала 250 – 500 мкм.

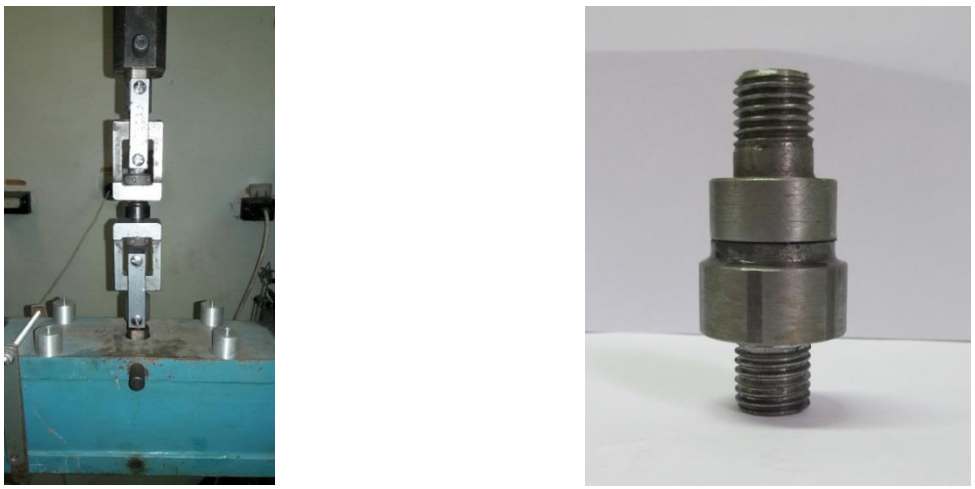
Площа покритої поверхні таким становила:

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = 490, мм^2 \quad (2.25)$$

Адгезія визначалася за формулою:

$$\sigma = \frac{P_{макс}}{S} \qquad (2.26)$$

Протягом випробування здійснювався запис кривої навантаження в координатах "навантаження - переміщення активного захоплення".



а б

Рисунок 2.12 – Обладнання для визначення адгезії квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe: а) вузол кріплення зразка, б) зовнішній вигляд «склейки» для випробувань

Для випробувань на вигин, для оцінки адгезії покриттів, були виготовлені зразки на підкладці зі сплаву алюмінію, розміром 150×7×2,4 мм, товщина покриття становила 140 – 210 мкм. Випробування зразків з покриттями на вигин проводили за триточковою схемою (база випробування 23 мм) на машині Р5. Схема програми навантаження наведена на рис 2.13. Швидкість рухомого захоплення становила 0,25 мм/хв.

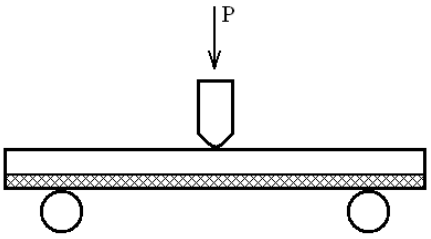


Рисунок 2.13 – Схема навантаження зразка при визначенні адгезійної міцності при випробуваннях на згин.

2.7 Методика оцінки термобар'єрних властивостей квазікристалічного покриття системи Al-Cu-Fe

Експериментальні випробування квазікристалічного покриття системи Al-Cu-Fe, яке було нанесено на поршень з розробленого в ІПМ НАНУ жароміцного ливарного комплексно легованого сплаву алюмінію потрійної системи Al-Mg-Si було проведено на газодинамічному стенді ДКН - 1 (АО „Мотор січ" м. Запоріжжя) [210]. Експеримент був проведений в умовах, максимально наближених до реальних експлуатаційних процесів в циліндрі двигуна внутрішнього згоряння. На експериментальному стенді було змодульовано теплодинамічну взаємодію високотемпературного потоку газів з контактною поверхнею поршня.

Стенд ДКН-1 обладнаний газовим пальником з системою управління переміщенням і регулюванням подачі стисненого повітря і палива, що дозволяє створювати спрямований потік горючих газів в зону контактної взаємодії поверхні зразків (рис. 2.14). При цьому інтервал температур може становити 350...1100 ºС, тиск газового потоку складає 0,15-0,52 МПа. Регулювання температури здійснювали шляхом зміни кількості палива (авіаційний гас ТС-1), що подається в пальник, і зміною відстані від неї до поверхні зразка.

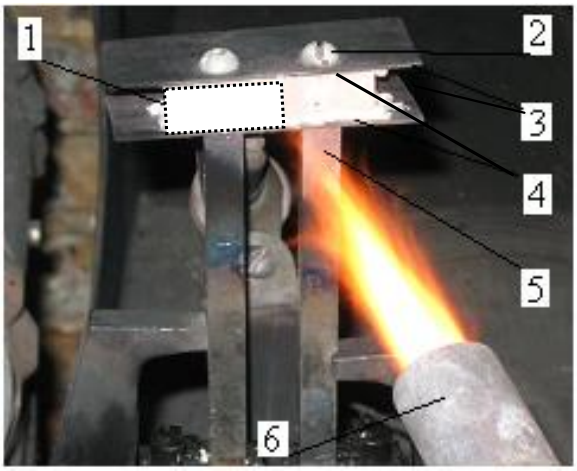


Рисунок 2.14 – Установка для випробування зразків: 1 - зразок; 2 - гвинт; 3 - металева пластина; 4 - азбестова прокладка; 5 - державка; 6 - газовий пальник з полум'ям розігрітих газів

Впливу потоку горючих газів піддавалася поверхня площиною 15×10 мм^2 з нанесеним квазікристалічним покриттям $Al_{63}Cu_{26}Fe_{12}$ товщиною 150 та 300 мкм та поверхня зразку сплаву Al-Mg-Si без покриття. Зразок 1 встановлювали на державку 5 пристрою і фіксували гвинтом 2. Для виключення розсіювання температурного поля зразок 1 обкладали азбестовими прокладками 4, розміщеними між зразком і металевими пластинами 3. При проведенні експерименту визначали температуру, при якій спостерігається поверхнево-об'ємне руйнування зразка під впливом спрямованого потоку горючої суміші. При цьому поверхня зразка перебувала в крайовій зоні полум'я горіння. Контроль температури з двох сторін зразка (передня стінка – поверхня, що піддається впливу горючих газів, і задня стінка – зворотна сторона зразка) проводили за допомогою хромель- алюмелеві термопари при безпосередньому контакті з ними спаю термопари. Час кожного з трьох вимірів становило 5 с.

2.8 Визначення опору зносу поверхонь, модифікованих квазікристалічними частками

Випробування на знос було проведено на оригінальному комплексі АТКД, розробки ІПМ НАН України, який являє собою автоматизований трибологічний комплекс з модулем динамічного навантаження, що дозволяє оцінювати триботехнічні властивості та контактну взаємодію матеріалів за умов квазістаціонарних та динамічних режимів експлуатації [211, 212].

При випробуванні на знос вибір параметрів АТКД здійснювався виходячи із вимог максимальної уніфікації та прискорення умов випробування за схемою сфера – площина. Контактна поверхня індентору являє собою півкулю з радіусом 8 мм зі сталі ШХ-15. Зворотньо-поступальне ковзання індентора проводили по поверхні плоских зразків з локальним герцівським контактом і постійною амплітудою динамічної складової навантаження 20 Н (далі – квазістаціонарний режим навантаження). В динамічному режимі навантаження, при середньому значенні навантаження 20 Н, динамічну складову сили

нормального тиску задавали у вигляді цуга коливань, що моделює квазістаціонарне навантаження. Амплітуда динамічної складової навантаження складала 5 Н, тривалість імпульсів – 5×10^{-2}с, частота – 25 Гц. Навантаження в 20 Н обирали, виходячи із умов забезпечення максимальної відтворюваності результатів в обох режимах навантаження. Для забезпечення максимальної точності реєстрації сили тертя прийнята швидкість ковзання дорівнювала 0,013 м/с. Тривалість випробування 900 с відповідала стабілізації сили тертя для квазістаціонарного режиму навантаження.

Визначення лінійного зносу здійснювали за допомогою профілографа-профілометра „Калібр” К-201.

2.9 Висновки до розділу 2

У роботі застосовано як традиційний комплекс методів визначення структури та механічних властивостей дослідних матеріалів, так і оригінальні методики досліджень, які були розроблені в ІПМ НАН України.

Використання зазначених методик дозволило отримати достовірні результати дослідження структурних перетворень та механічних властивостей матеріалів, які містять квазікристалічні фази.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СТАБІЛЬНИХ КВАЗІКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe(Sc) МЕТОДОМ ІНДЕНТУВАННЯ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР

Знання закономірностей поведінки квазікристалів при низьких температурах дуже важливі як для створення фундаментальних уявлень про механізм деформації та руйнування цих матеріалів, так і для їх практичного використання. Спроби отримання компактних матеріалів зі стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, зустрічаються з труднощами через їх малу пластичність та високу пористість. Механізм деформації цих незвичайних матеріалів вивчено ще дуже слабо.

Іншою характерною рисою квазікристалів, що утруднює їх вивчення та використання, є утворення значної пористості та порівняно великих порожнин при отриманні зразків. Є підстави вважати, що легування Sc квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe, буде сприяти зменшенню поруватості і підвищенню їх стабільності. Скандій має значно більший атомний радіус порівняно з Al, Cu та Fe (0,161 нм, 0,143 нм, 0,128 нм та 0,124 нм відповідно). Тому, проникаючи в решітку Al-Cu-Fe, скандій створює поле пружних напружень. Тенденція до їх компенсації веде до того, що скандій намагається розташуватися в області з великим вільним об’ємом або служить центром притягування вакансій. В квазікристалі Al-Cu-Fe скандій буде розміщуватися не в ядрі кластера, а в його вакансійно-дефектній мантії або в області між кластерами. Поля деформацій, створені скандієм, будуть частково компенсувати внутрішні пружні напруження і є фактором, що стабілізує квазікристал.

Позитивний вплив скандію на низку фізико-механічних характеристик ряду стабільних та метастабільних ікосаедричних квазікристалів було доведено в роботах [135, 152, 213, 214].

3.1 Злитки сплавів системи Al-Cu-Fe

Для з'ясування впливу легування скандієм ікосаєдричного квазікристалу Al-Cu-Fe були виплавлені зливки наступних складів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$ та $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$. Зливки сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ було отримано за методом витягування розплаву у тонку кварцову трубку та методом плавки у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом з різними швидкостями охолодження [180].

Структурний стан злитку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, безпосередньо після отримання, характеризувався наявністю стабільної ікосаедричної квазікристалічної ψ-фази ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) та кристалічних β-фази ($Al_{55}Cu_{40}Fe_5$) та λ-фази ($Al_{72}Cu_5Fe_{23}$). (Рис. 3.1, а).

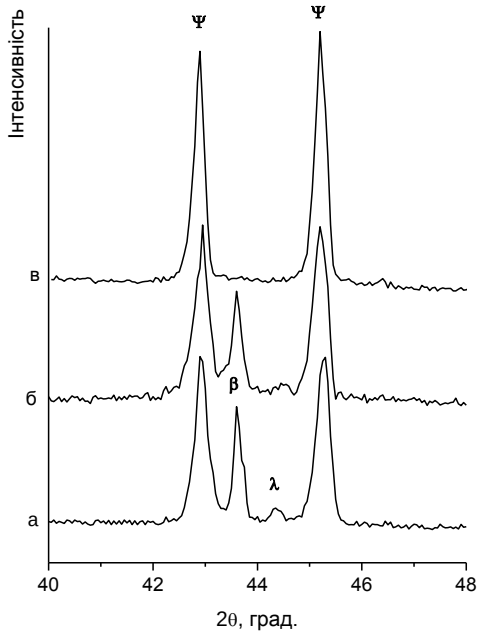
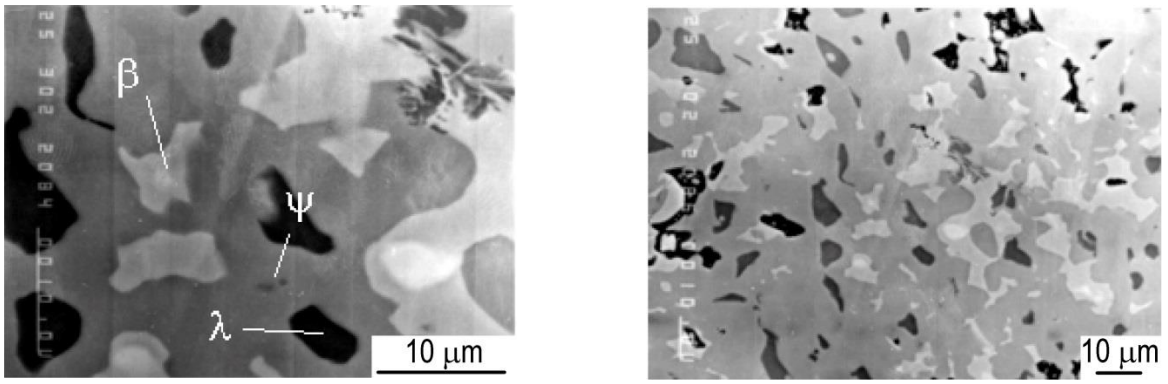


Рисунок 3.1 – Рентгенограми з поверхні поздовжнього перетину зливка $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: а – вихідний стан; б – після відпалу у вакуумі при 750 °С 5 год.; в - після відпалу у вакуумі при 750 °С 100 год.

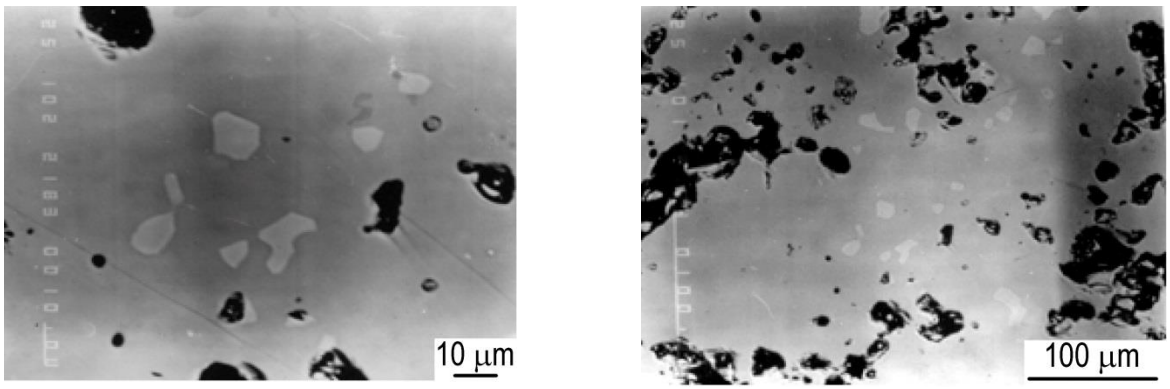
Кількість квазікристалічної фази була 60 мас.%. Після вакуумного відпалу при 750 °С протягом 2 год. кількість квазікристалічної фази збільшилася до 75 мас.% (Рис. 4.1б). Після відпалу протягом 5 годин, за даними

рентгеноструктурного аналізу, у злитку сформувався повністю квазікристалічний стан (Рис. 4.1, в).

Результати СЕМ дослідження зливка сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ методом СЕМ наведено на рис. 3.2. Як було показано в роботах [102, 180], на зображеннях у вторинних електронах при СЕМ дослідженні фази мають наступний контраст: ψ-фаза ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) виглядає сірою, β-фаза ($Al_{55}Cu_{40}Fe_5$) - світлою, λ-фаза ($Al_{72}Cu_5Fe_{23}$) – темно-сірою, причому в матрицю ψ-фази вкраплені частки фаз β та λ (рис. 3.2). Найтемніші ділянки на рис. 3.2 є порами, без яких отримання квазікристалічного зливка внаслідок особливостей затвердіння розплаву нажаль неможливе.



а



б

Рисунок 3.2 – СЕМ зображення поздовжнього перетину зливка сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: а – вихідний стан, б – відпал при 750 °С протягом 5 год.

Хоча, за даними рентгеноструктурного аналізу однофазний квазікристалічний стан було отримано при відпалі при температурі 750 °С протягом 5 год у вакуумі, однак при СЕМ дослідженні після такого відпалу все

ж вдавалося знайти місця, де зберіглася незначна кількість кристалічної β-фази (рис. 3.2 б). Розміри фаз в зливку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ до та після відпалу наведено в табл. 3.1. В табл. 3.2 приведено результати мікрорентгеноспектрального аналізу ділянок різних фаз в зливках $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Середній склад фаз близький до складу, визначеному в роботі [102]. Треба відзначити, що на результат вимірювання впливає можлива наявність інших фаз під часткою, що досліджується.

Таблиця 3.1 – Розміри фазових складових в зливках сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих витягуванням в кварцову трубку

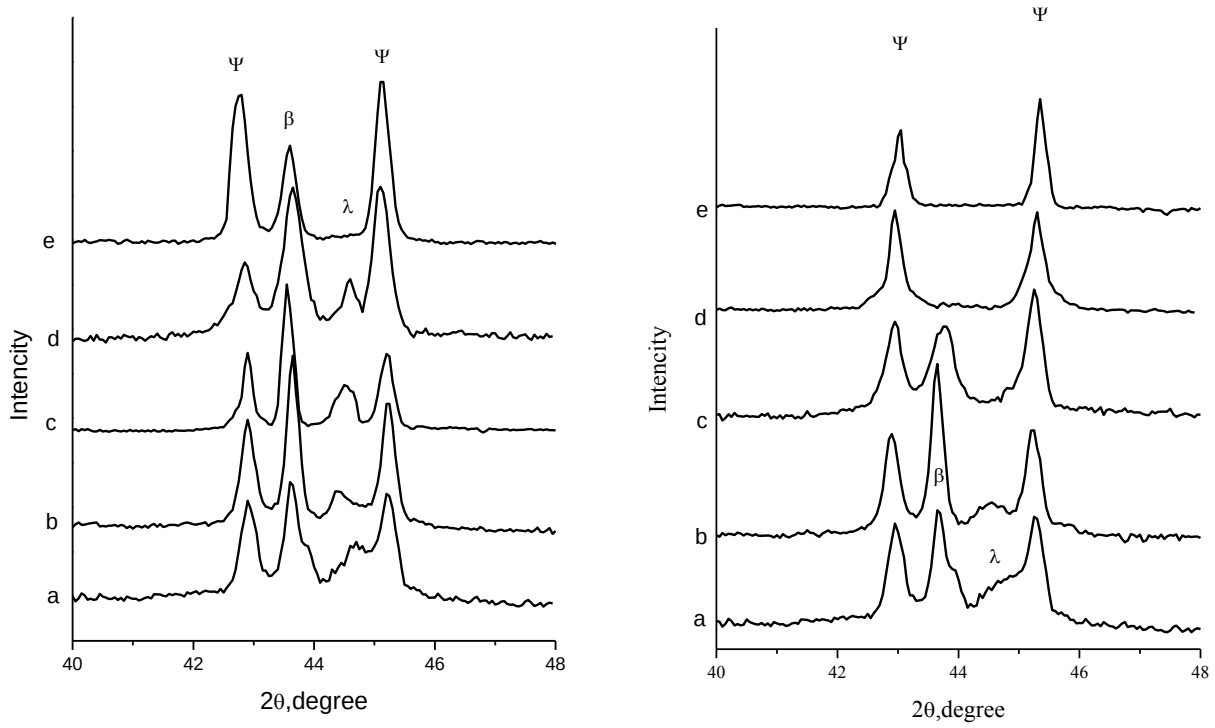
Стан зливка	Середній поздовжній та поперечний розмір фази, мкм	
	β-фаза	λ-фаза
Без відпалу	16×5	10×5
Відпал 750 °С 5 год	4×3	—

Таблиця 3.2 – Хімічний склад фаз у зливках сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Стан зливка	Фаза	Вміст елементу, ат. %		
		Al	Cu	Fe
Без відпалу	ψ	65,3	22,6	12,1
	β	55,3	38,1	6,6
	λ	72,9	5,6	21,5
Відпал 750 °С 5 год	ψ	59,5	27,6	12,9
	β	49	40,9	10,1
	λ	—	—	—
[102]	ψ	63	25	12
	β	55	40	5
	λ	72	5	23

Для з’ясування впливу швидкості охолодження на формування структури

сплавів системи Al-Cu-Fe, зливки сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ було отримано з різними швидкостями охолодження із застосуванням методу плавки у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом. Результати дослідження структурних змін наведено на рис. 3.3, 3.4 та в табл. 3.3). Структурний стан зливків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, виплавлених з різними швидкостями охолодження, характеризувався наявністю фаз ψ, β, λ, (рис. 3.5А). СЕМ дослідження (Рис. 3.6) підтвердило наявність у зливках перелічених вище фаз, а також пор. Розміри фазових складових зменшувались з підвищенням швидкості охолодження (рис. 3.4, табл. 3.3).

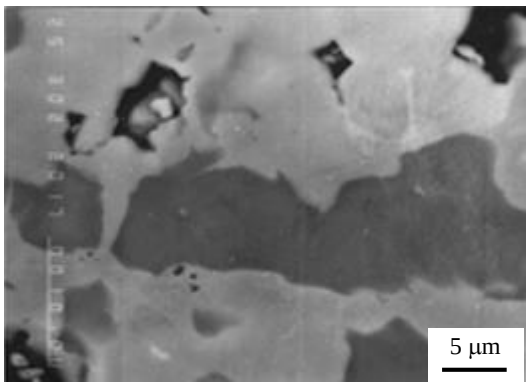


А Б

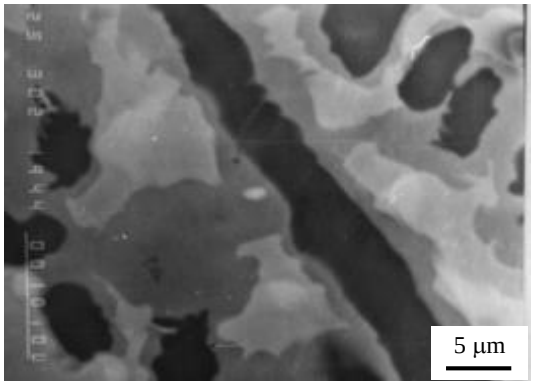
Рисунок 3.3 – Рентгенограми зі зливків сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих методом плавки у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом з різними швидкостями охолодження у вихідному стані: а – 10 °С/с; б – 20 °С/с; в – 50 °С/с; г – 300 °С/с; д – 800 °С/с; А – вихідний стан, В – відпал при 750 °С протягом 25 год.



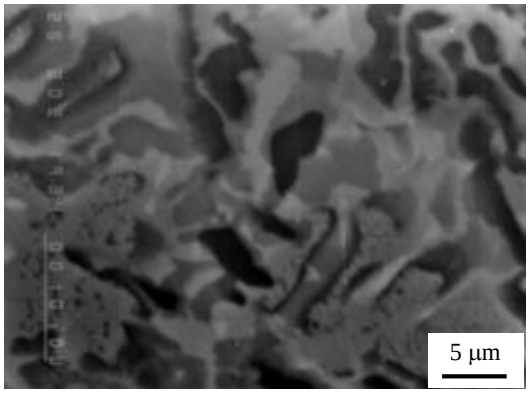
а



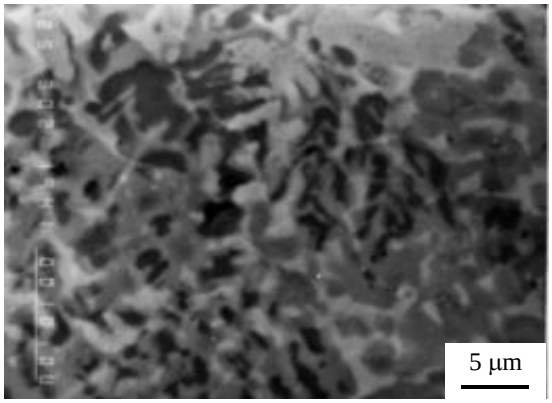
б



в



г



д

Рисунок 3.4 – СЕМ зображення перетину зливків сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих методом плавки у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом з різними швидкостями охолодження: а – 10 °С/с; б – 20 °С/с; в – 50 °С/с; г – 300 °С/с; д – 800 °С/с

Відпал в однофазний ψ-стан при 750 ^{0}С виявився успішним лише для зливків, отриманих зі швидкістю охолодження 300 та 500 °С/с. Для цього знадобилось 5 год. Максимальний час відпалу всіх зливків був 25 год, при цьому в решті зливків однофазний стан не був отриманий.

Таблиця 3.3 – Розміри фазових складових в зливках $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих методом плавки у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з багатократним переплавом

Швидкість охолодження зливка, °С/с	Середній поперечний та поздовжній розмір часток фаз, мкм	
	β	λ
10	5×10	смуги шириною 12
20	5×10	смуги шириною 8
50	15×15; 10×30	смуги шириною 4 округлі 3×5
300	5×15	смуги шириною 3, округлі 3×5
800	2×5	3×5

Легування базового складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (42,3Al-40,0Cu-17,7Fe ваг. %) 0,3 та 0,5 ваг. % Sc спричинило суттєві зміни у структурі квазікристалічних зливків (рис. 3.5).

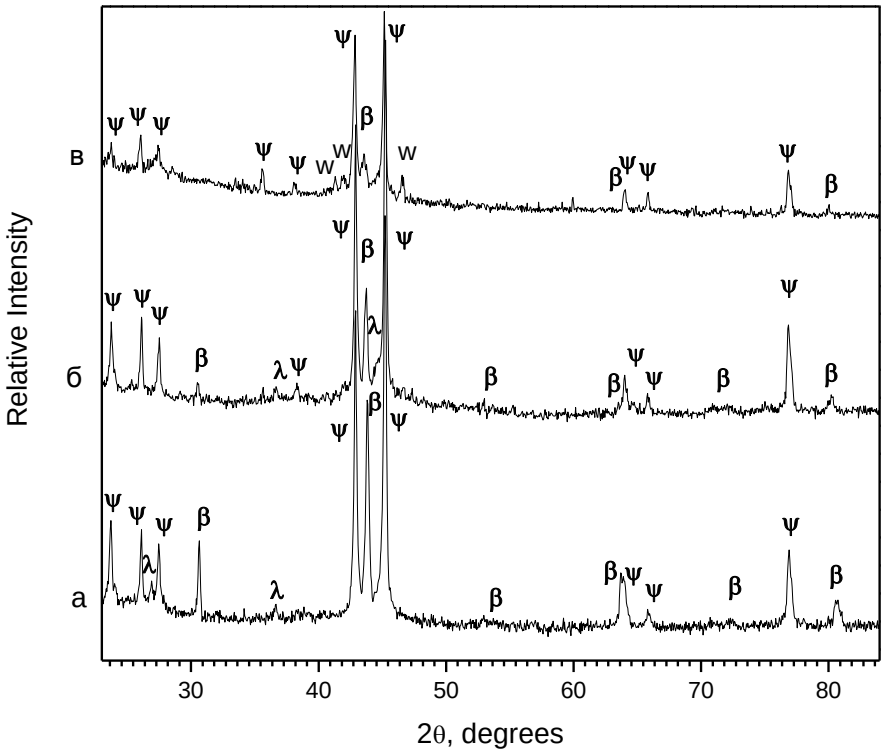


Рисунок 3.5 – Вплив легування скандієм на вигляд рентгенограми зливків сплавів Al-Cu-Fe-Sc: а – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; б– сплав $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; в– сплав $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

На рентгенограмах зливків сплавів зі Sc, особливо зливків сплаву $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$ з найбільшим вмістом скандію (рис. 3.5 в), поряд з рефлексами фаз λ, ψ та β зареєстрована система ліній, що добре співпадає з лініями рентгенограми рівноважної потрійної фази W системи Al-Cu-Sc з гексагональною решіткою типу $ThMn_{12}$ [182].

Присутність фази W в зливках сплаву $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$ виявляється в наявності потовщених "хвостів" ліній (18/29) та (20/32) ψ-фази при кутах відбиття 2ϑ біля 42 ° та біля 48 ° (рис. 3.5 б). Особливо інтенсивні лінії фази W на рентгенограмі зливка сплаву $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, отриманого з швидкістю охолодження біля 10 °С/с, найменшою з використаних (рис. 3.6). Це підтверджує близькість цієї фази до рівноважної. На цій рентгенограмі чітко видно наявність двох різних піків фази W при вказаних вище кутах відбиття, що відповідають d = 0,219 та 0,216 нм та d = 0,215 та 0,212 нм.

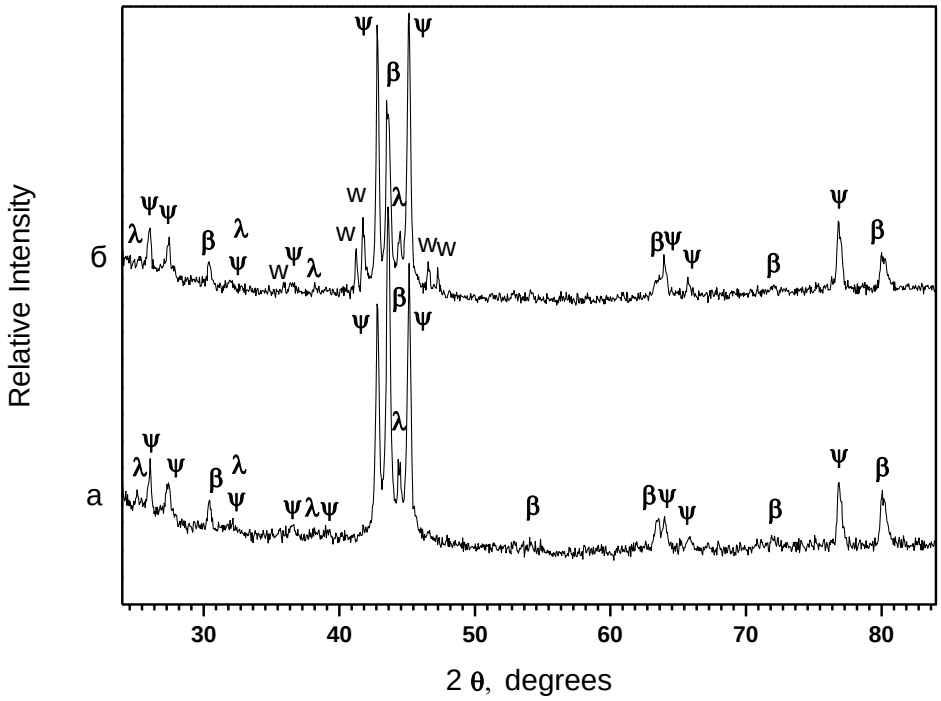


Рисунок 3.6 – Вплив легування скандієм на вигляд рентгенограми зливків, отриманих виливанням у мідний кристалізатор зі швидкістю охолодження 10 °/с: а – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; б – сплав $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

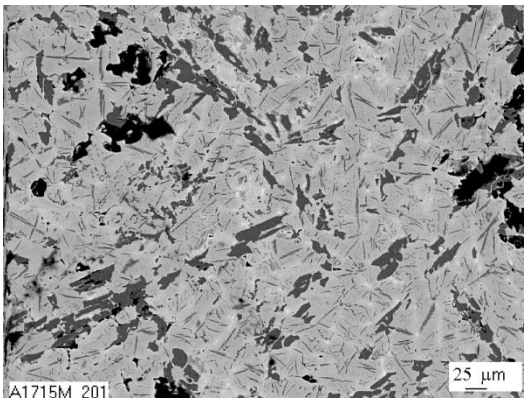
На СЕМ зображеннях в у зворотно розсіяних електронах (режим BEI, рис. 3.7 а-б, 3.8 а-б) ділянки λ-фази, що містить найбільше алюмінію (який має найменший атомний номер серед елементів у складі сплавів) та найменше міді (яка має найбільший атомний номер), виглядають темно-сірими, ділянки ψ-фази – сірими, а ділянки β-фази – світлими. Але в деяких сірих або світлих ділянках дослідження в характеристичному рентгенівському випромінюванні виявляє наявність великої кількості скандію (рис. 3.7, е, 3.8, е). Це підтверджує висновок про існування в зливках четвертої фази, збагаченої скандієм. Хімічний склад вказаних фаз за даними ЛРСА приведено в табл. 3.4. Вміст Sc в ψ-фазі, за даними локального рентгеноспектрального аналізу був ~ 0,01 ат. %, що знаходиться на межі чутливості приладу, але, очевидно, у фазах λ, ψ та β міститься деяка кількість Sc, так як на знімках рис. 3.7, е, 3.8, е є невеликий, але помітний фон.

Таблиця 3.4 – Хімічний склад фаз, виявлених в зливках сплаву $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

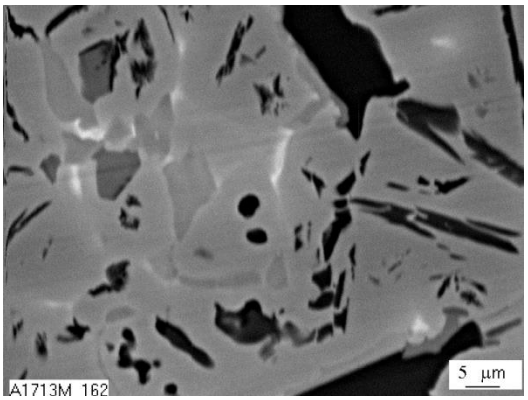
Фаза	Вміст елементу, ат. %			
	Al	Cu	Fe	Sc
λ	73,19	4,56	22,25	–
ψ	65,10	22,57	12,33	0,01
β	55,14	39,86	5,20	–
W	52,45	37,29	2,03	8,23

Згідно [182] ця фаза має склад $Al_{51,4}Cu_{39,7}Sc_{8,9}$, що дуже близький до складу фази W в табл. 3.4, враховуючи досить малий вміст в цій фазі заліза (~ 2 ат. %). На знімках BEI зареєструвати цю фазу дуже важко, так як вона дуже близька за контрастом до фаз β або ψ та може, очевидно, дещо змінювати контраст внаслідок змінного хімічного складу.

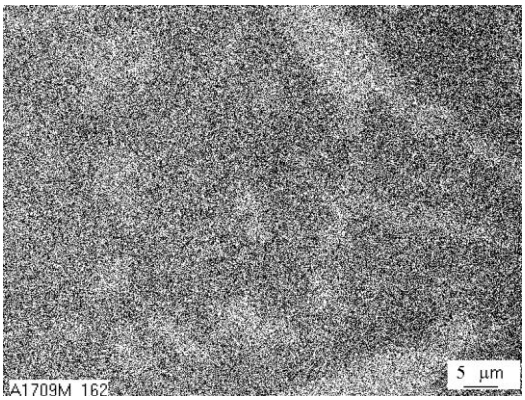
.



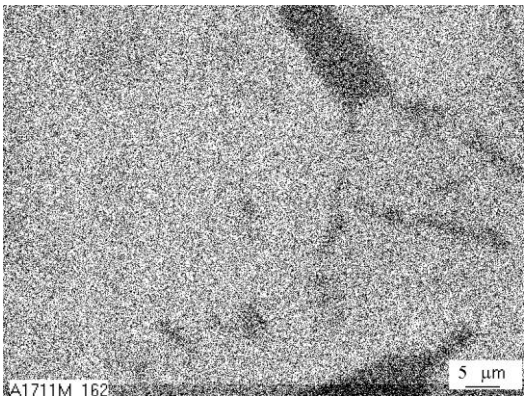
а (BEI)



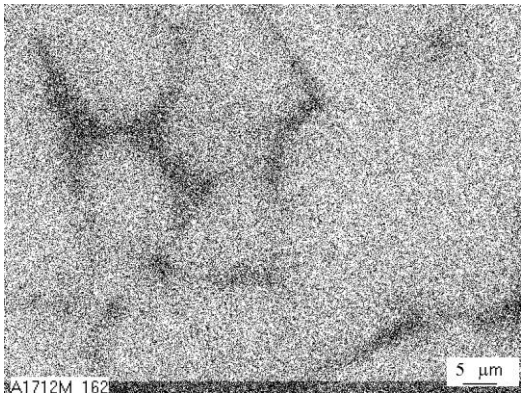
б (BEI)



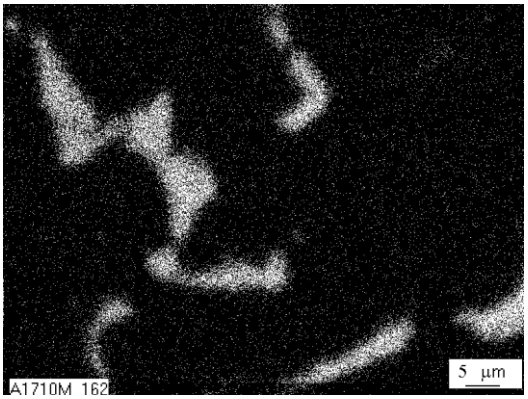
в (Al K_α)



г (Cu K_α)

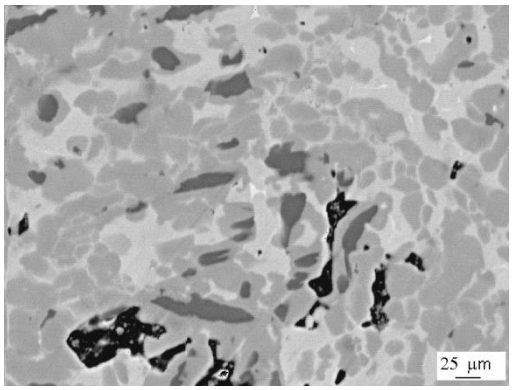


д (Fe K_α)

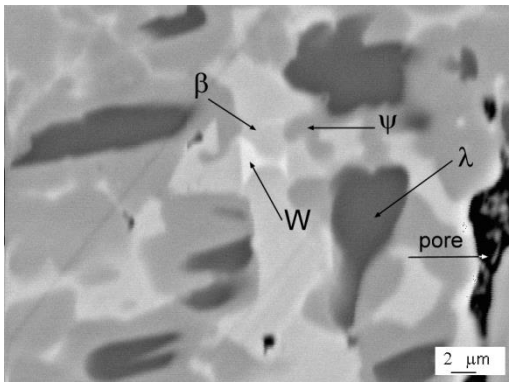


е (Sc K_α)

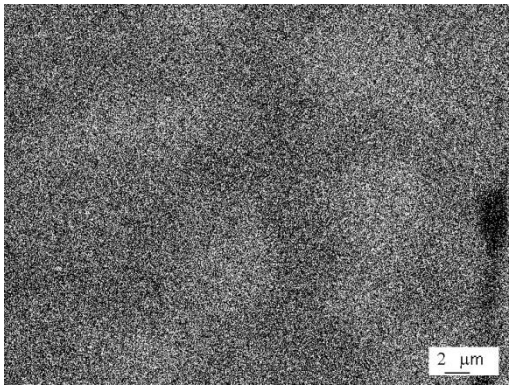
Рисунок 3.7– Структура зливка сплаву $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$, СЕМ дослідження: а, б – знімки у зворотно розсіяних електронах (режим BEI); в-е – знімки в характеристичному випромінюванні елементів, що входять до складу сплаву



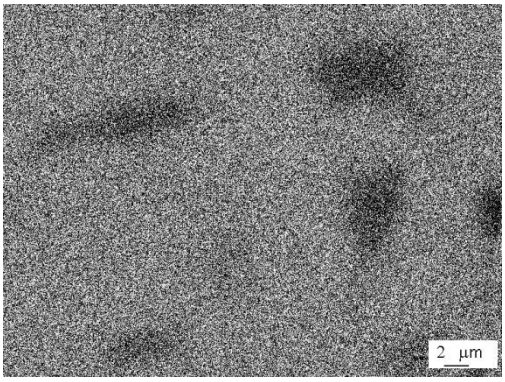
а (BEI)



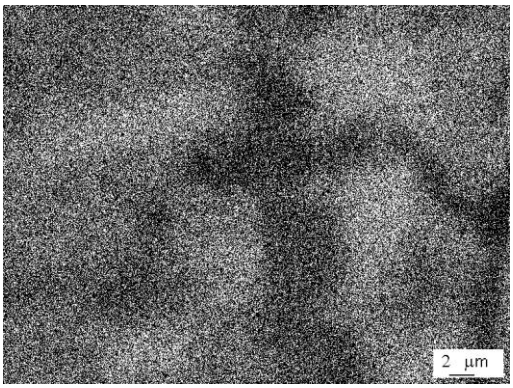
б (BEI)



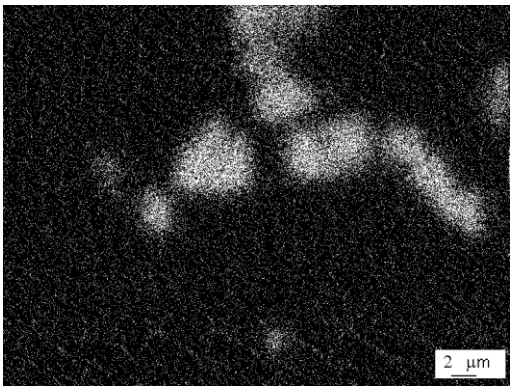
в (Al K_α)



г (Cu K_α)



д (Fe K_α)



е (Sc K_α)

Рисунок 3.8 – Структура зливка сплаву $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, СЕМ дослідження: а, б – знімки у зворотно розсіяних електронах; в-е – знімки в характеристичному випромінюванні елементів, що входять до складу сплаву

З рентгенограм рис. 3.5 видно, що легування скандієм збільшує вміст квазікристалічної ψ-фази у зливку. Так, вміст ψ-фази у зливках сплавів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$ та $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, визначений за

графіком, що було наведено в роботі Сорделета [102] по співвідношенню інтенсивностей рентгенівських ліній ψ-фази та β-фази, склав 55, 65 та 75 мас. % відповідно. З одного боку, це може бути викликано, тим що через більший атомний радіус порівняно з атомами Al, Cu та Fe атоми Sc будуть розміщуватися не в ядрі ікосаедричного кластера, а в його вакансійно-дефектній мантії або в області "клею". З іншого боку, утворення фази W змінює баланс розподілу хімічних елементів між фазами в зливку так, що повинна збільшитись кількість фаз з підвищеним вмістом заліза, зокрема ψ-фази. В зливках Al-Cu-Fe-Sc було отримано однофазний ψ-стан (за рентгенівськими даними) відпалом протягом 2 год. при 700 °С, в той час як у випадку зливків Al-Cu-Fe для цього був потрібний відпал при 750 °С.

Результати вимірювання твердості індентором Вікерса HV, злитків сплавів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ та $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Твердість злитків сплавів системи Al-Cu-Fe(Sc)

Хімічний склад, ат. %	Фазовий склад	HV, ГПа
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ψ+β	7,01
$Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$	ψ+β+W	7,09
$Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$	ψ+β+W	7,36

Результати, які наведено в табл. 3.5 підтверджує, що легування Sc сприяє стабілізації ікосаєдричної квазікристалічної фази в системі Al-Cu-Fe. Більш високе значення мікротвердості зливків з більш високим вмістом Sc пояснюється меншою поруватістю та більшим вмістом квазікристалічної фази, яка має більшу твердість.

3.2 Структура водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe (Sc, Cr).

Для з'ясування впливу легування на механічні властивості стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe, було досліджено спечені об'ємні матеріали наступних хімічних складів: $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$, $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$. Для отримання скомпактованих зразків методом високого квазігідростатичного тиску [179] використовували порошки, які були отримані за технологією розпилення розплаву водою високого тиску [90].

Отримані дані механічних та корозійних випробувань, свідчать про те, що Sc стабілізує квазікристалічну фазу і зменшує пористість злитків [135, 152, 212, 213]. Легування сплаву Al-Cu-Fe в кількості 8 ат. % хрому прийняли виходячи з даних [26] про можливість отримання в такій системі апроксиманта квазікристалу.

За даними рентгенофазового аналізу всі вихідні порошки системи Al-Cu-Fe були багатофазними. Так, у порошках $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ поряд з ікосаедричною квазікристалічною ψ-фазою була наявна також кристалічна β-фаза на основі AlFe, яка має кубічну ОЦК ґратку (рис. 3.9 а).

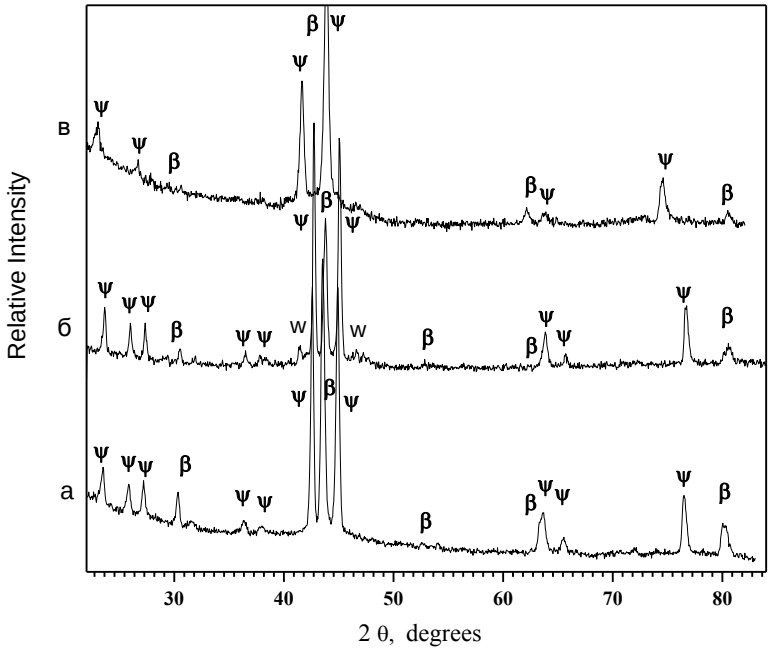
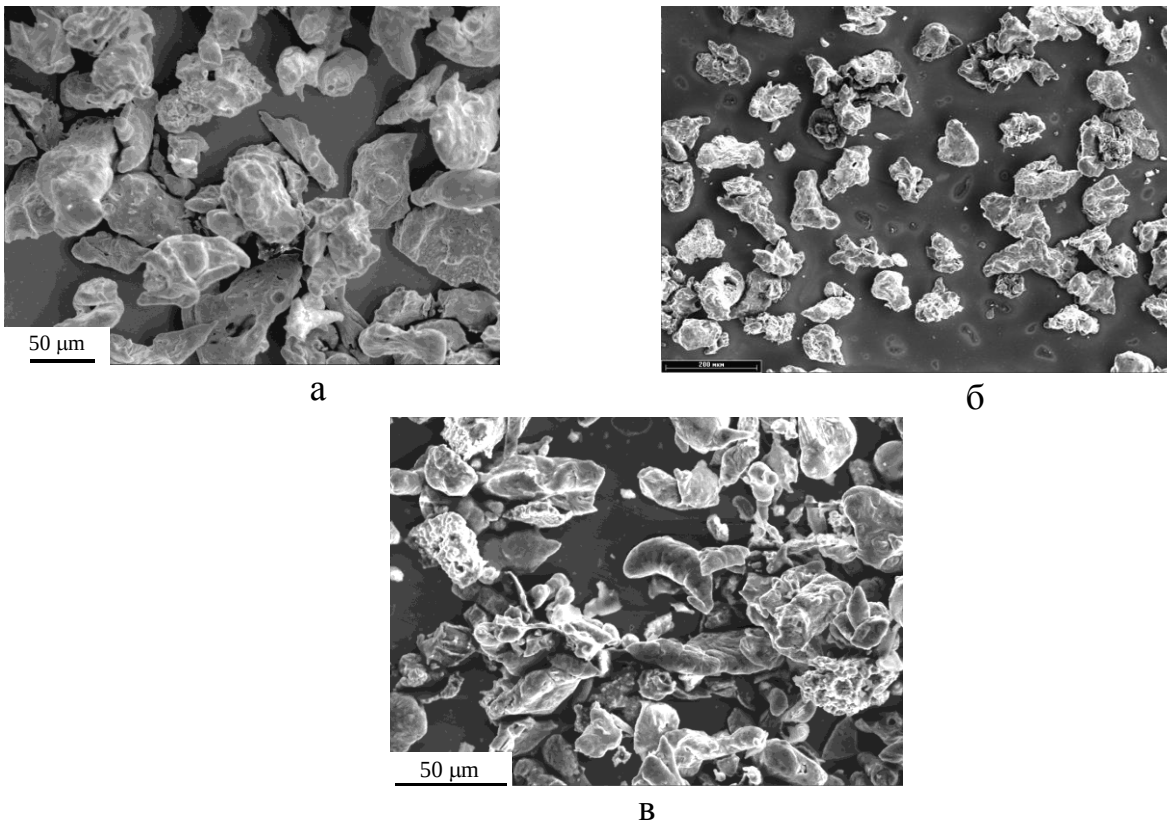


Рисунок 3.9 – Фрагменти дифрактограм водорозпилених порошків сплавів системи Al-Cu-Fe, розмірна фракція (0-63) мкм: а – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; б – сплав $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; в – $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$.

У водорозпиленому порошку складу $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ поряд з ікосаедричною квазікристалічною ψ-фазой и β-фазою з ОЦК кристалічною ґраткою на рентгенограмах фіксувалася і кристалічна W-фаза з гексагональною решіткою типу $ThMn_{12}$, що містить близько 8 ат. % Sc [215] (Рис. 3.9 б). У порошку $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ спостерігалась двофазна структура: ікосаедрична квазікристалічна ψ-фаза зі зміненим параметром решітки та кристалічна β-фаза (рис. 3.9 в). Розрахунки показують, що у вихідному порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ кількість квазікристалічної фази становила 60 мас. %, в легованих $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$, $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$– 65 мас. % та 70 мас. % відповідно. Можна припустити, що атоми легуючих елементів стабілізують квазікристалічну фазу і, можливо, розширюють область її існування на діаграмі стану.

Зовнішній вигляд порошків системи Al-Cu-Fe не залежно від застосованого легування є типовим для водорозпилених порошків на основі алюмінію (рис. 3.10) [216, 217].



а б в

Рисунок 3.10 – СЕМ зображення водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe: а – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: б – $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; в – $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$

Частинки порошку мають неправильну, часто видовжену форму, загострені краї трапляються значно рідше

3.3 Дослідження механічної поведінки стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування при кімнатній температурі

Структуру та закономірності механічної поведінки при кімнатній температурі сплавів системи Al-Cu-Fe було досліджено на об'ємних спечених в умовах високого гідростатичного тиску зразках, отриманих з водорозпилених порошків. При такому методі спікання є можливість генерувати всебічні стискаючі напруги необхідної величини, залежно від міцності консолідованих матеріалів [218, 219].

У складній решітці квазікристалів енергія активації руху дислокацій вельми висока (0,97-1,83 еВ) [76], тому квазікристали при кімнатній температурі не проявляють макропластичність. В зв'язку, з чим для дослідження їх механічної поведінки в роботі було використано методики індентування для побудови кривих деформації зразків ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe.

За даними рентгенофазового аналізу всі вихідні порошки системи Al-Cu-Fe були багатофазними (рис. 3.8). У результаті відпалу при 700 °С протягом 2 год. порошки зі сплавів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ перейшли в однофазний квазікристалічний стан (рис 3.11 б. та 3.12 б). Після консолідації відпаленого порошку в комірці високого тиску, фазовий склад не зазнав змін (рис 3.11 в. та 3.12 в).

У результаті відпалу при 700 °С протягом 2 год. порошки складу $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ перейшли в однофазний апроксимантний стан (О1-фаза) (рис. 3.12 б). О1-фаза має орторомбічну елементарну комірку з дуже великим періодом кристалічної решітки [220, 221]. Після процесів, що супроводжують консолідацію відпалених водорозпилених порошків $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$, фазовий склад спеченого матеріалу також не зазнав змін (рис. 3.13 б).

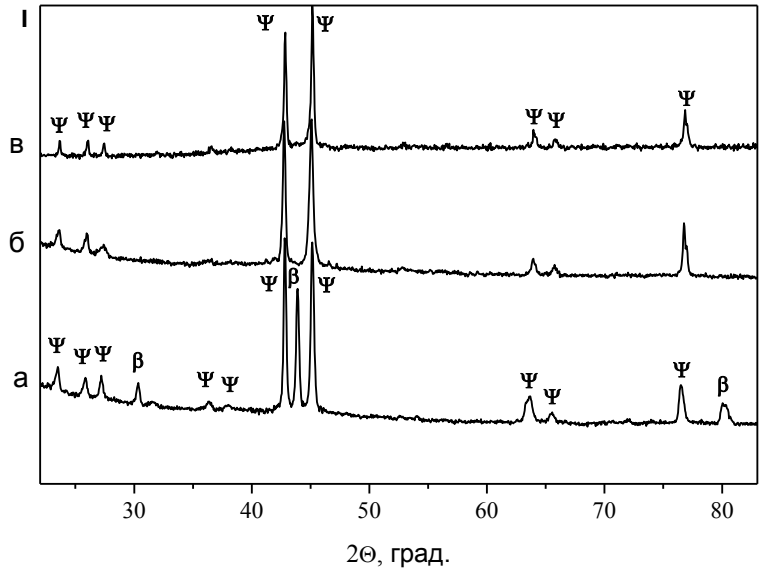


Рисунок 3.11 – Рентгенограми з порошкових матеріалів сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: а – вихідний порошок; б – відпалений порошок; в – спечений матеріал

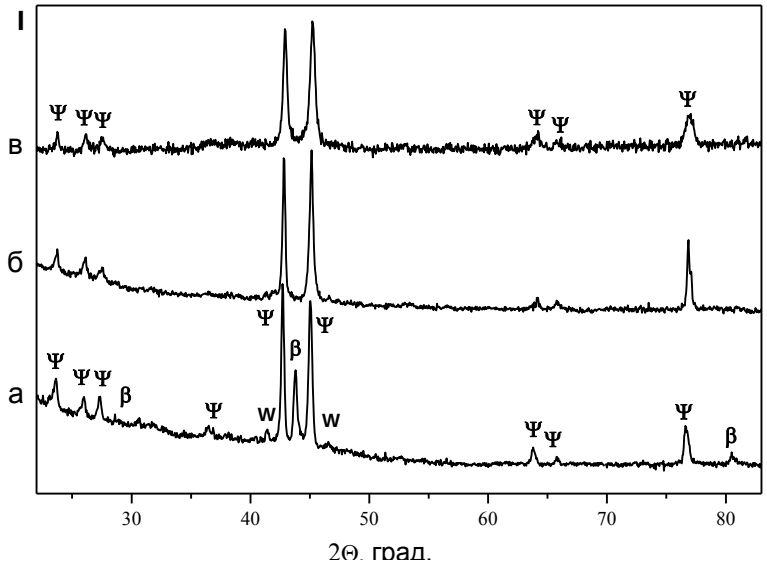


Рисунок 3.12 – Рентгенограми з порошкових матеріалів сплаву $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$: а – вихідний порошок; б – відпалений порошок; в – спечений матеріал

При СЕМ дослідженні в структурі зразків були помітні невеликі домішки кристалічної фази, яка не фіксується при рентгеноструктурному дослідженні (рис. 3.14). Таким чином, методами індентування було досліджено механічну поведінку при кімнатній температурі однофазних квазікристалічних матеріалів

$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ і $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ та апроксиманту квазікристалу (O_1-фаза) складу $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ [221].

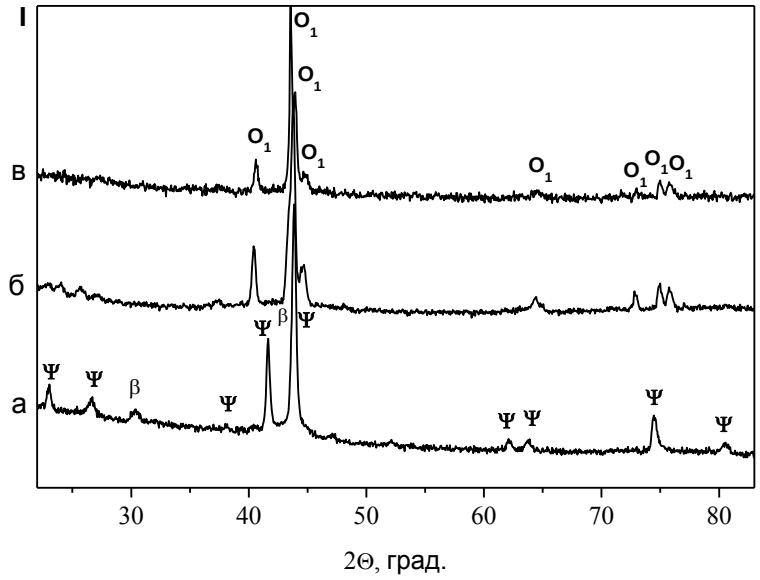


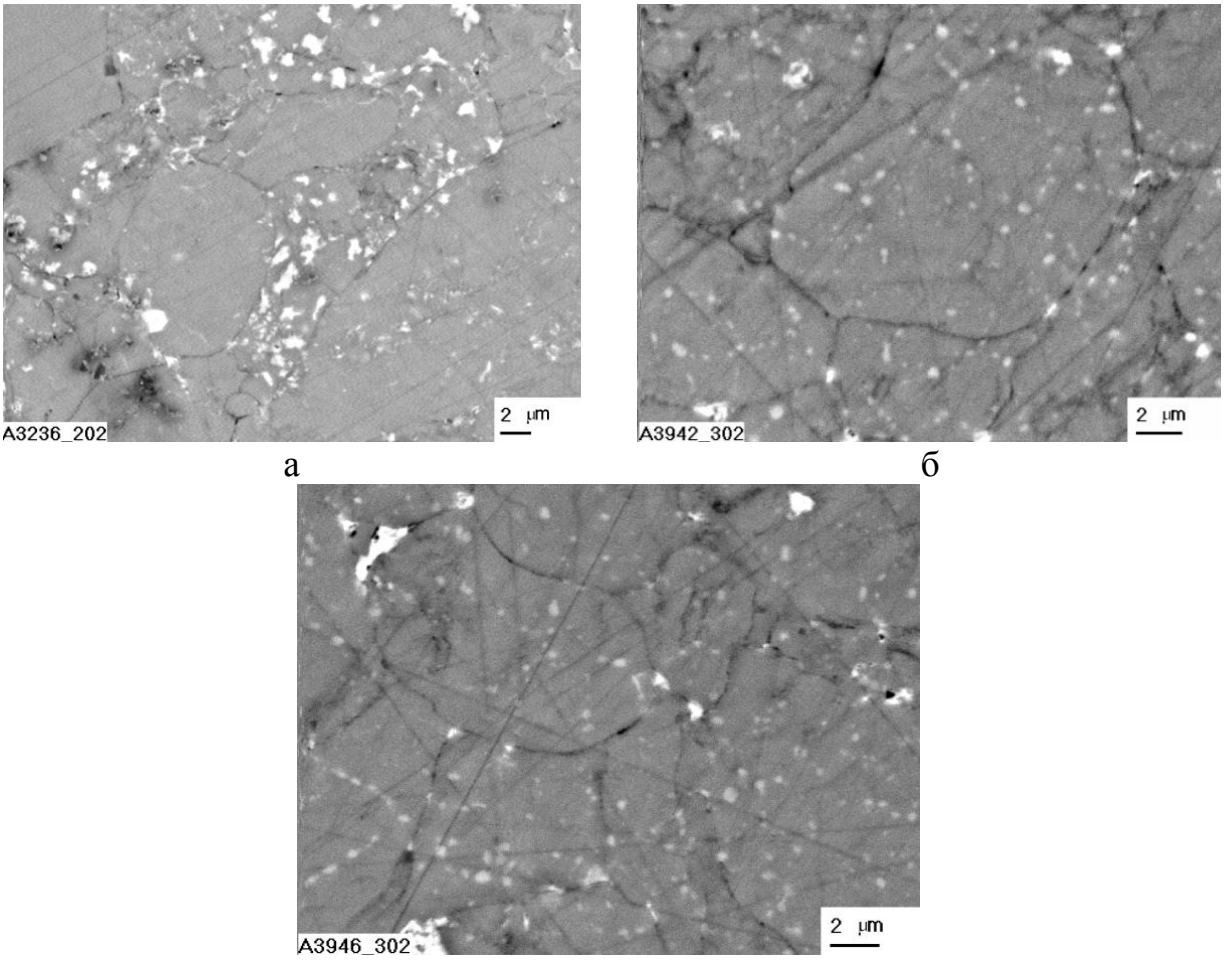
Рисунок 3.13 – Рентгенограми з порошкових матеріалів сплаву $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$: а – вихідний порошок; б – відпалений порошок; в – спечений матеріал

Результати дослідження механічних властивостей методом індентування (табл. 3.6) показують, що легування скандієм практично не змінює мікротвердість спечених матеріалів. Легування хромом, що спричинило перехід в апроксимантну кристалічну фазу, помітно знизило величину мікротвердості.

Модуль Юнга для досліджуваних матеріалів визначали за кривими впровадження індентора під час наноіндентування на приладі Nano Indenter II з градуюванням приладу за зразком вуглецевої сталі з E = 200 ГПа. Величину коефіцієнта Пуассона приймали $\nu = 0{,}28$, що відповідає результатам вимірювання пружних констант для стабільних ікосаедричних квазікристалів Al-Pd-Mn і Al-Cu-Fe [222].

З табл. 3.6 видно, що у всіх досліджених спечених зразків величина δ_H знаходилась у межах 0,68 – 0,7 що перевищує характеристики пластичності більшості керамічних матеріалів та ковалентних кристалів, серед яких найбільше значення δ_H зафіксоване у Si_3N_4 ($\delta_H = 0{,}68$), та дещо нижче за δ_H

карбіду вольфраму WC (δ_H = 0,79) [138]. Водночас спеченому матеріалу складу $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ притаманна і найбільша пластичність δ_H.



а б в

Рисунок 3.14 – Структура об'ємного спеченого матеріалу з порошків системи Al-Cu-Fe: а – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12,}$ б – $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3,}$ в – $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_{8,}$P = 4,5 ГПа, СЕМ знімки в режимі BEI

Легування скандієм знизило модуль Юнга порівняно з нелегованим зразком дуже слабко, тоді як легування хромом, яке викликало утворення після відпалу апроксимантної O_1-фази знизило модуль Юнга на 15%. Водночас твердість спеченого зразка з порошку, легованого скандієм, практично дорівнює твердості нелегованого матеріалу.

Криві деформації, які побули побудовані з використанням методики індентування інденторами з різними кутами загострення [223] наведено на рис. 3.15.

Таблиця 3.6 - Характеристики спечених зразків із водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe, спечених при 700 °С під тиском 4,5 ГПа

Хімічний склад, ат %	Фазовий склад скомпактованого матеріалу	Модуль Юнга Е, ГПа	HV, ГПа	δ_H
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ψ	204	7,96	0,68
$Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$	ψ	197	7,90	0,69
$Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$	O_1	173	6,45	0,70

Форма кривої деформації для спеченого матеріалу складу $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ (рис. 3.15 б) така сама, як і для зразка з нелегованого сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (рис. 3.15, а). Після ділянки деформаційного зміцнення слідує ділянка інтенсивного деформаційного розміцнення. При цьому на кривій деформації квазікристалу $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ (рис. 3.15, б) стадія деформаційного зміцнення трохи триваліша (до ε = 13 % замість ε = 9 %), а спад твердості на стадії деформаційного розміцнення, порівняно з нелегованим матеріалом $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, дещо менший (1,3 ГПа замість 2,3 ГПа). На кривих деформації спеченого зразку сплаву $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ (рис. 3.15 в), що складається цілком із кристалічної апроксимантної орторомбічної фази O_1, також наявна явно виражена стадія розміцнення, хоча і дещо менша, ніж у квазікристалічних зразках.

Описане розміцнення є наслідком порушення квазікристалічного порядку під час індентування. Зазвичай при побудові кривих деформації матеріалів з кристалічною структурою, після ділянки деформаційного зміцнення спостерігається плато, або подальше зростання напружень.

Тобто ефект розміцнення квазікристалів в процесі пластичної деформації пов'язаний зі збільшенням щільності фазонних дефектів, що виникають у квазікристалах під час руху дислокацій і призводять до розупорядкування атомної структури. У кристалах фазонні дефекти відсутні. За великої щільності

фазонних дефектів спостерігається локальне зниження потенційних бар'єрів Пайєрлса, що й призводить до зниження межі плинності та твердості [79].

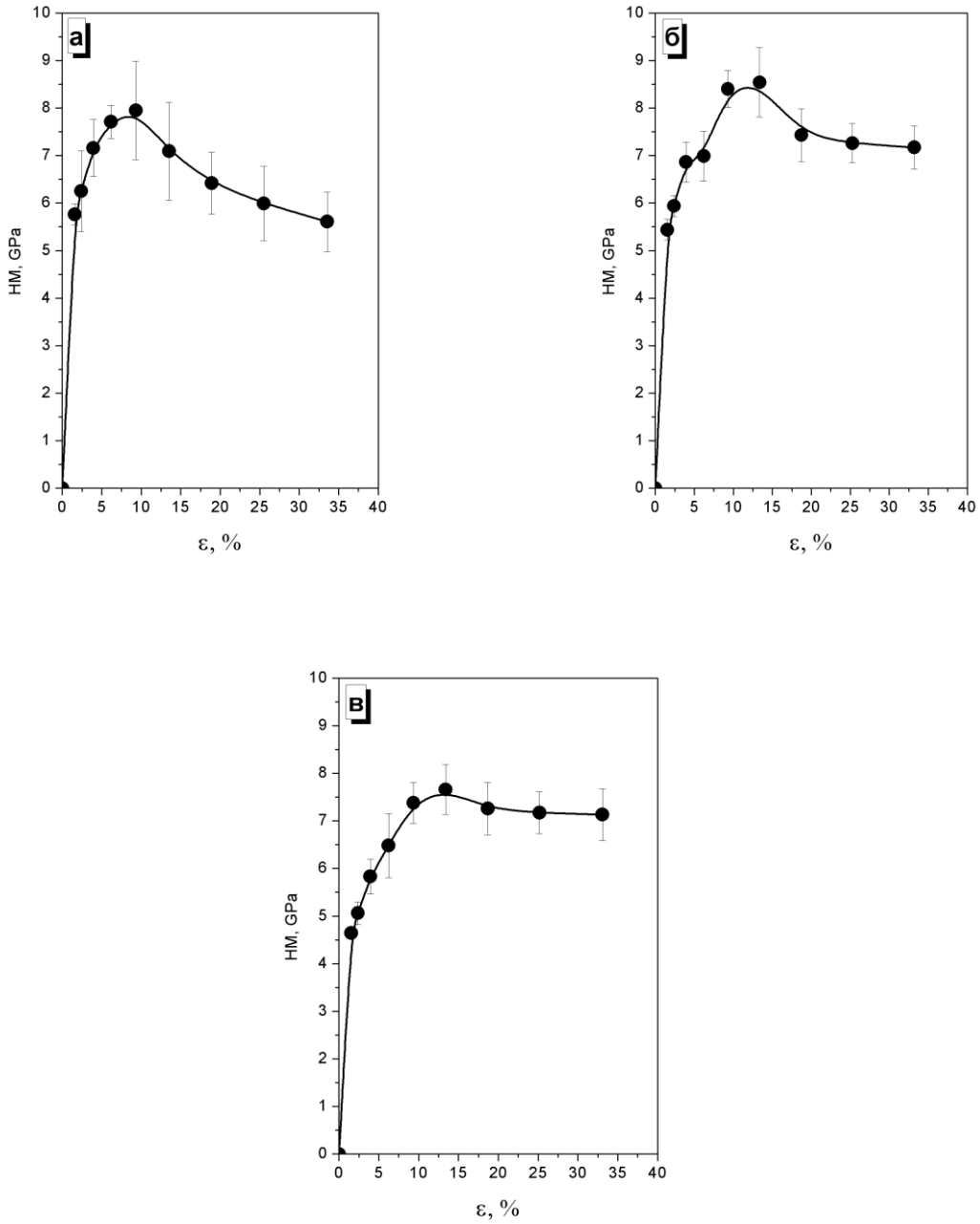


Рисунок 3.15 – Криві деформації спечених зразків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (а), $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ (б), $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ (в), які було отримано методом індентування за кімнатної температури.

Наявність стадії розміцнення у квазікристалах дає змогу пояснити ефект зниження твердості компактів у разі збільшення тиску спікання. Дослідження

впливу величини тиску спікання на властивості компактів проведено на зразках з нелегованого водорозпиленого порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Було вивчено два типи спечених матеріалів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: зразки з невідпаленого порошку (двофазний стан: 60 мас.% ψ + 40 мас.% β) і зразки з однофазного квазікристалічного порошку. Під час вимірювання мікротвердості як у двофазних, так і в однофазних спечених зразках $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ спостерігається чітке зниження мікротвердості під час збільшення тиску спікання (рис. 3.16). У середньому величина мікротвердості двофазного зразка падає на 1 ГПа в досліджуваному інтервалі тисків. Однофазний квазікристалічний спечений зразок виявляє істотніше зниження мікротвердості на величину 2,5 ГПа з підвищенням тиску спікання, порівнюючи з двофазним матеріалом (рис. 3.16).

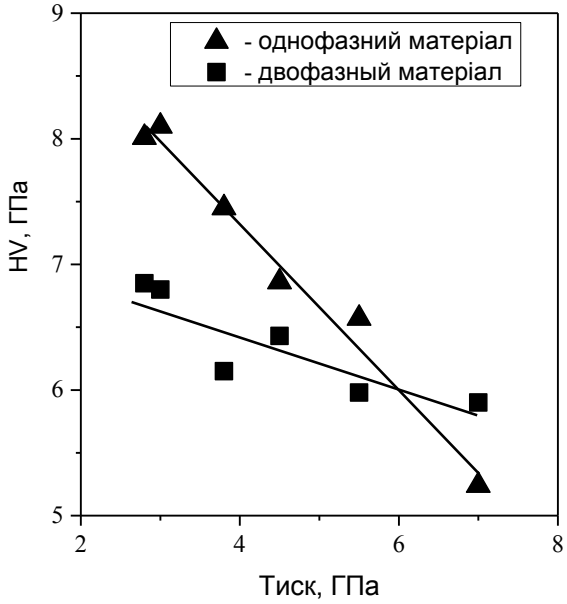


Рисунок 3.16 – Залежність мікротвердості об’ємного спеченого матеріалу з порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ від величини тиску спікання

Цей ефект сильніше виражений в однофазних спечених об'єктах. Тобто деформація часток порошку за обраних режимів спікання становить понад 9%. При цьому ефект розміцнення матеріалу при підвищенні тиску під час спікання викликаний тими самими причинами, що й при індентуванні. У двофазному матеріалі ефект знеміцнення при підвищенні ступеня деформації, притаманний

квазікристалічній фазі, частково компенсується зміцненням кристалічної β - фази.

Вплив скандію на механічні властивості ікосаедричного квазікристалу системи Al-Cu-Fe порівняно з нелегованим матеріалом виявляється, головним чином, у зміщенні максимуму напружень (твердості НМ) на кривій деформації та певному зниженні величини модуля Юнга, що, можливо, є результатом зміни міжатомних зв'язків у квазікристалічній ψ-фазі. Зміна як величини мікротвердості HV так і характеристики пластичності δ_H незначна. Найбільш істотну зміну механічних властивостей дало легування сплаву Al-Cu-Fe хромом. Отриманий у результаті відпалу однофазний апроксимантний об'єкт показав найістотніше зниження, як твердості, так і модуля Юнга. Величина ж δ_H зросла. Зовнішній вигляд кривої деформації практично схожий з аналогічними кривими для квазікристалічних об'єктів. Таким чином, специфічне укладання атомів у цій кристалічній апроксимантній фазі [26, 224]. впливає на її поведінку, наближаючи її до поведінки квазікристалічної фази.

3.4 Дослідження механічної поведінки стабільних квазікристалів системи Al-Cu-Fe методом індентування при підвищених до 800 °С температурах

Раніше отримані дані [24, 43, 225] свідчать про істотну відмінність механізмів пластичної деформації ікосаедричних квазікристалів і кристалічних матеріалів. Так, характерною особливістю квазікристалів є наявність стадії розміцнення на кривій деформації (різке зниження напруження, що деформує, зі зростанням ступеня деформації, що перевищує деяке критичне значення за кімнатної температури) [199].

Як вже було показано [13, 75, 133], пластична деформація у квазікристалах за температур, вищих за (0,7 – 0,8) $T_{пл}$, здійснюється шляхом руху і розмноження дислокацій. Опис дислокацій і полів деформації в квазікристалах здійснюється проектуванням кубічної комірки квазікристалу у 6-вимірному просторі в реальний фізичний 3-вимірний субпростір $E_{||}$ і в

ортогональний, або перпендикулярний, субпростір $E_{\perp}$. Компоненти викривлень $\vec{u}_{II}$ паралельні напрямам у просторі $E_{||}$ називаються фононними спотвореннями. Викривлення $\vec{u}_{\perp}$ в субпросторі $E_{\perp}$ називають фазонними. Ці спотворення призводять до дискретних зсувів атомів у фізичному просторі, які спричиняють локальний структурний і хімічний безлад. Таким дефектам немає аналога в кристалічних матеріалах.

Квазікристали за низьких температур (Al-Cu-Fe нижче 600 °С) не проявляють макропластичність. Однак, за деяких умов випробувань (індентування, тертя), у квазікристалах може проявлятися значна мікропластичність, що як показано в роботах [43, 47, 225], пов'язано з фазовим переходом у кристалічну фазу в процесі деформації.

В зв’язку з вищенаведеним, представляє безумовний інтерес дослідити механічну поведінку стабільних ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe в широкому інтервалі температур з використанням методик індентування на оригінальній установці «гаряча твердість», розробки ІПМ НАН України. Таке дослідження було проведене на масивному квазікристалі складу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$, який було отримано методом плавлення в дуговій печі зі швидкістю охолодження 300 ^{o}/сек [180].

Злиток ікосаедричного квазікристалу $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, за даними рентгенофазового аналізу, являв собою систему чотирьох фаз: ікосаедричну квазікристалічну ψ-фазу, кристалічну β-фазу на основі AlFe, яка має кубічну ОЦК ґратку, кристалічну λ-фазу на основі $Al_{13}Fe_4$, яка має моноклінну ґратку, та W-фазу з гексагональною кристалічною ґраткою, що містить близько 8 ат. % Sc (рис. 3.17 а). У результаті вакуумного відпалу при температурі 700 °С протягом 5 годин досліджуваний об'єкт, був переведений в однофазний квазікристалічний стан (рис. 3.17 б).

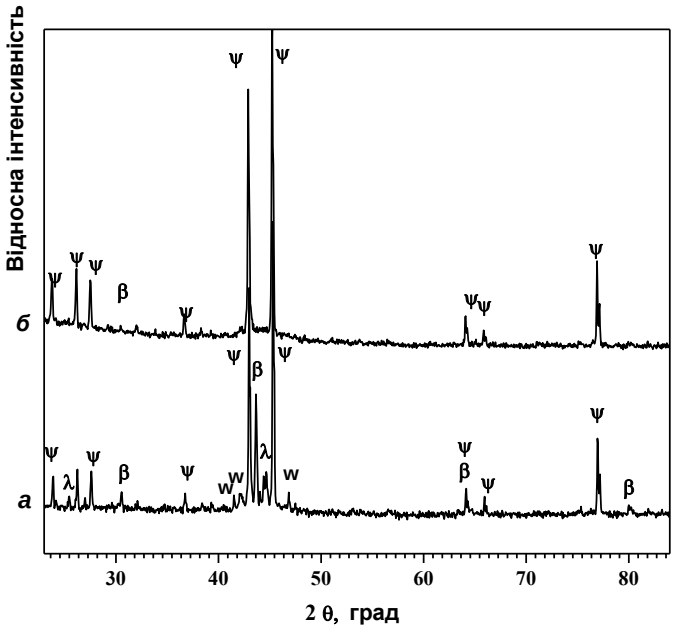


Рисунок 3.17 – Фрагменти рентгенограм з поверхні злитку $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$ у вихідному стані (а) та після вакуумного відпалу при температурі 700°С протягом 5 годин (б).

На такому однофазному малопоруватому матеріалі було отримано температурну залежність твердості HV. (рис. 3.17)

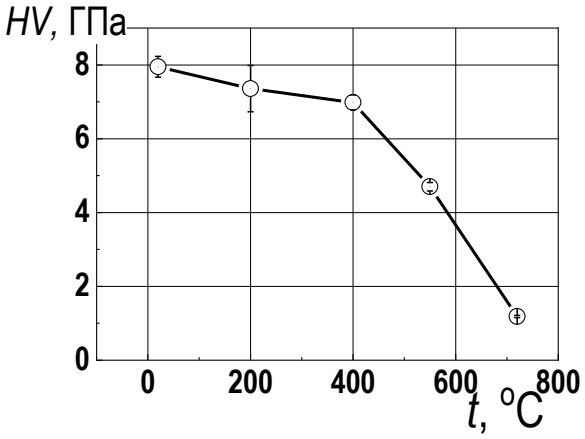
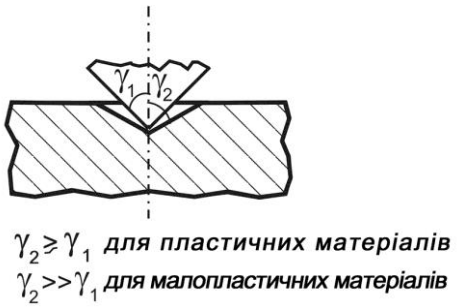


Рисунок 3.18 – Температурна залежність твердості HV квазікристалу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

Було показано, що величина мікротвердості квазікристалів системи Al-Cu-Fe в інтервалі 20 - 400 °С слабо залежить від температури і становить 7-8 ГПа. З

підвищенням температури, величина мікротвердості починає знижуватися і при 720 °С досягає значення 1 ГПа (рис. 3.18).

Таким чином, на кривій температурної залежності мікротвердості можна виділити дві ділянки: 1 - зміна твердості незначна $T<T_1$; 2 - різке зниження твердості $T>T_1$. На рис. 3.19 наведено узагальнений вигляд температурної залежності твердості квазікристалічних матеріалів та деякі особливості фазового переходу, який відбувається при індентуванні.



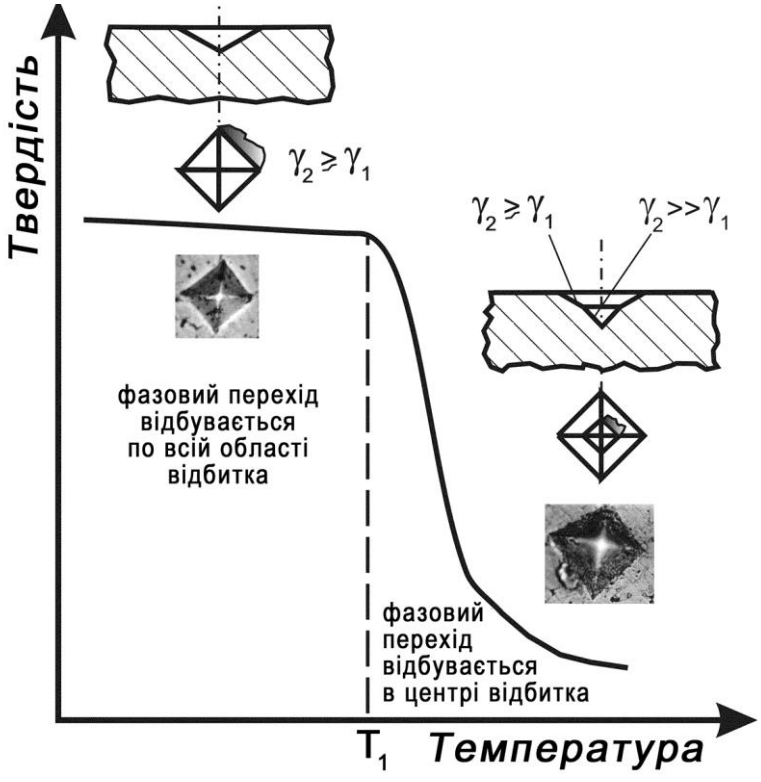
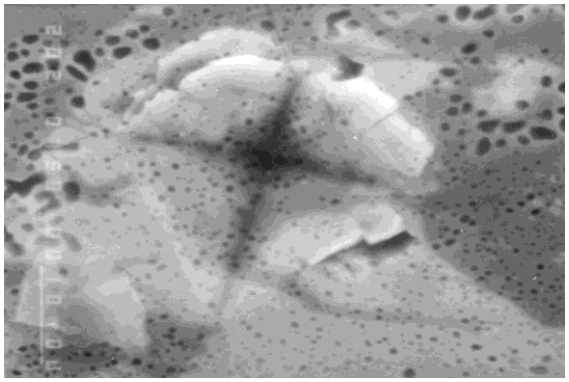
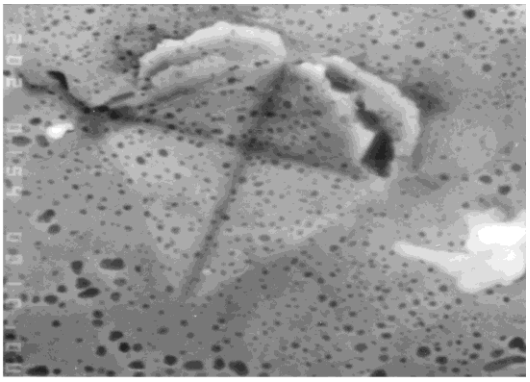


Рисунок 3.19 – Схема температурної залежності твердості квазікристалічних матеріалів на основі системи Al-Cu-Fe та фазовий перехід, що відбувається при індентування

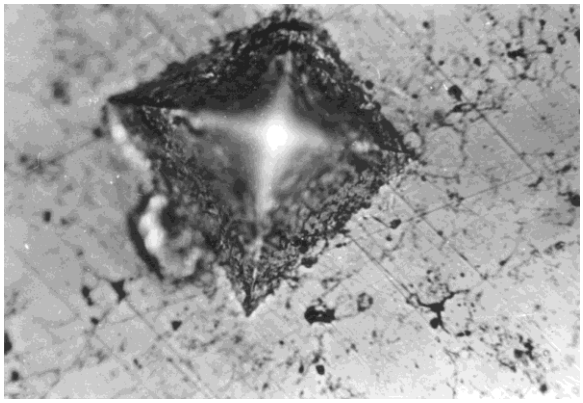
На рис.3.20 наведено відбитки твердості, отримані при 200 и 800 ^{o}C. Ретельне вивчення форми відбитків індентора Віккерса показало, що формування відбитку твердості в квазікристалічних матеріалах на основі системи Al-Cu-Fe, має ряд специфічних особливостей.



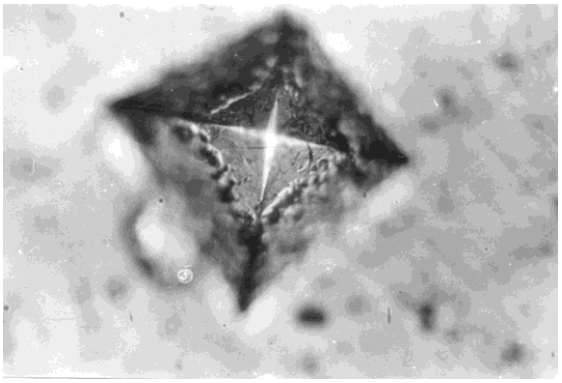
а



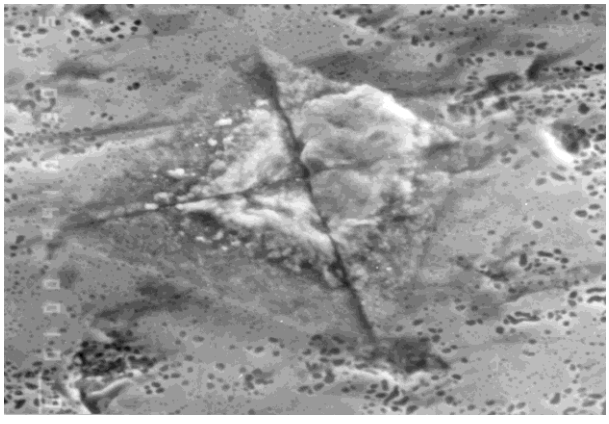
б



в



г



д

Рисунок 3.20 – Відбитки твердості квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ а, б, д – зображення, отримане о вторинних електронах (SEM); в, г – оптична мікроскопія, а, б – 200 ^{o}C; в, г, д – 800 ^{o}C

Так, зображення у вторинних електронах відбитків індентера Віккерса при 200 °С (область $T<T_1$, рис. 3.20 а) дозволили виявити тонкі шари матеріалу, видавлені в кілька стадій з-під індентера, що свідчить про істотне підвищення пластичності матеріалу в ході індентування у цій температурній області. Така пластифікація, викликана фазовим переходом квазікристалічної фази в кристалічну апроксимантну фазу, при кімнатній температурі відбувається по всій області відбитка тому що відбиток має форму правильної піраміди з кутом γ_2, що незначно перевищує γ_1 ($\gamma_2 \geq \gamma_1$). В температурному інтервалі $T>T_1$ спостерігається різке зниження твердості і фазовий перехід відбувається тільки в центрі відбитку, де спостерігається найбільша пластична деформація (рис. 3.20 в, г, д). При цьому відбиток твердості складається з двох частин з різними кутами γ_2 (рис. 3.19).

Схожа атермічна ділянка раніше спостерігалась на кривій HV(T) у ковалентних кристалах Si і Ge при низьких температурах [226] і був зумовлений високим тиском під індентором, що перевищує критичний тиск фазового переходу.

Для вивчення фазового переходу в квазікристалах під час занурення жорсткого індентора було використано метод наноіндентування. В процесі такого випробування реєструється залежність переміщення індентора від навантаження. Тому в результаті випробувань отримуємо інформацію про те, як відбувається процес занурення індентора в зразок. Випробування проводились на механічному мікро аналізаторі “Nano Indenter-II” індентором Берковича. Було досліджено квазікристалічний сплав $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (рис.3.21 а, б). На кривій занурення індентора спостерігаються сходинки при швидкості навантаження 3 мн/с, сходинки з‘являються при навантаженні 30 Н. Чим більше навантаження, тим більш широкою стає сходинка. Навантаження, при якому утворюються сходинки, зростає зі збільшенням швидкості навантаження. Зміну тиску у відбитку при зануренні індентора в квазікристал показано на рис. 3.21 б. З рисунка видно, що процес занурення індентора в квазікристал йде нерівномірно: спочатку тиск у відбитку повільно зростає, а потім відбувається

швидке падіння тиску. Таким чином, безперервно ділянки повільного зросту тиску змінюються швидким його падінням.

Наведені вище уявлення про фазовий перехід при індентування квазікристалу і екструзії матеріалу з-під індентора надають можливість вважати, що утворення сходинок на кривій навантаження пов‘язано з переходом матеріалу у відбитку з квазікристалічного стану в більш пластичний кристалічний стан.

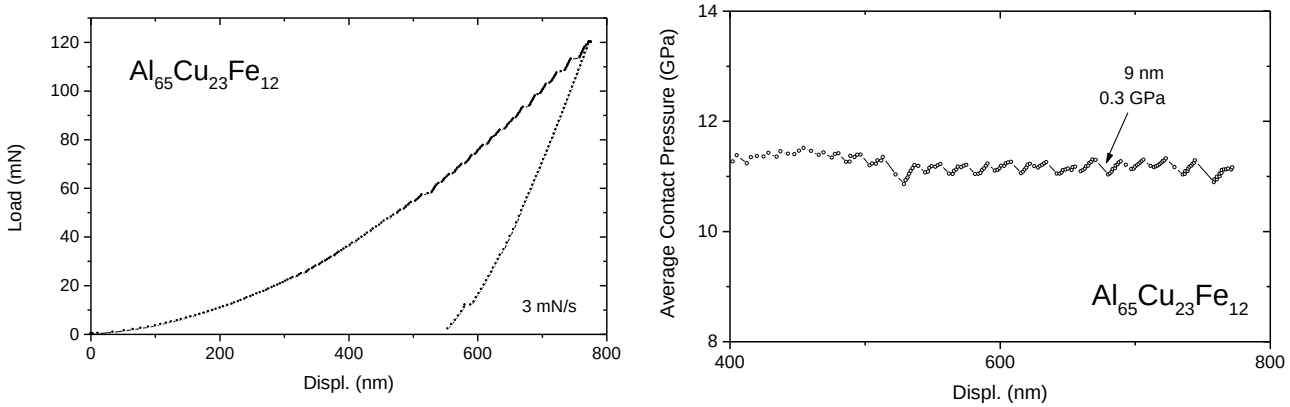


Рисунок 3.21 – Діаграма навантаження індентором Берковича квазікристалу $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$

На масивному квазікристалі $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, для низки температур, в інтервалі 20 – 720 ^{o}C, методом індентування серією пірамидальних інденторів з різними кутами загострення було отримано криві деформації (рис. 3.22).

Криві деформації при різних температурах випробувань були отримані з використанням всіх 9 інденторів (45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85^{o}) (застосування кожного індентора дозволило отримати одну точку на кривій деформації в координатах „твердість за Меєром HM – загальна деформація ε_t”). Через те, що твердість HM – є середнім контактним тиском і може бути перерахована на напруження течії при стиску, отримані криві HM - ε_t є аналогом кривих деформації. Як було запропоновано Тейбором [204] твердість за Меєром пов‘язана з межею плинності σ_s співвідношення $\frac{HM}{\sigma_s} \approx 3$. Саме це співвідношення

було використано при побудові кривих деформації.

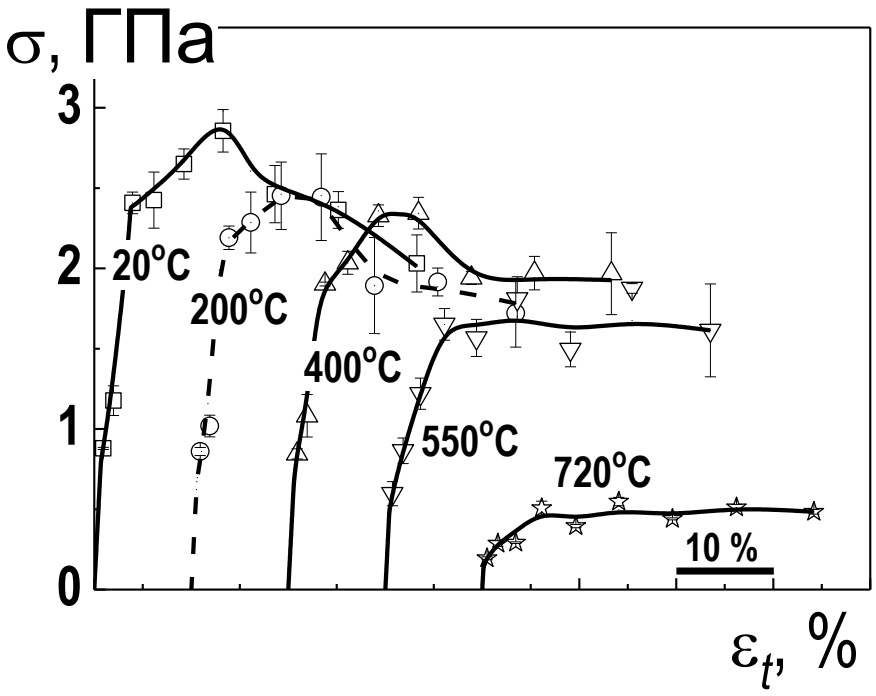


Рисунок 3.22 – Криві деформації квазікристалу $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, отримані методом індентування при різних температурах

На всіх кривих можна виділити кілька ділянок. В інтервалі температур 20 - 400 ^{o}C, при деформації, що не перевищує 10 % спостерігається стадія деформаційного зміцнення матеріалу. Вище деформації 10 % в температурному інтервалі 20 - 400 ^{o}C починається стадія розміцнення мматеріалу. При кімнатній температурі стадія розміцнення триває до деформації ε_t = 30 %. При температурах 200 ^{o}C та 400 ^{o}C з ростом ступеня деформації ε_t, напруження стає постійним в діапазоні деформацій 15-30 %. При температурі випробувань 550 ^{o}C та 720 ^{o}C стадія деформаційного зміцнення триває до ε_t = 5%, , деформаційного розміцнення не спостерігається, напруга залишається постійною до ε_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.

На рис.3.23 наведено типові відбитки твердості квазікристалу, які отримані тригранними інденторами з кутами загострення 60 та 70°, при різних температурах.

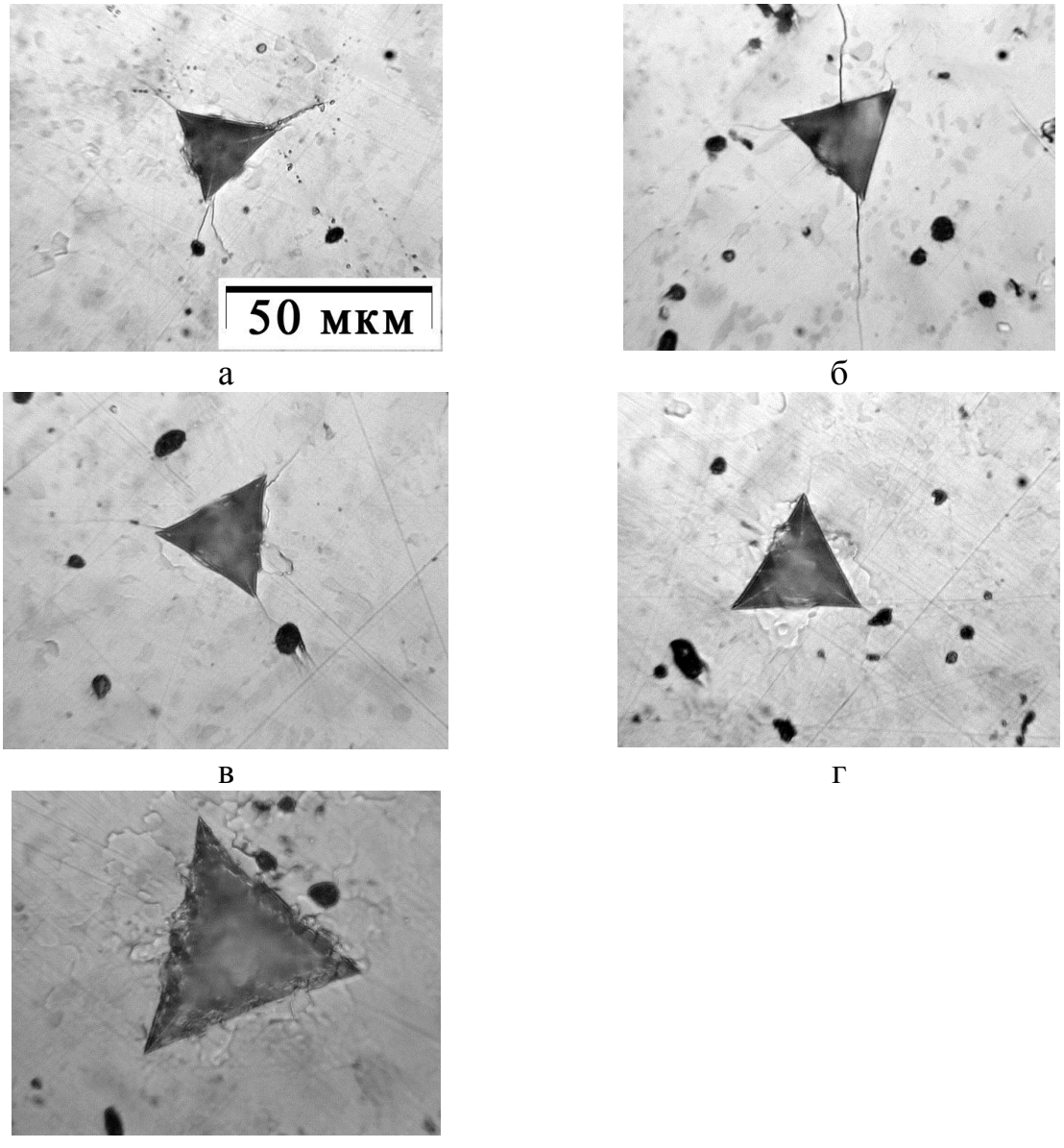


Рисунок 3.23 – Типові відбитки твердості квазікристалу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.}44$, отримані при різних температурах індентором з кутом загострення при вершині 60 °: а – 20 °С; б – 200 °С; в – 400 °С; г – 550 °С; д – 720 °С

Таким чином, за допомогою методу індентування вперше були отримані криві деформації $t_\varepsilon - \sigma$ для ікосаедрческіх квазикристаллов системи Al-Cu-Fe при температурах 200 °С, 400 °С і 550 °С [227]. У раніше опублікованій роботі [45] при цих температурах при випробуваннях на стиск криві деформації не вдавалося одержати у зв'язку з процесами крихкого руйнування квазікристали Al-Cu-Fe.

Завдяки використанню методик індентування було показано, що ефект деформаційного розміцнення квазікристала системи Al-Cu-Fe зменшується при підвищенні деформації від кімнатної температури до 720 °С. При кімнатній температурі цей ефект максимальний. Протяжність стадії деформаційного зміцнення у квазікристалах системи Al-Cu-Fe також зменшується зі збільшенням температури. Зміну тривалості стадії деформаційного зміцнення наведено на рис. 3.24.

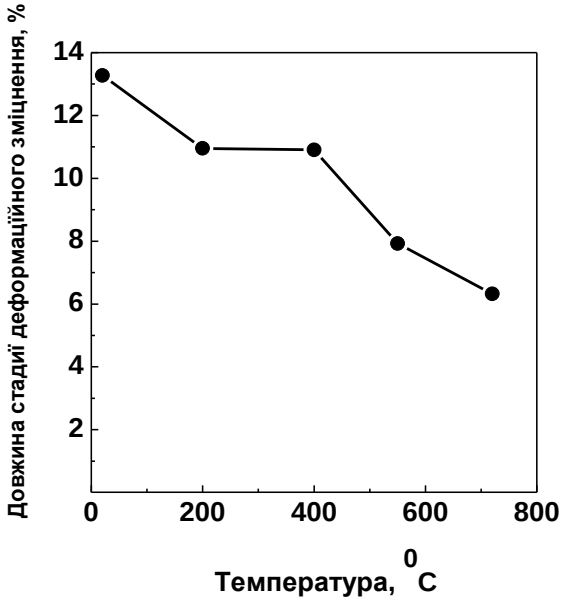


Рисунок 3.24 – Температурна залежність тривалості стадії деформаційного зміцнення (у % деформації)

Обробка деформаційних кривих дозволила визначити температурну залежність механічних характеристик: максимального напруження σ_{max} та напруження плинності σ_s (рис. 3.25). Видно, що температура більш суттєво впливає на зміну σ_{max}, ніж σ_s.

Збільшення ступеня деформаційного розміцнення зі зниженням температури можна пов'язати зі зменшенням при цьому швидкості атомної дифузії і релаксації фазонних викривлень, що виникають під час руху дислокацій. За кімнатної температури дифузія ускладнена максимально і вплив фазонних дефектів на рух дислокацій найбільший.

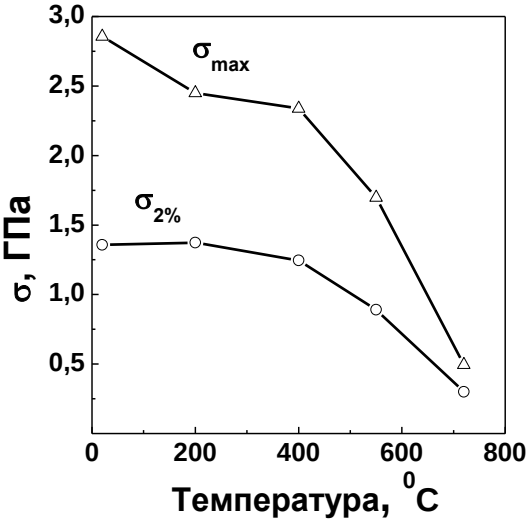


Рисунок 3.25 – Температурна залежність максимального напруження σ_{max} та напруження плинності σ_s для квазікристалу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$

Окрім характеристик міцності, метод локального навантаження дає змогу за вимірюваннями твердості розрахувати характеристику пластичності, δ_H, як частки пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації під індентором [208].

$$\delta_H = 1 - 14.3(1 - \nu - 2\nu^2)\frac{HV}{E} \qquad (3.1)$$

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

Для розрахунку температурної залежності δ_H необхідно знати зміну модуля Юнга E і коефіцієнта Пуассона ν від температури. В роботі [228] запропоновано розраховувати E та ν через константи Ламе (λ, μ), які змінюються з температурою

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \qquad (3.2)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \qquad (3.3)$$

Видно, що залежність E(T) для квазікристалів системи Al-Cu-Fe поводиться подібно до температурної залежності E(T) для металів, тобто незначно змінюється за невеликих температур і різко знижується з підвищенням температури. (рис. 3.26). Значення ν від температури практично не змінюється і лежить у межах від 0,22 до 0,25 (рис. 3.27)

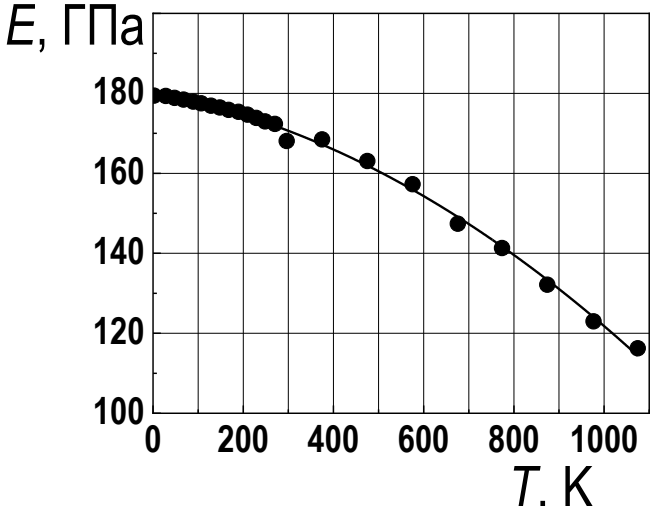


Рисунок 3.26 – Залежність модуля Юнга E від температури для квазікристалу системи Al-Cu-Fe.

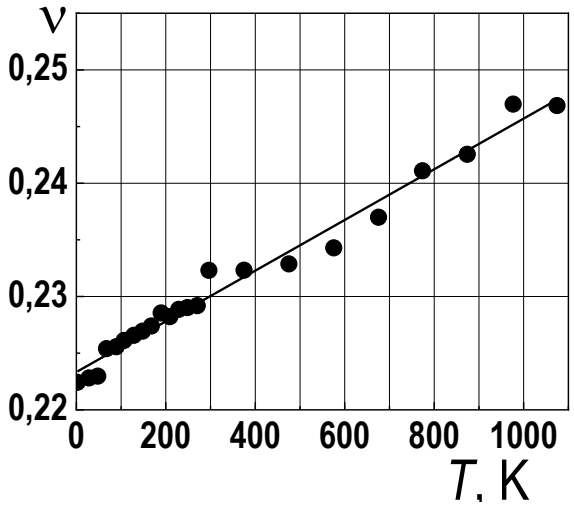


Рисунок 3.27 – Залежність коефіцієнта Пуассона ν від температури для квазікристалу системи Al-Cu-Fe.

У роботі Д. Закарян, А. Хачатряна та С. Фірстова [229] була отримана аналітична формула, що описує температурну залежність відносної величини

модуля пружності ($E(T)/E_0$) для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів, металів.

Формула дозволяє оцінити модуль пружності кристалічної речовини за будь-якої температури його значення при нульовій температурі E_0 та температура плавлення T_m. Для ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Fe E_0 = 179,42 ГПа, T_m = 1143 K

$$\frac{E(T)}{E_0} = 1 - 0,2\frac{T}{T_m} - 0,25\left(\frac{T}{T_m}\right)^2 \qquad (3.4)$$

Апроксимація залежності E/E_0, що отримана в цієї роботі дає дуже схожу залежність (рис. 3.28):

$$\frac{E(T)}{E_0} = 1 - 0,127\frac{T}{T_m} - 0,279\left(\frac{T}{T_m}\right)^2 \qquad (3.5)$$

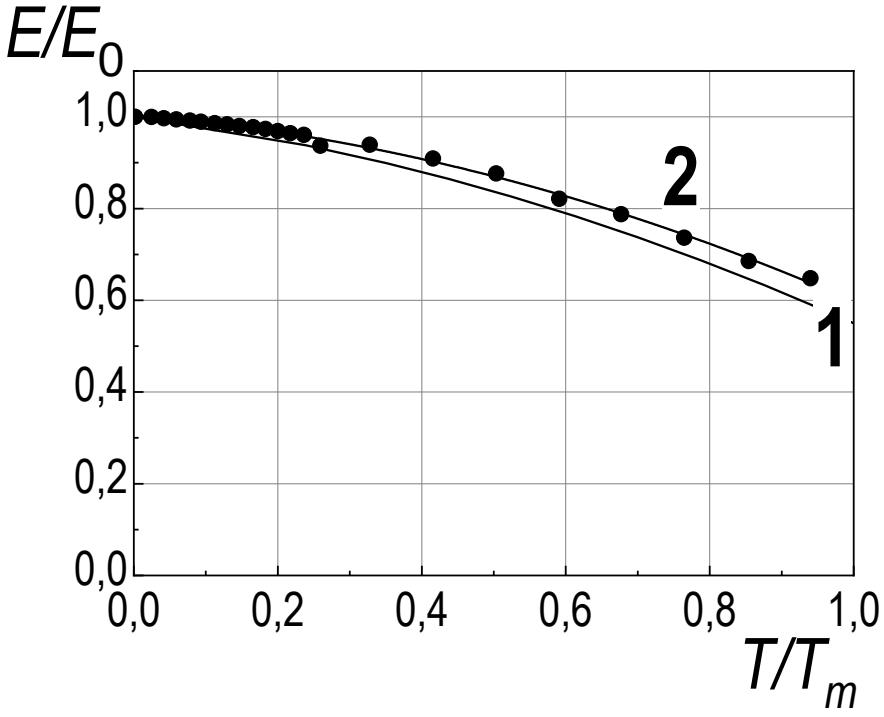


Рисунок 3.28 – Залежність E/E_0 від T/T_m: 1 – для ковалентних та іонно-ковалентних кристалів, боридів, карбідів, композитів та металів за (3), 2 – для стабільних ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe

Тобто, 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.

Використовуючи вираз (3.1) та залежності модуля Юнга та коефіцієнта Пуассона в температурному інтервалі 20 – 720 °С для квазікристалу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$ була розрахована характеристики пластичності δ_H (рис. 3.29). При кімнатній температурі $\delta_H \approx 0,7$, що є типовим значенням для квазікристалів [42]. З ростом температури твердість знижується, а характеристика пластичності зростає і досягає значення $\delta_H = 0,9$ при 600 °С. Як було показано Ю.В. Мільманом зі співробітниками, значення характеристики пластичності $\delta_H \geq 0,9$ є критичним, вище якого матеріал поводить себе, як пластичний при стандартних методах механічних випробувань [208] $\delta_H \approx 0,9$, тобто вище 600 °С в стабільних квазікристалах системи Al-Cu-Fe з'являється макропластичність. Подальше підвищення температури дає змогу деформувати квазікристали до значних ступенів деформації ~ 70-80 %.

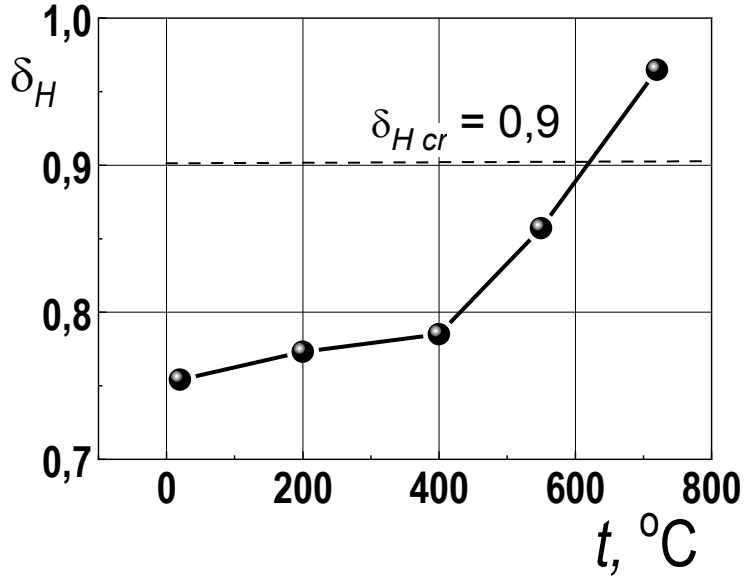


Рисунок 3.29 – Температурна залежність твердості характеристики пластичності δ_H (а) квазікристалу $Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$

Таким чином, квазікристали, як і ковалентні кристали, при кімнатній температурі руйнуються крихко без ознак макропластичної деформації за стандартних методів механічних випробувань. І тільки при нагріванні до

температури $T \approx 0{,}85T_{пл}$ у квазікристалах системи Al–Cu–Fe з'являється макропластичність. За такої ж гомологічною температурою в ковалентних кристалах і алмазі з'являється пластичність при стандартних механічних випробуваннях, що підтверджує роль ковалентної складової міжатомного зв'язку в квазікристалах.

В подальшому визначена температурна залежність характеристики пластичності δ_H для квазікристалів буде використана для визначення режимів отримання квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe.

3.5 Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості

Для вивчення особливостей механічної поведінки квазікристалів у широкому інтервалі температур важливо знання параметрів, які характеризують атермічну та температурно-залежну складові їх напруження плинності (твердості), а також порівняння цих параметрів з даними для кристалічних матеріалів.

Отримані дані щодо температурної залежності твердості $HV(T)$ ікосаедричних квазікристалів системи Al–Cu–Fe були використані для проведення термоактиваційного аналізу за методикою, запропонованою Ю.В.Мільманом, В.І.Трефіловим у роботі [209]. Розрахунки було проведено для квазікристалічного покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [230], масивного зразка квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ отриманого компактуванням водорозпорошеного порошку в камері високого тиску в умовах квазігідростатичного стиснення при 700 °С з наступним відпалом у вакуумній печі 700 °С – 2 год для отримання однофазного квазікристалічного стану [179] та зливка складу $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$, отриманого методом плавлення в дуговій печі зі швидкістю охолодження 300°/с [227]. Додавання Sc сприяє збільшенню вмісту ікосаедричної фази та зменшення поруватості зливка.

В усьому досліджуваному інтервалі 77–1073 К температурні залежності мають схожий характер (рис. 3.30). Всі об'єкти дослідження, незалежно від

способу отримання (покриття, компакт, зливок) мали розмір зерна ~ 50–100 мкм.

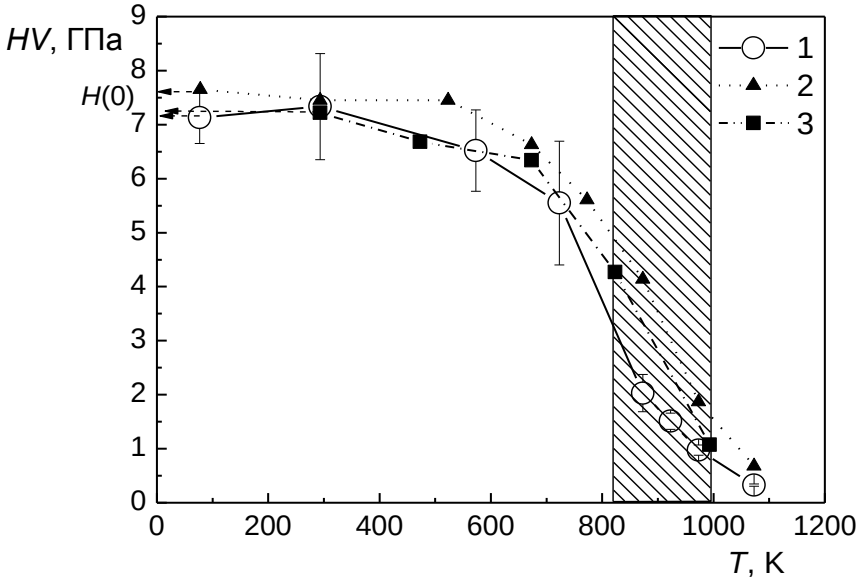


Рисунок 3.30 – Залежність твердості системи Al–Cu–Fe від температури: 1 – квазікристалічне покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [230], 2 – скомпактований порошковий зразок квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [179], 3 – зливок $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$ [227].

Значення *HV* при кімнатній температурі, з урахуванням похибки, однакове для всіх станів, однак із підвищенням температури значення твердості покриття дещо нижче, ніж твердість компактного матеріалу.

На кривих *HV*(*T*) спостерігаються дві ділянки. Для системи Al–Cu–Fe: низькотемпературна ділянка (77–600 К) з високою та практично незалежною від температури твердістю та ділянка (> 600 К), на якій твердість різко знижується зі збільшенням температури.

У літературі [231 – 233] розглядаються можливі механізми пластичної деформації квазикристалів: зародження повних дислокацій, рух дислокацій через суто дифузійне переповзання, деформація шляхом мартенситного перетворення, а також як найімовірніший механізм – деформація внаслідок накопичення специфічних фазонних дефектів.

У квазікристалах, на відміну від кристалічних матеріалів, неможливо побудувати лінійний дефект з постійним значенням вектора Бюргерса: вектор Бюргерса повної дислокації складається з ненульового компонента реального простору (фононного) та компонента псевдопростору (фазонного) [231, 233]:

$$\vec{b} = \vec{b}_{фон} + \vec{b}_{фаз} \qquad (3.6)$$

Фононна ($\vec{b}_{фон}$) – це звичайна трансляційна складова та фазонна складова ($\vec{b}_{фаз}$), що формує фазонні дефекти, які є локальними порушеннями атомної структури квазікристалу.

Відповідно до сучасних уявлень [231, 234], саме фазонні дефекти відіграють вирішальну роль у пластичній деформації квазікристалів. Фазонні дефекти можуть переміщуватися за рахунок дифузії, що разом із високим напруженням Пайєрлса призводить до високого значення границі плинності та твердості квазікристалу.

Атермічна ділянка на кривих *HV*(*T*) (рис. 3.30) схожа на виявлену раніше в ковалентних кристалах кремнію та германію [226].

Відповідно до викладеної методики термоактиваційного аналізу за температурною залежністю твердості були розраховані значення енергії активації руху дислокацій *U* та активаційного об'єму *V* ікосаедричних квазікристалів системи Al–Cu–Fe, значення яких представлені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Значення енергії активації руху дислокацій *U* та активаційного об'єму *V* для ікосаедричних квазікристалів

Матеріал	*U*, еВ	*V*, 10^{24} см$^{-3}$
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (покриття) [230]	1,68	120
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (компакт) [179]	1,83	132
$Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$(зливок) [227]	1,79	128

Розрахунок величини *U* виконувався з використанням середніх значень

твердості у високотемпературному інтервалі, який позначений штрихуванням на рис. 4. У цьому інтервалі спостерігається експоненціальна залежність $H(T)$ відповідно рівнянню (3.7).

$$H_T = C\sqrt[3]{\frac{C_1 \dot{\varepsilon} kT}{V}} \exp\frac{U}{3kT}. \qquad (3.7)$$

Зіставлення температурної залежності твердості та критичного напруження зсуву для Si показало, що на атермічній ділянці твердість не визначається границею плинності [226], а обумовлено фазовим переходом в процесі індентування. Тому для визначення величини V ікосаєдричних квазікристалів екстраполяція H(T) на 0 К здійснювалася з урахуванням фазового переходу в процесі деформації квазікристал $\rightarrow$ апроксимант. При підрахунку V за формулою (3.8) використовували значення твердості $H(0)$, вказані стрілками на рис. 3.28.

$$H_T(0) = C(U/V). \qquad (3.8)$$

Виходячи з даних табл. 3.7, значення U для всіх досліджених квазікристалів системи Al–Cu–Fe знаходяться в межах 1,68–1,83 еВ, а V = 120–132 $\times 10^{-24}$ см$^{-3}$.

Існує ряд методів обчислення термоактиваційних параметрів (з вимірювання швидкості дислокацій, температурної залежності напруження плинності, температурної залежності критичного напруження зсуву, температурної залежності твердості та ін.), які використовуються в залежності від особливостей механічної поведінки та структури матеріалів, а також можливостей виконання експерименту.

На сьогодні в літературі дуже обмежена інформація про значення U і V для квазікристалічних сплавів. Так, автори статті [235] для квазікристалу $Mg_{36}Zn_{56}Y_8$ розрахували активаційний об‘єм V за температурною залежністю границі плинності, визначеної при різних швидкостях деформації, який

дорівнює $V = 170 \times 10^{-24}$ см$^{-3}$, що за порядком є близьким до значень V для інших ікосаедричних квазікристалів, які розраховані за температурними залежностями твердості (табл. 1). В роботі [233] в експериментах з наноіндентування икосаедричного квазікристалу $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ була виконана оцінка енергії активації пластичної деформації, яка становить U = 0,71 еВ, що близьке до значень U ікосаедричних квазікристалів. Також енергія активації була розрахована для поліквазікристалів Al-Pd-Mn [61], Al-Cu-Fe [236] та Al-Cu-Ru [57] були отримані порівнянні значення. Зокрема, енергія активації завжди виявляється надзвичайно великою (порядку декількох еВ [13]).

Раніше за методикою термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності (твердості) було визначено термоактиваційні параметри (U та V) матеріалів з різною кристалічною структурою (табл. 3.8)

(ОЦК, ГЦК метали, алмаз, ковалентні кристали, карбіди, бориди, інтерметаліди, ВЕСи). У табл. 3.8 представлені значення U та V для цих матеріалів, а також значення U та V, отримані для ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe.

Як слідує з табл. 3.8, найвищі значення U та низькі значення V притаманні алмазу та ковалентним кристалам з решіткою алмазу. Зі зниженням ковалентної складової в міжатомному зв'язку зменшується значення енергії активації руху дислокацій, при цьому активаційний об‘єм збільшується. Найнижчі значення U та високі значення V мають ГЦК-метали. За значеннями U і V ікосаедричні КК близькі до тугоплавких сполук (карбіди, бориди).

Таблиця 3.8 – Характеристики термоактиваційного аналізу процесу пластичної деформації (*U* та *V*), обчислені за температурною залежністю твердості, різних матеріалів.

Матеріал	Енергія активації руху дислокацій *U*, еВ	Активаційний об‘єм $V\times10^{24}$, $см^3$	Посилання
Алмаз	2,6	20	[203]
Ковалентні кристали (Ge, Si)	1,5—2,2	56—95	[203]
Тугоплавкі сполуки, карбіди (NbC, WC, ZrC, TiC)	1,2—2,3	62 (WC)	[237, 238]
Тугоплавкі сполуки, бориди (ZrB_2, HfB_2, TiB_2)	0,6—1,13	—	[203]
Ікосаедричні квазікристали (AlCuFe, AlCuFeSc)	0,97—1,83	65—132	[179, 227, 230]
Інтерметаліди (Al_3Sc, TiAl, Ni_3Al,)	0,23—0,25	48—103	[239]
ОЦК-метали (Mo, Cr, Nb, W)	0,19—0,49	44—77	[203]
Полікомпонентні ВЕСи з ОЦК-решіткою	0,16—0,22	38—45	[240]
Полікомпонентні ВЕСи з ГЦК-решіткою	0,21—0,32	111—194	[241]
ГЦК-метали (Al, Cu)	0,093—0,11	2000—13000	[203]

3.6 Висновки до розділу 3

1. Вперше встановлено, що легування квазікристалічного сплаву Al-Cu-Fe скандієм у кількості 0,265 та 0,44 % ат. збільшує вміст квазікристалічної

ікосаедричної ψ-фази. Показано, що в зливках легованих скандієм на додачу до квазікристалічної ψ - фази утворюється кристалічна W фаза з гексагональною решіткою типу $ThMn_{12}$, що містить біля 8 % ат. Sc. При цьому ікосаедрична ψ-фаза містить біля 0,01 % ат. Sc.

2. Встановлено, що відпал при 700 °С/ 2 год. переводить багатофазні сплави $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{62,7}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,3}$ - в однофазний квазікристалічний стан, сплав $Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$ - в однофазний апроксимантний стан (O_1-фаза).

3. Використання метода локального навантаження інденторами з різними кутами загострення вперше дозволило побудувати криві деформації крихких при кімнатній температурі квазікристалів. На яких 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.

4. Вперше встановлено, що механічна поведінка кристалічної апроксимантної фази – орторомбічної O_1 - має риси, спільні з поведінкою ікосаедричного квазікристалу, а саме наявність стадії знеміцнення на кривих деформації, хоча знеміцнення дещо менше, ніж в квазікристалічних зразках та сходинок на кривих наноіндентування, що пов’язане з наявністю квазіперіодичних елементів в атомній укладці апроксимантних фаз.

4. Встановлено, що на кривій температурної залежності твердості квазікристалів системи Al-Cu-Fe існують дві ділянки: перша ділянка, на якій зміна твердості незначна, і друга ділянка на якій відбувається різке зниження твердості. Наявність атермічної ділянки на кривій HV(T) пояснюється фазовим переходом під тиском при індентуванні в більш пластичну фазу, аналогічно тому, що відбувається в напівпровідникових кристалах. Фазовий перехід в

квазікристалах зумовлено високою густиною фазоних дефектів, що виникають під час пластичної деформації. Вивчено закономірності фазового перетворення при індентування та запропоновано схему, що з‘ясовує особливості фазового переходу при індентуванні квазікристалів в широкому діапазоні температур.

5. 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:

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

6. Вперше для квазікристалів системи Al-Cu-Fe на основі температурної залежності твердості, розрахованих температурних залежностей модуля Юнга E і коефіцієнта Пуассона ν побудована температурна залежність характеристики пластичності δ_H та встановлено, що вище 600 °С ($0{,}85T_m$) квазікристали системи Al-Cu-Fe виявляють макропластичність.

9. Вперше методом індентування побудовані криві деформації литого квазікристалу $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$ в інтервалі температур 20 – 720 ^oC. Доведено, що починаючи з температури випробувань 550 °С стадії деформаційного розміцнення в квазікристалах системи Al-Cu-Fe не спостерігається. При кімнатній температурі цей ефект максимальний, що пояснюється зростанням впливу фазонних дефектів через істотне утруднення дифузії при температурах нижчих за 550 °С.

10. Дослідження квазікристалів Al-Cu-Fe методом індентування дозволило на основі отриманої температурної залежності твердості зі застосуванням методики термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності В. І. Трефілова та Ю. В. Мільмана розраховати значення енергії активації руху дислокацій $U = 1{,}68–1{,}83$ еВ та активаційного об‘єму $V = 128–132 \times 10^{-24}$ см^3, які близькі за величиною до значень U і V для тугоплавких карбідів та боридів.

РОЗДІЛ 4. СПЛАВИ АЛЮМІНІЮ, ЗМІЦНЕНІ НАНОДИСПЕРСНИМИ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИМИ ЧАСТИНКАМИ

4.1 Дослідні сплави системи Al-Fe-Cr, зміцнені нанодисперсними квазікристалічними частинками.

Відомо, що рівень жароміцності сплавів визначається розміром та кількістю зміцнювальних частинок, опором частинок укрупненню, якістю твердого розчину (максимальна міцність міжатомного зв'язку та мінімальне викривлення кристалічної ґратки) [242]. Великим недоліком високоміцних алюмінієвих сплавів є їх низька робоча температура, яка для сплавів системи Al-Zn-Mg не перевищує 100-110 °С. Це обумовлено різким підвищенням швидкості дифузійних процесів в сплавах Al з високим вмістом Zn.

Ефективним новим напрямком створення жароміцних алюмінієвих сплавів є їх зміцнення нанорозмірними квазікристалічними частинками [47, 84, 92, 243 – 246]. Деякі літературні данні [91, 247] та результати власних досліджень [248] давали привід сподіватися, що добавки Mo та Nb дозволять поліпшити механічні властивості наноструктурних напівфабрикатів сплавів алюмінію на основі системи Al-Fe-Cr, особливо в діапазоні температур 300 – 400 °С. Ідея легування я легування полягала у заміні Ti у сплаві $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ на Mo и Nb.

Найбільш розповсюдженими та опанованими у виробництві на промислових підприємствах багатьох країн світу є сучасні алюмінієві сплави, зміцнені кристалічними інтерметалідами, які можуть ефективно застосовуватись для роботи при температурах до 300–400 °С на основі системи Al-Fe-V-Si. Структура такого сплаву складається з дрібних майже сферичних інтерметалідних частинок $Al_{13}(FeV)_3Si$, рівномірно розподілених в алюмінієвій матриці [249]. Представляється доцільним дослідити вплив додаткового зміцнення за рахунок нанорозмірних частинок ікосаедричних квазікристалів в сплавах цієї групи.

Дослідження оптимального хімічного складу сплавів алюмінію зміцнених

наноквазікристалами, режимів їх термомеханічної обробки, структури нанокристалічної алюмінієвої матриці, структури та складу зміцнюючої квазікристалічної фази та впливу цих факторів на структуру, міцність та пластичність нових жароміцних алюмінієвих сплавів знаходяться на початковій стадії.

Хімічні склади сплавів системи Al-Fe-Cr, які було досліджено в рамках цього розділу наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr

№	Хімічний склад, ат. %	Хімічний склад, ваг. %
1	$Al_{94}Fe_3Cr_3$	Al-5,86Fe-5,45Cr
2	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$	Al-4,89Fe-4,55Cr-1,68Ti
3	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$	Al-4,86Fe-4,52Cr-0,83Ti-1,59Zr
4	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$	Al-4,85Fe-5,41Cr-1,7Mo
5	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$	Al-4,86Fe-5,42Cr-1,61Nb
6	$Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$	Al–3,93 Fe–1,34 V–1,73 Si–4,57 Cr
7	$Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$	Al–3,95 Fe–1,35 V–1,72 Si–4,66 Cr–0,85 Ti
8	$Al_{93}Fe\ Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$	Al–3,9 Fe–0,89 V–1,47 Si–3,63 Cr–0,84 Ti–0,57 Zr

4.2 Структура водорозпилених порошків системи Al-Fe-Cr, легованих Ti та Zr, що містять квазікристалічні зміцнюючи фази

Характерні СЕМ мікрофотографії тонких фракцій порошків сплавів системи Al-Fe-Cr, які було отримано розпиленням розплаву водою під високим тиском, наведені на рис. 4.1. Частинки порошку мають характерну, для метода водного розпилення розплаву, розвинуту поверхню, що сприяє подальшій консолідації [250, 251].

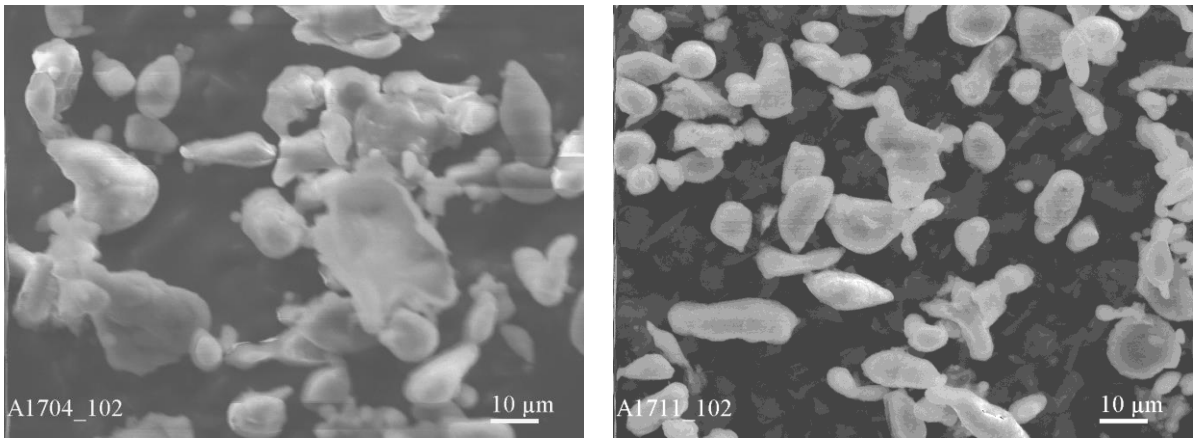
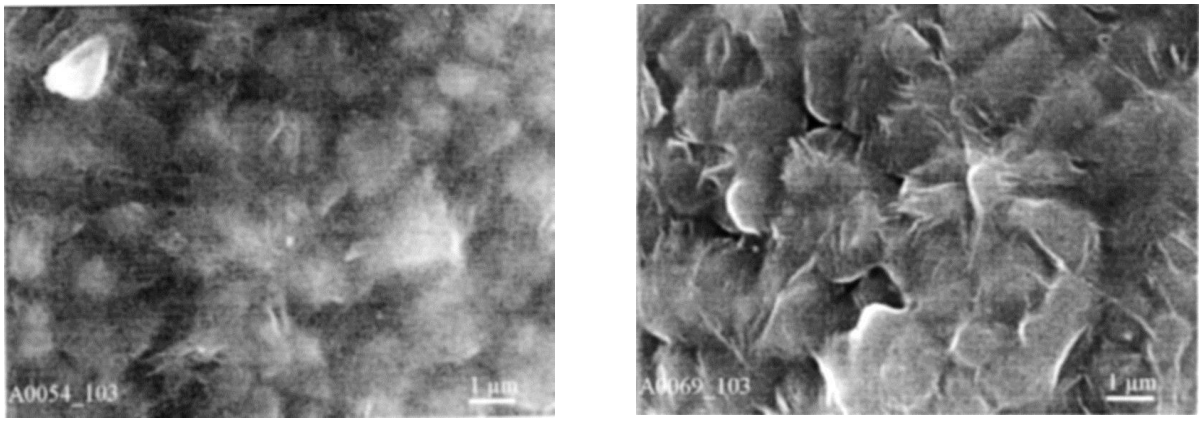


Рисунок 4.1 – СЕМ зображення тонких фракцій порошків системи Al-Fe-Cr

Якщо вважати, що поверхня частинок порошку віддзеркалює зеренну структуру сплаву, то з рис. 4.2 можна зробити наступне спостереження – легування Zr дещо зменшує розмір зерен в окремих частках порошку сплаву.

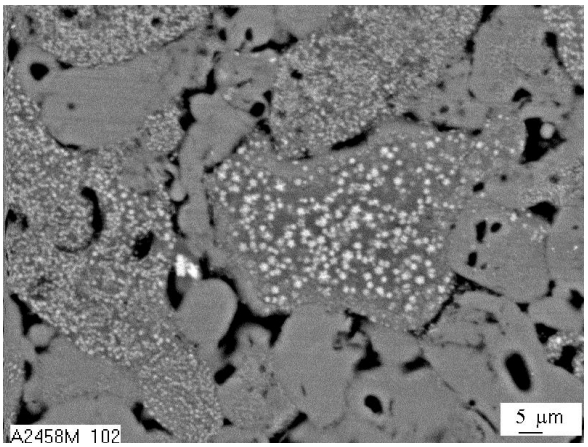


а б

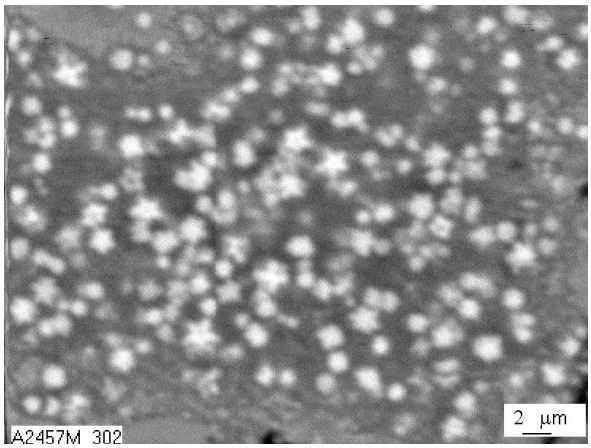
а – $Al_{94}Fe_3Cr_3$; б – $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$.

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення поверхні частинок фракції (-40+56) мкм

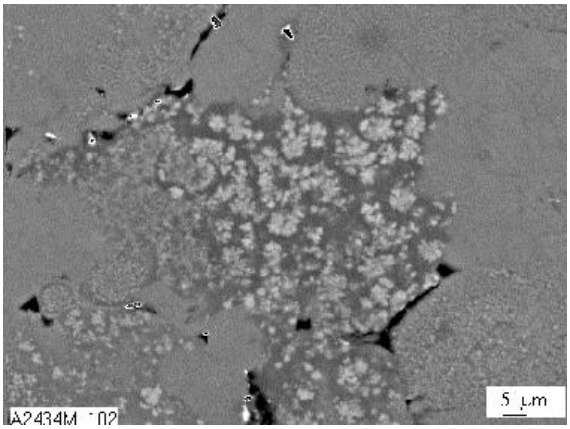
Мікроструктура порошинок в перетині, та розподіл легуючих елементів вивчено при дослідженні механічно полірованого холодно-пресованого брикету (рис. 4.3 – 4.5).



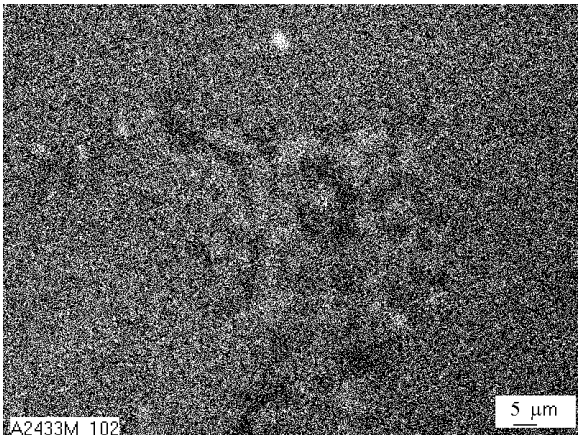
а



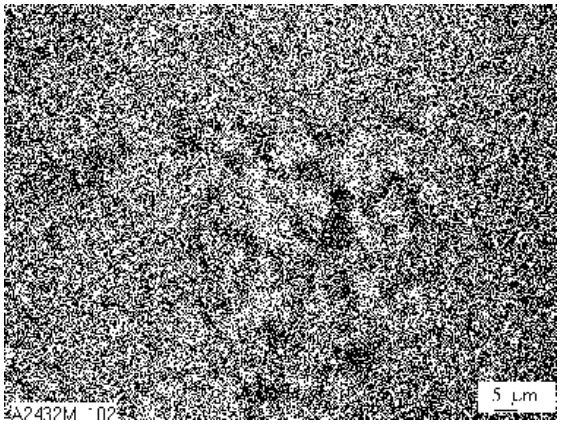
б



в

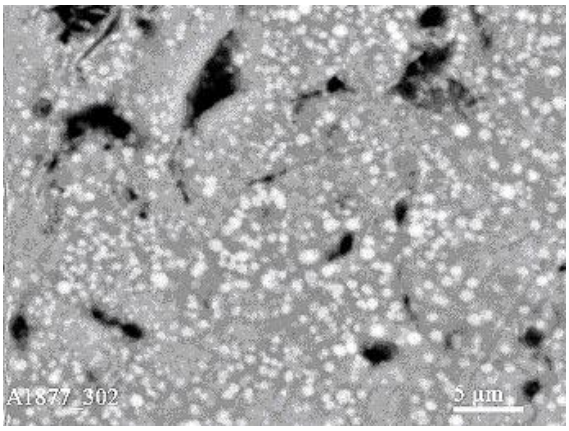


г, FeKα

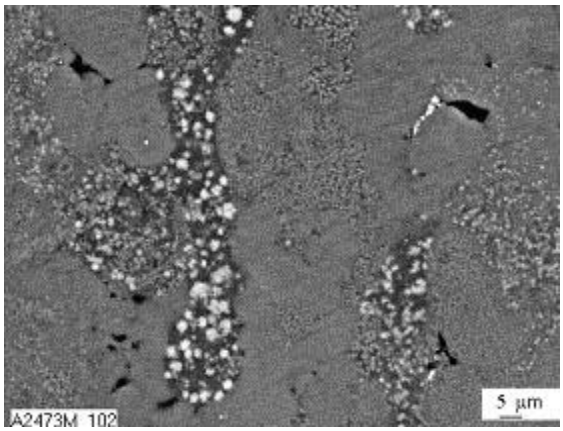


д, CrKα

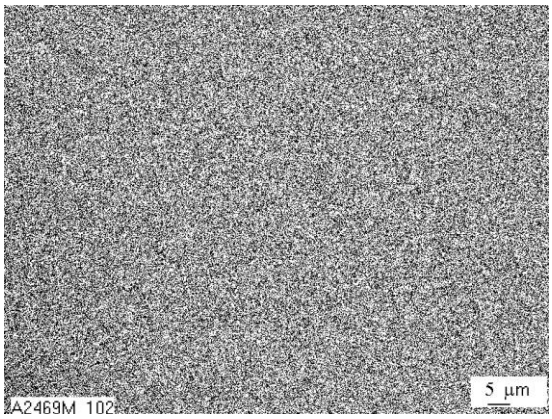
Рисунок 4.3 – СЕМ дослідження структури водорозпилених порошків сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$, фракція (-40+56) мкм: а, б, в – зображення в зворотно розсіяних електронах; г, д – зображення в характеристичному рентгенівському випромінюванні.



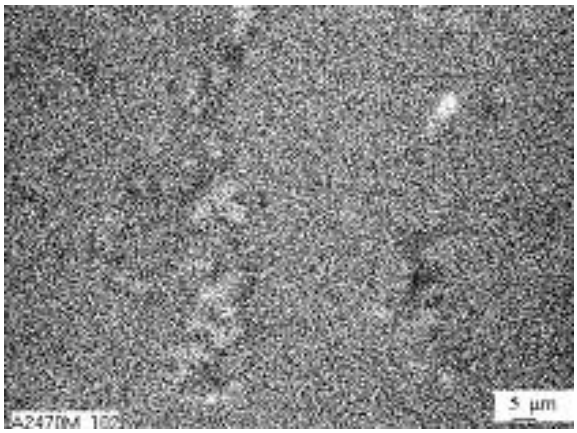
а



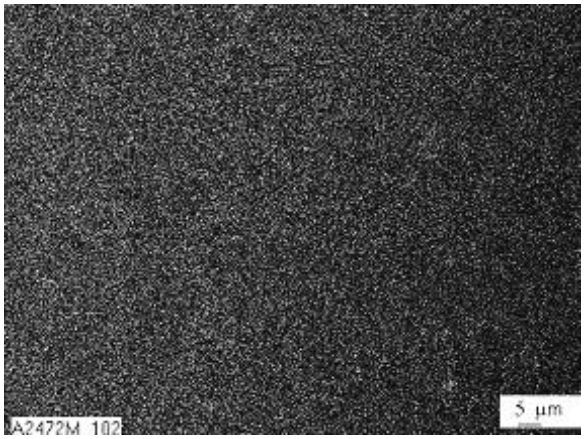
б



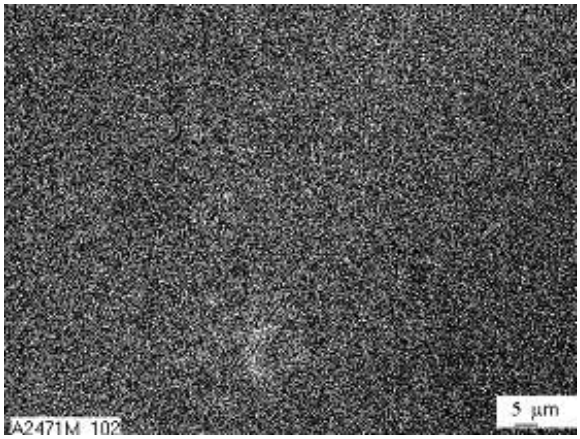
в, X-ray Al-K_α



г, X-ray Cr-K_α

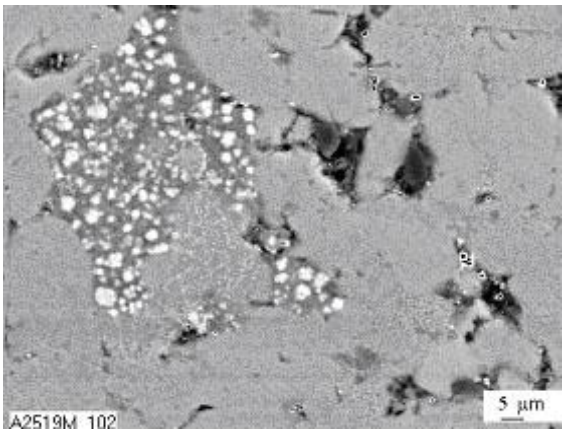


д, X-ray Ti-K_α

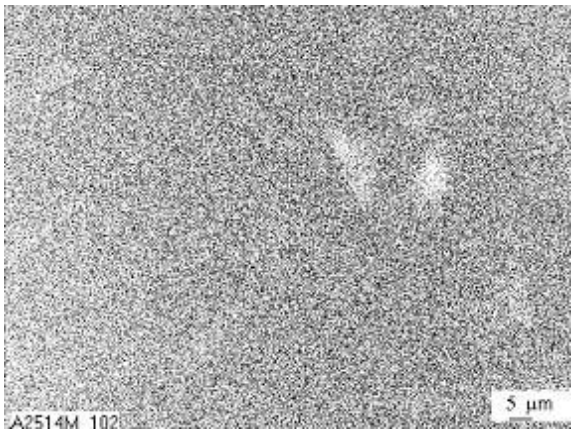


е, X-ray Fe-K_α

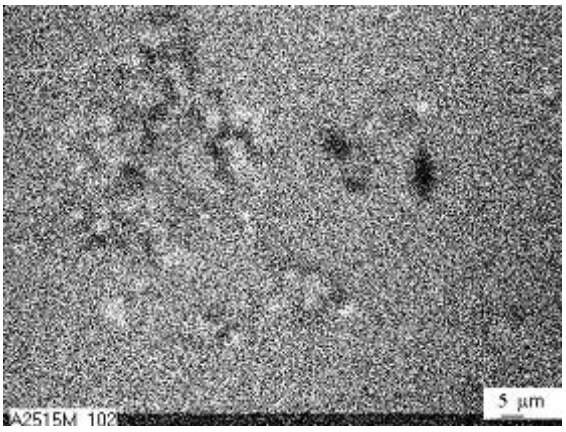
Рисунок 4.4 – СЕМ дослідження структури водорозпилених порошків $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, фракція (-40+56) мкм: а, б – зображення в зворотно розсіяних електронах; в, г, д, е – зображення в характеристичному рентгенівському випромінюванні.



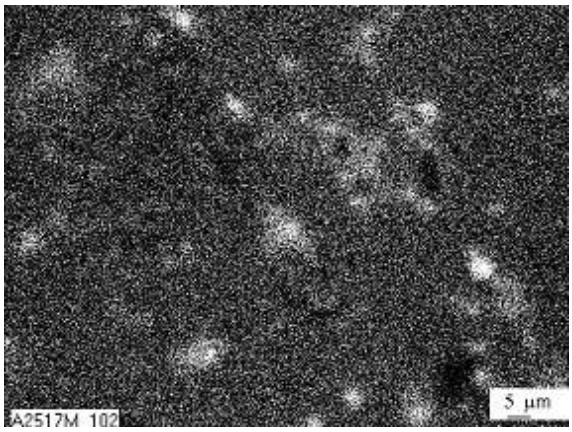
а



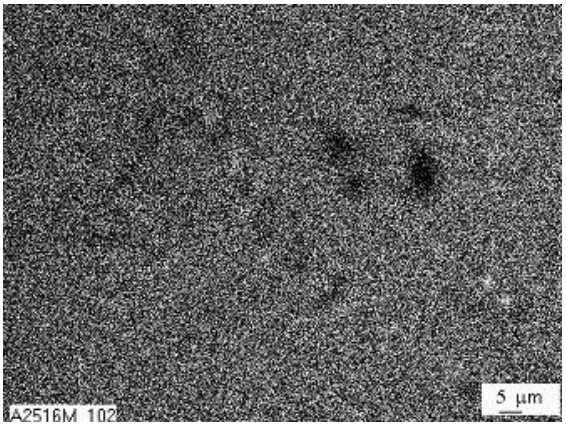
б, X-ray Al-K_α



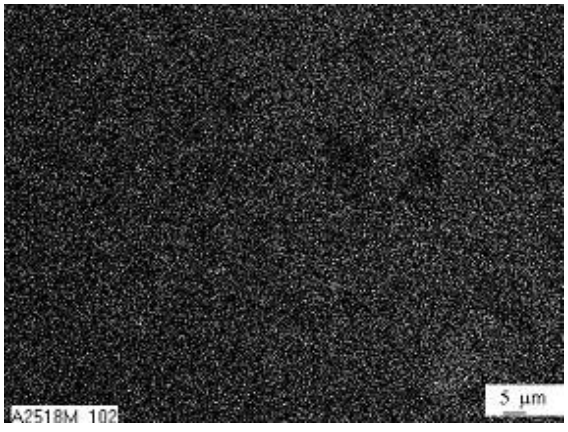
в, X-ray Cr-K_α



г, X-ray Ti-K_α



д, X-ray Fe-K_α



е, X-ray Zr-L_α

Рисунок 4.5 – СЕМ дослідження структури водорозпилених порошків $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$, фракція (-40+56) мкм: а – зображення в зворотно розсіяних електронах; б, в, г, д, е – зображення в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

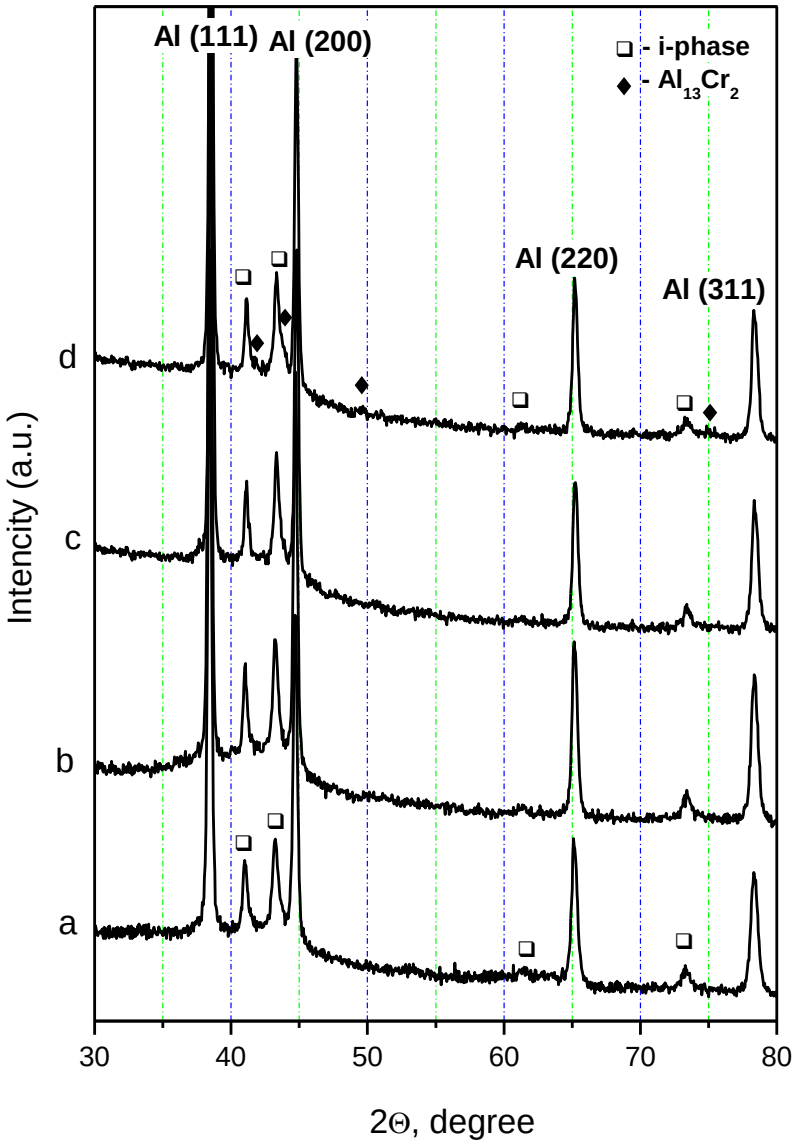
Дослідження структури порошків сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr) показало, що метод розпилення розплаву водою під високим тиском дозволив уникнути ліквації та інших неоднорідностей хімічного складу. Розміри зміцнюючих часток в різних порошинках дещо відрізняються. Розподіл Fe та Cr по досліджуваній поверхні є загалом рівномірним, що свідчить про рівномірне розчинення цих елементів в матриці алюмінію. Окремі згущення інтенсивностей від Fe та Cr у відповідному характеристичному випроміненні відповідає світлим частинки в матриці алюмінію на зображеннях в режимі BEI. Розміри цих частинок в різних порошинках сильно відрізняються, зустрічаються випадки, коли світлі частинки дуже різні у порошинках однакового розміру, що є наслідком неоднакових умов охолодження різних частинок в залежності від їх розміру та їх розміщення в різних ділянках струменів диспергуючої води.

Вплив pH води на форму та рельєф поверхні частинок не спостерігається. Частинки характеризуються розмірами зерен в межах 0,2 – 1 мкм.

Методом рентгеноструктурного аналізу, на прикладі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, доведено, що в усіх розмірних фракціях порошків сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr), за винятком фракції (100-160) мкм спостерігається двохфазний стан: матриця Al + частинки ікосаедричного квазікристалу. Ознак присутності кристалічних інтерметалідів в порошках з розміром частинок менше 100 мкм не виявлено (рис. 4.6). Тільки на рентгенограмі від порошку фракції (100 – 160) мкм помітні незначні сліди від кристалічного інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$. Ймовірно це пов’язано з більш повільнішою швидкістю охолодження в найкрупнішій фракції.

Досліджено вплив температури відпалу на структуру та фазовий склад водорозпилених порошків наступних складів: $Al_{94}Fe_3Cr_3$; $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$; $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ (рис. 4.7 – 4.9). Температурну стабільність квазікристалічної фази досліджували після відпалу протягом 1 год. у вакуумі при температурах: 400, 435, 450, 500 ^{0}C та додатково 330 та 350 ^{0}C для сплаву$Al_{94}Fe_3Cr_3$ (данні [93] свідчили, що ікосаедрична квазікристалічна фаза в сплаві такого складу починає переходити в кристалічні інтерметаліди вже при

температурі 333 °С).



a – (0-25) мкм; b – (25-40) мкм; c – (40-100) мкм; d – (100-160) мкм.

Рисунок 4.6 – Фрагменти рентгенограм з поверхні водорозпилених порошків складу $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ різних фракцій

Дані дослідження температурної стабільності ікосаедричної квазікристалічної фази в сплавах системи Al-Fe-Cr свідчать, що в водорозпилених порошках сплавів $Al_{94}Fe_3Cr_3$; $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$;

$Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_{0.5}Zr_{0.5}$ квазікристалічна фаза зберігається практично до 435 °С: на рентгенограмах стає помітна деяка асиметрія дифракційних пиків квазікристалів, що свідчить про появу незначної кількості кристалічних інтерметалідів типу $Al_{13}Cr_2$. Перехід ікосаедричної квазікристалічної фази в кристалічні інтерметаліди завершується при температурі 450 °С (рис.4.7 е, 4.8 в, 4.9 в). При подальшому рості температури відпалу якісний вигляд рентгенограм не змінюється (рис.4.7 ж, 4.8 г, 4.8 г).

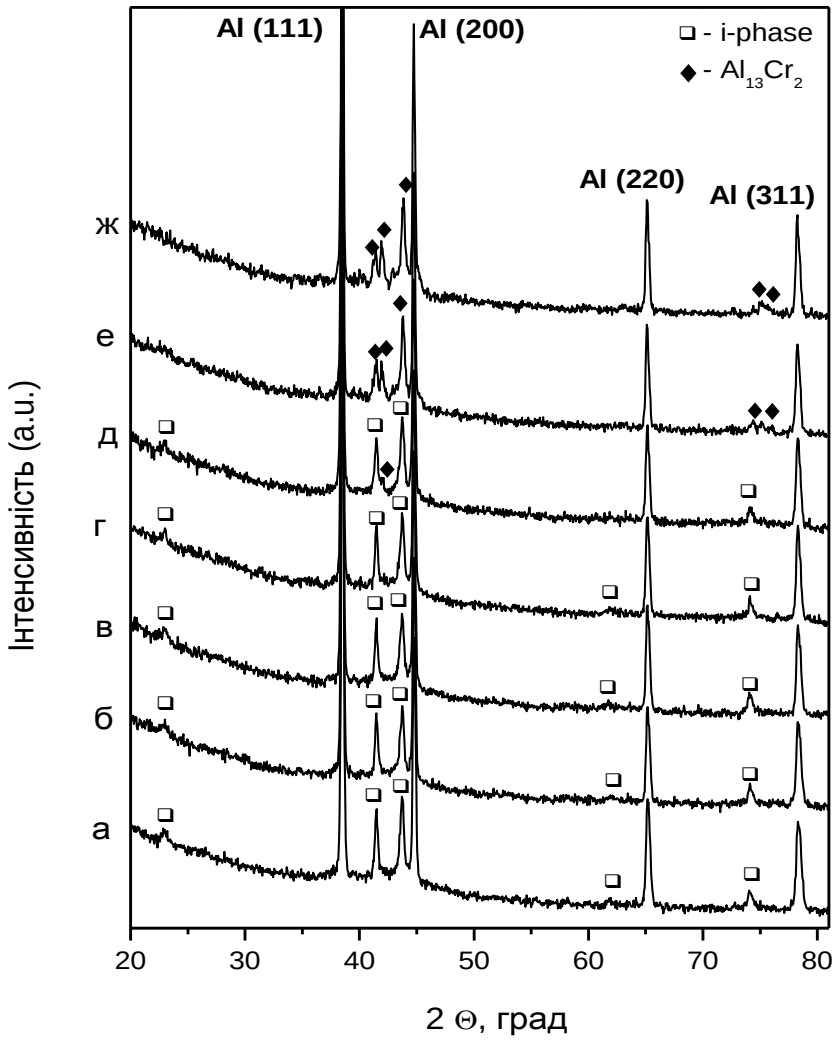


Рисунок 4.7 – Зміна виду рентгенограм порошків сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ після відпалювання протягом 1 год в вакуумі при різних температурах: а – вихідний стан; б – 330 °С; в – 350 °С; г – 400 °С; д – 435 °С; е – 450 °С; ж – 500 °С.

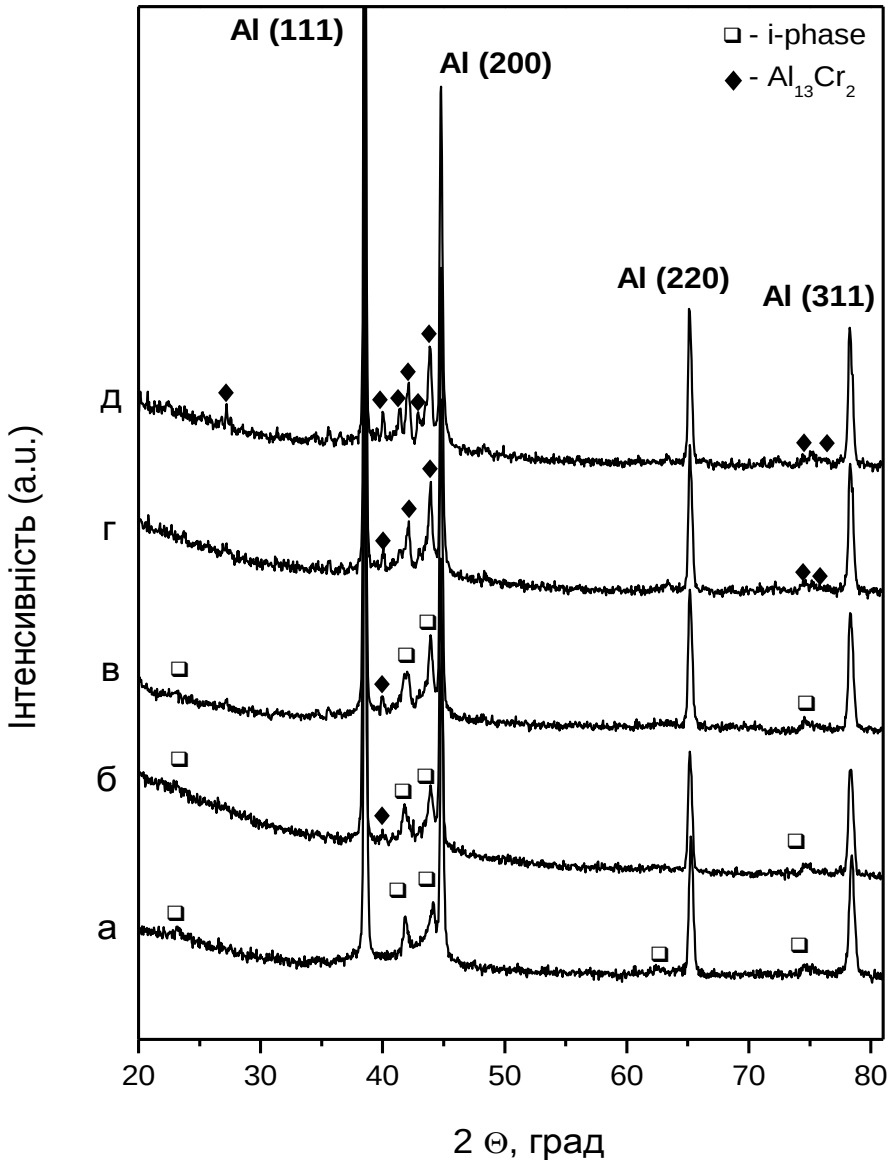


Рисунок 4.8 – Зміна виду рентгенограм порошків сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti$ після відпалювання протягом 1 год в вакуумі при різних температурах: а – вихідний стан; б — 400 °С; в – 435°С; г – 450 °С; д – 500 °С

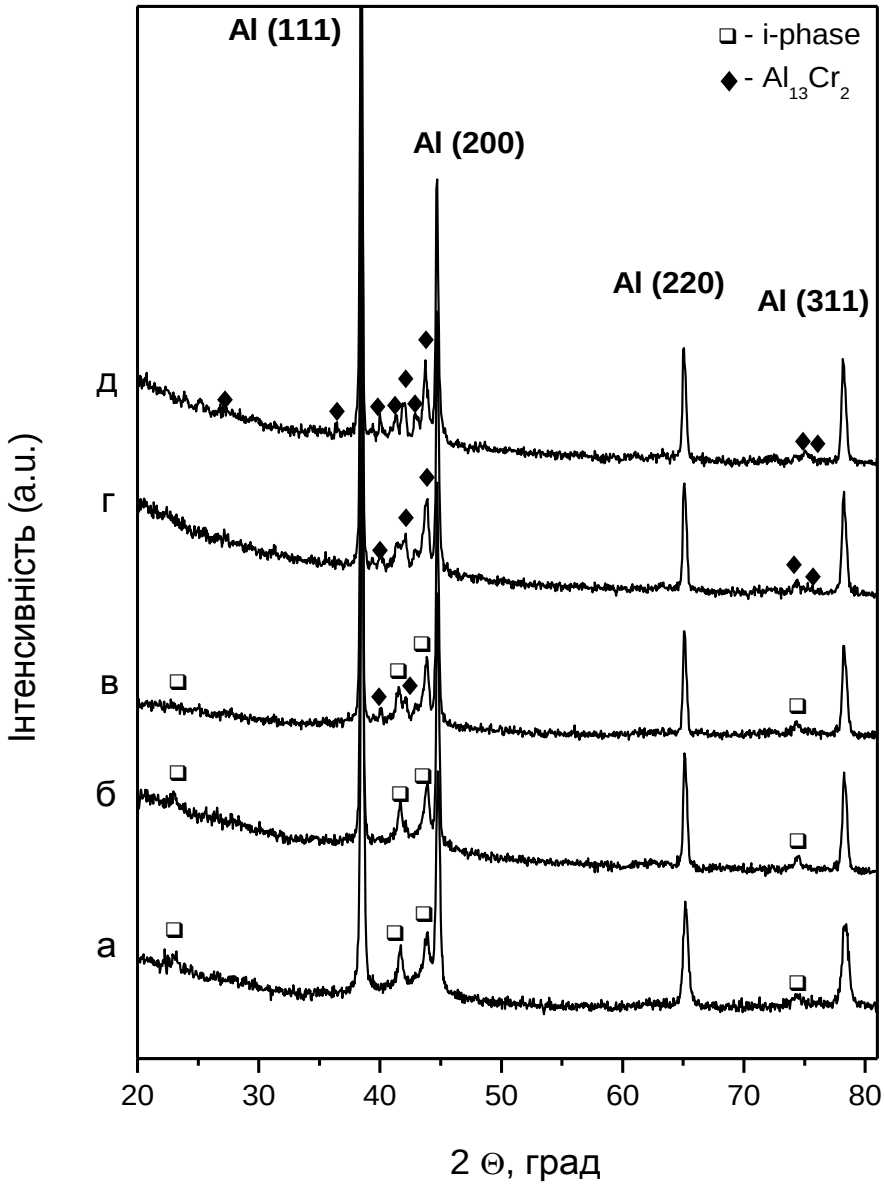


Рисунок 4.9 – Зміна виду рентгенограм порошків сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ та $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ після відпалювання протягом 1 год в вакуумі при різних температурах: а – вихідний стан; б — 400 °С; в – 435°С; г – 450 °С; д – 500 °С

Хімічний аналіз порошків різних фракцій досліджених сплавів показав, що вміст кисню коливається в межах 0,32 – 0,55 ваг.% Результати цього дослідження, на прикладі різних розмірних фракцій сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ наведено в табл. 4.2

Таблиця 4.2 – Залежність вмісту кисню від розміру фракцій сплаву $Al_{95}Fe_{2,5}Cr_{2,5}$

Фракція, мкм	Вміст кисню, ваг. %
-25	0,55
-40+25	0,52
-60+40	0,32

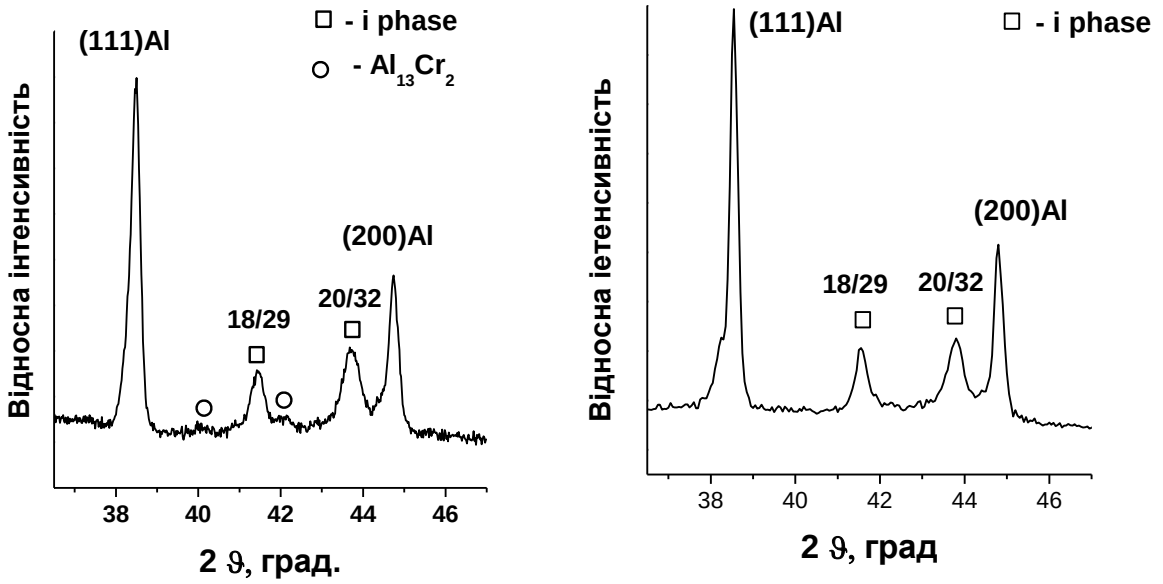
Таким чином, більший вміст кисню спостерігається в порошинках менших фракцій, в зв'язку з більшою сумарною поверхнею у випадку меншого діаметру порошинок. Як було показано в роботі [132], поверхня окремих частинок порошку, отриманих розпиленням розплаву водою високого тиску, вкрита оксидами, але їх склад та щільність можуть суттєво відрізняться в залежності від технологічних параметрів та складу сплавів. Також в роботі [250],було показано, що оксидна плівка у водорозпорошених порошках алюмінієвих сплавів має острівковий характер.

4.3 Дослідження особливостей формування структури наноструктурних жароміцних сплавів системи Al-Fe-Cr легованих Ti та Zr в процесі екструзії порошків

На основі технології отримання напівфабрикатів порошкових сплавів методом екструзії (Розділ 2), були отримані зразки жароміцних сплавів алюмінію системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr), у вигляді прутків ∅ 7 мм. На прикладі базового складу $Al_{94}Fe_3Cr_3$ було досліджено вплив умов екструзії на структурний стан напівфабрикату, враховуючи термічну стабільність квазікристалічної зміцнюючої фази. В цих експериментах температуру екструзії змінювали з 420 °С до 380 °С.

Рентгеноструктурний аналіз зразків сплавів системи Al-Fe-Cr, екструдованих при 420 °С виявляє наявність дифракційних максимумів не

тільки від наноквазікристалічної зміцнюючої фази (i-phase) але й інтерметалідів ($Al_{13}Cr_2$) (рис. 4.10 а).



а б

а – температура екструзії 420 °С; б – температура екструзії 380 °С.

Рисунок 4.10 – Фрагменти рентгенограм прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$, екструдованого при різних температурах

Наявність інтерметалідів видно з рентгенограми прутків, як підвищення інтенсивності на ділянці між лініями 18/29 та 20/32 квазікристалічної фази. При зниженні температури екструзії до 380 °С піки від інтерметалідів відсутні, тобто екструзія при температурі 380 °С забезпечує збереження в екструдованому прутку двофазної структури, яка була сформована в порошку після водного розпилення розплаву: матриця алюмінію, зміцнена ікосаедричними квазікристалічними частинками (рис. 4.10 б).

СЕМ дослідження показує, що квазікристалічні частинки при екструзії, принаймні в обраних умовах, перерозподіляються, концентруючись в смугах відповідно до витягування кожної порошинки вздовж осі прутка (рис. 4.11) Квазікристалічні частинки досить рівномірно розподіляються по поверхні шліфа і велике скупчення частинок трапляється не дуже часто.

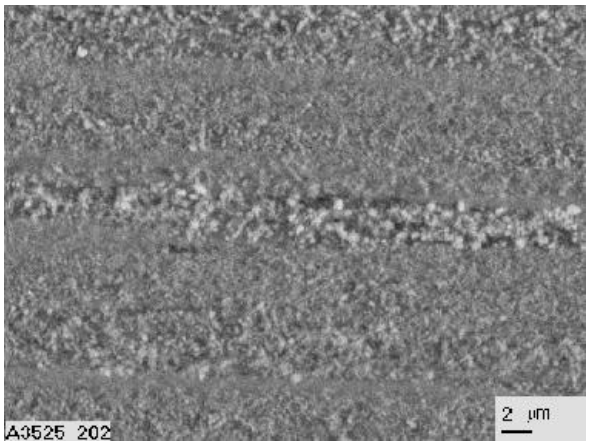


Рисунок 4.11 – СЕМ зображення в зворотно розсіяних електронах структури прутку з сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$, екструдованого при 380 °С

Завдяки обраному режиму виготовлення прутків, а саме екструзії при 380 °С, в усіх прутках сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr) було збережено двофазний стан Al + наноквазікристлічні зміцнюючи частинки (рис. 4.12 – 4.14), тобто структурний стан екструдованих прутків всіх складів, що було досліджено, не відрізнявся від швидко закристалізованого порошку.

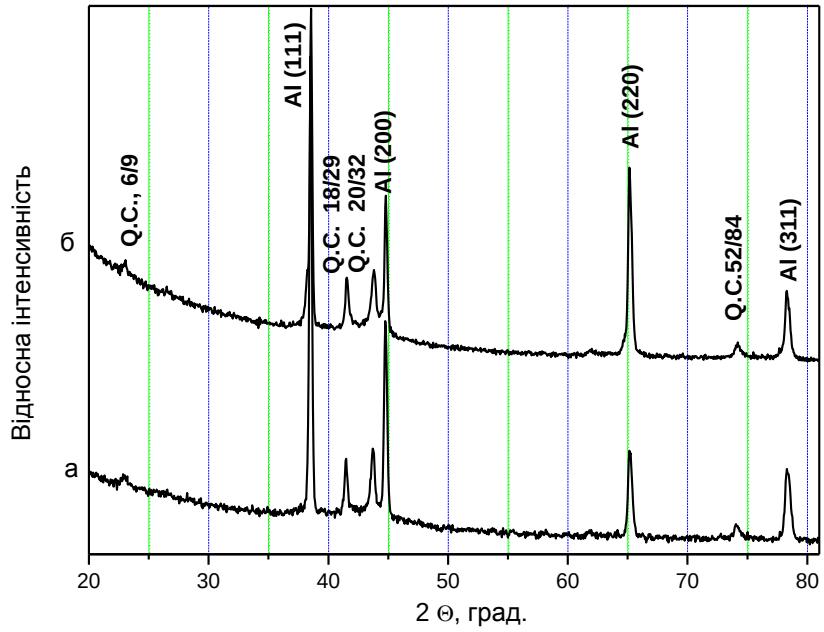


Рисунок 4.12 – Рентгенограми сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ у різних станах: а – порошок, б – екструдований пруток.

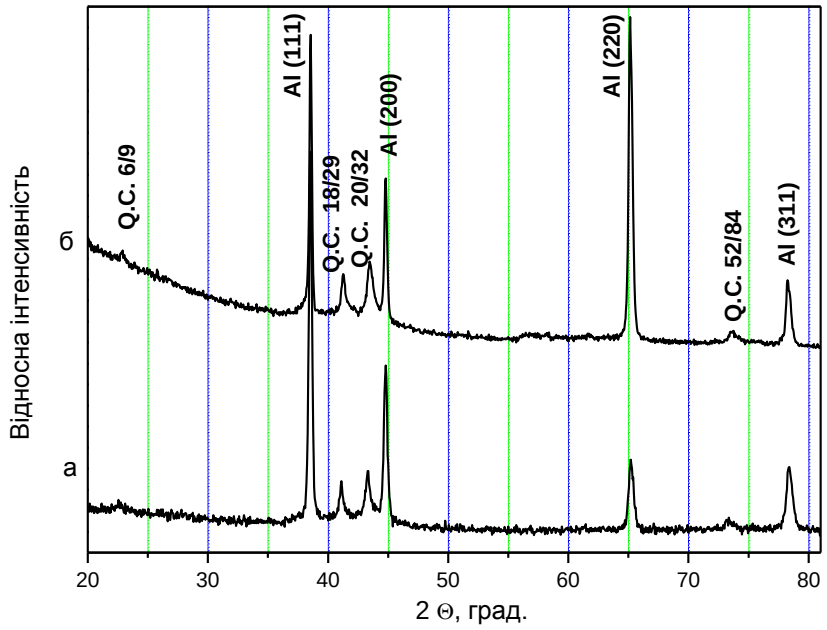


Рисунок 4.13 – Рентгенограми сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ у різних станах: а – порошок, б – екструдований пруток.

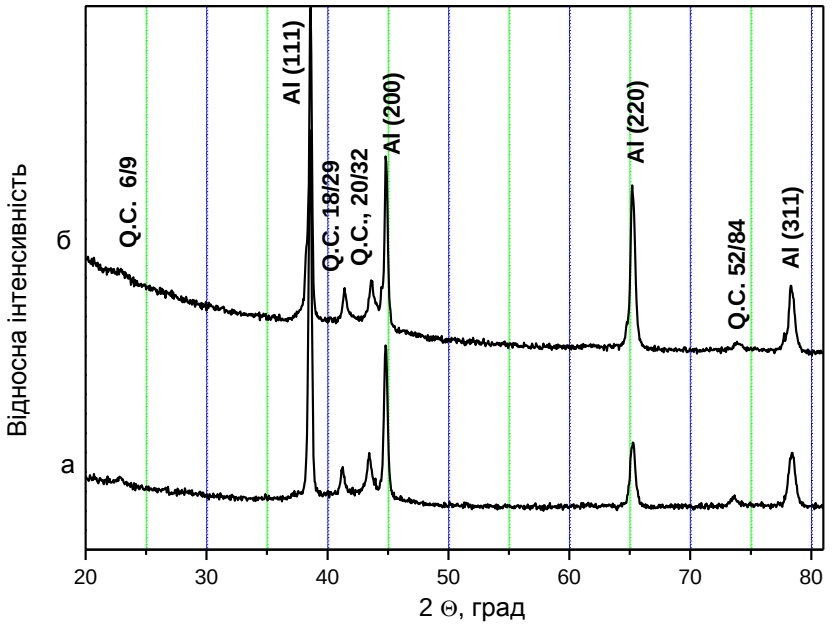


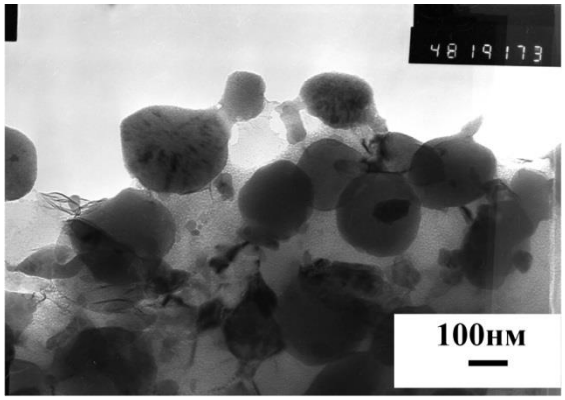
Рисунок 4.14 – Рентгенограми сплаву Al_{94} $Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ у різних станах: а – порошок, б – екструдований пруток.

Структура прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, де отримано у контрасті як частинки наноквазікристалів, так і комірчасту структуру матриці наведена на рис. 4.15.

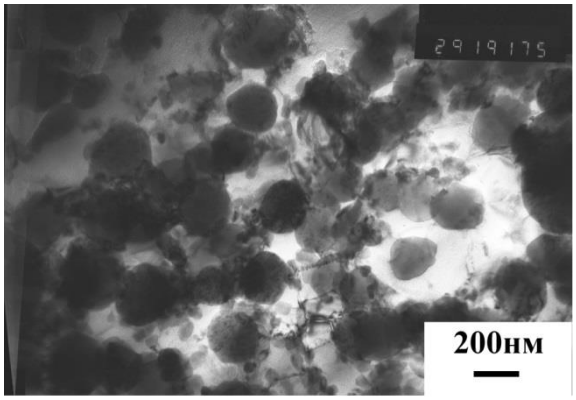
Типові квазікристалічні частинки в прутках сплавів системи Al-Fe-Cr як на ТЕМ знімках у світлому полі (рис. 4.15 а, б) так і на знімку в темному полі (рис. 4.15 в) завжди мають округлу форму та характерний "ялинковий" контраст в зображенні темного поля [47,72, 141] . Світла частинка посередині рис. 4.15 д не є квазікристалічною, а є нано-розмірним зерном α-Al. Рис. 4.15 д підтверджує, що в порошкових прутках жароміцних сплавів Al-Fe-Cr, отриманих з водорозпилених порошків, формується дуже мале зерно α-Al розміром 100-500 нм. Цей фактор є дуже важливим для формування високої міцності прутків. На основі проведеного статистичного аналізу можна зазначити, що в усіх зразках прутків сплавів системи Al-Fe-Cr, розмір зміцнюючих наночастинок квазікристалів знаходився в межах 40-150 нм.

ТЕМ зображення структури прутків сплавів системи Al-Fe-Cr доводять, що тонка структура напівфабрикатів є нерівномірною – спостерігаються дільниці з різним розміром як зміцнюючих квазікристалічних частинок, так і зерен алюмінієвої матриці (рис. 4.16), що є наслідком різниці в структурі частинок порошку, яка в свою чергу залежить від розміру структурних складових вихідних часток порошку. На рис. 4.16 а наведена типова структура сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$, розмір зміцнюючи частинок складає 80 – 100 нм. Поряд з цим є області як з дуже дисперсними квазікристалічними частками 40-80 нм (рис. 4.16 б), так і з порівняно крупними частками розміром до 200 нм (рис. 4.16 в).

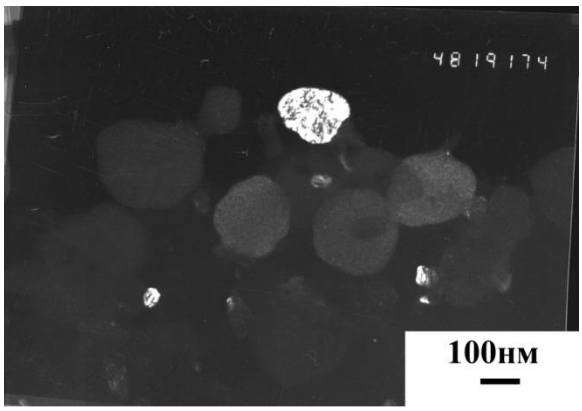
Аналіз отриманих авторами результатів дає підґрунтя вважати, що разнозеренність Al матриці та наявність частинок різного розміру не зменшує, а можливо навіть підвищує оптимальне співвідношення міцності та пластичності досліджуваних сплавів. Відомо, що нано-зміцнюючи частинки меншого розміру сприяють підвищенню міцності матеріалу, а біль крупні частинки відповідають за високий рівень пластичності.



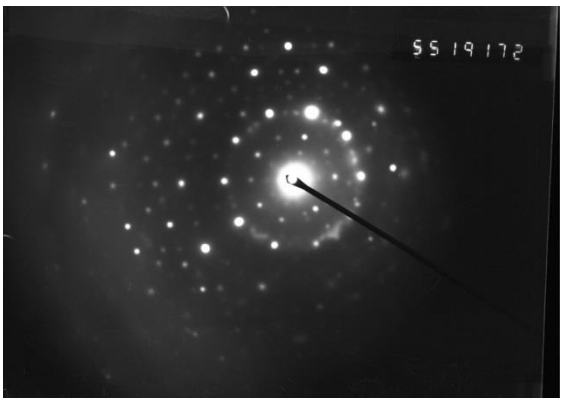
а



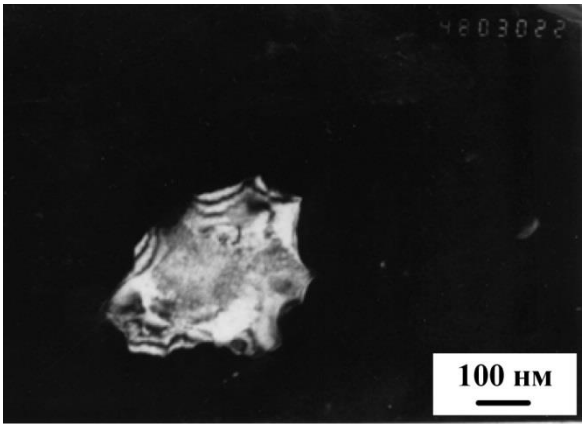
б



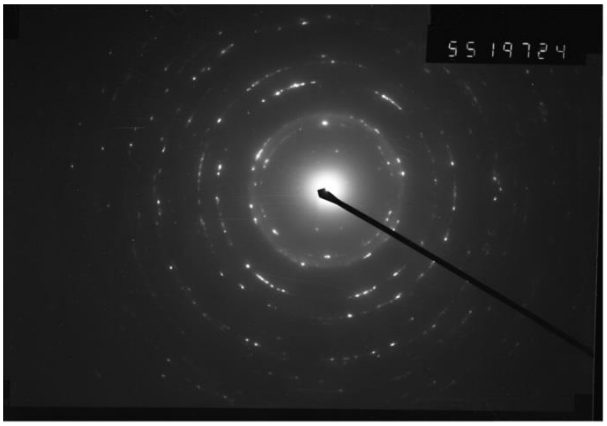
в



г



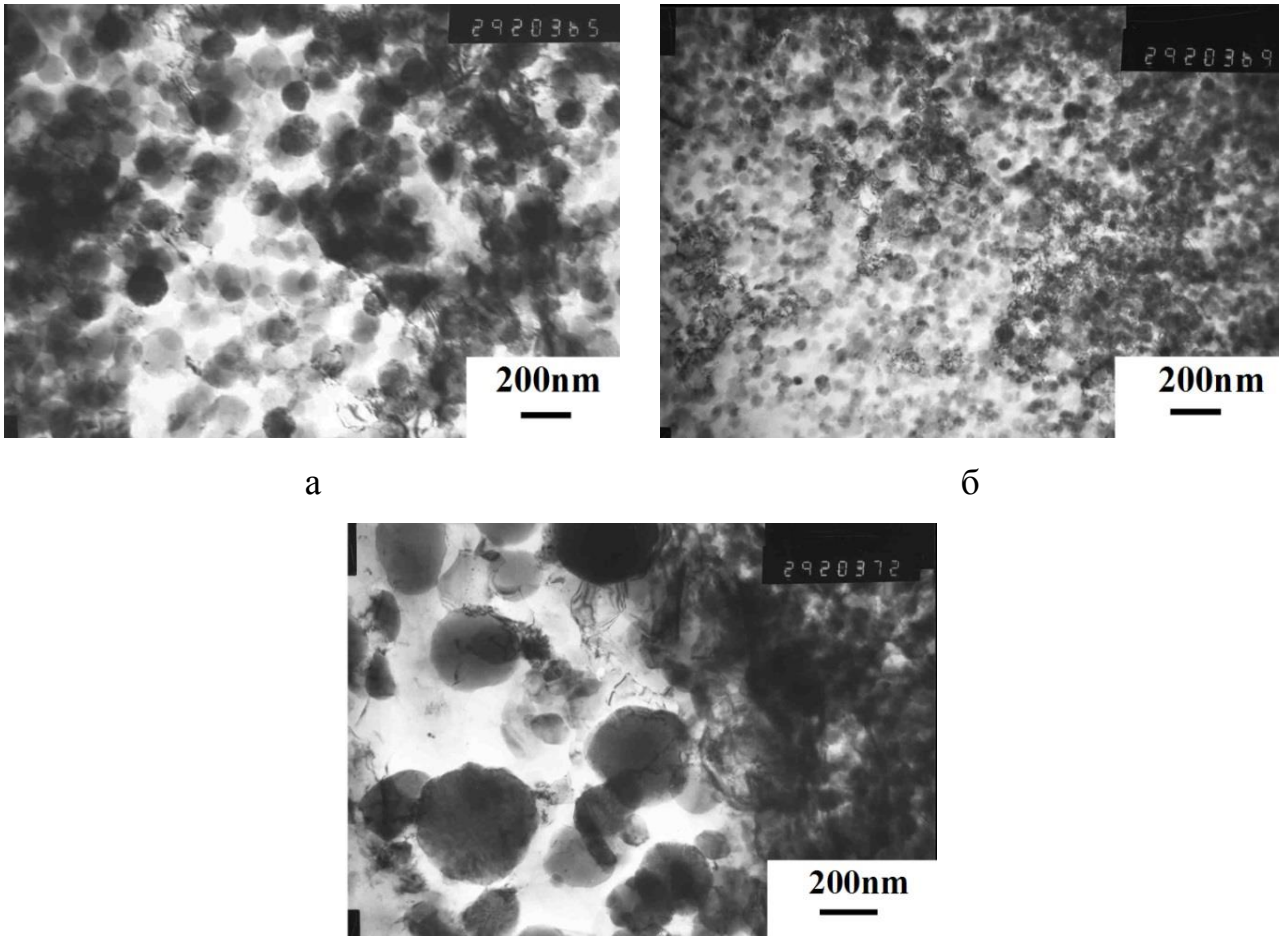
д



е

Рисунок 4.15– Структура прутка у вихідному стані зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, ТЕМ дослідження: а, б – зображення світлого поля; в, г – зображення темного поля (в) з використанням рефлексів і-фази (г); д, е – зображення темного поля (д), з використанням рефлексів від матриці α-Al (е), зразок для дослідження виготовлено з поверхні, перпендикулярної напрямку екструзії.

Легуючі добавки, що сильно спотворюють кристалічну гратку твердого розчину алюмінію, сприяють підвищенню жароміцності алюмінієвих сплавів [253].



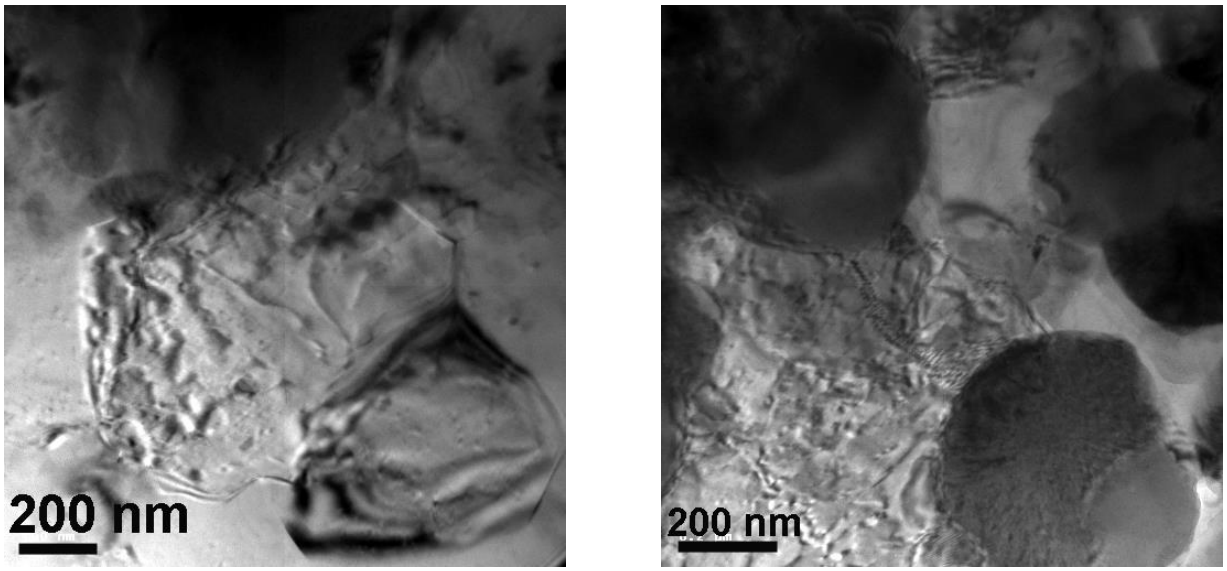
а б

в

Рисунок 4.16 – Зображення структури порошкового прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$. Зразок для дослідження взято перпендикулярно осі прутка

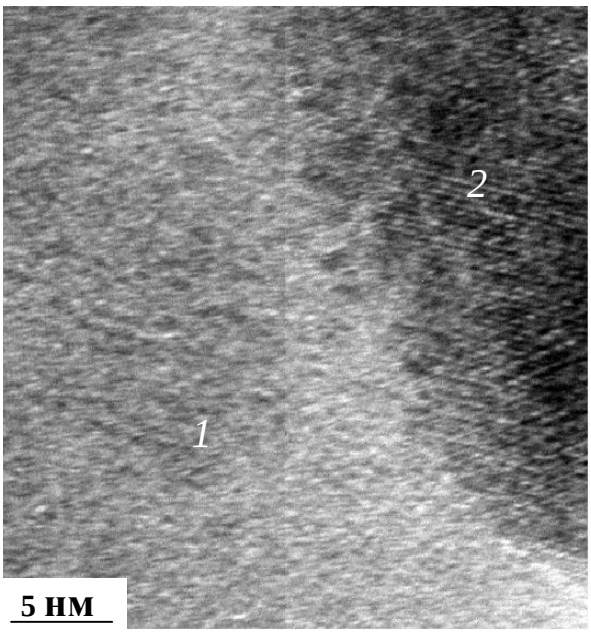
Як показало дослідження структури на мікроскопі високого розрізнення JEM-2100F в досліджуваних сплавах, зміцнених на ноночастинками квазікристалів ця вимога виконується (рис. 4.17 а, б). На електронних знімках можна розрізнити алюмінієву матрицю зі своїми міжплощинними відстанями та квазікристалічні частинки, в яких відзіркалюючі площини знаходяться під

кутом 72° одна до другої, що відповідає симетрії 5го порядку (360°/5=72°) (рис. 4.18).



а б

Рисунок 4.17 – Тонка структура прутка, отримана на мікроскопі JEM-2100F



1 – алюмінієва матриця; 2 – квазікристалічна частинка.

Рисунок 4.18 – Тонка структура прутка з сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$

4.4 Дослідження механічних властивостей наноструктурованих сплавів системи Al-Fe-Cr з квазікристалічним зміцненням

Твердість та механічні характеристики сплавів системи Al-Fe-Cr наведено в табл 4.3. Іспити на розтягування було проведено, як при кімнатній та і при підвищених до 300 °С температурах.

Таблиця 4.3 – Механічні властивості, що були отримані при іспитах на розтяг прутків алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr)

Хімічний склад, ат. %	Температура випробування						
	20 °С				300 °С		
	Твердість, HV, МПа	$\sigma_{0,2,}$ МРа	$\sigma_{в,}$ МРа	δ, %	$\sigma_{0,2,}$ МРа	$\sigma_{в,}$ МРа	δ, %
$Al_{94}Fe_3Cr_3$	1660	485	542	7,0	283	297	3,5
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$	1730	546	585	8,4	328	345	3,9
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$	1990	648	677	7,0	331	351	1,8

Найбільші значення мікротвердості (2,25 – 2,75 ГПа) для досліджених сплавів отримано при температурі рідкого азоту -196 ^{o}С. З підвищенням температури мікротвердість поступово знижується для всіх сплавів, і при 300 ^{o}С її значення майже однаково і становить для всіх сплавів: 1,57 – 1,68 ГПа [254].

Як відомо, модуль Юнга композиту формується з вкладів його фазових складових за адитивним законом, тому аналіз отриманих значень модулю пружності з структурними даними для кожного зразку може зокрема дати уточнюючу інформацію щодо кількості квазікристалічної фази. В табл. 4.4 наведено значення модулю Юнга зразків з досліджуваних сплавів. З таблиці бачимо, що легування Ті та Zr дещо збільшує модуль пружності, а збільшення

температури екструзії не призводить до зміни значення модулю Юнга.

Як видно з таблиць 4.3 та 4.4 додаткове легування сплаву Al-Fe-Cr тугоплавкими металами, зокрема Ti і Ti+Zr підвищують як твердість так і модуль пружності наноструктурних сплавів системи Al-Cr-Fe змінених квазікристалами.

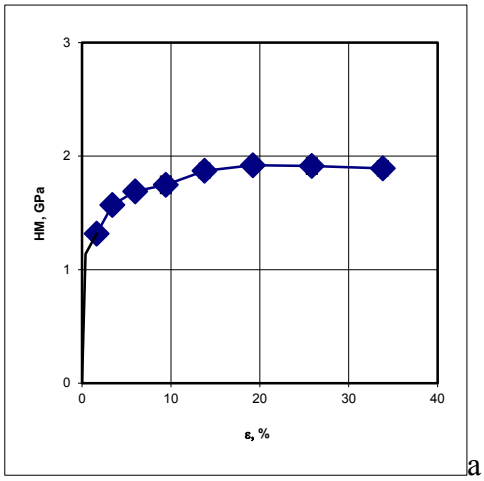
Таблиця 4.4 – Модуль пружності напівфабрикатів сплавів системи Al-Cr-Fe, отриманих при температурі екструзії 350 та 400 °С

Сплав	Модуль пружності Е, ГПа	
	$T_{екстр.}$ 400 ^{0}C	$T_{екстр.}$ 350 ^{0}C
$Al_{94}Fe_3Cr_3$	87,5	87,7
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$	89,6	89,8
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$	90,0	90,0

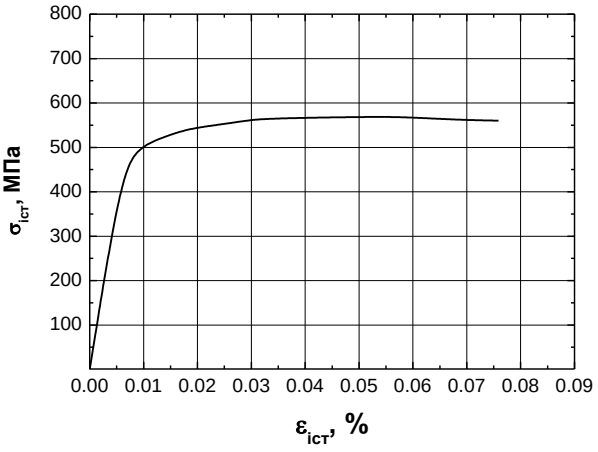
Механічні властивості сплавів системи Al-Fe-Cr також досліджували методами індентування з побудовою кривих деформації [222].

Отримані результати (рис. 4.19) показали, що в сплавах які вміщають квазікристалічну фазу, на кривих деформації спостерігається стадія розміцнення, як в суцільному квазікристалі але в меншому ступені. Ймовірно ступінь розміцнення пов’язана з кількістю квазікристалічної фази в зразку. Рентгенографічне дослідження показує, що в сплаві складу $Al_{94}Fe_3Cr_3$ кількість квазікристалічної фази дещо більша, ніж в сплавах легованих Ti та Zr, тому і знеміцнення на кривій деформації в сплаві складу $Al_{94}Fe_3Cr_3$ дещо більше.

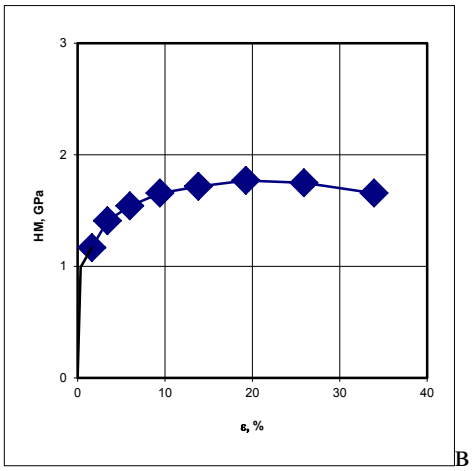
Наявність стадії розміцнення в зразках жароміцних алюмінієвих сплавів, зміцнених наноквазікристалічними частинками підтверджує і крива деформації, що була отримана зроблена по результатам іспитів на розтяг. При цьому, крива деформації також була перерахована в істині координати $\sigma_{іст}$ - $\varepsilon_{іст}$ (істинне напруження – істина деформація).



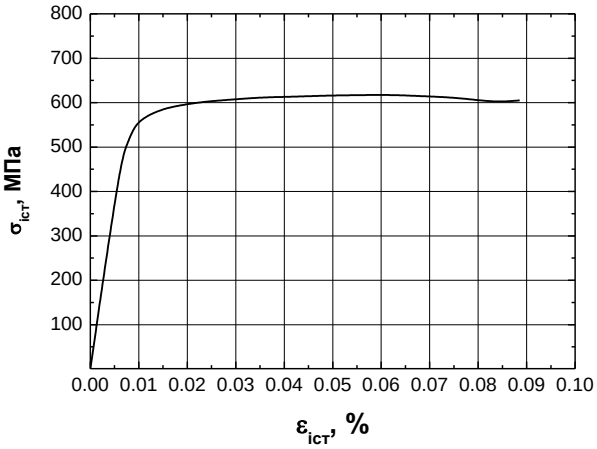
а



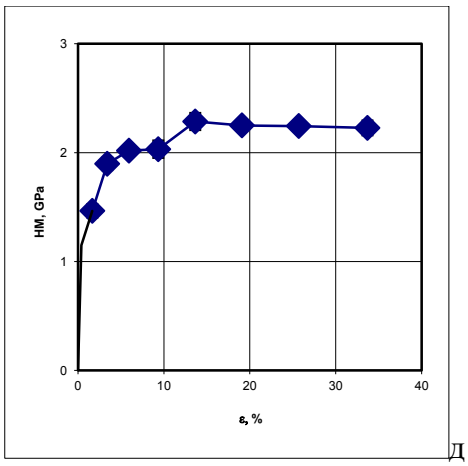
б



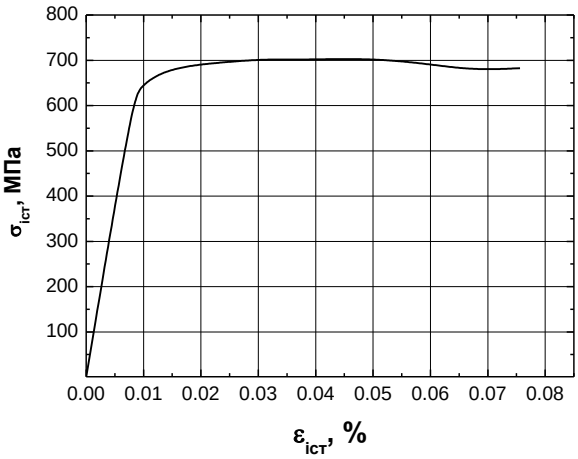
в



г



д



е

Рисунок 4.19 – Криві деформації, що були отримані на екструдованих сплавах: а, б – сплав $Al_{94}Fe_3Cr_3$, в, г – сплав $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, д, е – сплав $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$, а, в, д – криві деформації, що було отримано методом індентування; б, г, д - криві деформації, що були отримані по результатам іспитів на розтяг і перерахована в істині координати $\sigma_{ист}$ – $\varepsilon_{ист}$ (істинне напруження – істинна деформація)

Відомо, що в кристалічних матеріалах в координатах $\sigma_{іст}$ - $\varepsilon_{іст}$ завжди спостерігається тільки зміцнення [255], а знеміцнення неможливе, процес деформації не супроводжується рекристалізацією. В той же час в квазікристалах після стадії знеміцнення спостерігається стадія знеміцнення, хоча у випадку нанорозмірних квазікристалів, вона виражена не так явно [99].

4.5 Дослідження структурної стабільності сплавів системи Al-Fe-Cr (Ti, Zr) при довготривалих витримках при 300 °С

Дослідження структурної стабільності екструдованих напівфабрикатів порошкових сплавів системи Al-Fe-Cr, які зміцнені квазікристалічними частками, зроблено на прикладі сплавів $Al_{94}Fe_3Cr_3$, $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ та $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_{0.5}Zr_{0.5}$ (рис. 4.20 – 4.22). Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать, що після 500 год. відпалу при 300 °С починають з’являться дифракційні максимуми, які відповідають інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$.

Подальший відпал (до 1000 год) призводить до незначного збільшення інтенсивності дифракційних ліній інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$. Квазікристалічні зміцнюючі частинки при цьому зберігаються. Найбільш це помітно на прикладі дифракційних максимумів 20/32 квазікристалічної фази та ($\bar{8}20$) інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$ в сплаві $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_{0.5}Zr_{0.5}$, завдяки тому, що кутове положення цих ліній не співпадає, як у випадку сплавів $Al_{94}Fe_3Cr_3$ та $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$. На дифрактограмах можливо чітко зафіксувати присутність як квазікристалічної так і кристалічної зміцнюючих фаз. За літературними даними маємо, що квазікристалл $Al_{75}Fe_{13}Cr_{11}Ti_1$ є термічно стабільним до 773К [256].

При відпалі водорозпиленого порошку при 400 °С протягом 1 год. спостерігаються максимуми від інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$. Збільшення терміну відпалу екструдованого прутка складу $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ при 400 °С до 40 год. призводить до переходу метастабільної квазікристалічної фази в кристалічні інтерметаліди: крім дифракційних ліній від Al - матриці спостерігаються

максимуми від інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$ та з'являються максимуми від інтерметаліду Al_6Fe, який не спостерігався ні при відпалі при 300 °С, ні при відпалі водорозпиленого порошку при 400 °С протягом 1 год.

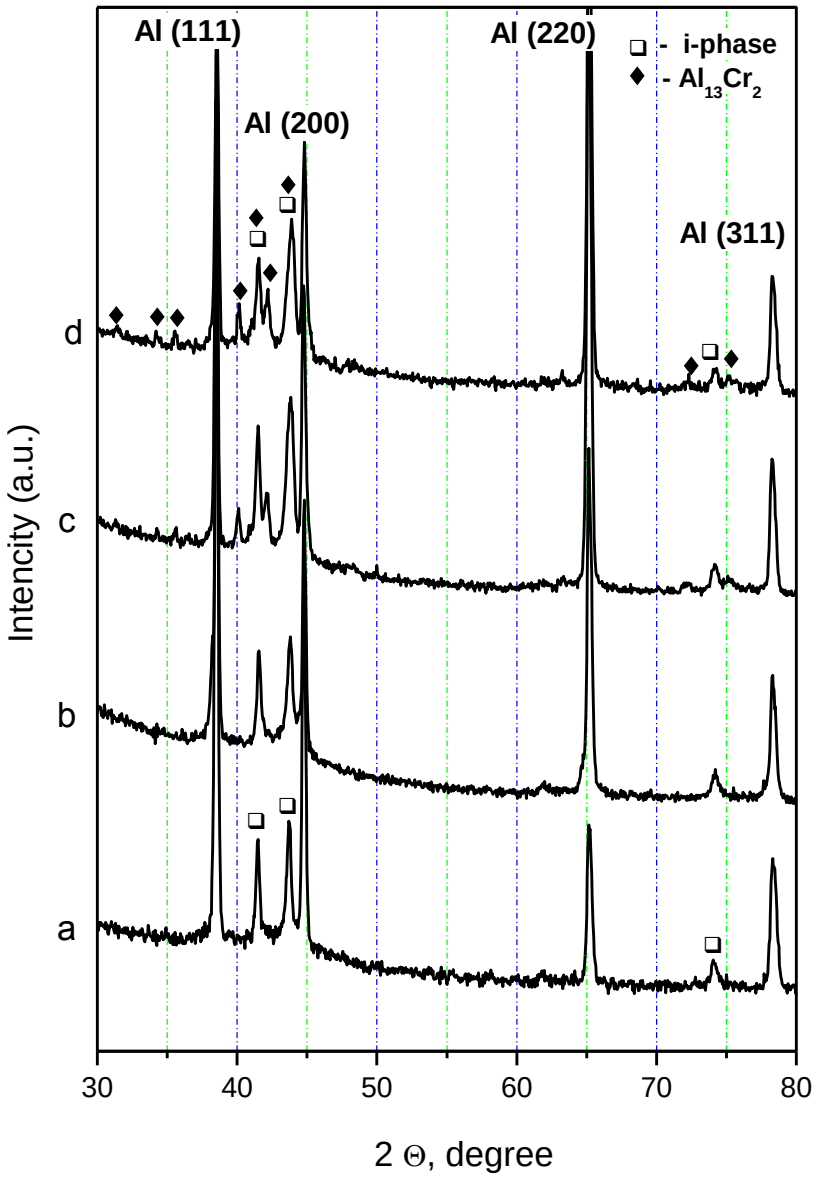


Рисунок – 4.20 Рентгенограми зі зразків сплавів $Al_{94}Fe_3Cr_3$ в вихідному стані та після відпалу при 300 °С: а – водорозпилений порошок; б – пруток; в – пруток, відпал 300 ^{0}С, 500 год; г – пруток, відпал 300 ^{0}С, 1000 год.

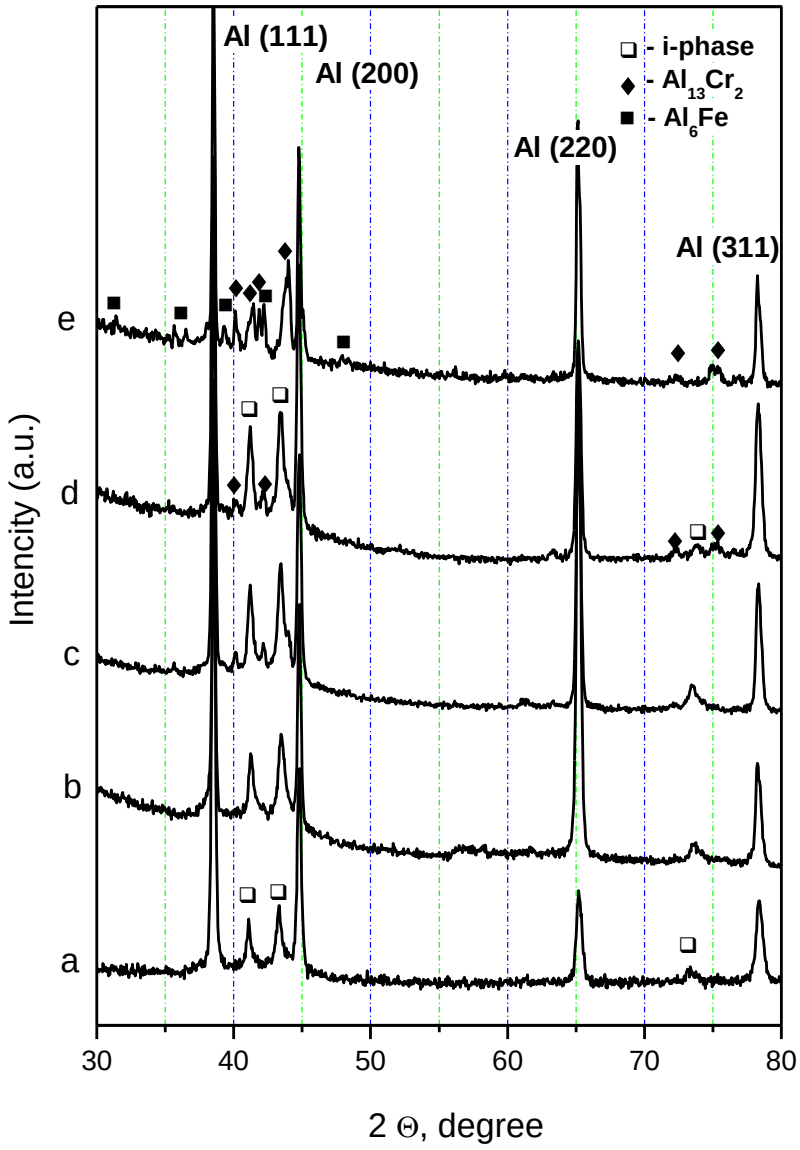


Рисунок – 4.21 Рентгенограми зі зразків сплавів $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ в вихідному стані та після відпалу при 300 °С: а – водорозпилений порошок; б – пруток; в – пруток, відпал 300 ^{0}С, 500 год; г – пруток, відпал 300 ^{0}С, 1000 год.

При ТЕМ дослідженні показано, що після відпалу при 300 °С в прутках ознак огрубіння структури на мікрорівні не має, тобто рекристалізація сплавів не відбувається. Розміри зерен матриці та наноквазікристалічних зміцнюючих частинок після відпалу, не зазнають значних змін, так же як і у вихідному стані

спостерігаються дільниці з різним розміром як зміцнюючих частинок, так і зерен алюмінієвої матриці (рис. 4.23).

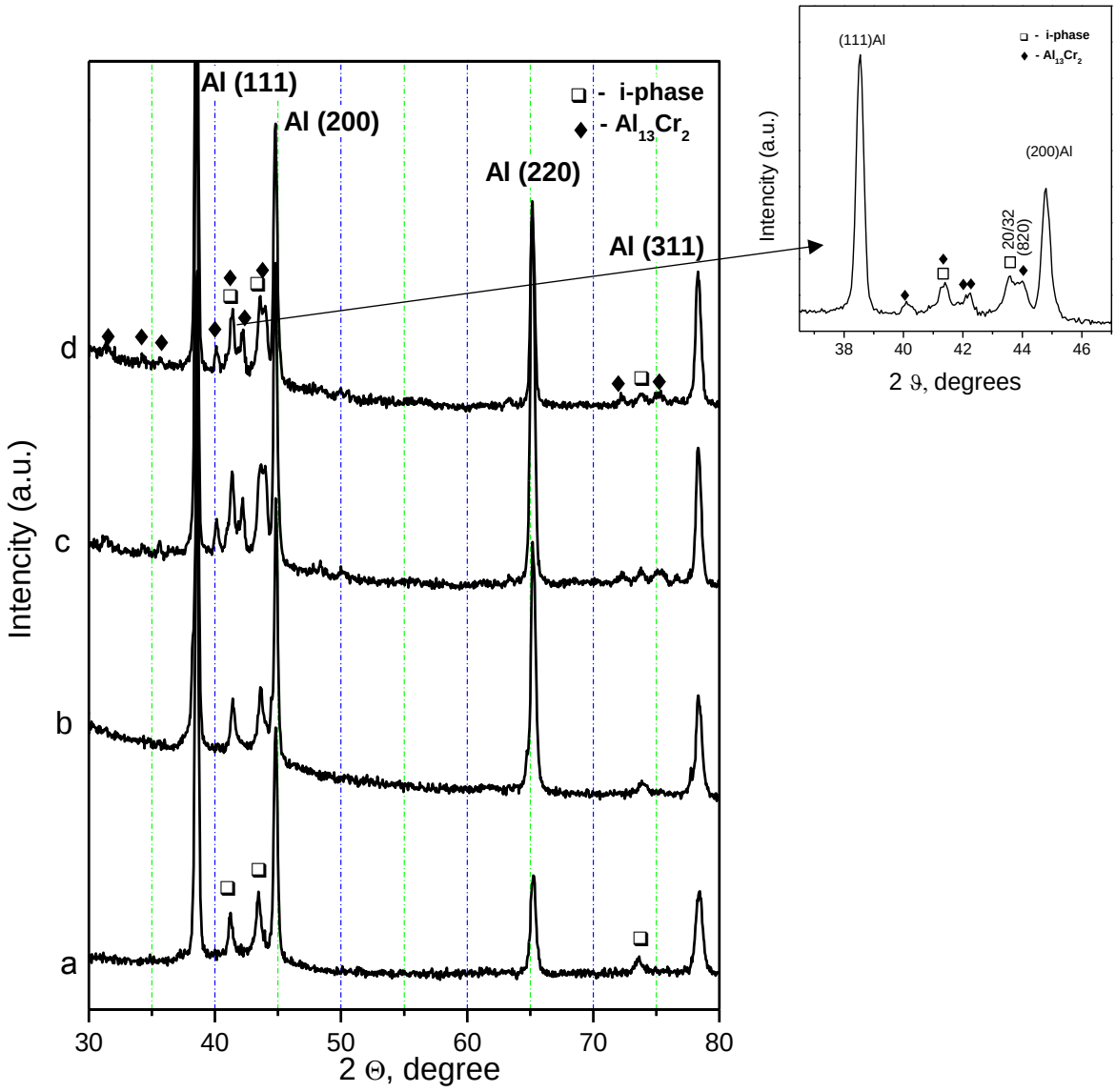


Рисунок – 4.22 Рентгенограми зі зразків сплавів $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ в вихідних станах та після відпалу при 300 °С : а – водорозпилений порошок; б – пруток; в – пруток, відпал 300 ^{0}С, 500 год; г – пруток, відпал 300 ^{0}С, 1000 год.

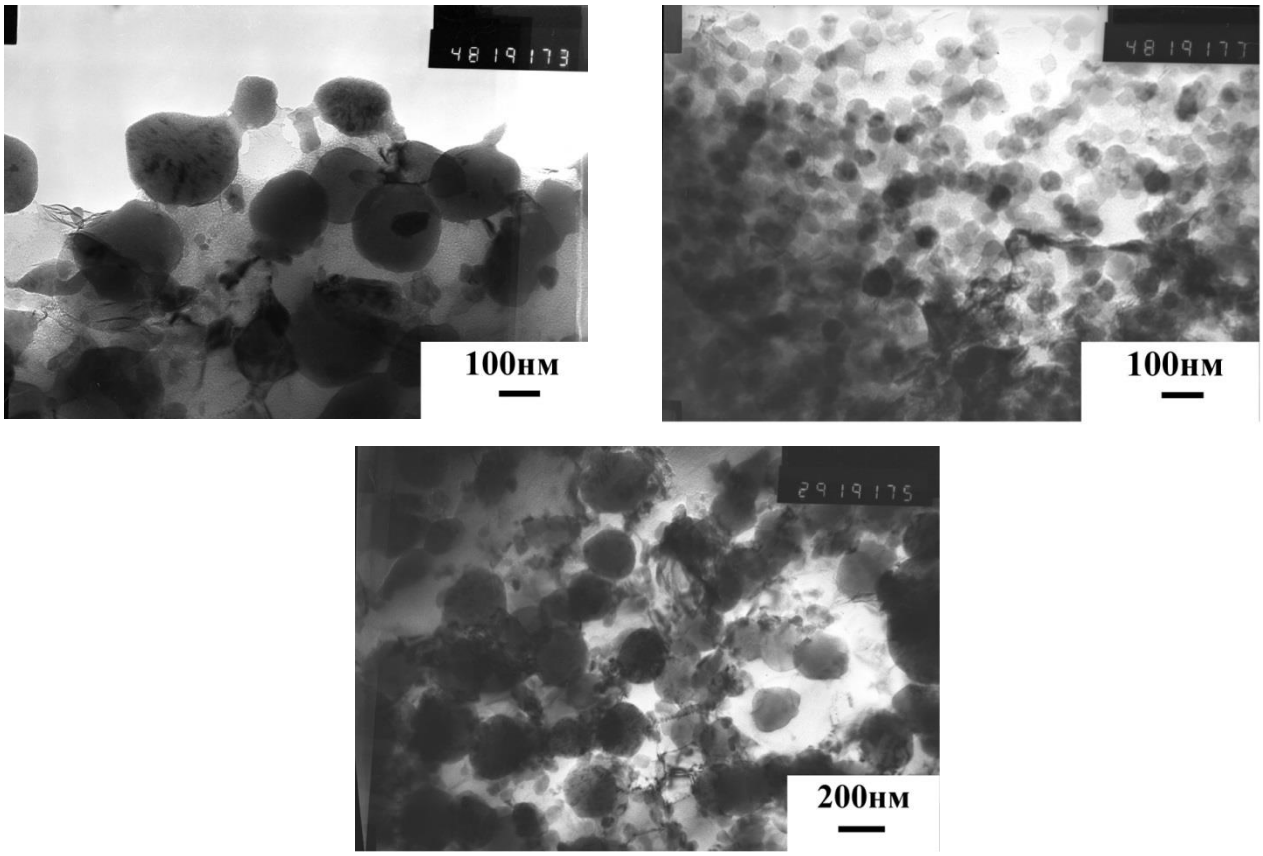


Рисунок 4.23 – Зображення структури прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ після відпалу 300 °С х 1000 год. Зразок для ТЕМ дослідження взято перпендикулярно вісі прутка

Після відпалу екструдованого прутка $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ при 600 °С протягом 3 год. спостерігаються головним чином максимуми від $Al_{13}Cr_2$, Al матриці та дві дифракційні лінії, які можливо ідентифікувати як рефлекси від інтерметаліду $Al_{13}Fe_4$. На місці найбільш інтенсивної лінії (222) від інтерметаліду Al_6Fe спостерігається лише незначний підйом фону (рис. 4.24).

Для з’ясування впливу довготривалого відпалу на механічні властивості сплавів системи Al-Fe-Cr було проведено довготривалий (до 1000 год.) відпал прутків при температурі 300 °С. Результати вимірювання твердості свідчать, що починаючи зі 100 год. відпалу фіксується деякий спад рівня твердості екструдованих зразків (рис. 4.25)..

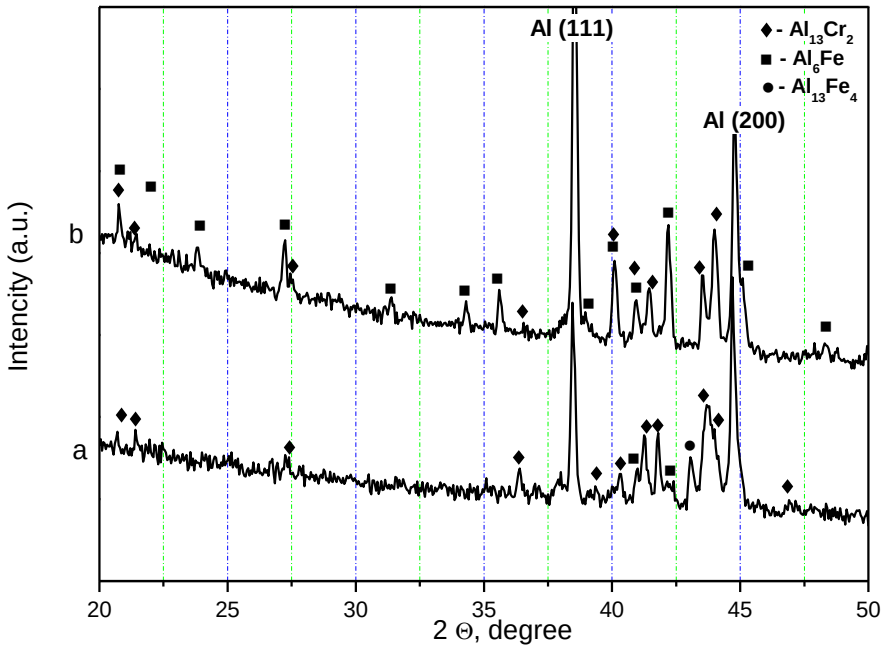


Рисунок – 4.24 Фрагменти рентгенограм прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$, після різних режимів відпалу: a – відпал при 400 °C протягом 40 год.; b – відпал при 600 °C протягом 3 год.

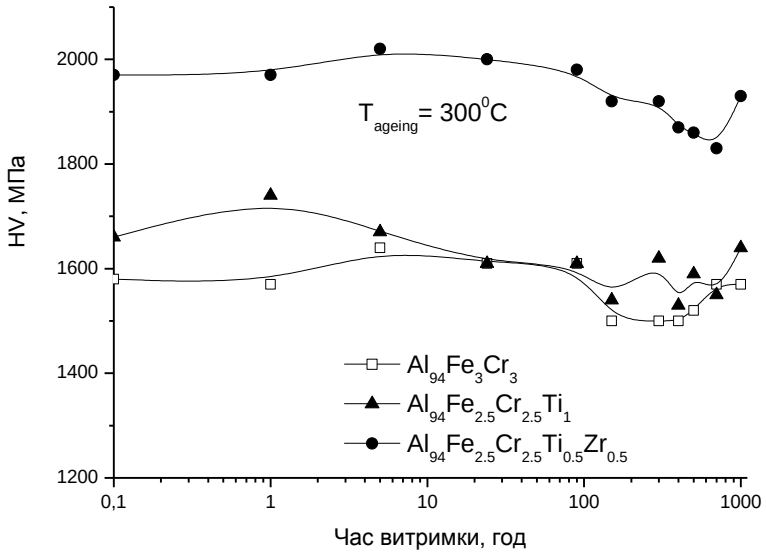
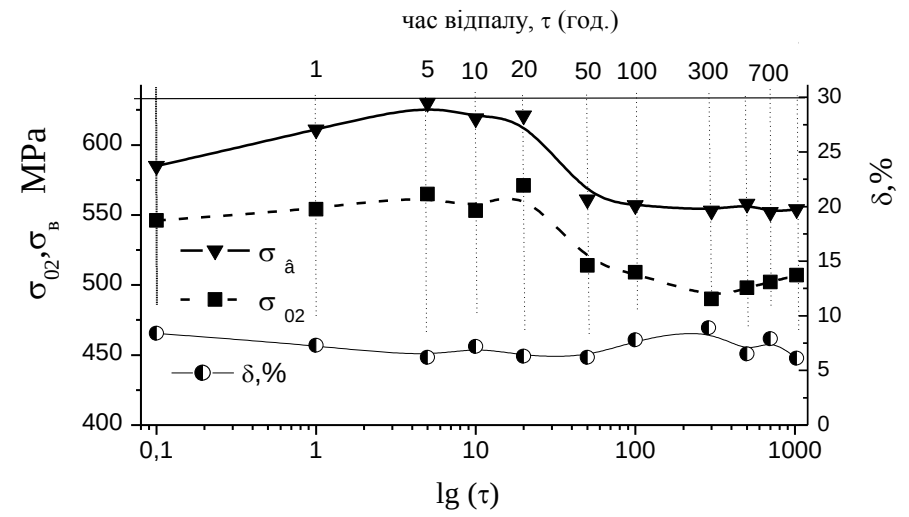
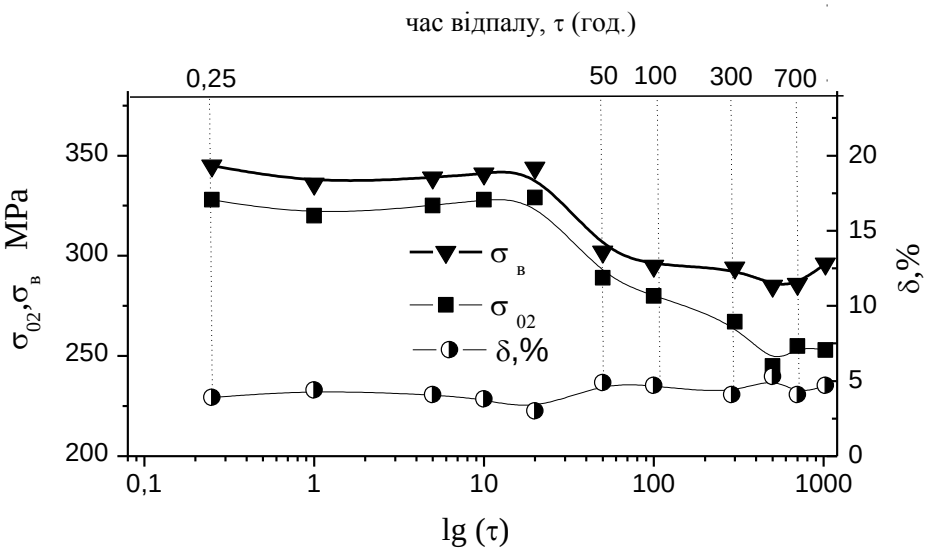


Рисунок 4.25 – Залежність твердості прутків зі сплавів системи Al-Fe-Cr від часу відпалу при 300 °C.

Зведені результати механічних випробувань на розтяг наведено на рис. 4.26. Видно, що пластичність всіх досліджених сплавів, практично не залежить від терміну відпалу (рис. 4.26 б), а міцність дещо знижуються. (рис. 4.26 а).



а



б

а – 20 °С; б – 300 °С.

Рисунок 4.26 – Залежність механічних властивостей прутків зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ від часу відпалу при 300 °С, при різних температурах випробування на розтяг

4.6 Формування структури жароміцних алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr+(Mo, Nb)

Хімічний аналіз отриманих порошків сплавів системи Al-Fe-Cr + (Mo, Nb), що провадили методами РФА і спектральними методами довів, що хімічний склад отриманих порошків є незмінним незалежно від розміру фракцій і дуже мало відхиляється від розрахункового. Вплив pH води на форму та рельєф поверхні частинок не спостерігається. Частинки характеризуються розмірами зерен в межах 0,2 – 1 мкм (рис. 4.27). Так же як і для інших порошків сплавів системи Al-Fe-Cr, отриманих розпиленням розплаву водою високого тиску [257], поверхня порошків сплавів системи Al-Fe-Cr+(Mo, Nb) вкрита оксидами.

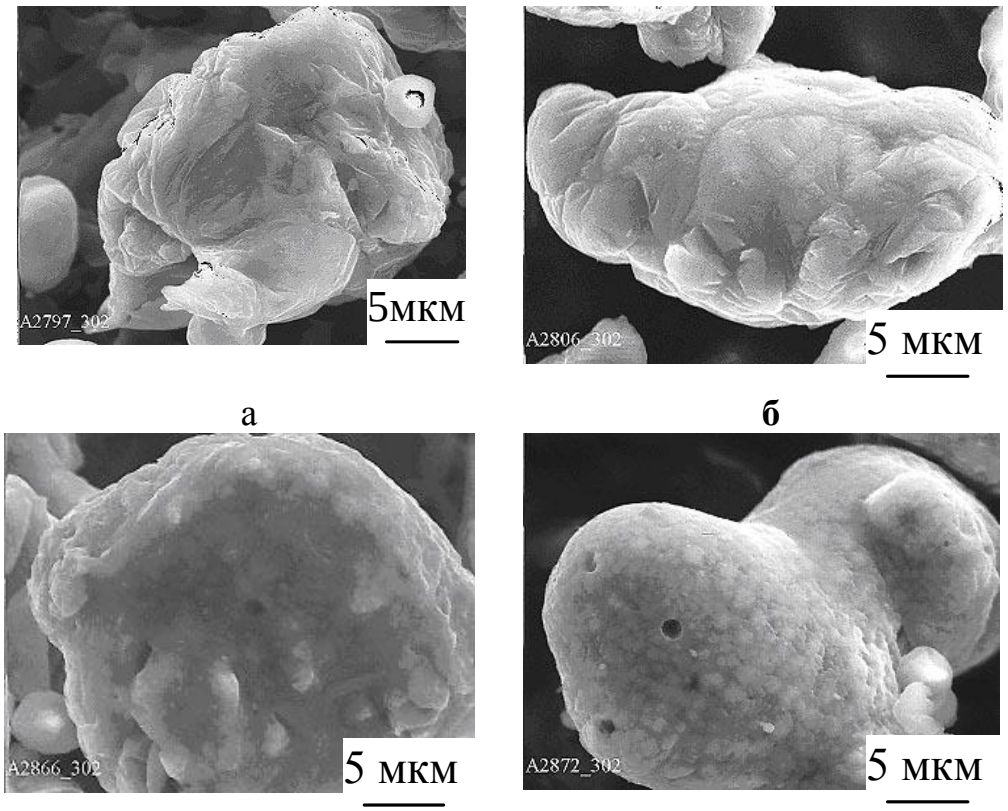


Рисунок 4.27 – Морфології поверхні часток водорозпилених порошків сплавів системи Al-Fe-Cr+(Mo, Nb) фракції (-40) мкм: а, б - $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$; в, г - $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$

Згідно з даними гранулометричного аналізу отриманих порошків, видно, що для усіх складів сплавів розмір порошинок, які було використано для отримання екструдованих прутків, знаходився в межах 10-40 мкм. (табл. 4.5, рис.4.28).

Таблиця 4.5 – Середній розмір частинок порошку сплавів системи Al-Fe-Cr + (Mo, Nb)

Сплав	Середній розмір часток, мкм
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$	24,7
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$	23,2

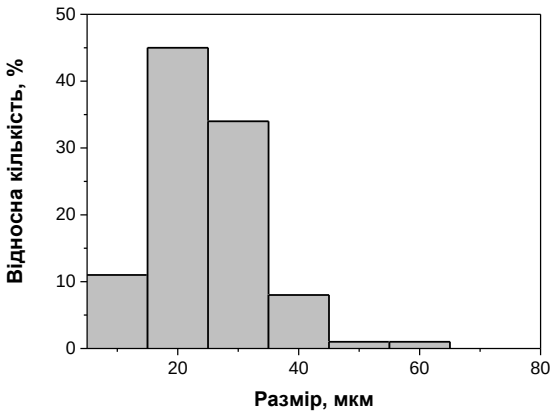
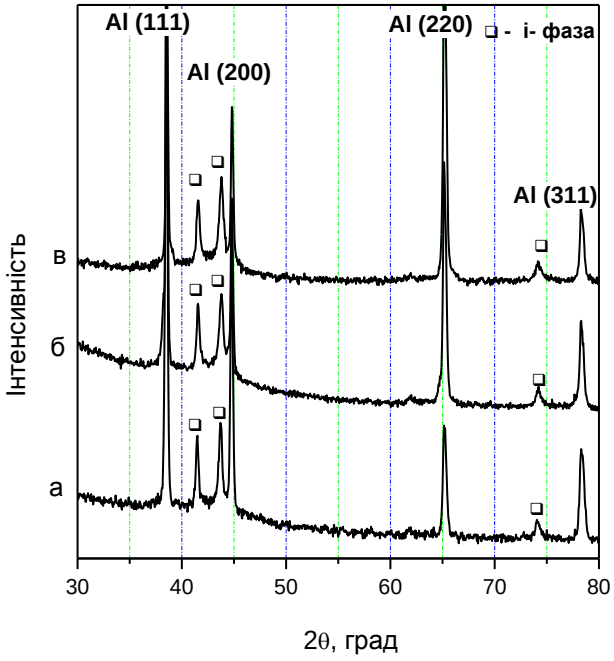


Рисунок 4.28 – Результати гранулометричного аналізу порошків, одержаних після розсіву з ситом (-40) мкм.

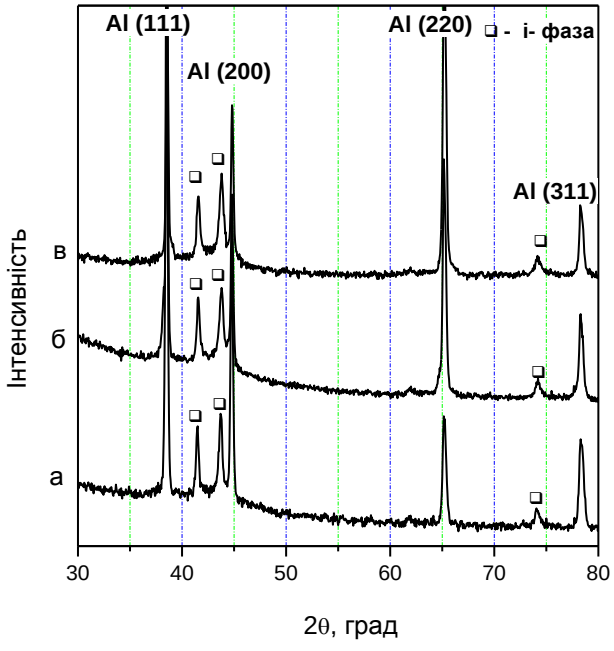
За даними рентгеноструктурного аналізу у всіх порошках досліджуваних складів була сформована двофазна структура – алюмінієва матриця, зміцнена ікосаедричними квазікристалічними частинками (і-фаза) (рис. 4.29 а) Після екструзії водорозпилених порошків квазікристалічна структура зміцнювальних частинок була збережена і в досліджуваних прутках. (рис. 4.29 б). Після витримки при 400 °С протягом 1 год. (умови механічних випробувань) квазікристалічні частинки залишались стабільними (рис. 4.29 в).

Кількість квазікристалічної зміцнюючої фази, яка була оцінена за даними рентгеноструктурного аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії, як у

порошках так і в екструдованих прутках лежить у межах 35 - 38 об.%. Ознак кристалічних інтерметалідів не виявлено.



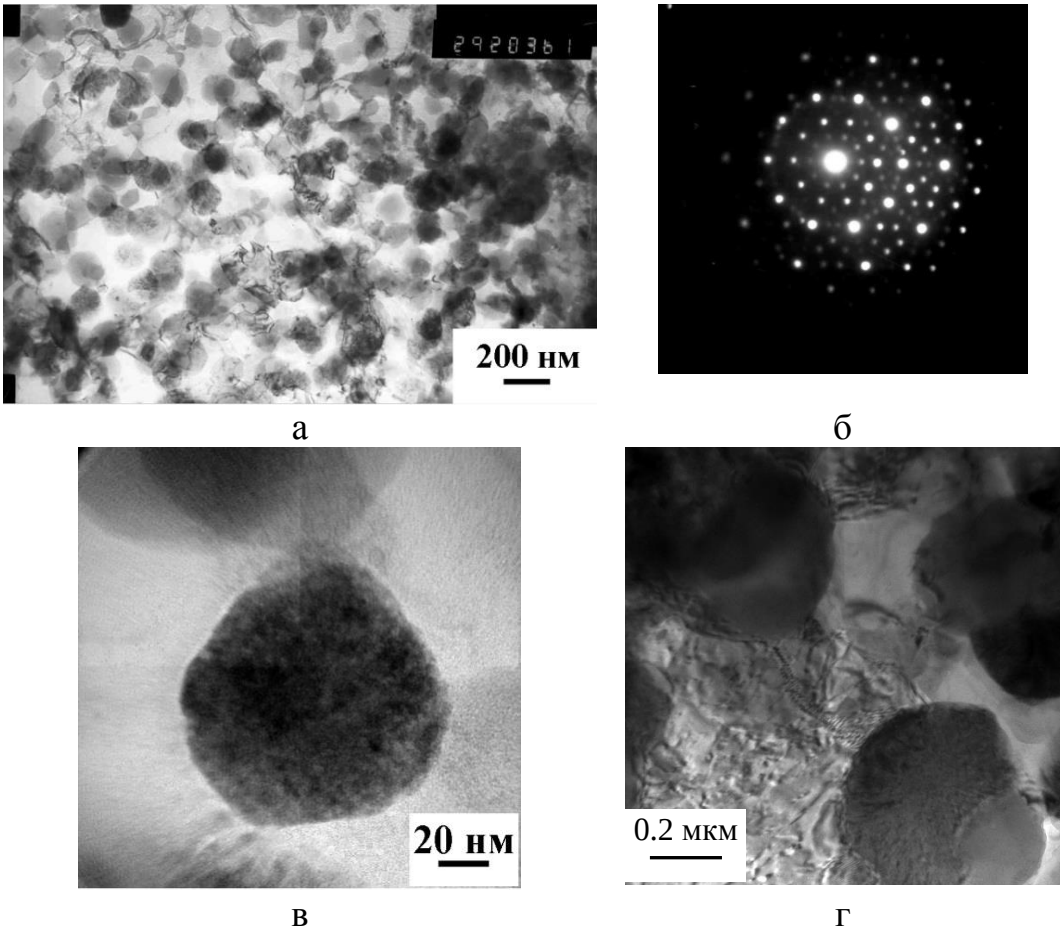
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$



$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$

Рисунок 4.29 – Рентгенограми сплавів системи Al-Fe-Cr + (Mo, Nb):
а – вихідний порошок; б – екструдований пруток – 330 °С; в – екструдований пруток після витримки при 400 °С протягом 1 години.

ТЕМ дослідження структури сплавів групи Al-Fe-Cr + (Ti, Mo, Nb) доводить, що структура сплавів досить типова для сплавів системи Al-Fe-Cr. Загальні риси структури, показані з прикладу сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$ зберігаються й інших складів сплавів системи Al-Fe-Cr + (Ti, Mo, Nb), тобто легування Ti, Mo, та Nb не змінює принципового вигляду структури алюмінієвих жароміцних сплавів системи Al-Fe-Cr зміцнених нанорозмірними квазікристалічними частинками (рис. 4.30 а), зображення електронної мікродифракції підтверджує квазікристалічну структуру зміцнюючих частинок (рис. 4.30 б).

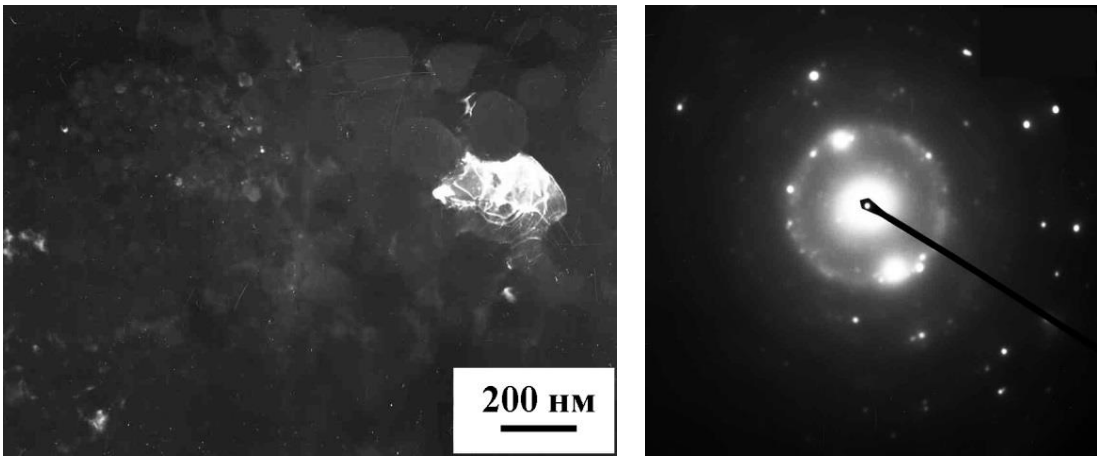


а б в г

Рисунок 4.30 – Структура прутків сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$: а – зображення у світлому полі; б – електронограма з найменшою селекторною діафрагмою від квазікристалічної зміцнюючої частинки; в – зображення квазікристалічної нанорозмірної зміцнюючої частинки в колоні мікроскопа високої роздільної здатності г – зображення міжфазної границі «матриця алюмінію – квазікристалічна зміцнююча частинка»

Більш детально нанорозмірна квазікристалічна частинка та границя розділу «квазікристалічна частинка – матриця» показана при ТЕМ дослідженні в мікроскопі високої роздільної здатності (рис. 4.30 в, г).

У всіх досліджених прутках формується дуже мале зерно α-Al. Середній розмір зерен становить 250 нм, що видно з ТЕМ зображення темного поля в рефлексі (200) α-Al. (рис.4.31).



а б

Рисунок 4.31 – Структура прутка сплаву Al_{94} $Fe_{2,5}Cr_{2,5}Nb_{0,5}Ti_{0,5}$: а – темне поле в рефлексі (200) α-Al; б – електронограма від матриці α-Al

Аналіз ТЕМ зображень сплавів групи Al-Fe-Cr +(Mo, Nb) показує, що їх тонка структура є нерівномірною – спостерігаються дільниці з різним розміром як квазікристалічних зміцнюючих частинок, так і зерен алюмінієвої матриці, що є наслідком різниці в структурі порошинок, яка в свою чергу залежить від швидкості охолодження в струмені води високого тиску

4.7 Механічні властивостей наноструктурованих сплавів системи Al-Fe-Cr +(Ti, Mo, Nb)

Вплив додаткового легування сплавів системи Al-Fe-Cr-Ti тугоплавкими елементами, а саме Mo та Nb на термічну стабільність механічних

властивостей, вивчено шляхом вимірювання твердості сплавів залежно від температури та тривалості відпалу, а також шляхом проведення механічних випробувань на згін та розтяг стандартних зразків при температурах 20 – 400 °С (табл. 4.6,4.7, рис. 4.32).

Результати визначення механічних характеристик дослідних сплавів при випробуванні на стискання та згин наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.6 – Залежність мікротвердості зразків еструдованих прутків сплавів системи Al-Fe-Cr +(Mo, Nb) в залежності від обраного легування.

Склад сплаву, ат. %	HV, MPa
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$	1930
$Al_{94}\ Fe_{2,5}Cr_3\ Nb_{0,5}$	1740

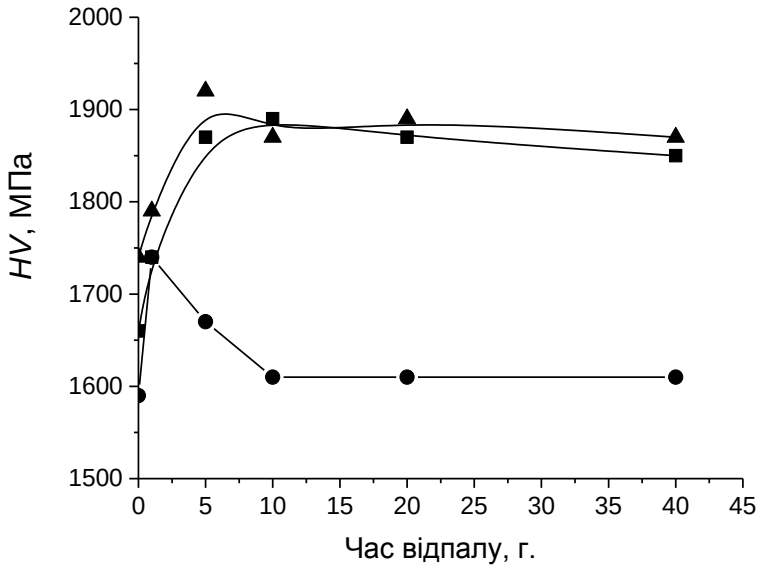


Рисунок 4.32 – Залежність мікротвердості прутків сплавів системи Al-Fe-Cr + (Ti, Mo, Nb) від часу відпалу та хімічного складу при температурі відпалу 400 °С: ● – $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$; ■ – $Al_{94}\ Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$; ▲ – $Al_{94}\ Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$

Дослідження залежності твердості екструдованих прутків від часу відпалу при температурі 300 і 400 ^oC доводить, що всі досліджені сплави

демонструють високу термічну стабільність (рис. 4.32). При тривалому відпалі при 400 °С твердість сплавів групи Al-Fe-Cr +(Mo, Nb) майже не знижується, порівняно зі сплавом $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, який не леговано Mo або Nb.

Таблиця 4.7 – Механічні властивості при випробуваннях на стискання та згин

№	Склад сплаву	Механічні властивості		
		Випробування на стискання	Випробування на згин	
		σ_{YS}, МПа	σ_{YS}, МПа	σ_p, МПа
1	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3\ Mo_{0,5}Ti_{0,5}$	451	488	702
2	$Al_{94}\ Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$	560	579	812
3	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Nb_{0,5}Ti_{0,5}$	599	620	832
4	$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3V_{0,5}$	469	479	683

Аналіз результаті механічних випробувань на розтяг при кімнатній та підвищених до 300 та 400 °С температурах, показує, що найбільша міцність за кімнатної температури досягається при спільному легуванні комплексами (Ti+Mo) та (Ti+Nb) (табл. 4.8).

Сплави системи Al-Fe-Cr леговані тільки Ti, Mo або Nb показують при випробуваннях трохи менші значення σ_B, але при цьому мають більшу пластичність до руйнування. Найкраще співвідношення характеристик і пластичності міцності при кімнатній температурі показує сплав $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$. Найкращі характеристики міцності при температурі випробувань 300 – 400 °С отримані після легування Nb і Ti + Nb.

Таким чином, розглянуті сплави показують рекордні для сплавів алюмінію характеристики міцності при температурі 400 °С ($\sigma_{0,2}$=186 МПа, σ_B=205 МПа). У той же час деформований сплав АН4Мц2 (Al-Zn-Mg-Ni-Fe-Zr-Sc) вже при 350 °С має σ_B = 40 МПа [127], а ливарний жароміцний сплав А380 при 400 °С має $\sigma_{0,2}$ менше 4 [258].

Таблиця 4.8 – Хімічний склад, твердість (HV) та механічні властивості (σ_{YS} – границя плинності, σ_{UTS} – границя міцності, δ – подовження до руйнування сплавів Al-Fe-Cr + (Mo, Nb) при випробуваннях на розтяг в діапазоні температур, в порівнянні з промисловими деформівними сплавами алюмінію 7076 та 2618.

Хімічний склад, ат. %	Температура випробування, °С									
	20 °С				300 °С			400 °С		
	HV, ГПа	σ_{YS}, МПа	σ_{UTS}, МПа	δ, %	σ_{YS}, МПа	σ_{UTS}, МПа	δ, %	σ_{YS}, МПа	σ_{UTS}, МПа	δ, %
$Al_{94}Fe_3Cr_3$	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
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Mo_{0,5}$	1,66	412	575	6,8	298	323	3,0	157	179	5,0
$Al_{94}Fe_{2,5}Cr_3Nb_{0,5}$	1,74	518	596	5,6	318	339	2,1	186	205	4,9
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

4.8 Структура та механічні властивості сплавів системи Al–Fe–Si–V, легованих Cr, Ti та Zr

Відомо, що рівень жароміцності сплавів визначається розміром та кількістю зміцнювальних частинок, опором частинок укрупненню, якістю твердого розчину (максимальна міцність міжатомного зв’язку та мінімальне викривлення кристалічної ґратки) [244].

Найбільш розповсюдженими та опанованими у виробництві на промислових підприємствах багатьох країн світу є сучасні алюмінієві сплави, зміцнені кристалічними інтерметалідами, які можуть ефективно застосовуватись для роботи при температурах до 300–400 °С. Відповідно до розроблених технологій, сплави цієї групи здебільш виготовляють методами порошкової металургії — консолідацією порошку газового розпилення.

Компанією Allied-Signal Inc (США) було розроблено жароміцний сплав типу FVS0812 (Al–8,5Fe–1,3V–1,7Si). Структура такого сплаву складається з дрібних майже сферичних інтерметалідних частинок $Al_{13}(FeV)_3Si$, рівномірно

розподілених в алюмінієвій матриці. Формування зміцнювальної фази $Al_{13}(FeV)_3Si$ залежить від співвідношення атомів Fe / V. Оптимальні умови для її формування виконуються при співвідношенні Fe / V ~ 5–11. Механічні властивості цих сплавів дещо різняться залежно від технології виготовлення дослідних зразків [127, 259, 260].

Одним із шляхів підвищення механічних властивостей алюмінієвих сплавів такого типу для роботи при температурах 300 °С є їх додаткове легування перехідними металами, які зміцнюють твердий розчин матриці та утворюють інтерметаліди, що не коагулюють за високих температур [261, 262].

Тому, дуже перспективно виглядає модифікувати стандартний сплав FVS0812 системи Al–Fe–V–Si за рахунок додаткового легування Cr, Ti та Zr. Принцип легування хромом визначали з умови, щоб співвідношення (Fe + Cr) / V не виходило за межі ~ 5–11.

Рентгенограми з порошків та прутків дослідних сплавів представлені на рис. 4.33 – 4.35.

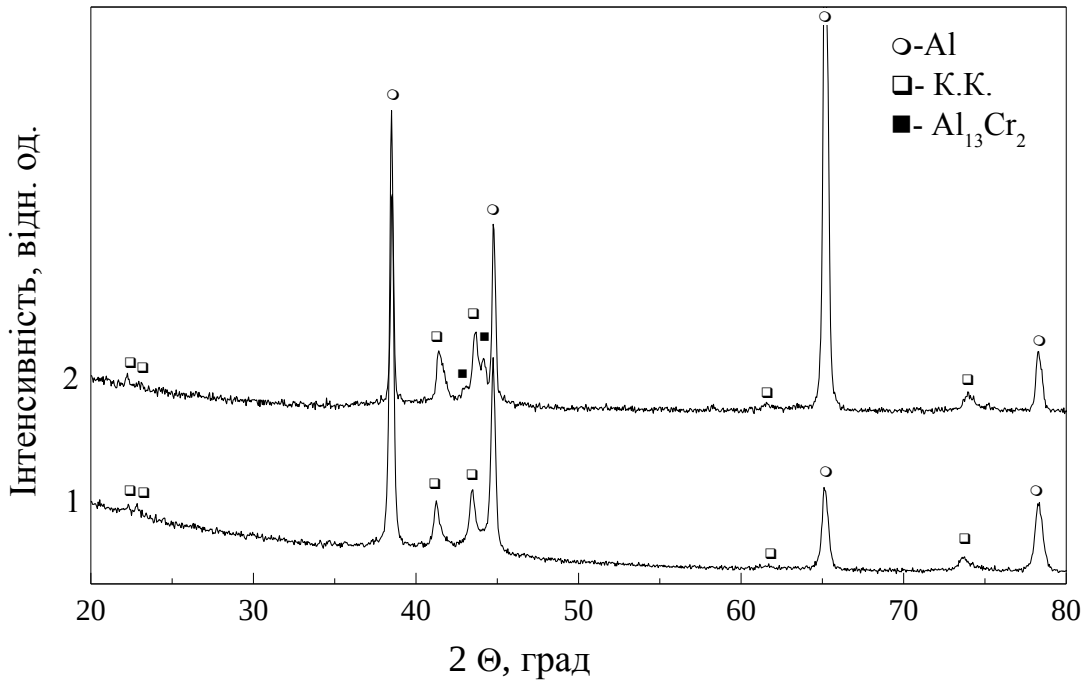


Рисунок 4.33 – Рентгенограми зі зразків порошків (1) та прутків (2) сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$

В той час, як структура базового сплаву $Al_{93,2}Fe_{4,3}V_{0,75}Si_{1,75}$ (FVS0812) складається з кристалічних інтерметалідів $Al_{13}(FeV)_3Si$, розподілених в

алюмінієвій матриці [260 – 264], модифікування складу базового сплаву, а саме заміна частини заліза на хром, при збереженні співвідношення (Fe + Cr) / V ~ 5–11 спричинило ефект зміни типу зміцнювальних частинок. Так, на рентгенограмі сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$ замість інтерметалідів $Al_{13}(FeV)_3Si$ з'являються дві групи зміцнювальних частинок, а саме частинки ікосаедричної квазікристалічної фази (К.К.) та інтерметалідів $Al_{13}Cr_2$ (рис. 4.31).

Результати рентгеноструктурного аналізу дослідних сплавів після додаткового легування Ti та Zr наведено на рис. 4.32 та 4.33. На рентгенограмах як порошків, так і прутків сплавів $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$ та $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ помітні рефлекси від ікосаедричної квазікристалічної фази та кристалічних інтерметалідів $Al_{13}Cr_2$. На відміну від базового сплаву $Al_{93,2}Fe_{4,3}V_{0,75}Si_{1,75}$, ширина дифракційних максимумів від квазікристалічної фази та інтерметалідів $Al_{13}Cr_2$ не змінюється в процесі екструзії порошків.

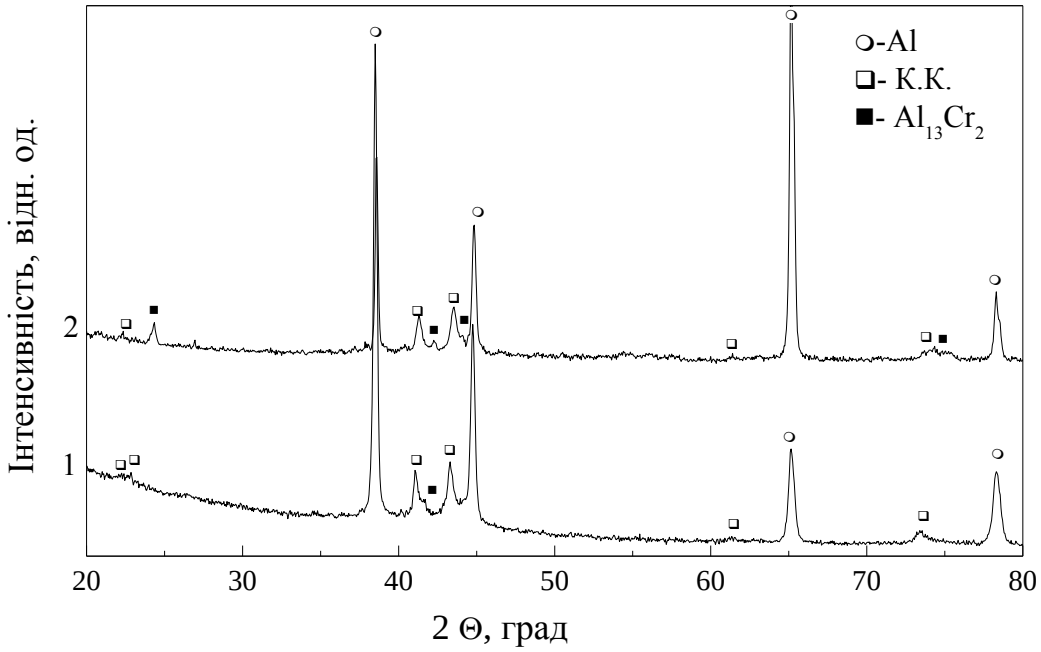


Рисунок 4.34 – Рентгенограми зі зразків порошків (1) та прутків (2) сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$

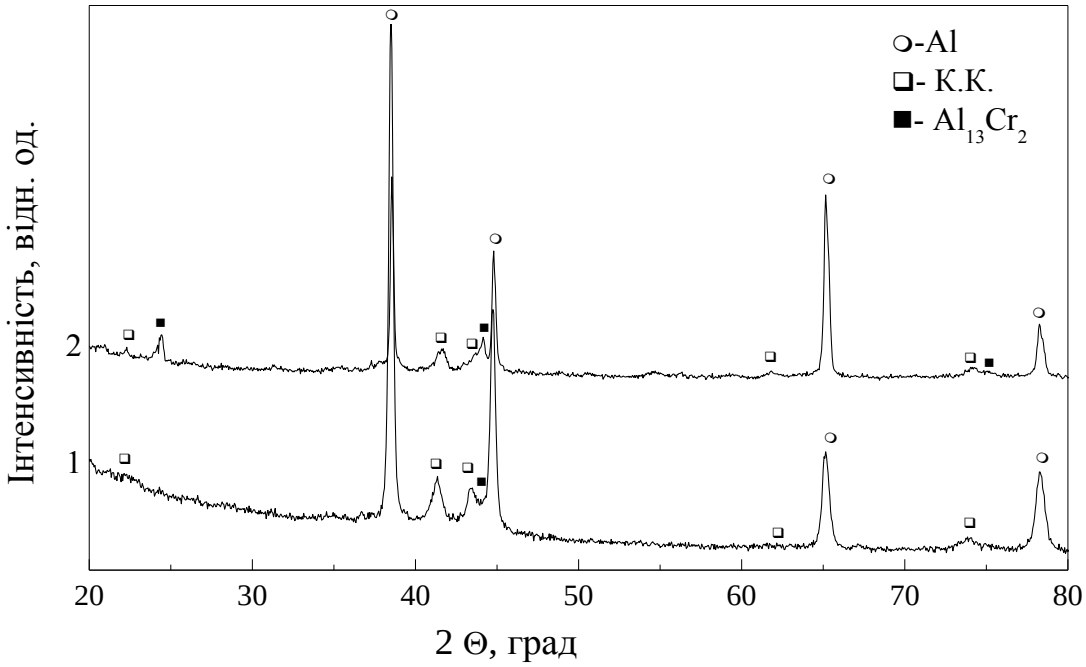


Рисунок 4.35– Рентгенограми зі зразків порошків (1) та прутків (2) сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$

СЕМ дослідження частинок групи сплавів системи Al–Fe–Si–V + (Cr, Ti, Zr) показали, що вони мають нерегулярну форму та розгалужену поверхню, що є типовим для порошків, які отримані методом водного розпилення розплаву [265] (рис. 4.36).

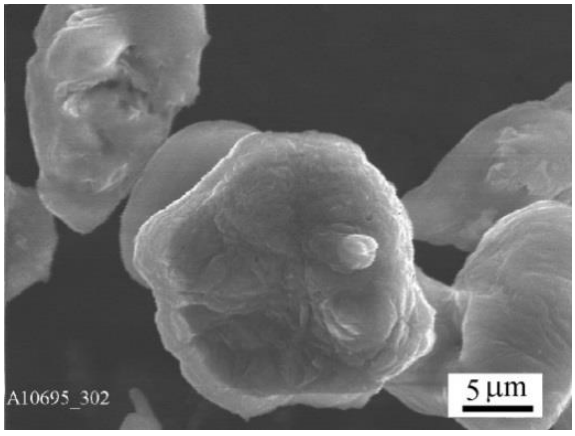
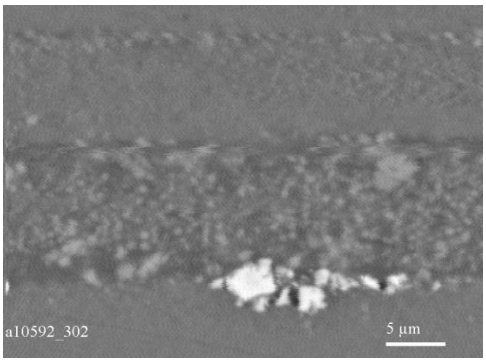


Рисунок 4.36 – Зображення порошків сплавів системи Al–Fe–V–Si, які було отримано методом розпилення розплаву водою високого тиску

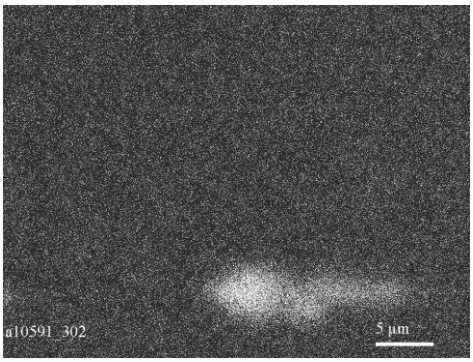
Згідно [265], це полегшує консолідацію водорозпиленного порошку порівняно із сферичними порошковими частинками газового розпилення. Оксиди, які

утворюються на поверхні частинок при застосуванні методу розпилення розплаву водою високого тиску, під час проведення екструзії, подрібнюються і розташовуються вздовж волокон у структурі прутків із дослідних сплавів, додатково зміцнюючи їх [131, 134].

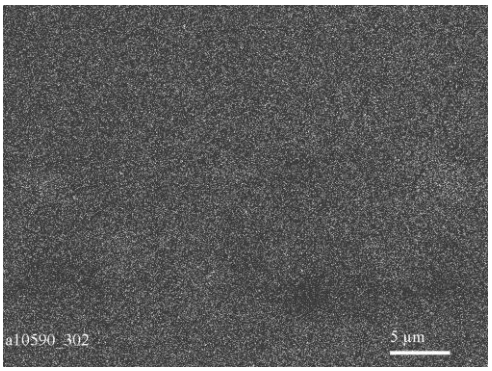
На рис. 4.37 – 4.39 наведено результати СЕМ дослідження структури і розподілу хімічних елементів в екструдованих зразках сплавів Al–Fe–Si–V + (Cr, Ti, Zr).



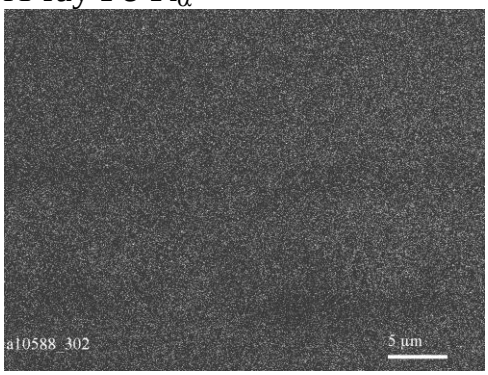
а



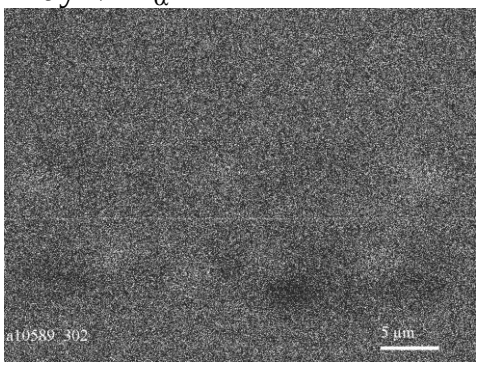
б, X-ray Fe-K_α



в, X-ray V-K_α



г, X-ray Si-K_α

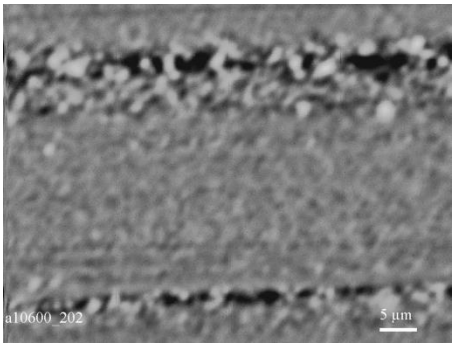


д, X-ray Cr-K_α

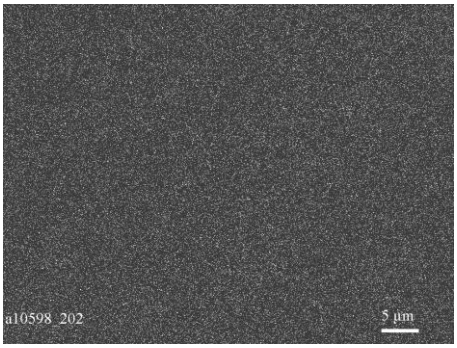
Рисунок 4.37 – СЕМ-дослідження структури і розподілу хімічних елементів у прутку сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$: а — знімок у зворотно розсіяних електронах; б–д — знімки в характеристичному випромінюванні елементів, що входять до складу сплаву

Дослідження проведено на шліфах прутків, зроблених у поздовжньому напрямку. Результати дослідження розподілу легуючи елементів узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу.

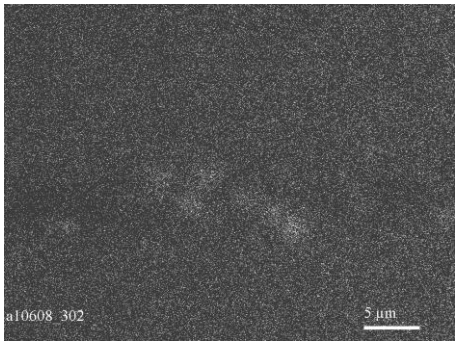
Аналіз зображень у характеристичному рентгенівському випроміненні доводить, що деяка частка Cr, Ti, V, Si входить до складу твердого розчину алюмінію. Скупчення сигналів у випроміненні Cr, Ti, V, Si r показує місця розташування частинок $Al_{13}Cr_2$, в яких частково розчинені Ti, V, Si. Сигнали від Fe розташовані рівномірно по площині зразка (рис. 4.35).



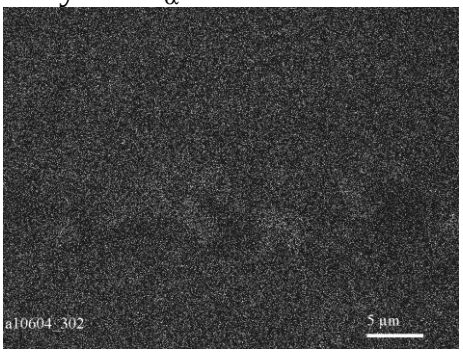
а



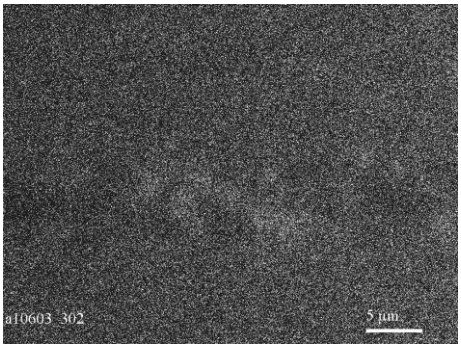
б, X-ray Fe-K_α



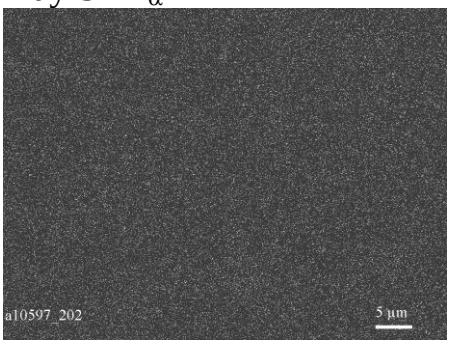
в, X-ray V-K_α



г, X-ray Si-K_α

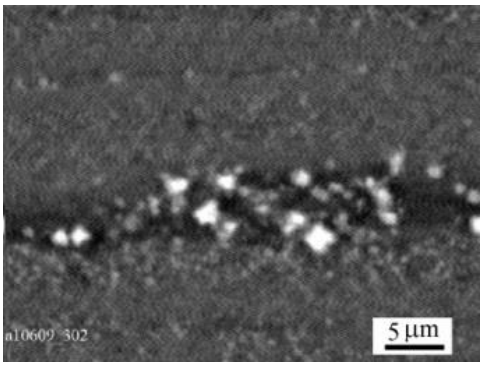


д, X-ray Cr-K_α

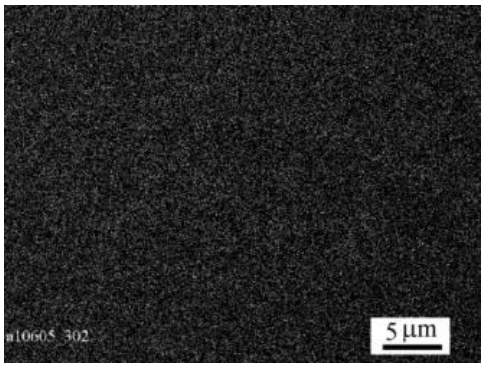


е, X-ray Ti-K_α

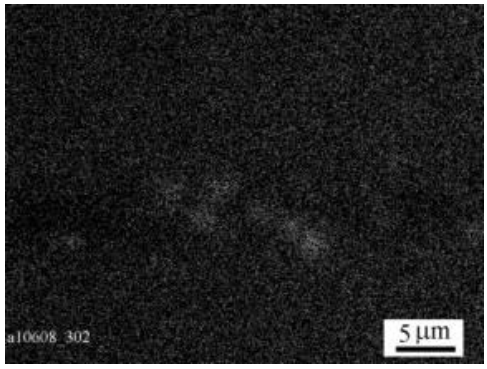
Рисунок 4.38 – СЕМ-дослідження структури і розподілу хімічних елементів у прутку сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$: а — знімок у зворотно розсіяних електронах; б–г — знімки в характеристичному випромінюванні елементів, що входять до складу сплаву



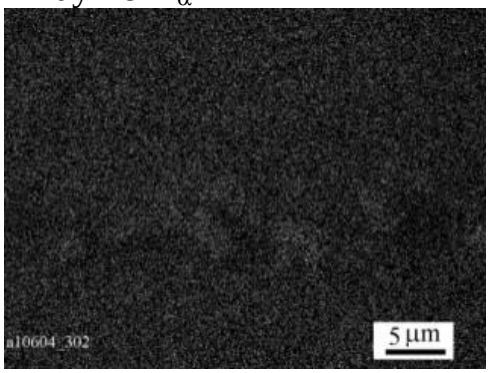
а



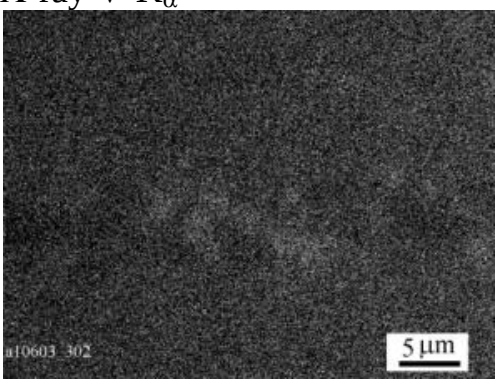
б, X-ray Fe-K_α



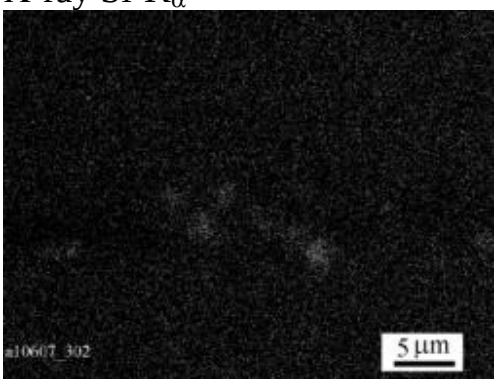
в, X-ray V-K_α



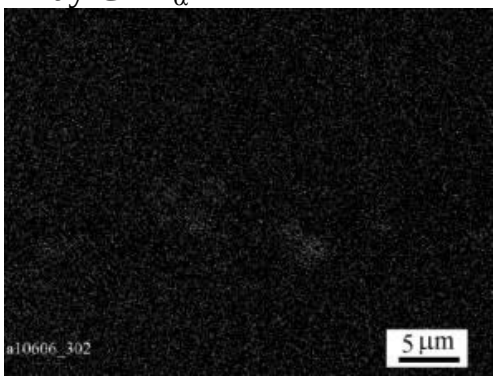
г, X-ray Si-K_α



д, X-ray Cr-K_α



е, X-ray Ti-K_α



е, X-ray Ti-K_α

Рисунок 4.39 – СЕМ дослідження структури і розподілу хімічних елементів у прутку сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$: а — знімок у зворотно розсіяних електронах; б – є — знімки в характеристичному випромінюванні елементів, що входять до складу сплаву

Аналіз розподілу легуючих елементів в сплаві $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$ доводить, що Ti, загалом рівномірно розподіляється по площині шліфа, тобто входить як до складу матриці алюмінію так і до складу зміцнюючих частинок (рис. 4.36).

Результати СЕМ дослідження структури і розподілу хімічних елементів у прутку найбільш легованого сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ наведено на рис. 4.37. Аналіз зображень у характеристичному рентгенівському випроміненні доводить, що деяка частка Cr, Ti, V, Si та Zr входить до складу твердого розчину алюмінію. Деякі скупчення сигналів у випроміненні Cr, Ti, V, Si та Zr показує місця розташування частинок $Al_{13}Cr_2$, в яких частково розчинені Ti, V, Si та Zr. У той же час сигнали від Fe розташовані рівномірно по площині зразка.

Середній розмір зміцнювальних частинок у групі сплавів системи Al–Fe–Si–V + (Cr, Ti, Zr) було визначено на основі аналізу зображень світлого поля, які були отримані методом ТЕМ. На рис. 4.40 наведено структуру прутку ($Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$), де дисперсійне зміцнення забезпечується за рахунок ікосаедричної квазікристалічної фази та інтерметалідів $Al_{13}Cr_2$, розмір частинок знаходиться в межах 100–200 нм. Структура наведена на 4.40 також є характерною і для сплавів $Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$ та $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$.

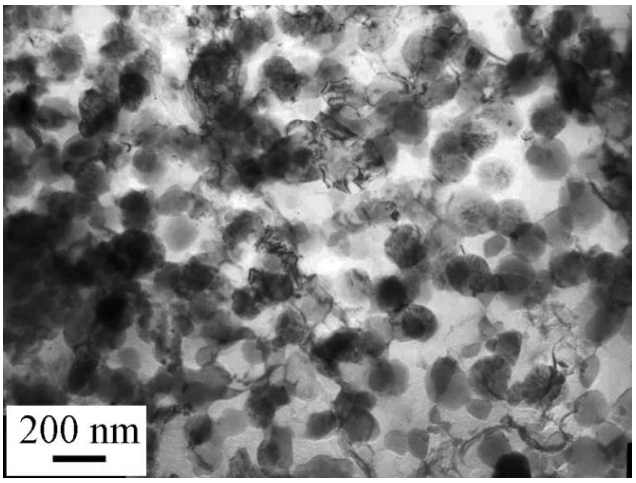
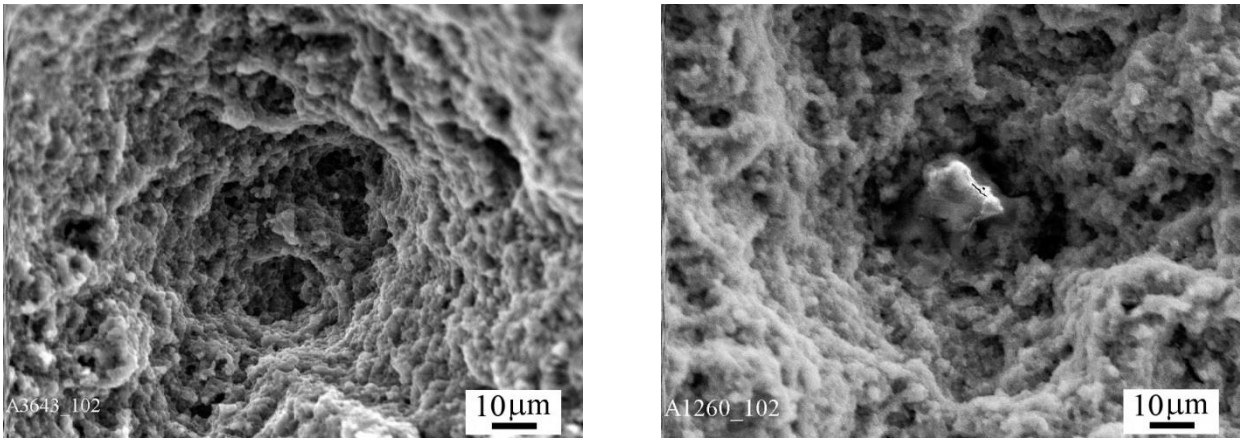


Рисунок 4.40 – ТЕМ зображення структури прутків сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$

Фактографічні дослідження поверхонь руйнування зразків дослідних сплавів при кімнатній температурі та при 300 °С показують, що руйнування відбувалося за типом «конус-чашечка» з утворенням великого плаского дна. Механізм руйнування — ямковий (рис. 4.41).



а б

Рисунок 4.41 – Поверхня руйнування зразка сплаву $Al_{93}Fe_2Cr_2V0_{,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ після механічних випробувань на розтяг при температурах 20 (а) та 300 °С (б)

Результати механічних випробувань дослідних сплавів наведено в табл. 4.9. Типовий вигляд кривих навантаження зразків екструдованого сплаву $Al_{93}Fe Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ наведено на рис. 4.42.

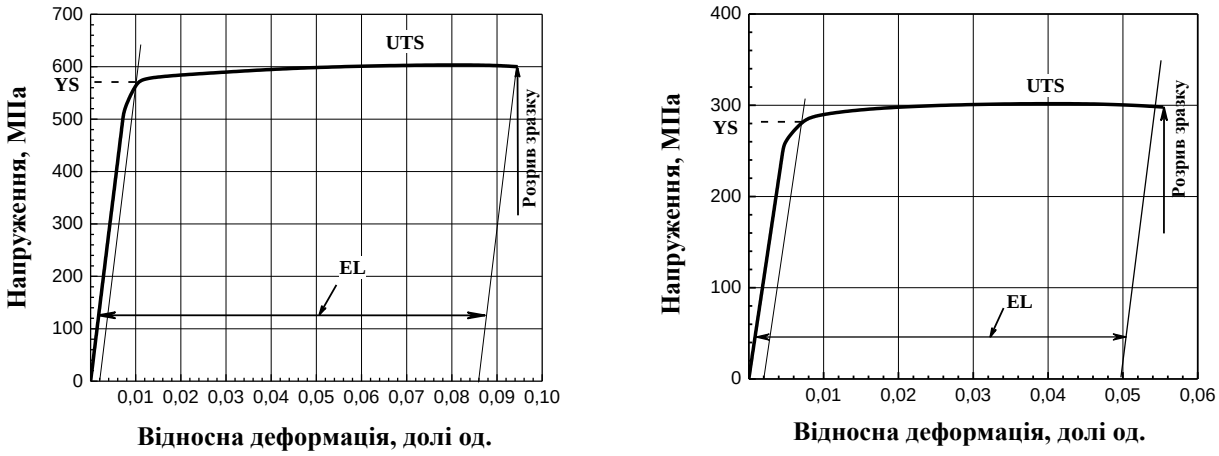
Завдяки додатковому ансамблю зміцнюючих ікосаедричних квазікристалічних частинок у всіх сплавах групи Al–Fe–Si–V + (Cr, Ti, Zr) спостерігається суттєве підвищення механічних властивостей як при кімнатній температурі так і при 300 °С, порівняно з характеристиками міцності жароміцних алюмінієвих сплавів типу FVS [127, 259, 260].

При додатковому легуванні Ti та комплексом (Ti + Zr) у сплавах $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$ та $Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ спостерігається суттєве підвищення механічних властивостей при кімнатній температурі при збереженні достатньої пластичності порівняно зі сплавом $Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$. Аналіз СЕМ зображень у характеристичному випроміненні доводить, що Ti та

Zr входять до складу зміцнювальних частинок. Ці ж фактори впливають на зростання твердості сплавів 1–4 системи Al–Fe–Si–V + (Cr, Ti, Zr) (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 – Твердість та механічні властивості прутків дослідних сплавів системи Al–Fe–Si–V, отриманих методом гарячої екструзії

Сплав	HV, МПа	Температура випробування, °С					
		20			300		
		σ_{YS}, МПа	σ_{UTS}, МПа	δ,%	σ_{YS}, МПа	σ_{YS}, МПа	δ,%
FVS 812 [2]	–	390	437	10	235	260	11
$Al_{93}Fe_2Cr_{2,5}V_{0,75}Si_{1,75}$	1540	444,6	489,8	8	247	263,6	7,5
$Al_{93}Fe_2Cr_2V_{0,75}Si_{1,75}Ti_{0,5}$	1680	472,3	530,8	10,6	258	277	5
$Al_{93}Fe\ Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$	1800	569,9	604,7	8,6	283	303	5



а б

Рисунок 4.42 – Криві напруження–деформація, які було отримано при механічних випробуваннях на розтяг зразків сплаву $Al_{93}Fe\ Cr_2V_{0,5}Si_{1,5}Ti_{0,5}Zr_{0,5}$ при температурах 20 (а) та 300 °С (б)

Ефект зниження пластичності при 300 °С (табл. 4.9) раніше спостерігався також у деяких дисперсійно зміцнених сплавах алюмінію Al–Fe–V–Si [266] та

Al–Fe–Cr–Ti [230]. Автори робіт [245, 266] пояснюють це процесами деформаційного динамічного старіння при температурах 200–300 °С та обраній швидкості механічних випробувань.

4.9 Визначення хімічного складу та об’ємної долі наноквазікристалічних зміцнюючи частинок

Дослідження хімічного складу наноквазікристалічних частинок, що різняться своїм розміром та своїм положенням відносно структурних елементів в полі зору, проведено на електронному мікроскопі високого розрізнення JEM – 2100F. Для статистичного аналізу отриманих результатів такий аналіз виконано на 4-5 полях зору на кожному зразку. На рис. 4.43 наведено приклад такого аналізу.

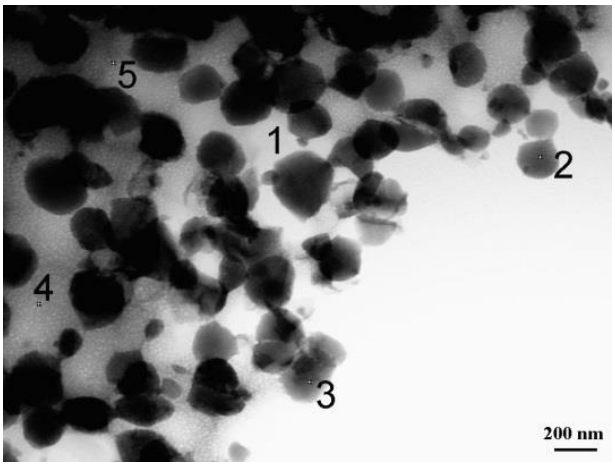


Рисунок 4.43 – Структура сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$

Хімічний аналіз, отриманих структурних складових, що позначено точками на рис. 4.43, наведено в табл. 4.10.

Встановлено, що хімічний склад квазікристалічних частинок дещо різниться для різних частинок в досліджуваному сплаві. Наприклад, аналіз часток квазікристалів сплаву $Al_{94}Fe_3Cr_3$ на рис. 4.43 показав наявність квазікристалічних частинок такого складу: 1– $Al_{88,8}Fe_{4,3}Cr_{6,9}$; 2 – $Al_{87,2}Fe_{4,1}Cr_{6,3}Ti_{2,4}$; 3 – $Al_{89}Fe_{4,8}Cr_{6,2}$. Аналіз з матриці дає наявність тільки

сигналів від Al. Усереднюючи дані, можна констатувати, що в сплаві $Al_{94}Fe_3Cr_3$ квазікристалічна частинка має склад $Al_{88,8}Fe_{4,3}Cr_{6,9}$,

Таблиця 4.10 – Хімічний аналіз структурних складових, що позначено крапками на рис. 4.41 а в сплаві $Al_{94}Fe_3Cr_3$ (ат. %)

Ділянка	Al	Cr	Fe
Спектр 1	80,41889	11,27911	8,302003
Спектр 2	80,90488	10,1454	8,949723
Спектр 3	80,90488	10,1454	8,949723
Спектр 4	98,67796	—	—
Спектр 5	99,57476	—	—

Усереднення експериментальних даних, що було отримано при дослідженні хімічного складу наноквазікристалічних зміцнюючих частинок в сплаві $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ доводить, що їх склад для цього сплаву – $Al_{88}Fe_{4,6}Cr_{5,7}Ti_{1,7}$ (рис. 4.44, спектри 2, 4, 6). Дані хімічного складу різних ділянок сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ наведені в табл. 4.12. Спектри 1 та 5 належать до областей матриці твердого розчину α-Al.

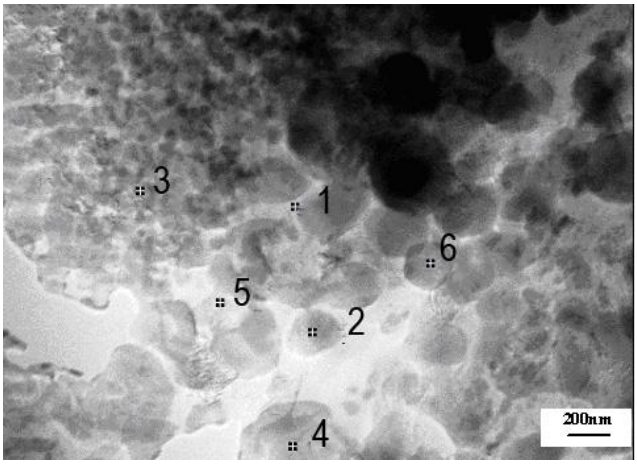


Рисунок 4.44 – Структура прутку з сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$

Таблиця 4.11 – Хімічний аналіз структурних складових, що позначено крапками на рис. 4.42 в сплаві $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ (ат. %)

Ділянка	Al	Fe	Cr	Ti
Спектр 1	97,7476	1,64124	0,3942	0,2169
Спектр 2	87,7169	4,580373	5,6858	1,0168
Спектр 3	94,69854	2,27688	2,130069	0,89455
Спектр 4	85,73631	5,503608	6,520668	2,2394
Спектр 5	98,4574	0,6295039	0,3956215	0,51746
Спектр 6	90,40404	3,420174	4,572779	1,603

За даними авторів роботи [252] склад квазікристалічної фази в сплаві $Al_{94}Fe_3Cr_3$ може бути представлений як $Al_{74}Fe_{12}Cr_{12,5}$. Розбіжності з даними, що було отримано в роботі [182], можуть бути пояснені меншою кількістю квазікристалічної зміцнюючої фази в сплаві, що досліджували автори [252]. В роботі [252] де сплав системи Al-Fe-Cr-Ti було отримано з аргонорозпилених порошків, квазікристалічна зміцнююча фаза мала склад $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$. Це змушує припустити, що метод отримання порошків розпиленням розплаву аргону дає меншу кількість квазікристалічної фази в алюмінієвої матриці, ніж метод розпилення водою високого тиску, який використано авторами [182], завдяки більшої швидкості охолодження.

Оцінка об’ємної частки зміцнюючи фаз в сплавах, що вивчалися, зв’язана з деякими труднощами. Так, для оцінки рентгенівським методом немає коректних еталонів, а оцінка за даними ТЕМ утруднена невизначеністю товщини фольги, а також екрануванням частинок вздовж товщини фольги. Тому висновки об об’ємній долі зміцнюючої наноквазікристалічної фази робились на основі порівняння даних, отриманих як методами кількісного рентгеноструктурного аналізу так і ТЕМ. Розрахунок, зроблений на основі даних ТЕМ (2-3 зображення на зразок), в межах похибки, співпадає зі значеннями, що отримано методом рентгеноструктурного аналізу. Таким

чином, було визначено, що доля квазікристалічних частинок в вивчених сплавах складає 35 - 40 об. %.

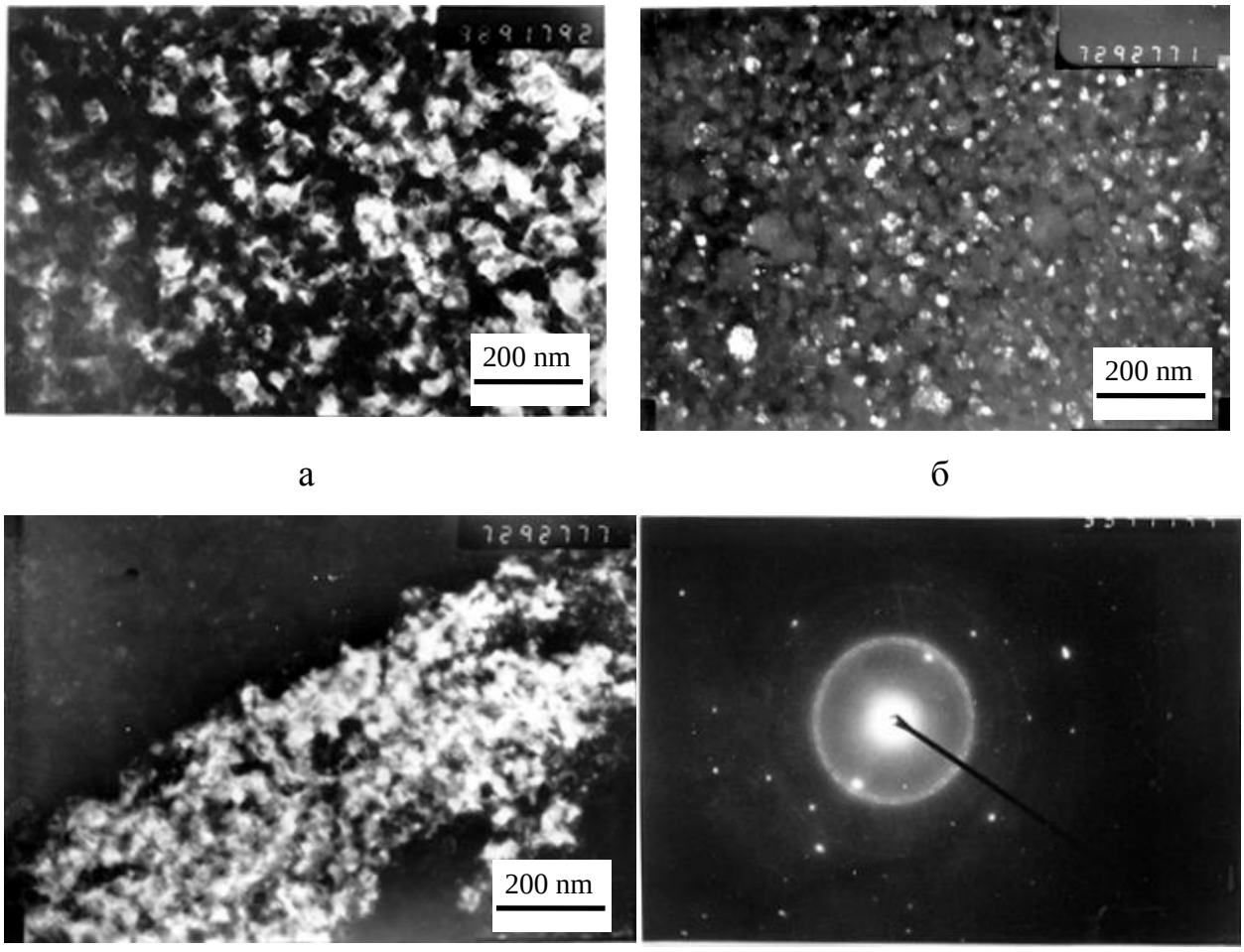
4.10 Визначення рівня фазонних та фононних викривлень в сплавах системи Al-Fe-Cr

Багаточисленними дослідженнями [50 – 53, 268] показано, що механізм деформації в квазікристалах є дислокаційним, причому вектори Бюргера дислокацій та відповідно деформаційні спотворення квазікристалічної решітки мають дві компоненти, що отримали назву фононної та фазонної.

Фононна компонента є проекцією спотворення решітки з 6-мірного простору на так званий паралельний, або фізичний, тримірний простір і повністю аналогічна деформаційним спотворенням решітки кристалічних матеріалів, в яких наявність спотворень решітки завжди викликає деформаційне зміцнення, тобто утруднює подальшу деформацію.

Фазонна компонента спотворень отримується при проектуванні з 6-мірного простору спотворення на перпендикулярний, або доповняльний, тримірний простір. Ці спотворення є специфічними для квазікристалів і не мають аналога в кристалічних матеріалах. В роботах [45, 48], показано, що фазонна компонента викликає порушення хімічного порядку в решітці.

Для визначення рівня фазонних та фононних викривлень в сплавах системи Al-Fe-Cr, за допомогою технології спінінгування були отримані швидко закристалізовані стрічки складів $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$ та $Al_{84,2}$ $Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$. На цих об’єктах було отримано зображення структури сплавів з утворенням нанаквазікристалічних частинок і нанокристалічної алюмінієвої матриці (рис. 4.45).



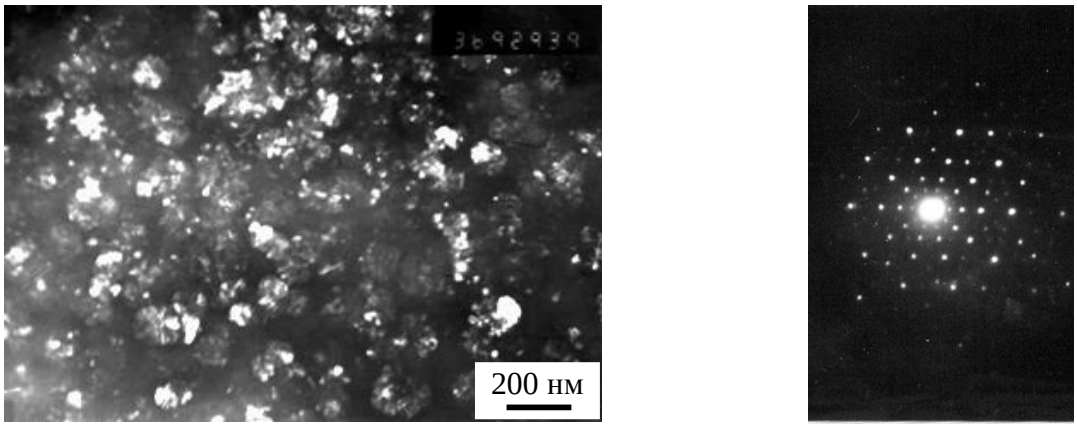
а б

в г

Рисунок 4.45 – Мікроструктура швидкозагартованої стрічки $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$, ТЕМ: а – світлопольне зображення, б – темнопольне зображення ікосаедричної квазікристалічної фази в частині кільця електронограми від квазікристалічної фази фази, в – темнопольне зображення Al-фази в рефлексі (200), г – електронна дифракція

Приклад квазікристалічної частинки, що дає дифракцію відповідної поворотної симетрії 5-го порядку (мікродифракція в просвічувальному електронному мікроскопі) приведений на рис. 4.46.

Рентгенівські дифракційні спектри з поверхні швидко закристалізованих стрічок складу $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$ та $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$ наведені на рис. 4.47 та 4.48.



а б

Рисунок 4.46 – Частинка ікосаедричної квазікристалічної фази в швидкозагартованій стрічці сплаву $Al_{84,2}$ $Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$: а – темнопольне зображення структури; б – електронна мікродифракція 5-ої симетрії

Спектр стрічки складу $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$ демонструє лінії які належать α-Al та ікосаедричній квазікристалічній фазі. Фазовий склад стрічки $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$ був обраний як модельний з максимальним вмістом характеризувався головним чином квазікристалічної фази з присутністю невеликої кількості α-Al.

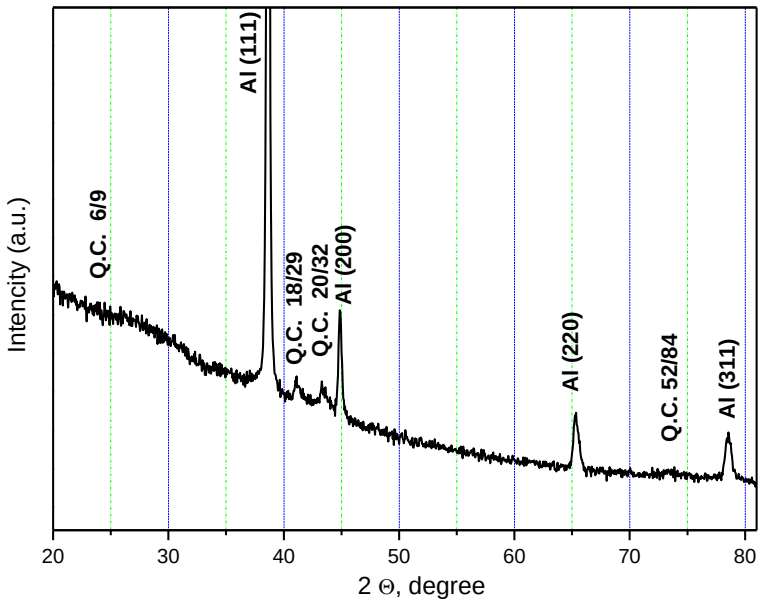


Рисунок 4.47 – Рентгенограма швидко закристалізованої стрічки складу $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$

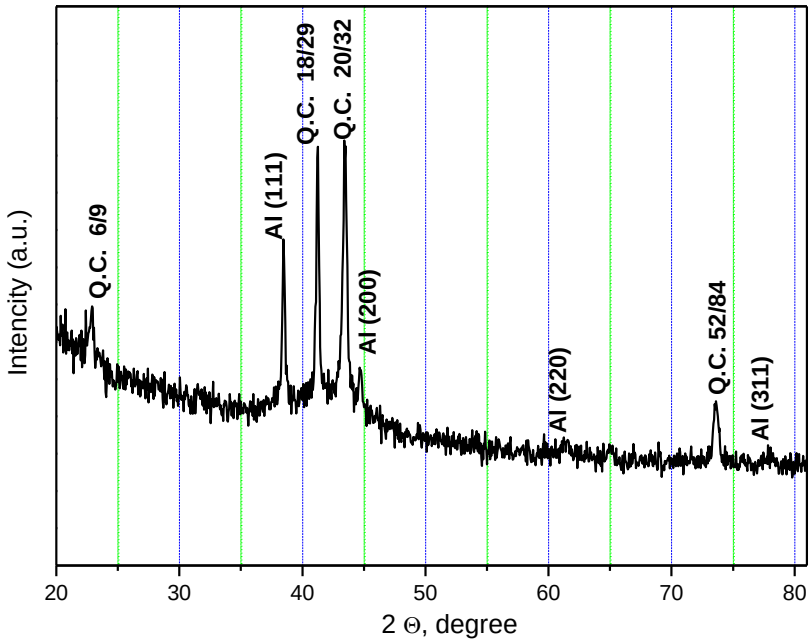


Рисунок 4.48 – Рентгенограма швидко закристалізованої стрічки складу $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$

Шляхом аналізу уширення рентгенівських дифракційних ліній, на основі методики, яка була запропонована в роботі [269] була проведена оцінка вкладу фононних та фазонних спотворень в ширину ліній сплаву $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$, структура якого складається з матриці алюмінію та 35 – 40 об.% нанорозмірних квазікристалічних частинок та сплаву $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$, що на 90-95 об. % є квазікристалом з присутністю невеликої кількості алюмінію.

Фізичне розширення дифракційних піків було виділено методом апроксимації з використанням апроксимаційної функції типу псевдо-функції Фойгта та характеризувалося напівшириною кривої фізичного розширення (шириною на половині її висоти). Аналізували найбільш інтенсивні піки ψ-фази 6/9, 18/29, 20/32 та 52/84 в індексах Кана [20] (2ϑ = 23,73°, 42,85°, 45,18° та 76,85° відповідно).

В обох стрічках рентгенівські дифракційні лінії від квазікристалічної фази значно ширші, ніж дифракційні лінії від α-Al. Вочевидь, це обумовлено

дефектною структурою та маленькими розмірами квазікристалічних частинок. В роботі [19] вклад різних факторів в розширення В рентгенівських дифракційних піків деформованого ікосаедричного квазікристалу пропонується оцінювати згідно загальному виразу

$$B2 = AGII\ 2 + CG\perp 2 + D. \qquad (4.1)$$

Тут А та С є мірами фононних та фазонних спотворень відповідно, D - величина, обернена до квадрату розміру області когерентного розсіювання D_{eff}, величини GII та G⊥ є проекціями вектора оберненої решітки в паралельному та перпендикулярному просторах та визначаються як

$$G_{II} = \frac{1}{a_6}\sqrt{\frac{N + M\tau}{2(1+\tau^2)}}, \qquad G_{\perp} = \frac{1}{a_6}\sqrt{\frac{\tau(N\tau - M)}{2(1+\tau^2)}}, \qquad (4.2)$$

де N та M – індекси Кана рентгенівського піка [20],

$\tau = (1+\sqrt{5})/2$ – золотий перетин,

a_6 = d{(N+Mτ)1/2/[2(2+τ)]1/2} – параметр елементарної комірки ψ-фази в 6-мірному просторі,

d – міжплощинна відстань, визначена з положення піків рентгенограми.

При рентгенівському дифракційному дослідженні

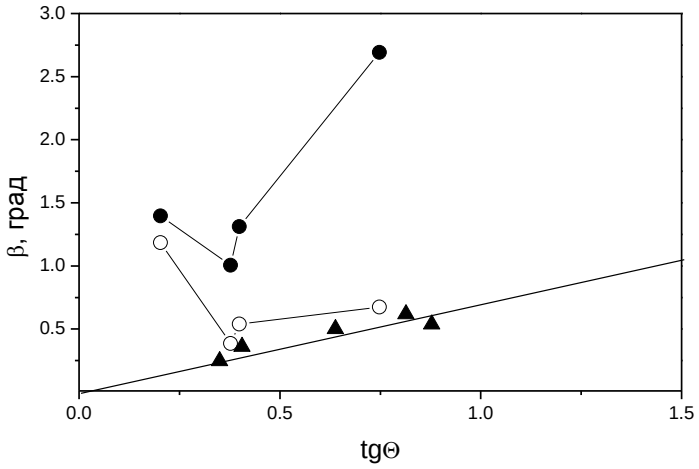
$$G_{II} = 2\sin\vartheta/\lambda \qquad (4.3)$$

$$B = \Delta G_{II} = 2\cos\vartheta\Delta\vartheta/\lambda = \beta\cos\vartheta/\lambda \qquad (4.4)$$

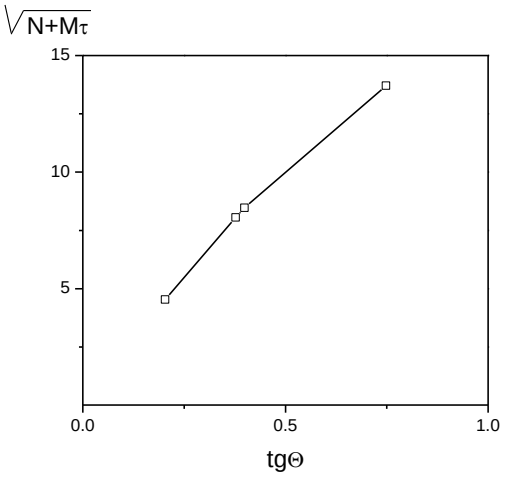
де β - фізичне розширення рентгенівської лінії в кутовому вимірюванні, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

На рис. 4.49 а представлені залежність фізичного уширення β

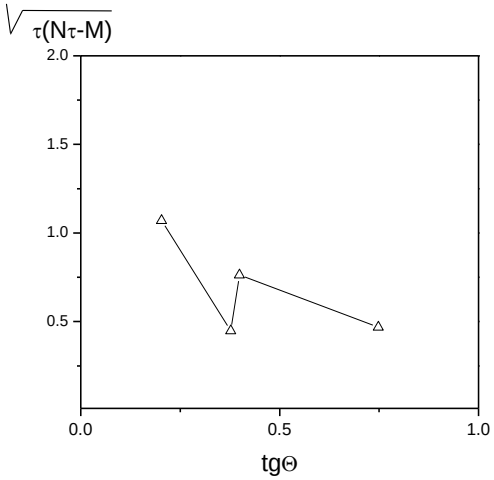
дифракційних ліній α-Al в швидко закристалізованих стрічках складу $Al_{93}Fe_3Ti_2Cr_2$ в залежності від tgϑ. В цих координатах вклад спотворень алюмінієвій матриці відображається, як лінійна залежність (головний внесок в розширення дифракційних ліній дають мікронапруження в решітці алюмінію) [200].



а



б



в

Рисунок 4.49– Кутова залежність фізичного розширення рентгенівських дифракційних ліній для стрічок Al-Fe-Cr-Ti:

а – ▲ – α-Al в стрічці сплаву $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$,

○ – квазікристалічна фаза в стрічці сплаву $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$,

◆ – квазікристалічна фаза в стрічці сплаву $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$;

б – Δ – $\sqrt{\tau(N\tau - M)}$,

□ – $\sqrt{N + M\tau}$

На рис. 4.47 б показана залежність фактору, що визначає рівень фононних викревлень $G_{\|}$ ($\sqrt{N+M\tau}$), а на рис. 4.47 в залежності від фактору, що визначає фазонні викривлення $G_{\perp}$ ($\sqrt{\tau(N\tau-M)}$), від β(tgϑ).

Видно, що залежність від tgθ розширення ліній, викликаного фононними викривленнями, монотонна, в той час як фазонні спотворення викликають сильну немонотонність такої залежності, для обох досліджених стрічок. Результати оцінки факторів А та С наведені в табл. 4.12. Проведена оцінка показує, що як фазонні, так і фононні викривлення в квазікристалічних наночастинках значно вищі, ніж у великих зернах квазікристалічної фази в модельній квазікристалічній стрічці, причому темп наростання фазонних викривлень в наночастинках значно більший. Розширення ліній від матриці α-Al пропорційне tgϑ, і середнє значення неоднорідних спотворень решітки матриці $\Delta a/a = 3{,}4\cdot10^{-3}$, що знаходиться на рівні величини викривлень в холодно деформованих металах [22].

Таблиця 4.12 – Параметри, що описують фононні (А) і фазонні (С) розупорядкування

Склад	А	С
Сплав, що відповідає хімічному складу і-фази, $Al_{84,2}Fe_7Cr_{6,3}Ti_{2,5}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
і-фаза в двухфазному сплаві (Al+і-фаза) $A_{l93}Fe_3Ti_2Cr_2$	$130\cdot10^{-5}$	$4{,}5\cdot10^{-2}$

4.11 Вплив структурного стану зміцнюючих часток на механічні властивості штаб сплавів системи Al-Fe-Cr-Ti

Як було показано у розділі 4.2, у розглянутих жароміцних сплавах на основі системи Al-Fe-Cr, вміст дисперсних нанокваізікристалічних частинок може досягати 40 об. %. При такій великій об'ємній долі твердих частинок

сплави системи Al-Fe-Cr зберігають цілком достатню пластичність (6-8 % при кімнатній температурі) в поєднанні з високою міцністю при підвищених температурах. В той же час, як було показано в роботі Дж. Герланда та Н Париха [270] в композитних сплавах на основі алюмінію, де зміцнення досягається за рахунок кристалічних частинок (наприклад SiC), пластичність при такої великої долі зміцнюючих частинок не повинна перевершувати 1% (рис. 4.50)

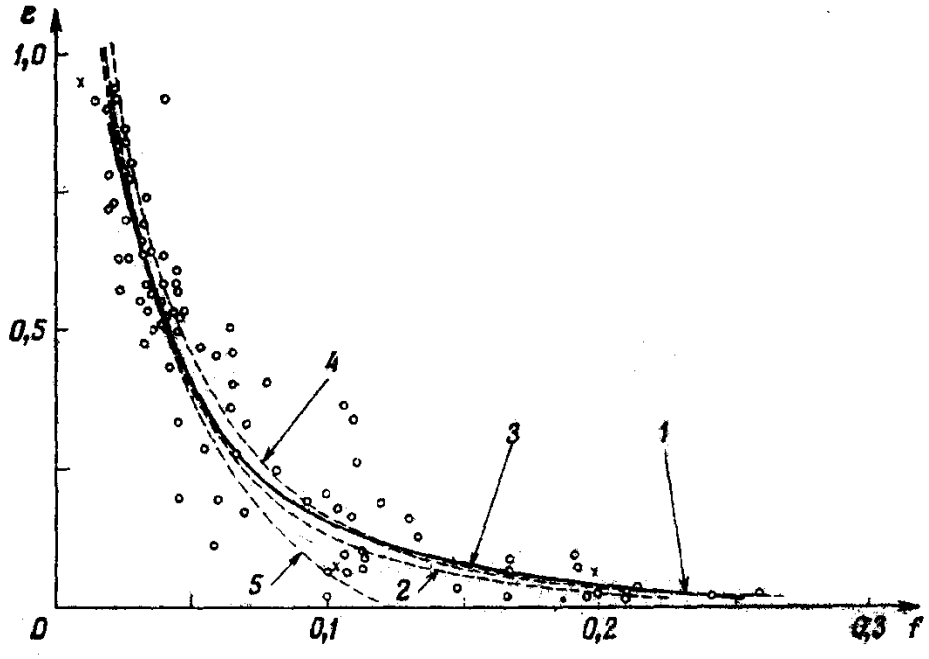


Рисунок 4.50 – Залежність видовження до руйнування ε від об'ємної концентрації твердої зміцнюючої фази в двофазних сплавах згідно формулі Герланда (1 – 5) та експериментальні точки для керметів на основі Fe [270]

Ймовірно, причина цього явища полягає саме в квазікристалічній структурі нанорозмірних зміцнюючих частинок та в особливому механізмі зміцнення метастабільними ікосаедричними наноквазікристалічними частинками матриці α-Al, що має ГЦК кристалічну решітку.

Для з'ясування цього питання було виготовлено штаби сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ перетином 4 × 18 мм з заготівки з ∅25 мм були отримані при температурах екструзії 400, 410, 420 та 450 °С. Як вже було показано, саме

сплав цього хімічного складу має оптимальне поєднання міцності та пластичності (табл. 3.3) [81].

Як вже було показано [133], чим нижче температура екструзії тим більш дефектну структуру можна отримати при збереженні квазікристалічної зміцнюючої фази. З іншого боку, підвищення температури деформування збільшує ризик розпаду метастабільної квазікристалічної зміцнючої фази та перетворення її в кристалічні інтерметаліди.

Зазвичай, при дослідженні структури екструдованого сплаву системи Al-Fe-Cr, що зміцнена наноквазікристалічними частинками, спостерігається волокниста структура алюмінієвої матриці, де зміцнюючи частки розміщуються вздовж напрямку екструзії, товщина таких волокон є нерівномірною [133] (рис. 4.51).

Дослідження структури штаб методами ТЕМ та рентгеноструктурного аналізу доводять, що при температурі екструзії 400 °С в матеріалі повністю зберігалося двофазна структура Al матриця + квазікристалічна зміцнююча фаза. (рис. 3.51 а). Нанорозмірні частинки квазікристалу мають чітку округлу форму та типовий для цього матеріалу контраст [271]. (рис. 4.52 б).

При підвищенні температури екструзії до 410 °С починається розпад метастабільної зміцнюючої фази. Як на рентгенограмі (рис. 4.52 а) так і на ТЕМ зображенні структури (рис. 4.53 б) напівфабрикату поряд з квазікристалічними зміцнюючими частинками помітні кристалічні інтерметаліди.

При температурі екструзії 420 °С на рентгенограмі практично не помітно чітких максимумів, що відповідають ікосаедричній кваікристалічній фазі. Всі лінії відповідають складному інтерметаліду $Al_{13}Cr_2$ (рис. 4.54 а). На ТЕМ зображенні, в деяких місцях, поряд з інтерметалідними частинками помітні великі частинки квазікристалів (рис. 4.54 б).

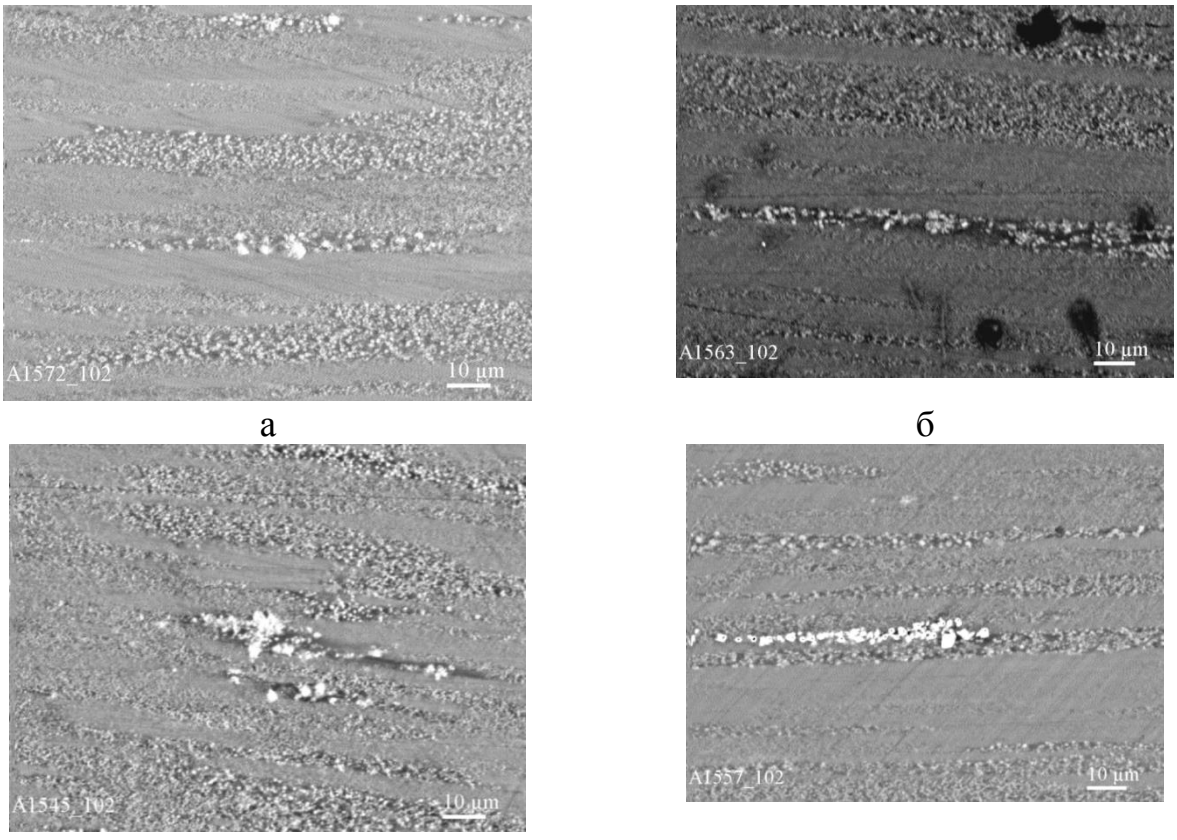


Рисунок 4.51 – Структура штаби зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ на площині вздовж напрямку екструзії центру шву, СЕМ дослідження, знімки у зворотно розсіяних електронах. Температура екструзії а – 400°С; б – 410 °С, в – 420°С; г – 450 °С.

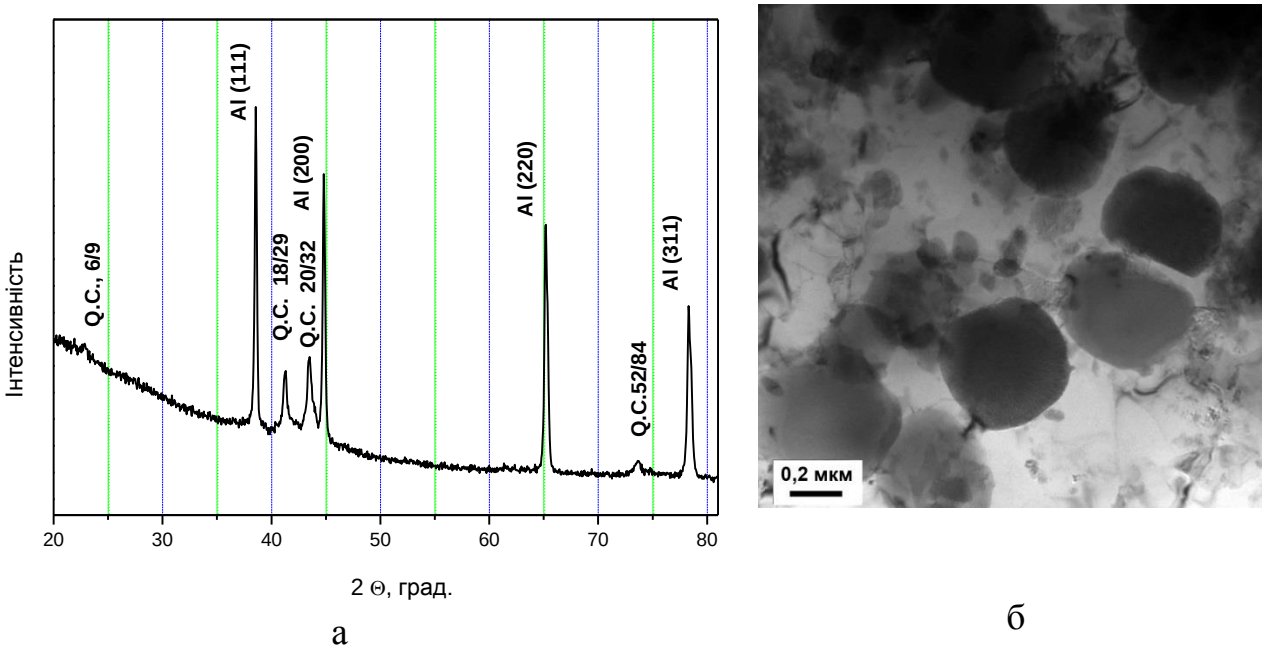
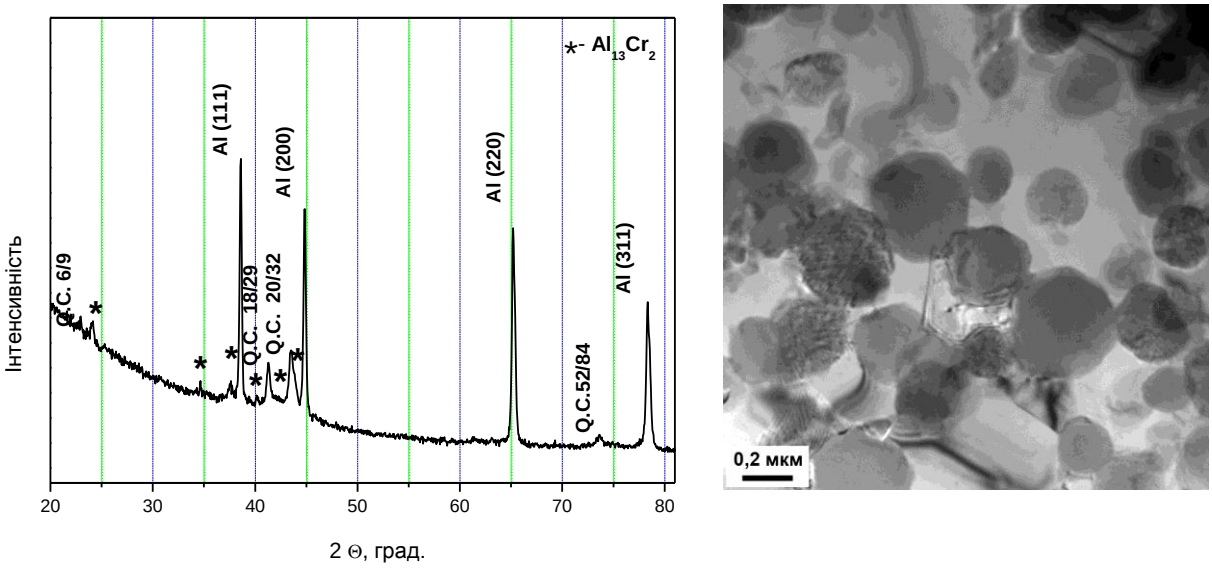
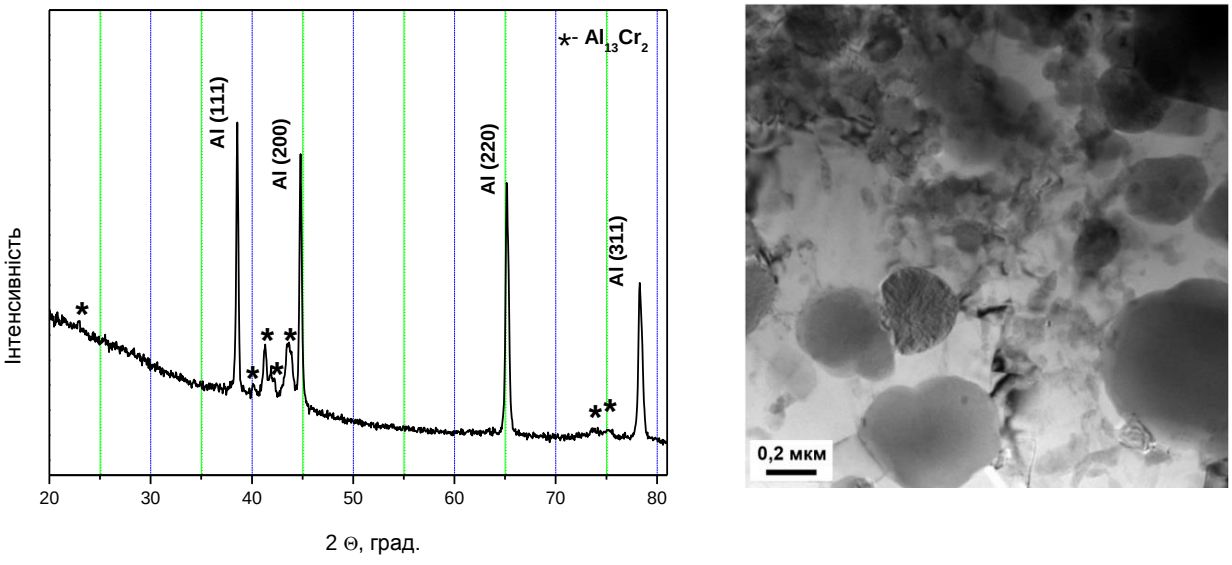


Рисунок 4.52– Структура штаби зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, температура екструзії 400 °С: а – рентгенограма, б – ТЕМ зображення світлого поля.



а б

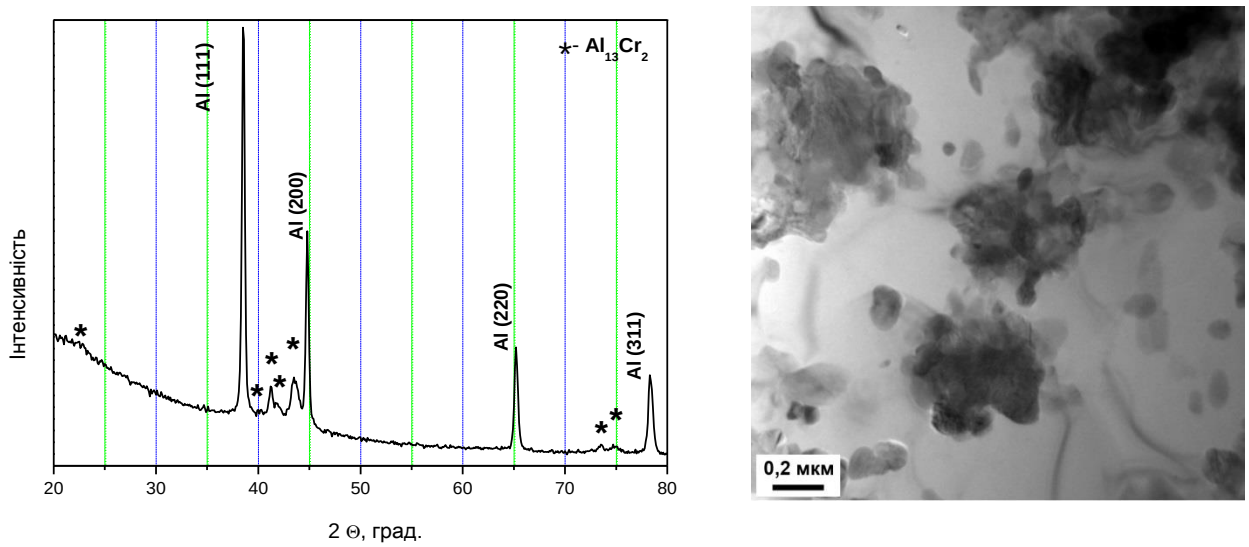
Рисунок 4.53 – Структура штаби зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$,температура екструзії 410 °С: а – рентгенограма, б – ТЕМ зображення світлого поля.



а б

Рисунок 4.54 – Структура штаби зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, температура екструзії 420 °С: а – рентгенограма, б – ТЕМ зображення світлого поля

Структура штаби сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ отриманої при температурі екструзії 450 °С складається включно з Al матриці та частинок кристалічних інтерметалідів (рис. 4.54 а). ПЕМ зображення інтерметалідних частинок, на відміну від квазікристалічних, мають рихлий контраст (рис. 4.55 б).



а б

Рисунок 4.55 – Структура штаби зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, температура екструзії 450 °С: а – рентгенограма, б – ТЕМ зображення світлого поля.

В колоні електронного мікроскопу високої роздільної здатності JEM – 2100F, було досліджено хімічний склад ікосаедричнх зміцнюючих частинок (рис. 4.56, табл. 4.13) та кристалічних інтерметалідів (рис. 4.57, табл. 4.14). При порівнянні вмісту елементів (в ат.%), що формують квазікристалічні частинки та кристалічні інтерметаліди видно, що квазіристалічні частинки та кристалічний інтерметаліди мають практично ідентичний хімічний склад а саме $Al_{87,2}Fe_{4,1}Cr_{6,3}Ti_{2,4}$ (ікосаедричний квазікристал) та $Al_{86,6}Fe_{5,1}Cr_{6,4}Ti_{1,9}$ (кристалічний інтерметалід).

Зі штаб сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, які було отримано в різних умовах екструзії було виготовлено зразки для випробувань на розтяг, як при кімнатній так і при температурі 300°С. Результати випробувань наведені в табл. 4.15.

Видно, що максимальний рівень механічних властивостей забезпечує структура, що має тільки нанорозмірні зміцнюючи частинки, однак невелика домішка кристалічних інтерметалідів практично не впливає на рівень міцності, при цьому незначно знижується рівень пластичності при кімнатній температурі. При екструзії штаб при температурі 450 °С, коли квазікристалічних частинок в структурі сплаву не залишилось зовсім, рівень пластичності різко знижується при збереженні задовільної міцності.

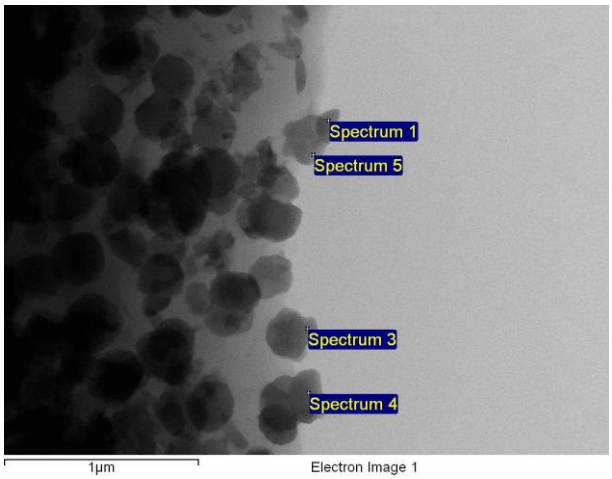


Рисунок 4.56 – Структура смуги з сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$, температура екструзії 400 °С

Таблиця 4.13 – Хімічний аналіз структурних складових, що позначено крапками на рис.4.56 в сплаві $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ (ат. %)

Ділянка	Al	Fe	Cr	Ti
Спектр 1	87,18	4,93	6,15	1,75
Спектр 3	84,20	7,78	6,92	1,11
Спектр 4	86,66	5,48	6,07	1,80
Спектр 5	86,53	5,69	6,17	1,61

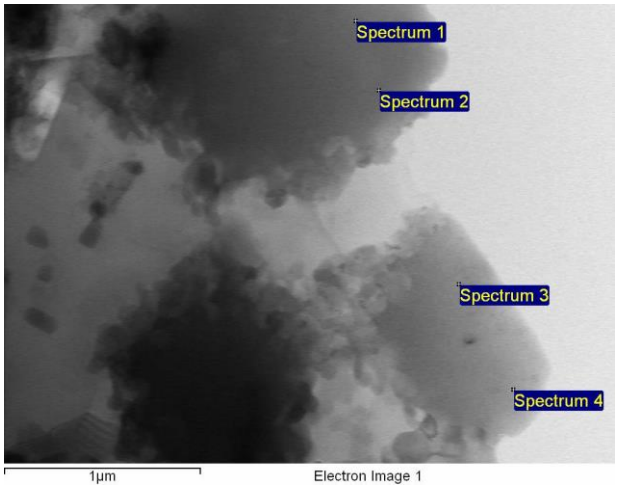


Рисунок 4.57– Структура смуги з сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$, температура екструзії 450 °С

Таблиця 4.14 – Хімічний аналіз структурних складових, що позначено крапками на рис.4.57 в сплаві $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ (ат. %)

Ділянка	Al	Fe	Cr	Ti
Спектр 1	87,18	4,93	6,15	1,75
Спектр 3	84,20	7,78	6,92	1,11
Спектр 4	86,66	5,48	6,07	1,80
Спектр 5	86,53	5,69	6,17	1,61

Таблиця 4.15 – Механічні властивості штаб сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$, (випробування на розтяг)

Температура екструзії, °С	Структурний стан	Температура випробування					
		20 °С			300 °С		
		$\sigma_{0,2}$, MPa	$\sigma_в$, MPa	δ, %	$\sigma_{0,2}$, MPa	$\sigma_в$, MPa	δ, %
450	$Al+Al_{13}Cr_2$	445,8	484	0,67	259,8	276,2	1,65
420	$Al+Al_{13}Cr_2$+КК	429,3	515,9	4,35	252	278,2	6,87
410	Al+КК+$Al_{13}Cr_2$	449,3	522,7	5,17	251	276	7,59
400	Al+КК	430,5	524,5	5,55	263	282	4,78

Таким чином, доведено, що не хімічний склад зміцнюючих частинок, а їх кристалічна ґратка забезпечує високий рівень пластичності при кімнатній температурі.

4.12 Механізм деформації наноструктурованих алюмінієвих сплавів системи Al-Fe-Cr, які зміцнені квазікристалічними частинками

Для вивчення процесів що відбуваються при деформації досліджуваних алюмінієвих сплавів, що містить наноквазікристалічні зміцнюючі частинки, проведено осадку прутка при кімнатній температурі (осадку було виконано на прутках ∅3 мм і довжиною 12 мм, з метою зменшення тертя торцю зразка було відполіровано та використовувались при деформації фторопластові прокладки. Кінцева висота – 4 мм, таким чином деформація зразка – 66 %). Досліджено структуру матеріалу в центрі та з бокової поверхні до та після деформації (рис. 4.58).

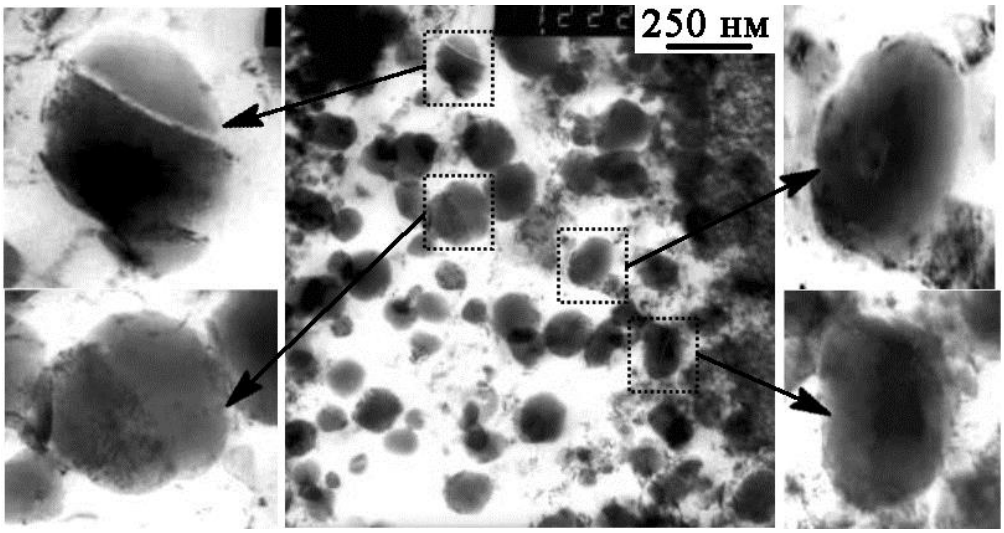
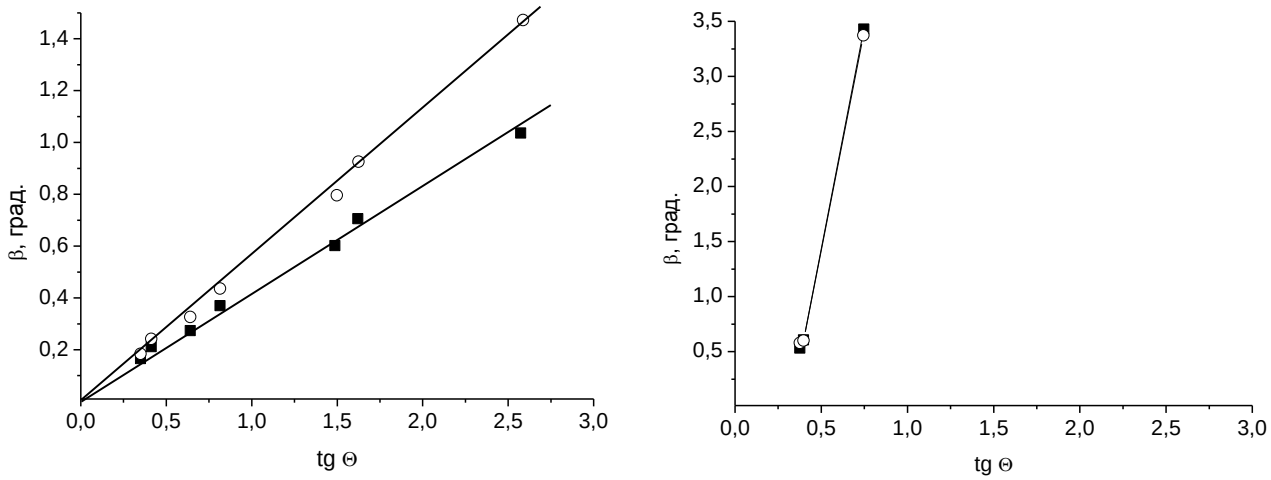


Рисунок 4.58 – ТЕМ зображення структури прутка зі сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ осадки прутка при кімнатній температурі: зразок для дослідження зроблено з перерізу, що був вздовж ї дії сил стискання, біля бокової поверхні прутка

ТЕМ зображення, наведене на рис. 4.58 свідчить, що при обраних умовах деформації деякі квазікристалічні зміцнюючи частинки руйнуються. Розмір же більшості частинок квазікристалів та їх форма при деформації залишаються практично незмінними.

Це підтверджується і даними рентгеноструктурного аналізу. Після деформації розширення дифракційних ліній квазікристалу залишається практично не змінним, тоді як розширення рентгенівських максимумів α-Al помітно зростає (рис.4.59). Тобто зміни в дефектній структурі сплаву Al-Fe-Cr відбуваються головним чином за рахунок Al матриці. Той факт, що розширення ліній Al практично пропорційне tgϑ свідчить про те, що головний внесок в розширення дифракційних ліній дають мікронапруження в решітці алюмінієвої матриці [200].

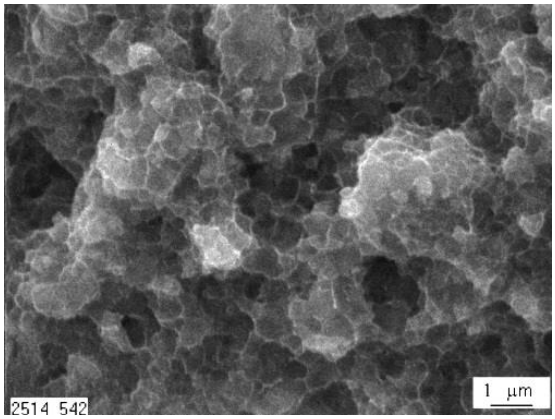


а б

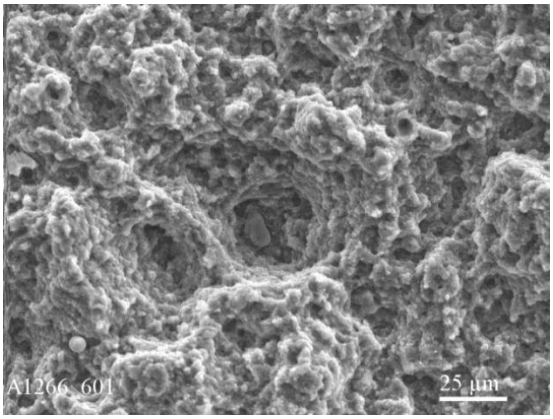
Рисунок 4.59 – Кутова залежність уширення рентгенівських дифракційних ліній у прутка з порошкового сплаву $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ після деформації тиском 66 %: ○ – деформований зразок, ▪ – недеформований зразок; а – α-Al, б – ікосаедрична квазікристалічна фаза.

З метою визначення механізмів деформації та руйнування сплавів, зміцнених квазікристалічними частинками проведено дослідження поверхні

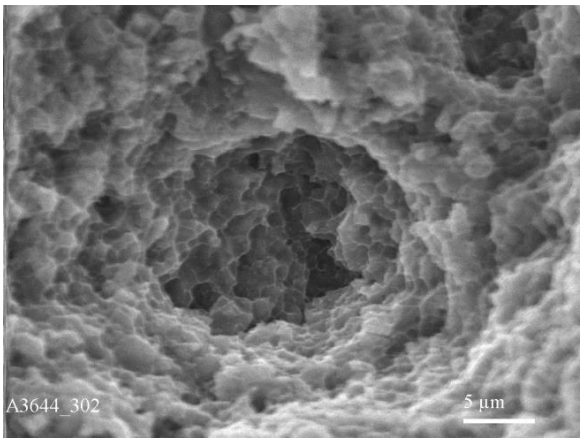
руйнування зразків сплавів системи Al-Fe-C. Руйнування зразків прутків зі сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ при іспитах при кімнатній температурі відбувалося за типом «конус-чашечка» з великим пласким дном (рис. 4.57 а). Механізм руйнування – ямковий, при цьому розмір ямок приблизно 500 нм. Після іспитів на розтягування при 300 °С (рис. 4.60 б) і після тривалого відпалу (1000 год.) при 300 °С (рис. 4.60 в), поверхні руйнування також мають вигляд, який можна віднести до схеми „чашка–конус”, тобто є в’язким.



а



б



в

Рисунок 4.60 – Поверхня руйнування зразка з прутка сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$,СЕМ зображення: а – при кімнатній температурі, б – після іспитів при 300 °С, в – після відпалу при 300 ^{0}С впродовж 1000 год.

Як було показано вище, у розглянутих жароміцних сплавах алюмінію вміст дисперсних наноквазікристалічних частинок може досягати 40 об. %. На

відміну від композитів на основі алюмінію, де зміцнення досягається за рахунок кристалічних частинок (наприклад SiC) при такій великій об'ємній долі твердих часток сплави системи Al-Fe-Cr зберігають цілком достатню пластичність (6-8 % при кімнатній температурі) в поєднанні з високою міцністю при підвищених температурах (табл. 4.3).

Розглянемо пластичність сплавів з квазікристалічних зміцненням як композитів з точки зору роботи Герланда [255]. Як відомо, аналітична модель формування пластичного подовження при руйнуванні розтягом пластичних металів з об'ємною концентрацією жорстких часток f, що запропонована Герландом, базується на утворенні еліптичних пор, видовжених вздовж осі розтягу, що утворюються тріщинами у включеннях, та дає наступний вираз для пластичного подовження ε_R:

$$\varepsilon_R = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} ln\left\{1 + \frac{k_2^2}{k_1^2}\left[\frac{2}{3}\left(\frac{1 + 2f}{f}\right) exp\left(-\frac{\varepsilon_R}{2}\right) - 2\right]^2\right\}, \qquad (4.5)$$

де ε_0 – деформація, при якій утворюється тріщина в жорсткій частинці, і коефіцієнти k_1 та k_2 визначаються експериментально. Коефіцієнт k_1 визначає зміну розміру еліптичної пори в процесі деформації через коефіцієнт "c" концентрації деформації:

$$c = d\varepsilon_b/d\varepsilon = 1 + k_1(a_0^2/b^2), \qquad (4.6)$$

a та b – радіуси пор в напрямках, відповідно перпендикулярному та паралельному одновісному напруженню, і a_0 – значення a на початку деформації. Тоді миттєва довжина пори виражається співвідношенням:

$$b^2 = k_1 a_0^2\{\exp[2(\varepsilon - \varepsilon_0)] - 1\}, \qquad (4.7)$$

де ε_0 – деформація, при якій утворюється тріщина в частинці (b = 0).

Коефіцієнт k_2 відображає припущення, що руйнування відбувається при деякому критичному значенні відношення:

$$k_2 = b/L, \qquad (4.8)$$

де L (довжина вільного пробігу) – середня відстань між поверхнями пор, що змінюється з деформацією як:

$$L = L_0 \exp(-\varepsilon/2), \qquad (4.9)$$

де L_0 – середня відстань між частинками в недеформованому стані.

Згідно цієї моделі подовження є функцією тільки об’ємної концентрації зміцнюючи частинок, і багато експериментальних даних для різних сплавів досить добре описуються цією залежністю $\varepsilon_R(f)$, при цьому сплави зі значенням f > 20-25 %, мають дуже низьку пластичність.

Моделлю Брауна і Ембюрі передбачається, що пори, які зародилися під час деформації, зростають унаслідок пластичного подовження, хоча ділянка пластичної матриці, розташована між сусідніми частинками, не може, зважаючи на умову нерозривності з рештою об'єму матриці, зазнавати дуже великих деформацій. В процесі розтягування сферичні пори стають еліптичними і швидкість їхнього зростання поступово сповільнюється, поки для дуже сильно витягнутих порожнин не стає рівною швидкості подовження самого зразка. Коли порожнечі витягуються до такої міри, що їхня довжина стає порівнянною з відстанню між ними, між ними можна нанести таке поле ліній ковзання, за якого знімається обмеження на величину місцевої пластичної деформації, далі пластична течія локалізується за однією лінією ковзання і негайно відбувається в'язке руйнування.

Згідно з описаними вище процесами, поверхня руйнування має складатися з масиву лунок, усередині кожної з яких міститься частинка, а деякі частинки

залишаються на поверхні зламу, що підтверджується експериментально (рис. 4).

Теоретична модель Брауна й Ембюрі [271, 272] дає змогу оцінити деформацію розтягування e_g, необхідну для зростання пустот до нестабільної конфігурації. Якщо діаметр частинок становить $2r$, то розмір порожнечі, що зароджується, також дорівнюватиме $2r$; якщо відстань між частинками дорівнює λ, то і довжина порожнин, за якої утворюється поле ліній ковзання, також дорівнює λ. Якщо середня швидкість подовження пустот більша на коефіцієнт C, ніж швидкість подовження самого зразка ($1 < C < 2$), то істинна деформація, відповідна злиттю пустот:

$$e_g = (1/c)\ ln\ (1+ e_g),\ \text{де}\ e_g=(\lambda-2r)/2r,\ \lambda=2r(1+ e_g) \qquad (4.10)$$

Оскільки поверхня зламу приблизно плоска, то λ представляє середню відстань між частинками в площині.

У цьому випадку:

$$\lambda = N_S^{-1/2} - 2r_S,\ \text{де}\ r_S = (2/3)^{1/2} \qquad (4.11)$$

Якщо об'ємна доля частинок дорівнює f, то $N_S = f / \pi r_S^2$ і тоді:

$$2r(1+e_g) = r(\sqrt{2\pi/3f} - \sqrt{8/3} \qquad (4.12)$$

тоді:

$$e_g = (1/C)\ln\sqrt{\pi/6f} - \sqrt{2/3} \qquad (4.13)$$

Виходячи з цього, деформація злиття пустот e_g= 0, коли критична об'ємна частка f = 0,159, тобто коли лінію ковзання між сусідніми частинками можна провести навіть за відсутності пустот. Тому, коли об'ємна частка перевищує 0,159, деформація до руйнування e_f цілком залежить від деформації зародження пустот e_n.

$$e_f = e_n + e_g \qquad (4.14)$$

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 e_e = 0,1-0,4 (рис. 4.61). У випадку зміцнення сплаву $Al_{94}Fe_{2.5}Cr_{2.5}Ti_1$ (табл. 3.15) 35-40 % кристалічних інтерметалідних часток, $e_e \approx 0$ і $\delta < 1\%$, при збереженні високої міцності.

Очевидно, це обумовлено в основному особливими властивостями міжфазних границь між квазікристалічними частинками та матрицею α-Al, що можуть бути як стоками, так і генераторами дислокацій в процесі навантаження [51, 273, 274].

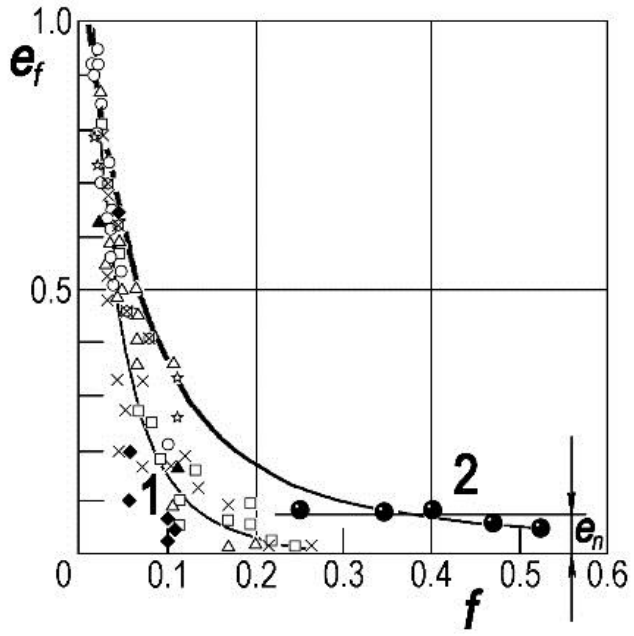


Рисунок 4.61 – Залежність деформації до руйнування e_f від об'ємної концентрації зміцнюючої фази f :1 – дисперсійно-зміцнені сплави Cu, 2 – наноквазікристалічні сплави системи Al-Fe-Cr

Можливо, в цьому випадку цими прошарками робиться внесок в утворення пор навколо часток квазікристалів. В процесі навантаження, дислокації призводять до локальної деформації з фазовим переходом в тонкому поверхневому шарі наноквазікристалічних частинок в апроксімантну кристалічну фазу, що релаксує напруження (рис. 4.59). Раніше, такий фазовий

перехід спостерігали у квазікристалах систем Al-Pd-Mn та Al-Cu-Fe при локальному навантаженні в процесі індентування. Підтвердженням цього є області зі зміненим контрастом по краях наноквазікристалічних зміцнюючих часток (рис. 4.62).

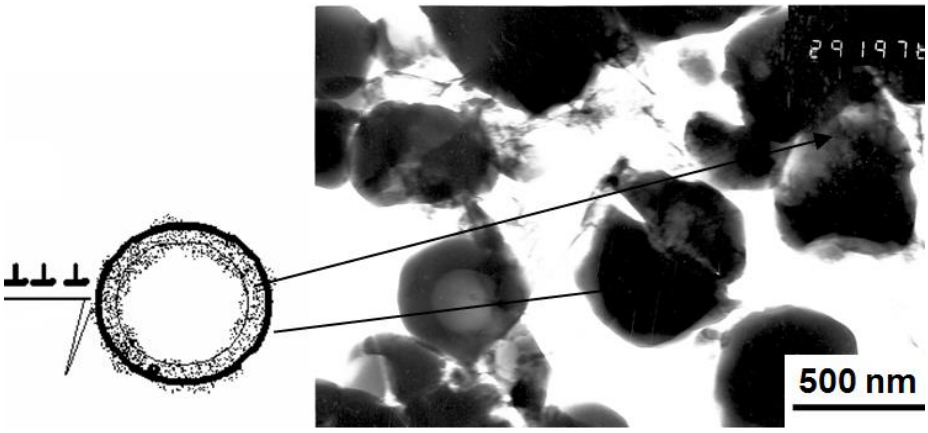


Рисунок 4.62 – Схема, що ілюструє можливий механізм деформації сплавів алюмінію зміцнених наноквазікристалічними частинками

Також, якщо взяти до уваги той факт, що при локальному навантаженні в квазікристалах проявляється пластичність, можливо і в метастабільних квазікристалах системи Al-Fe-Cr, як в квазікристалах системи Al-Pd-Mn [43] (рис.3.24) та Al-Cu-Fe [47] (рис.3.25), при деформації на поверхні зміцнюючи наноквазікристалічних часток також відбувається фазовий перехід в кристалічну апроксимантну фазу, яка і забезпечує деяку пластичність поверхневого шару зміцнюючи частинок.

Ретельний аналіз ПЕМ зображень структури досліджених жароміцних сплавів у світлому полі (рис. 4.59) дозволяє виявити по краям наноквазікристалічних зміцнюючих часток області зі зміненим контрастом (вказані на рис. 3.24 стрілкою). Ймовірно що в ікосаедричних квазікристалах системи Al-Fe-Cr, як в квазікристалах системи Al-Cu-Fe [47], при деформації також відбувається фазовий перехід в кристалічну апроксимантну фазу, яка і забезпечує деяку пластичність поверхневого шару зміцнюючи частинок.

Таким чином, процесі навантаження дислокації призводять до локальної деформації з фазовим переходом в тонкому поверхневому шарі в

апроксімантну кристалічну фазу, що релаксує напруження (рис. 4.62).

4.13 Висновки до розділу 4

1. Розроблені принципово нові жароміцні алюмінієві сплави на основі водорозпилених порошків системи Al-Fe-Cr, в яких алюмінієва матриця зміцнена нанорозмірними квазікристалічними частинками. Визначено їх оптимальний хімічний склад.
2. Визначено методологію отримання прутків зі сплавів на основі системи Al-Fe-Cr (отримання порошків при розпиленні водою, пресування порошків, їх дегазація у вакуумованих ампулах та консолідація методом екструзії), що дозволяє отримувати наноструктуровані матеріали з високим рівнем механічних властивостей..
3. Показано, що в порошкових напівфабрикатах (прутки та смуги) жароміцних сплавів Al-Fe-Cr, отриманих з водорозпилених порошків за визначеними режимами, формується нанорозмірне зерно α-Al розміром до 200-500 нм та наночастинки квазікристалічної фази розміром 40-100 нм, що забезпечує високу міцність напівфабрикатів. Об’ємна доля квазікристалічних частинок досягає 40 %.
4. Встановлено, що нановквазікристалічні зміцнюючи частинки в сплаві $Al_{94}Fe_{2,5}Cr_{2,5}Ti_1$ мають хімічний склад $Al_{88}Fe_{4,6}Cr_{5,7}Ti_{1,7}$.
5. Встановлено що тонка структура напівфабрикатів є нерівномірною, поряд з розмірами зерен алюмінію 400 нм та зміцнюючи квазікристалічних частинок 100 нм спостерігаються окремі ділянки з більшими та меншими зернами та квазікристалічними частинками.
6. Вперше отримані криві деформації для жароміцних алюмінієвих сплавів, що зміцнені нанорозмірними квазічастками. Встановлено, що в сплавах зміцнених квазікристалічною фазою на кривих деформації спостерігається стадія знеміцнення, як в суцільному квазікристалі але в меншому ступені.

7. Розроблені сплави мають найбільшу міцність серед алюмінієвих сплавів, що деформуються ($\sigma_B \geq 288$ МПа) при підвищеній до 300 °С температурі. В той же час ці сплави мають задовільну пластичність ($\delta \geq 5\%$), що суттєво відрізняє їх від композитів з алюмінієвою матрицею та кристалічними надтвердими частинками (SiC, Al_2O_3 та ін.)
8. Вперше доведено, що зміна типу ґратки зміцнюючих частинок в сплавах системи Al-Fe-Cr з квазікристалічної на кристалічну при однаковій об’ємній долі часток (35 – 40 об. %), призводить до зменшення пластичності з 5 – 8 % до 0,7 % при кімнатній температурі, хоча міцність сплаву при цьому зберігається.
9. Вперше показано, що висока пластичність сплавів системи Al-Fe-Cr (5 – 8 % при іспитах на розтяг), зміцнених наноквазікристалічними частинками (до 40 об. %) зумовлена специфікою міжфазних границь між квазікристалами та матрицею α-Al, що можуть бути як стоками, так і генераторами дислокацій, що відіграє ключову роль у зародженні пор біля наноквазікристалічних частинок в процесі деформації та наступного руйнування. В процесі навантаження, дислокації призводять до локальної деформації, що викликає локальні фазові перетворення в поверхневих шарах наноквазікристалічних зміцнюючих частинок, приводячи до утворення апроксимантної кристалічної фази, яка сприяє релаксації внутрішніх напружень.
10. Міцність сплавів системи Al-Fe-Cr, зміцнених наноквазікристалічними частинками обумовлена поєднанням кількох чинників, а саме 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 в результаті деформації та розчиненням легуючих елементів у твердому розчині; а також наявністю певної кількості твердих оксидів в матриці алюмінію.

РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe, ЯКІ БУЛИ ОТРИМАНІ НИЗКОЮ МЕТОДІВ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ

Впровадження квазікристалів у промисловість значно обмежено відсутністю в них макропластичності при кімнатній температурі [38, 275]. Через це стабільні квазікристали системи Al-Cu-Fe дуже перспективні для застосування у вигляді покриттів [276 – 279] Саме цей напрямок дуже швидко розвивається в харчовій промисловості, в трибосистемах, в авіаційній техніці та для теплоізоляції [151, 155, 280 – 281]. Найбільш поширеним методом отримання покриттів є газотермічне напилення порошків [29, 150, 186]. Для отримання таких покриттів важливими є як знання закономірностей механічної поведінки квазікристалів в температурному інтервалі, так і розвиток нових технологій отримання.

5.1 Структура водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe

Враховуючи позитивний вплив легування мікродобавками Sc, для подальших досліджень, методом розпилення розплаву водою високого тиску, було отримано порошки стабільних квазікристалів на основі системи Al-Cu-Fe наступних хімічних складів (табл. 5.1)

Таблиця 5.1 – Хімічні склади квазікристалічних порошків системи Al-Cu-Fe

№	Хімічний склад сплаву	
	ат. %	ваг. %
1	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	Al-40,0Cu-17,7Fe
2	$Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$	42,71Al-40,08Cu-16,91Fe-0,25Sc
3	$Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$	42,54Al-40,05Cu-16,9Fe-0,5Sc

Для контролю хімічного складу одержаних водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe застосовували метод емісійного спектрального аналізу з

використанням стандартних еталонів (спектрометр ДФС-10М) та метод хімічного розчинення. Хімічний аналіз показав досить високу відповідність значень вмісту елементів складу шихти (табл. 5.2, 5.3).

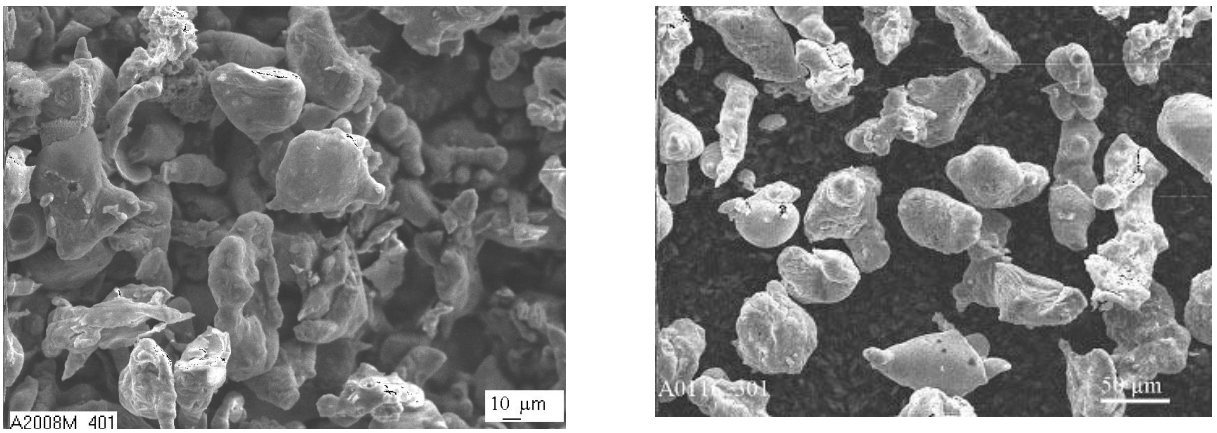
Таблиця 5.2 – Результати хімічного аналізу мас. % порошків 42,7Al-40,0Cu-17,7Fe, отриманих методом водного розпилення

Розмірна фракція порошку, мкм	ваг. %			
	Al	Cu	Fe	O
– 100 +80	42,1	40,2	17,5	0,18
– 80 + 40	42,5	40,3	17,0	0,20
– 40	42,4	39,6	17,8	0,22

Таблиця 5.3 – Результати хімічного аналізу порошків 42,71Al-40,08Cu-16,91Fe-0,25Sc, отриманих методом водного розпилення

Розмірна фракція порошку, мкм	ваг. %				
	Al	Cu	Fe	Sc	O
– 80 + 40	41,10	41,3	17,2	0,22	0,18
– 40	41,15	41,32	17,1	0,20	0,23

Зовнішній вигляд порошків системи Al-Cu-Fe є типовим для водорозпилених порошків на основі алюмінію (рис. 5.1).



а б

Рисунок 5.1 – СЭМ зображення водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe: а– $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: б – $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$

Частинки порошку мають неправильну, часто видовжену форму, загострені краї трапляються значно рідше. Для алюмінієвих сплавів така форма пояснюється острівцевим характером окиснення поверхні порошинок [131, 132].

За даними рентгеноструктурного аналізу, порошки $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ всіх фракцій були двофазними: Ψ (ікосаедрична квазікристалічна фаза) та β (кристалічний інтерметалід типу AlFe) (рис. 5.2 а). В порошках сплавів Al-Cu-Fe-Sc поряд з ψ-фазою та β-фазою спостерігається невелика кількість фази W навіть у порошках з 0,265 ат. % Sc (рис. 5.2 б, в). На рентгенограмах порошків сплавів Al-Cu-Fe-Sc при кутах відбиття 2ϑ біля 41,5 та 46,7 º замість подвійних ліній фази W, добре видних на рентгенограмах зливків (див. рис. 3.5), реєструються поодинокі дифракційні піки.

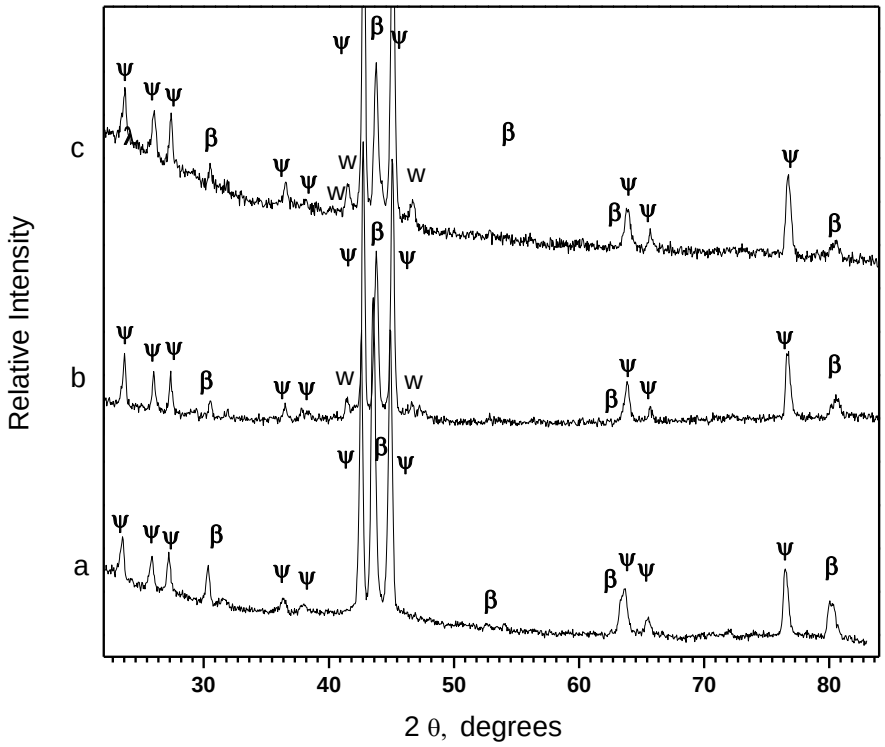
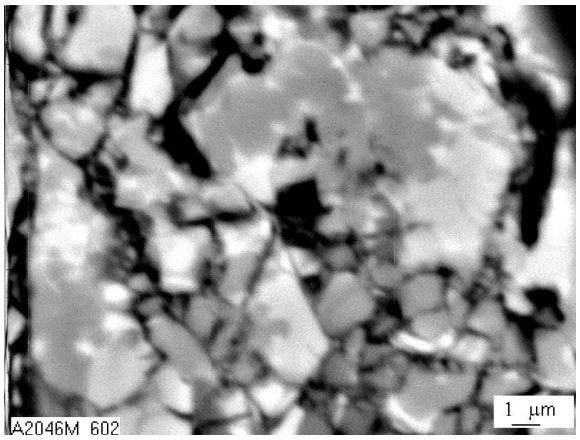


Рисунок 5.2 – Фрагменти дифрактограм порошків сплавів Al-Cu-Fe-Sc, розмірна фракція (0-63) мкм: а – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; b – сплав $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; с – сплав $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

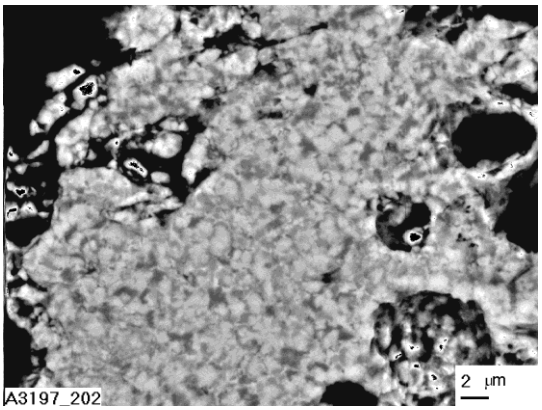
На СЕМ знімках розрізу порошинок, видно невелику внутрішню пористість. Як в нелегованих порошках, так і в легованих скандієм спостерігається

двофазна структура, а саме: темні зерна Ψ-фази, розміром 1 мкм і менше, оточені світлими шарами β-фази (рис. 5.3).

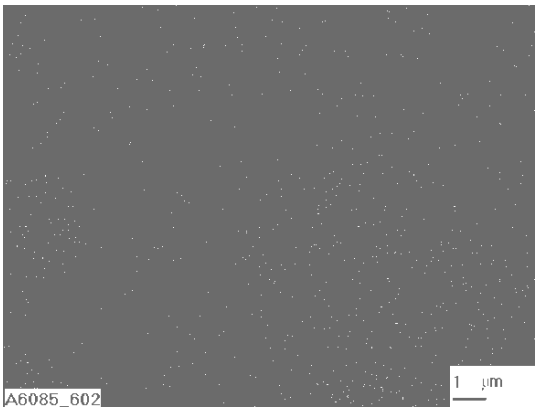
Як і у зливках, легування скандієм сильно збільшило вміст в порошку ψ-фази. На підставі градуювального графіка, опублікованого у роботі Д. Сарделета [139] був проведений розрахунок кількості ікосаедричної квазікристалічної фази. Результати наведено на рис. 5.4. Таким чином, в порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ фракції (–80+40) мкм, яка найчастіше використовуються для отримання покриттів вміст квазікристалічної фази досягає 49 ваг. %, в порошках $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ вміст квазікристаліної фази у порошках розмірної фракції (-80+40) мкм, становив 55% ваг. (рис. 5.4).



а



б



в

Рисунок 5.3 – СЕМ зображення поперечного перетину водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe фракції (– 80 +40) мкм: а – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; б – $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$; в – $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ у характеристичному рентгенівському випромінюванні ScK_{α}

Добре видно, що збільшення концентрації скандію підвищує вміст ψ-фази в порошку і, як і у випадку нелегованого порошку, цей вміст вище в тонких розмірних фракціях.

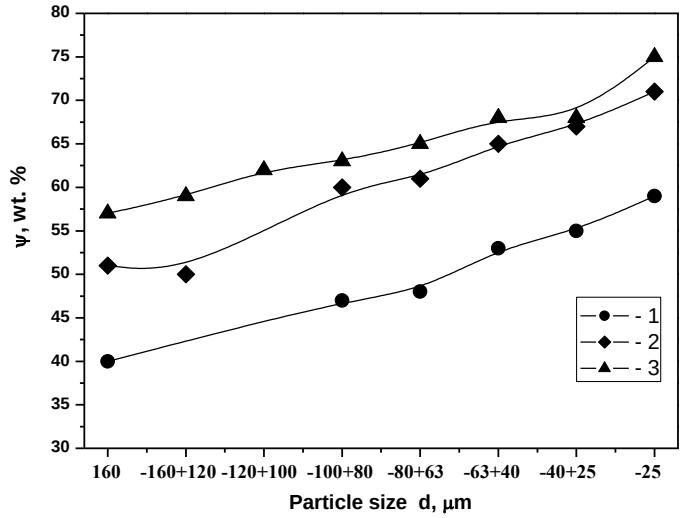


Рисунок 5.4 – Вплив легування скандієм на вміст ψ-фази в порошках сплавів Al-Cu-Fe-Sc: 1 – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; 2 – сплав $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; 3 – сплав $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

Реакція затвердіння сплавів системи Al-Cu-Fe у концентраційному інтервалі існування квазікристалічної фази є перитектичною. При цьому на початку кристалізації з рідини виділяються тверді фази, які прийнято позначати β і λ (рис. 1.16). Обидві ці фази – потрійні кристалічні фази: β-фаза - $Al_{55}Cu_{40}Fe_5$ має кубічну об'ємноцентровану решітку, λ-фаза – $Al_{72}Cu_5Fe_{23}$ - моноклинну. Для отримання квазікристалічної фази, починаючи з температури 800 ºС, потрібна значна дифузія елементів у фазах, яка призведе до вирівнювання складу до складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [282]. Внаслідок сильно уповільненої дифузії в квазікристалах, у процесі отримання злитків або порошків при середніх та низьких швидкостях кристалізації навіть у концентраційній галузі існування квазікристалічної фази поряд з квазікристалічною фазою $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ існують β-фаза, λ-фаза і навіть θ-фаза на основі тетрагональної фази Al_2Cu.

Таким чином, незважаючи на рівноважний характер квазікристалічної фази в системі Al-Cu-Fe для її отримання доцільно застосовувати великі швидкості

кристалізації – швидкісне лиття, спінінг та розпилення порошків з розплаву.

При цьому переслідуються дві мети: швидке проходження температурного інтервалу двофазного розпаду та різке скорочення шляху дифузії в твердому стані через малі розміри структурних складових у швидкоохолоджених порошках. Проте повністю загальмувати розпад не вдається, і як правило розпилені порошки мають двофазний склад ψ+β, принаймні при рентгенографічному та СЕМ дослідженнях інші фази в порошках не виявляються принаймні при рентгенографічному та СЕМ дослідженнях інші фази у порошках не виявляються.

Для вибору оптимального режиму відпалу на основі аналізу політермічного перерізу діаграми фазової рівноваги системи Al-Cu-Fe при вмісті Fe 12 ат. % [105] були проведені відпали порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 650 ºС, 700 ºС, 750 ºС и 800 ºС в вакуумі. Найбільш оптимальний режим було обрано 700 – 725 ºС, 2 год. В результаті обраного оптимального режиму, за даними рентгеноструктурного аналізу, виходить 100% квазікристалічної фази в порошку (рис. 5.5).

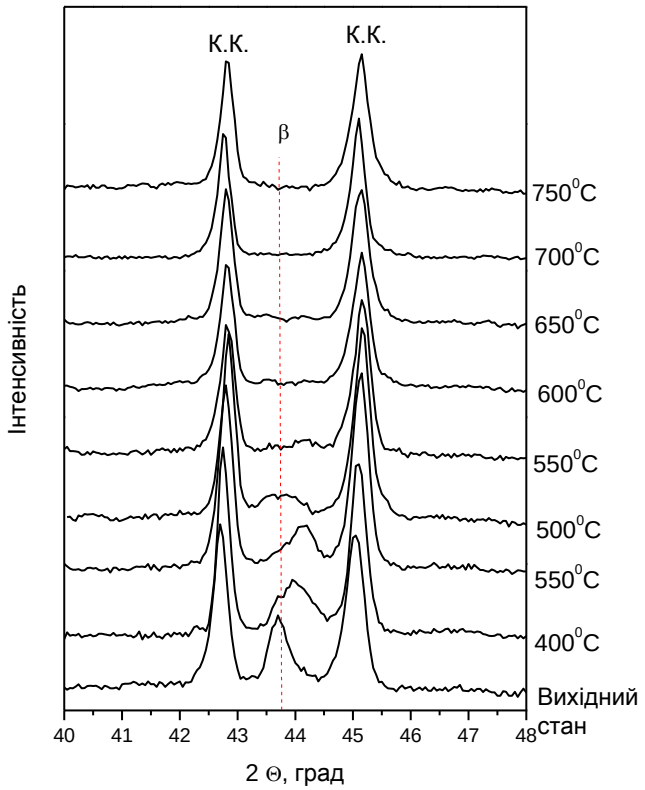
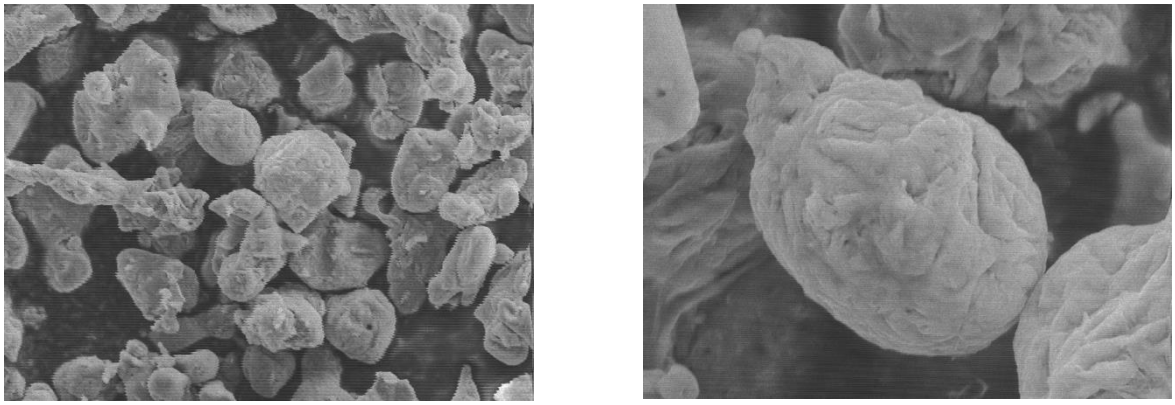


Рисунок 5.5 – Зміна вмісту квазікристалічної фази у водорозпилених порошках $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ залежно від температури вакуумного відпалу

Дослідження поверхні порошків сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ після вакуумного відпалу при 700 °С протягом 2 год який переводить частинки порошку у однофазний квазікристалічний стан, показує що жодних помітних змін не відбувається (рис. 5.6).



× 600 SEI × 300 SEI

Рисунок 5.6 – Поверхня порошків системи Al-Cu-Fe після вакуумного відпалу 700 °С протягом 2 год, фракція (+80 - 40) мкм

5.2. Структура та механічні властивості детонаційних та плазмових покриттів системи Al-Cu-Fe

Детонаційні покриття, що було отримано з водорозпилених порошків, характеризуються високим ступенем щільності, тонкою ламелярною структурою, відсутністю тріщин. На рис. 5.7 наведено СЕМ дослідження покриття базового, нелегованого складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

Рентгенографічним дослідженням виявило помітну кількість оксиду алюмінію γ-Al_2O_3 з кубічною решіткою та можливу присутність оксиду Al_2CuO_4 в покритті з водорозпиленого порошку (рис. 5.8 а). Крім того, дуже слабкі піки при кутах відбиття 2ϑ біля 34° та біля 50° на рентгенограмі з водорозпиленого порошку можуть бути ознакою наявності оксидів Fe_2O_3 та Cu_2O, відповідно.

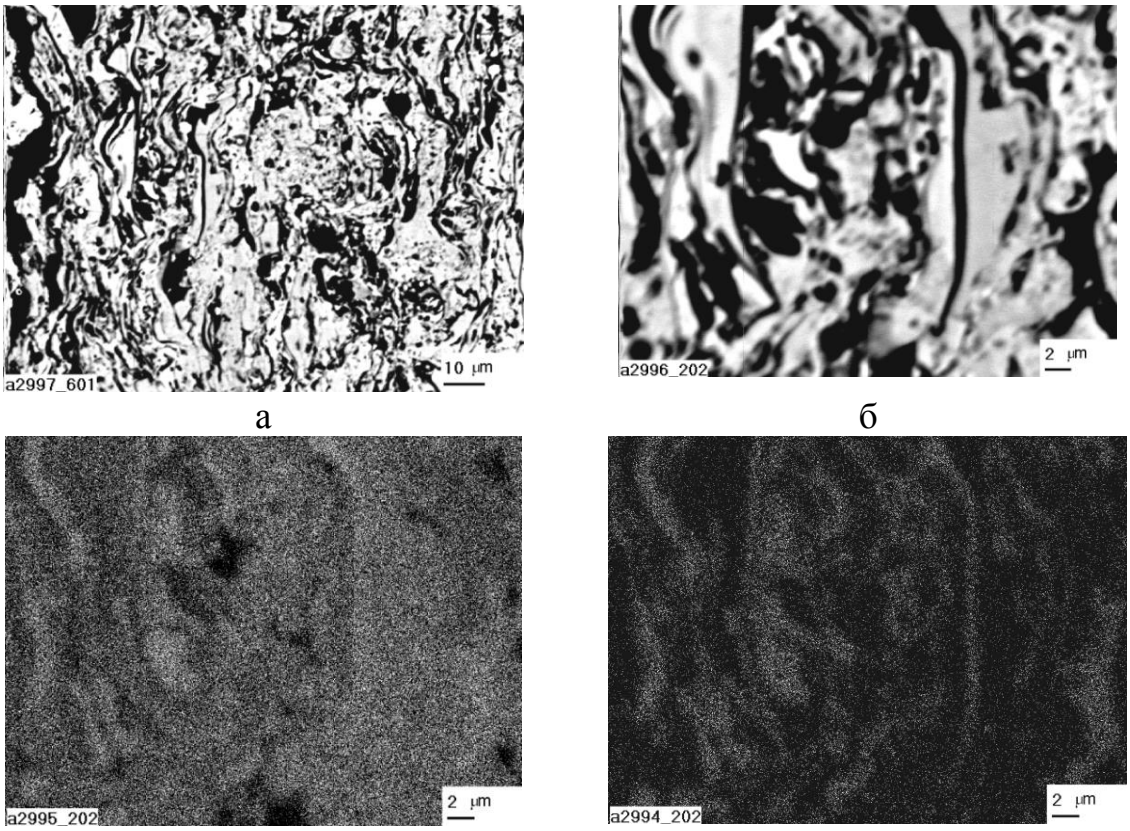


Рисунок 5.7 – Структура детонаційного покриття з водорозпиленого порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, СЕМ дослідження: а, б – знімки BEI, в, г – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні в – AlKα; г – O Kα

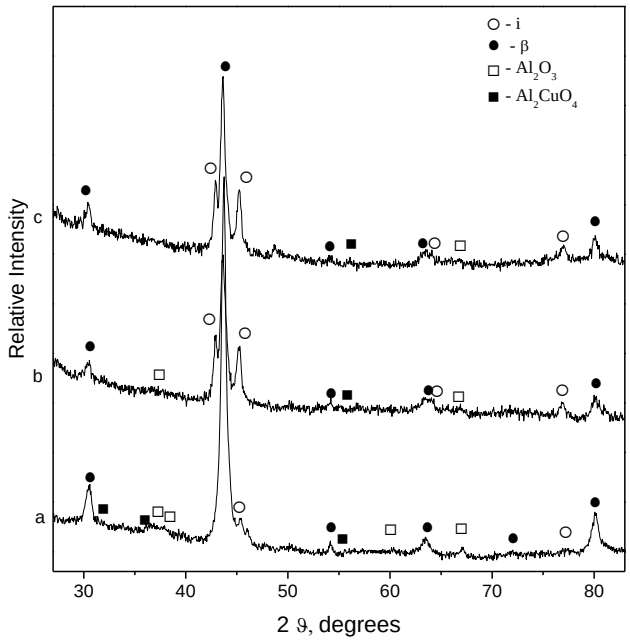
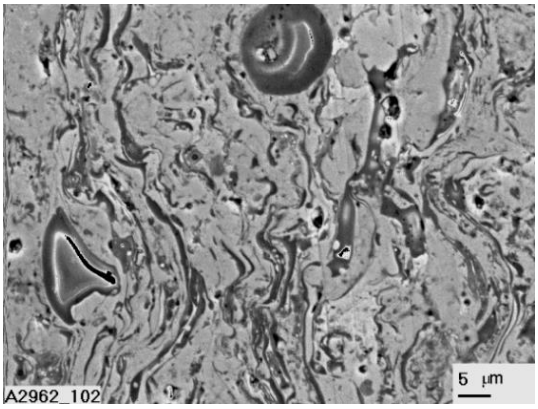


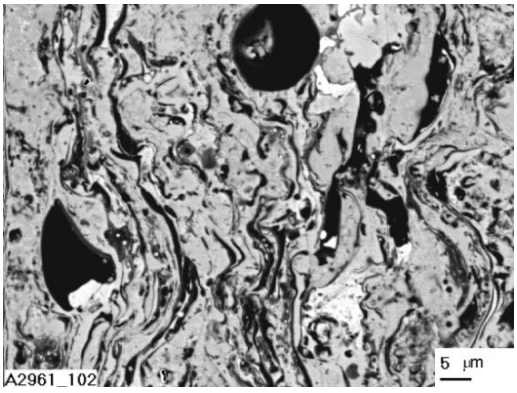
Рисунок 5.8 – Вплив легування скандієм на вигляд дифрактограм детонаційних покриттів з водорозпилених порошків: a – покриття складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, b – покриття складу $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$, c – покриття складу $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

На СЕМ знімках оксидні включення виглядають як ділянки округлої або трикутної форми (рис. 5.9).

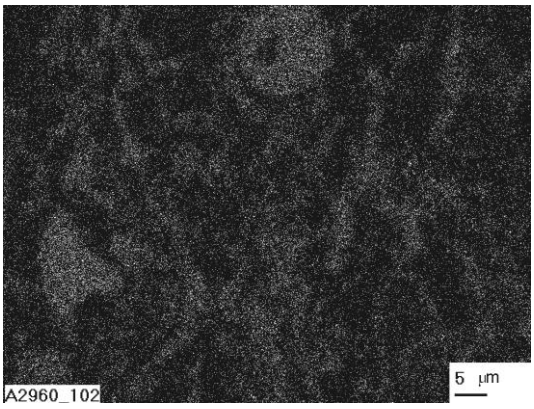
Ще однією ознакою оксидної природи чорних ділянок на знімках BEI є накопичення на непровідних оксидах електричного заряду, що видно на знімках в режимі SEI (рис. 5.9 в). Рентгеноспектральний аналіз інших ділянок показує, що сірі ділянки є ψ-фазою, а більш світлі - β-фазою. Як і у вихідних водорозпилених порошках, найчастіше прошарки β-фази оточують дрібні зерна ψ-фази, але трапляються і окремі світлі ділянки (рис. 5.9 б).



а



б



в, O Kα

Рисунок 5.9 – Форма оксидних частинок в детонаційному покритті з порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, СЕМ дослідження: а – знімок SEI, б – знімок BEI, в – знімок у випромінюванні кисню

Хімічний склад ψ-фази в детонаційному покритті з базового нелегованого порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ було оцінено як $Al_{62,09}Cu_{24,7}Fe_{13,21}$, тобто вміст в ній Al трохи знижений у порівнянні зі складом сплаву. Серед білих прошарків, що трапляються відносно зрідка, аналіз виявив змішаний оксид, близький до

$Cu_6Fe_3O_7$. Вміст ψ-фази в детонаційному покритті складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ складав 7 мас.%, порівняно з 65 мас % у вихідному водорозпиленому порошку. Покриття з порошків, легованих скандієм ($Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$ та $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$, як і покриття з такої ж фракції нелегованих порошків, мають ламелярну структуру (рис. 5.10), що відзначається високою щільністю, відсутністю тріщин та розшарувань на межі розділення з основою.

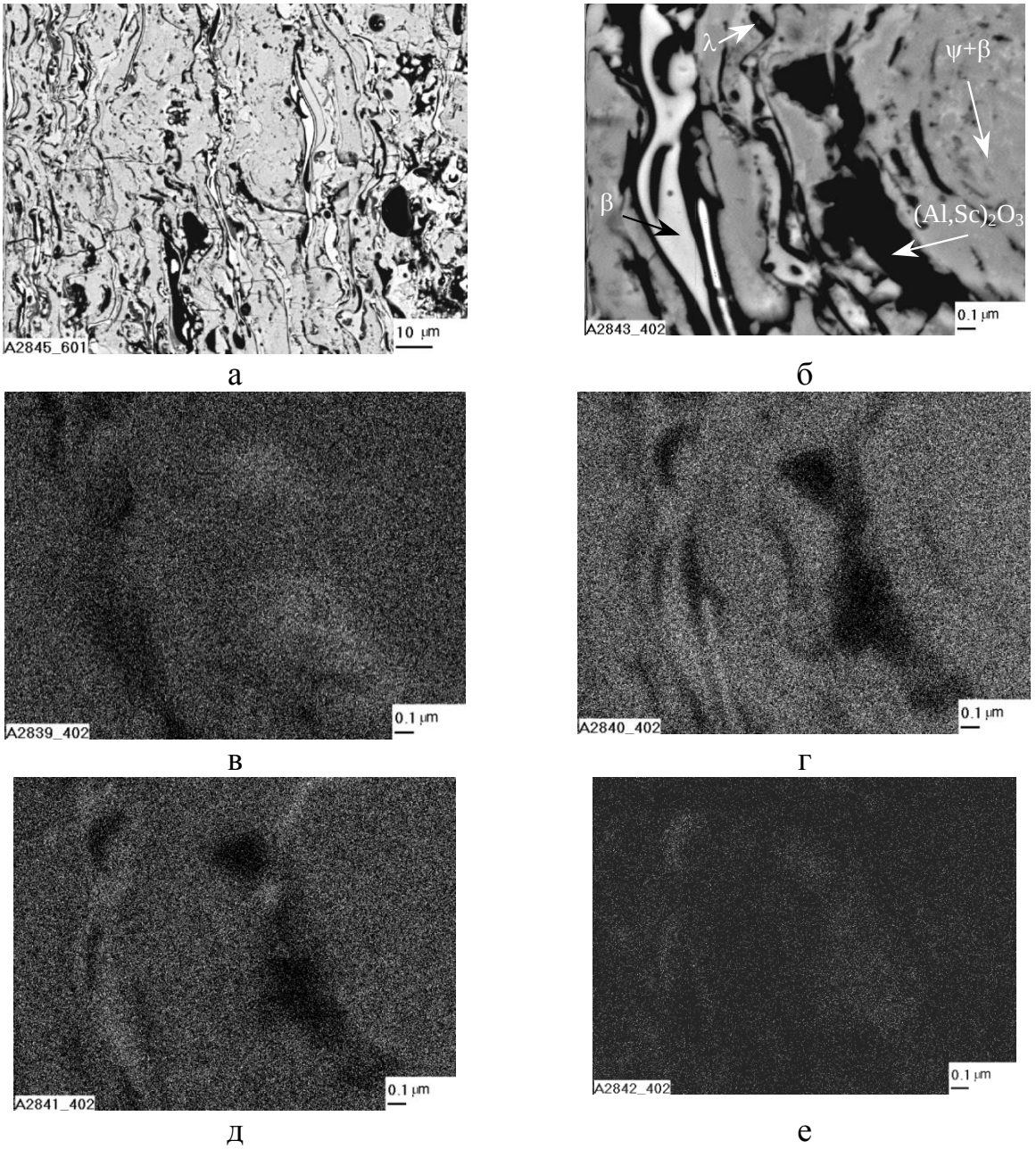


Рисунок 5.10 – Мікроструктура детонаційного покриття з порошку сплаву $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}S\ c_{0,44}$, СЕМ дослідження: а, б – знімки в режимі BEI, в-е – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні, в – AlKα, г – CuKα, д – FeKα, е – ScKα

Кількість оксидів у детонаційних покриттях Al-Cu-Fe-Sc помітно менша, ніж в покритті Al-Cu-Fe (рис. 5.10 б, в), на рентгенограмах покриттів зі Sc піки оксиду γ-Al_2O_3 дуже слабкі.

Рентгенофазовий аналіз показує також, що, як і в порошках, легування Sc значно підвищує вміст квазікристалічної ψ-фази в покритті: так, в покриттях з порошків сплавів $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$ та $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$ вміст і-фази складає відповідно 15 та 20 мас. %, порівняно зі 65 мас. % у вихідному порошку, в той час як її вміст в покриттях з нелегованого сплаву ≤ 7 мас.%. Піки W- фази, які були присутні на рентгенограмах зливків сплавів системи Al-Cu-Fe, легованих скандієм (рис. 5.8) на рентгенограмах покриттів зі Sc практично не виявляються.

З таблиці 5.4 видно, що з урахуванням розкиду виміряних значень твердість легованих покриттів практично співпадає з твердістю покриттів з нелегованого порошку

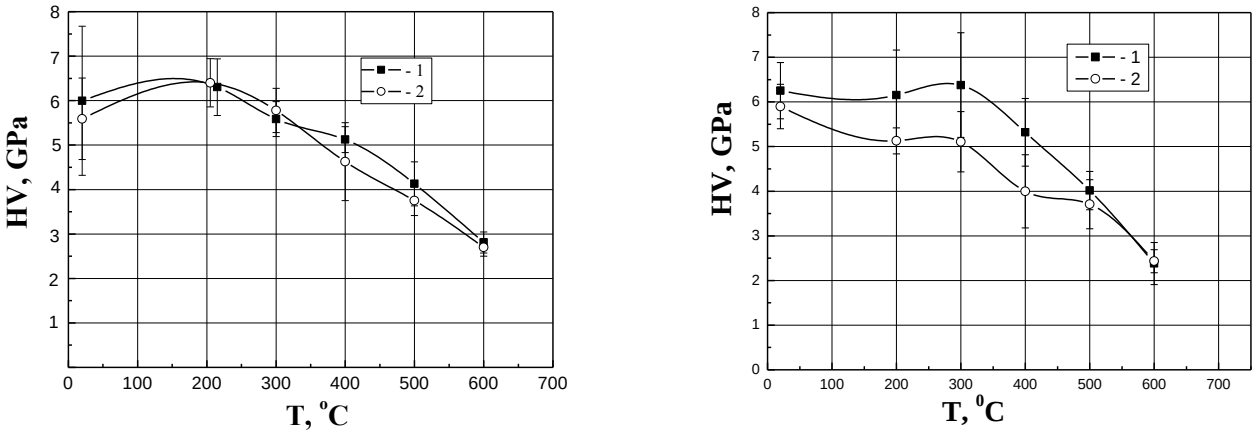
Термічна обробка (відпал при 700 °С протягом 2 годин) дещо збільшила кількість більш твердої квазікристалічної фази і відповідно твердість покриттів зі сплавів Al-Cu-Fe-Sc до рівня 7 ГПа та 7,1 ГПа. У відпаленому покритті з нелегованого сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, твердість зросла до рівня лише 6,1 ГПа.

Таблиця 5.4 – Мікротвердість детонаційних покриттів з водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe

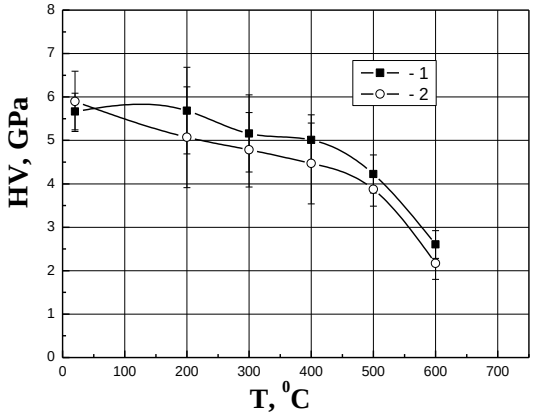
Хімічний склад, ат. %	Мікротвердість покриттів HV, ГПа	
	Після отримання	Після відпалу при 700 °С протягом 2 год.
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	5,40	6,1
$Al_{62.73}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.27}$	5,70	7,0
$Al_{62.56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$	5,60	7,1

Температурна залежність твердості квазікристалічних детонаційних покриттів приведена на рис. 5.11.

Найміцнішим з досліджених виявилось детонаційне покриття з водорозпиленого порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (рис. 5.11 а). Воно має при кімнатній температурі мікротвердість біля 6 ГПа, який майже не змінюється при нагріванні до 300 °С, а при подальшому нагріванні він поступово падає до рівня біля 3 ГПа при 600 °С. Основа при цій температурі має твердість 1,5 ГПа.



а б



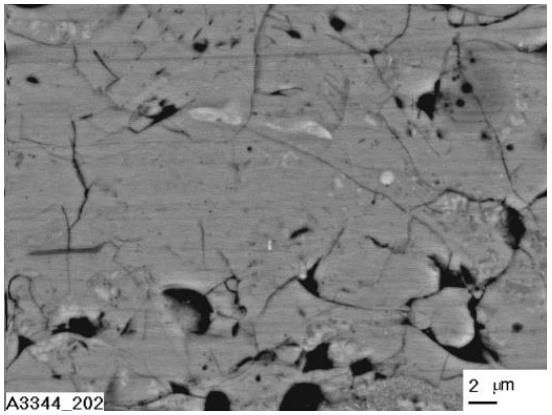
в

Рисунок 5.11 – Температурна залежність мікротвердості зразків з детонаційними покриттями системи Al-Cu-Fe в процесі нагрівання (1) та охолодження (2): а – сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; б – сплав $Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$; d – сплав $Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$

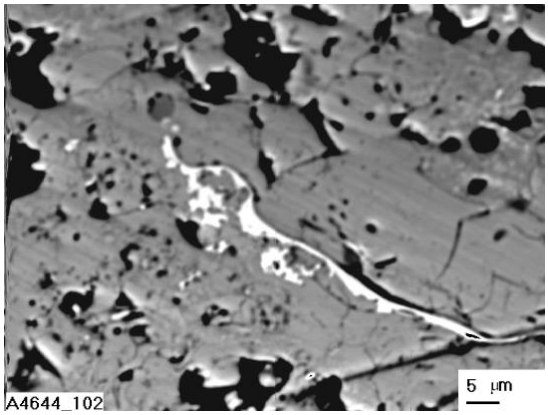
Твердість цього покриття практично однакова в процесах нагрівання та охолодження. Рентгеноструктурне дослідження показало, що після циклу вимірювання вміст ψ-фази в цьому покритті не змінився та лишився на рівні біля 7 мас. %.

В межах похибки експерименту легування Sc не змінило температурної залежності твердості аналогічного покриття з нелегованого порошку $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Рівень твердості покриттів при 400 °С був на рівні біля 5 ГПа. В покриттях, легованих Sc, твердість, виміряна при охолодженні покриття, була трохи нижчою, ніж при нагріванні, але області середньоквадратичних відхилень при вимірюваннях перекривались (рис. 5.11 б, в).

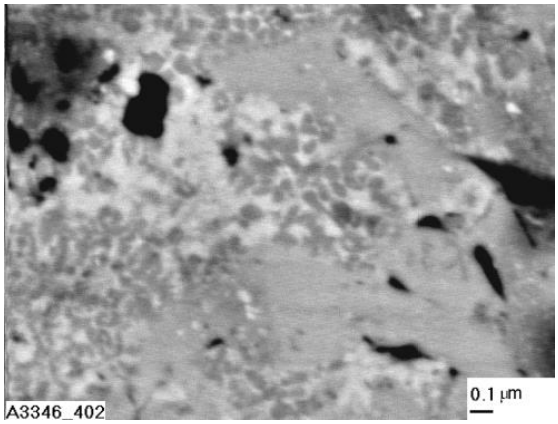
Структура плазмових покриттів наведена на рис. 5.12.



а



б



в

Рисунок 5.12 – Структура плазмових покриттів з порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, СЕМ зображення BEI

В BEI зображеннях плазмових покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ чорних та білих витягнутих смуг дуже мало, переважна більшість чорних ділянок є наслідком

викришування матеріалу. Про сильну тенденцію до викришування в цих покриттях свідчить наявність розгалуженої сітки тріщин (рис. 5.12 а). Білі смуги типу зображеної на рис. 5.12 б, згідно мікрорентгеноспектральному аналізу найчастіше мають склад $Al_{20}Cu_{15}Fe_{65}$. Напевно, це такі самі оксиди, які спостерігали в детонаційних покриттях. При більш великому збільшенні можна розрізнити в деяких ділянках покриття, що за розміром відповідають частинкам використаного порошку, характерну дрібнозернисту структуру ψ+β фаз (рис. 5.12 в).На рис. 5.13 представлено рентгенограми з плазмових покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що були отримані з порошків розмірної фракції (40-63) мкм. На відміну від рентгенограм від детонаційних покриттів, в рентгенограмах з плазмового покриття не спостерігається дифракційних піків оксидних фаз. Кількість квазікристалічної фази в плазмовому покритті базового складу була 30 мас. %.

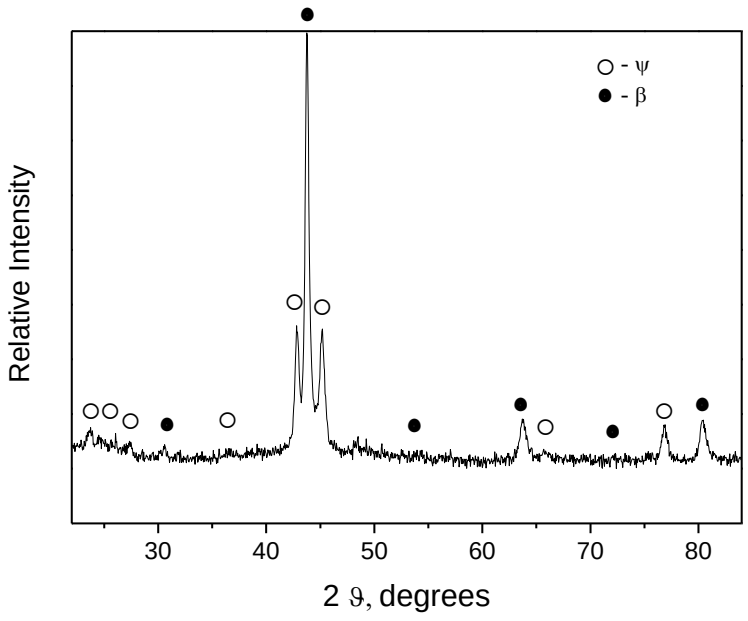


Рисунок 5.13 – Рентгенограма зі зразку плазмового покриття з порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$фракції (40-63) мкм

Причиною зниження вмісту квазікристалічної фази в детонаційних покриттях порівняно з плазмовими, є перехід більшої кількості алюмінію в

оксидну фазу. Так як, вміст кисню в цих покриттях на порядок більше, ніж у відповідних порошках.

Високотемпературну твердість плазмового покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ вимірювали індентором Віккерса в процесі нагрівання зразків до 600 °С, витримки при цій температурі протягом 1 год та наступного охолодження. Результати представлено на рис. 5.14.

Температурна залежність твердості з її незмінним рівнем до 300 °С та досить різким спадом при наступному нагріванні, що особливо яскраво виражено у плазмовому покритті (рис. 5.14), є характерною для полікристалічного квазікристалу Al-Cu-Fe [125] та підтверджує визначальний вклад ψ-фази у формування твердості покриття.

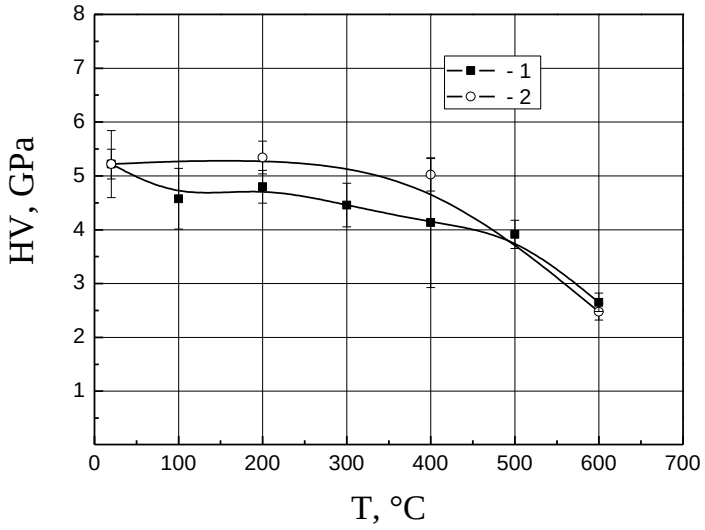


Рисунок 5.14 – Температурна залежність мікротвердості зразку плазмового покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ в процесі нагрівання (1) та охолодження (2)

Таким чином, при використання таких газототермічних методів напилення, як детонаційне та плазмову, нагрівання частинок у високотемпературному потоці газу, що містить вільний кисень, відбувається вище за температуру плавлення (≈ 1088 °С), внаслідок формування високотемпературного стабільного оксиду Al_2O_3, відбувається зміна хімічного складу сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 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.

5.4. Квазікристалічні покритті системи Al-Cu-Fe, отримані методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення

Технологія високошвидкісного повітряно-паливного напилення (ВППН) є одним з перспективних методів нанесення покриттів, що визначається високою якістю та різноманіттям покриттів із заданими експлуатаційними властивостями, високою продуктивністю та економічною ефективністю технології найбільш інтенсивно розвивається з технологій газотермічного напилення, що забезпечує одержання високоякісних покриттів із порошкових металевих та композиційних з металевим зв'язуванням матеріалів [147 – l52].

При виконанні цієї роботи, методом індентування [226] було показано, що при нагріванні до температури вище $0{,}85T_{пл}$ = 600 ^{o}C в стабільних квазікристалах системи Al-Cu-Fe з‘являється висока макро - пластичність (рис. 3.27).

Той факт, що вище $0{,}85T_{пл}$ квазікристалічні частинки стають пластичними, став вирішальним при виборі режиму отриманні покриттів методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення, який дає можливість змінювати як температуру частинок, що напилюються, так і швидкість їх перенесення до підкладки [152, 188, 212, 230, 283] .

Під час ВППН формування покриттів відбувається за наступним механізмом: квазікристалічні частинки, що пересуваються із швидкістю не менше ніж 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 [150, 186]. Швидкість потоку несучого газу становить 1150 м/с або 1,63 М. Нагрівання частинок газовим потоком до температур 670 ± 50 °С, переводить їх у пластичний стан, тому покриття формується без руйнування і розплавлення

квазікристалічних частинок.

5.4.1 Структура квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (Sc)

Рентгенограми, отримані з поверхні покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$(Sc), нанесених на підкладки зі сталі та алюмінієвого сплаву мали однаковий вигляд і практично відповідали рентгенограмам з порошків фракції (-80+40), які і використовували для напилення. При цьому товщина шару покриття, що наноситься за один прохід плями напилення, також була близько 350 мкм. Слідів W фази, яка містить скандій рентгенографічним методом дослідження не виявлено (рис. 5.15).

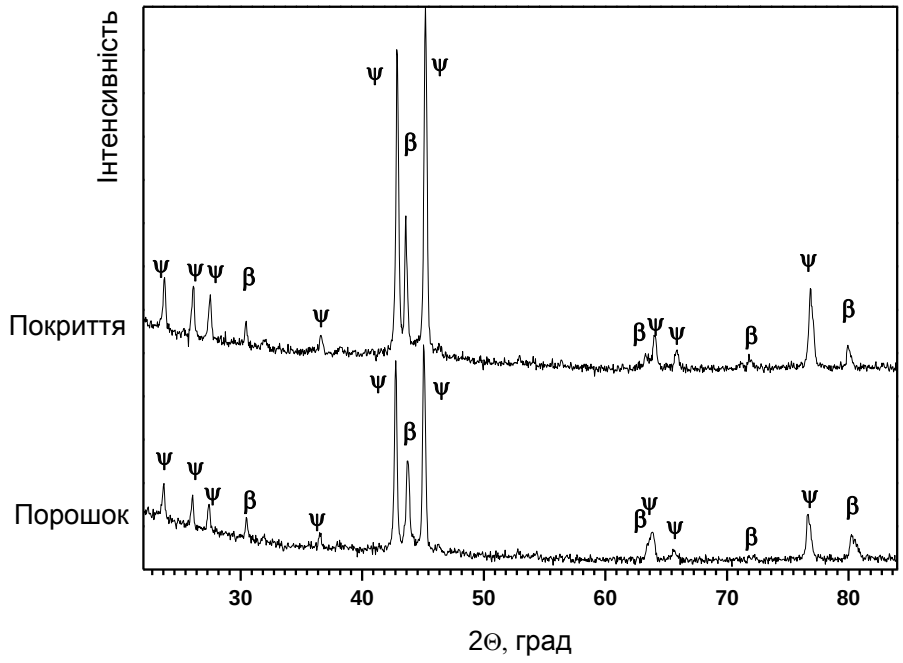


Рисунок 5.15 – Рентгенограми, отримані з водорозпиленого порошку сплаву $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ і поверхні покриття, нанесеного на підкладку зі сталі Ст3

Символом ψ на рентгенограмах позначені рентгенівські дифракційні лінії ікосаедричної квазікристалічної фази, символом β – рентгенівські лінії кристалічної β-фази ($Al_{55}Cu_{40}Fe_5$), що має ОЦК гратку.

Кількість квазікристалічної фази у покритті відповідала її кількості в порошку і становила приблизно 75 ваг.%. Хімічний склад покриттів системи Al-Cu-Fe як без скандію, так і зі скандієм, практично відповідав хімічному складу вихідного порошку (табл. 5.5, 5.6).

Таблиця 5.5 – Результати хімічного аналізу у ваг. % покриттів 42,7Al-40,0Cu-17,7Fe отриманих методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення

Підкладка	Al	Cu	Fe
Сплав Al	42,5	40,3	17,2
Сталь	41,5	40,6	17,9

Таблиця 5.6 – Результати хімічного аналізу у ваг. % покриттів 42,71Al-40,08Cu-16,91Fe-0,25Sc отриманих методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення

Підкладка	Al	Cu	Fe	Sc
Сплав Al	41,72	41,0	17,0	0,28
Сталь	42,57	40,3	16,9	0,23

На рис. 5.16– 5.19 наведено типові зображення покриттів, як з поверхні, так і в поперечному перерізі, отримані в скануючому електронному мікроскопі.

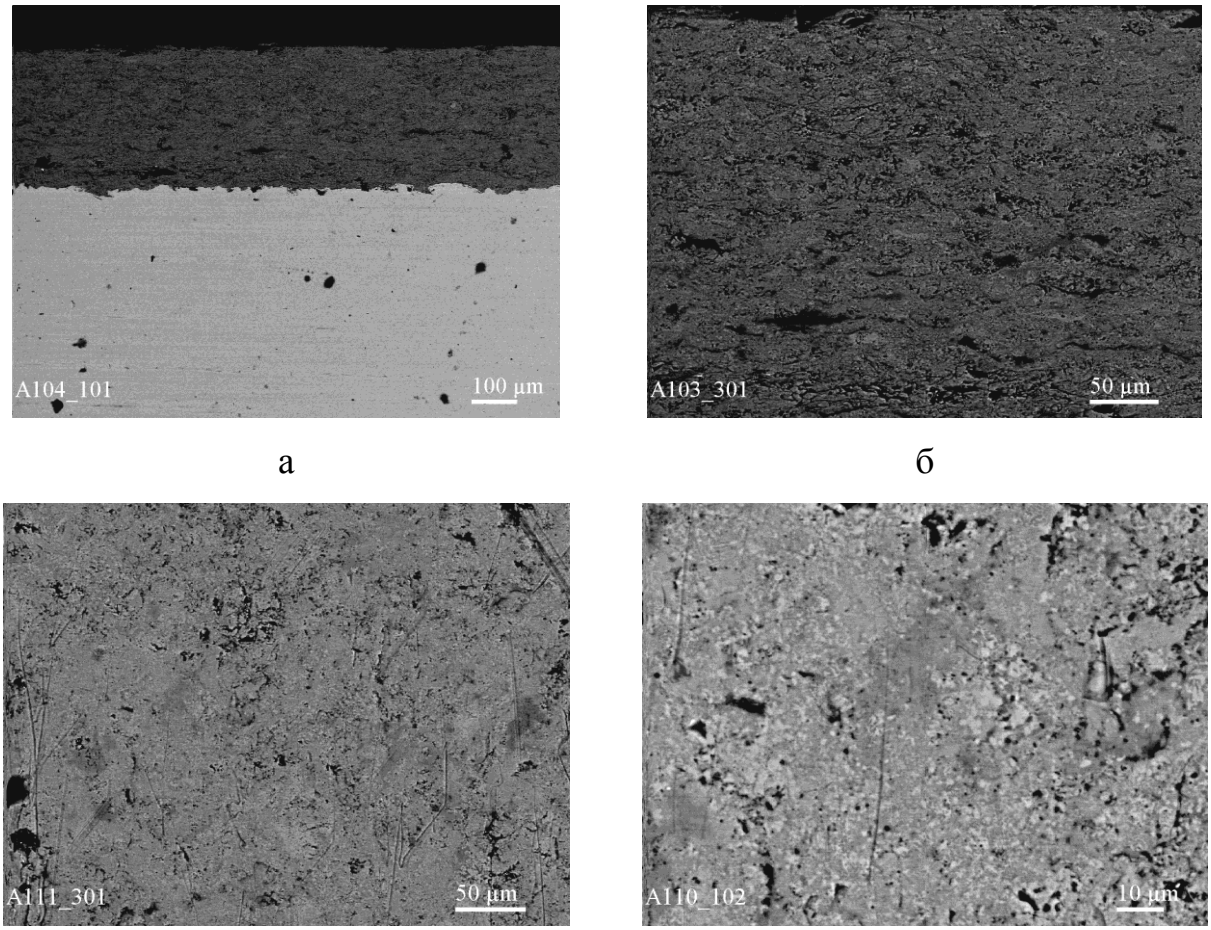


Рисунок 5.16 – СЕМ дослідження квазікристалічних покриттів, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих на сталевій підкладці: а, б) поперечний переріз, в, г) вид з поверхні, після полірування

Видно, що для квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe, які отримано методом ВППН, характернана мікроструктура, що складається з щільно упакованих частинок, деформованих стисненням у напрямку нормалі до поверхні.

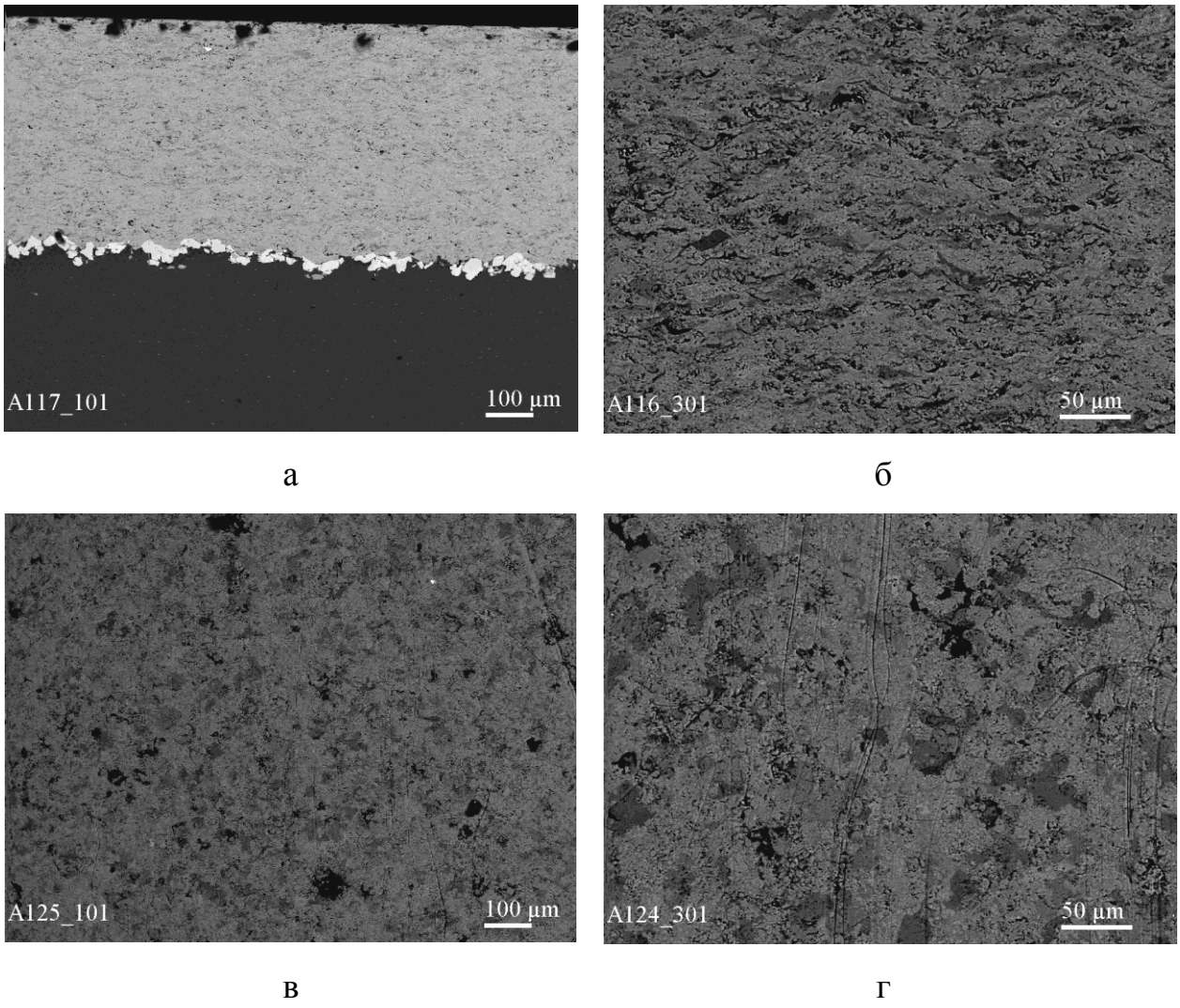
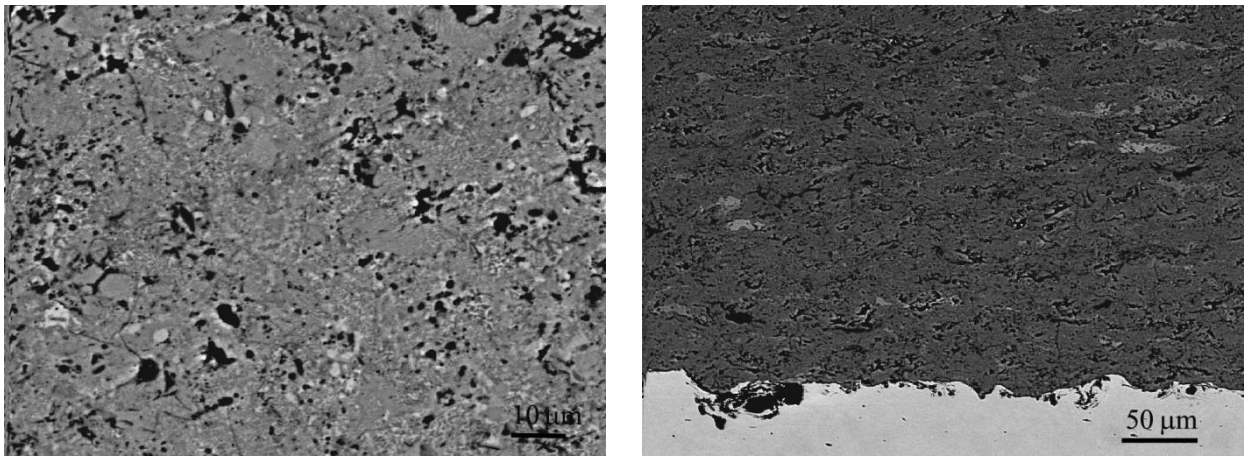
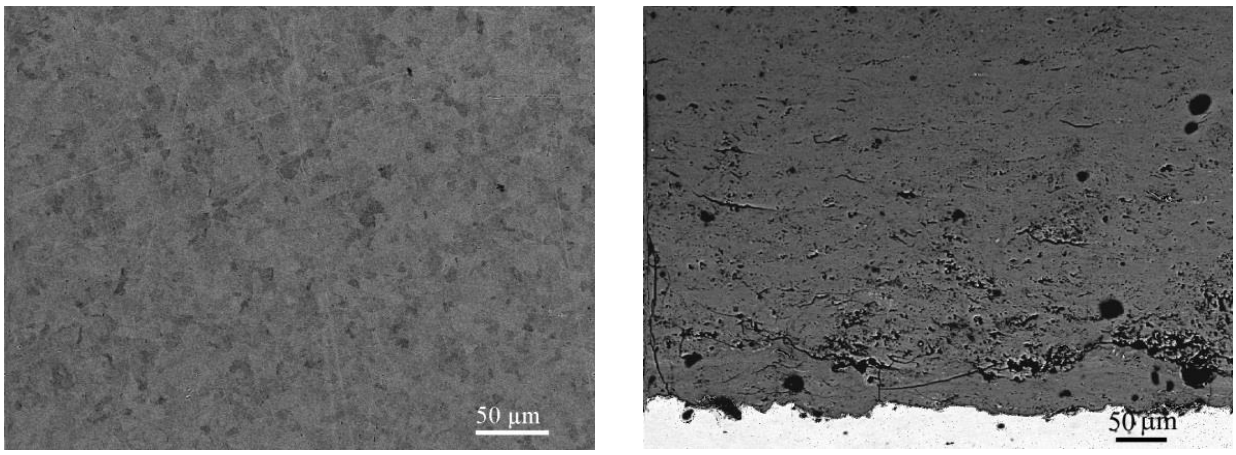


Рисунок 5.17 – СЕМ дослідження квазікристалічних покриттів, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих на підкладці зі сплаву алюмінію: а, б) поперечний переріз, в, г) вид з поверхні, після полірування



а б

Рисунок 5.18 – СЕМ дослідження квазікристалічних покриттів, $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, отриманих на підкладці зі сталі: а) поверхня; б) поперечний переріз

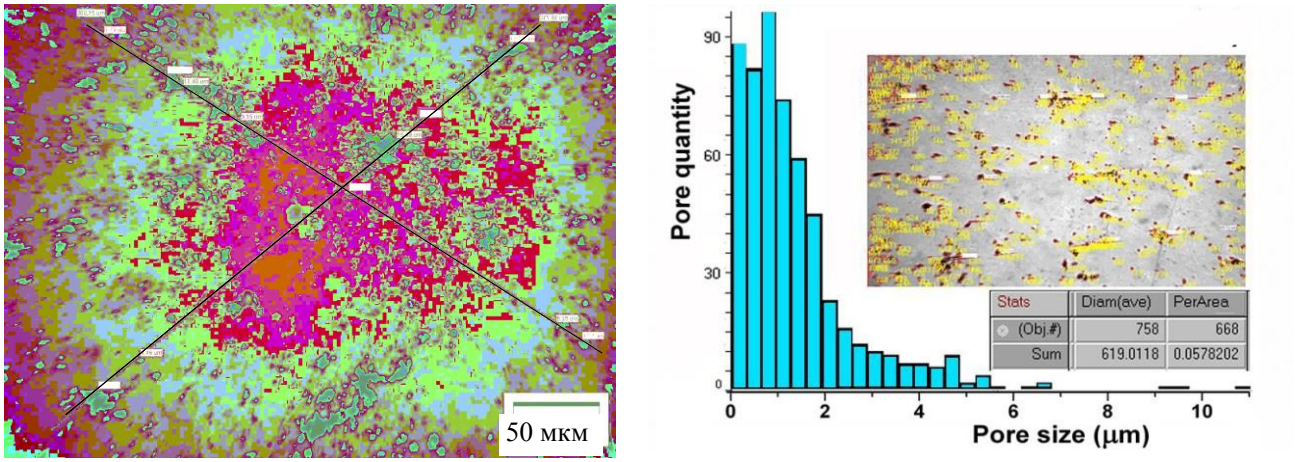


а б

Рисунок 5.19 – СЕМ дослідження квазікристалічних покриттів, $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, отриманих на підкладці зі сплаву алюмінію: а) поверхня; б) поперечний переріз

Дослідження матеріалів із покриттями за допомогою оптичних мікроскопів включає оцінку кількісних структурних характеристик покриття. Однією з

важливих характеристик одержаних квазікристалічних покриттів є їх поруватість з розмірами пор досить широкому діапазоні. Безумовно, поруватість впливає на механічні та експлуатаційні (знос, корозія) властивості покриттів. На рис 5.20 показано результати застосування двох методів вимірювання пористості покриттів системи Al-Cu-Fe(Sc), нанесених на підкладку зі сталі: метод січних (рис. 5.20 а) та аналіз за допомогою комп'ютерної програми ImagePro (рис. 5.20 б).

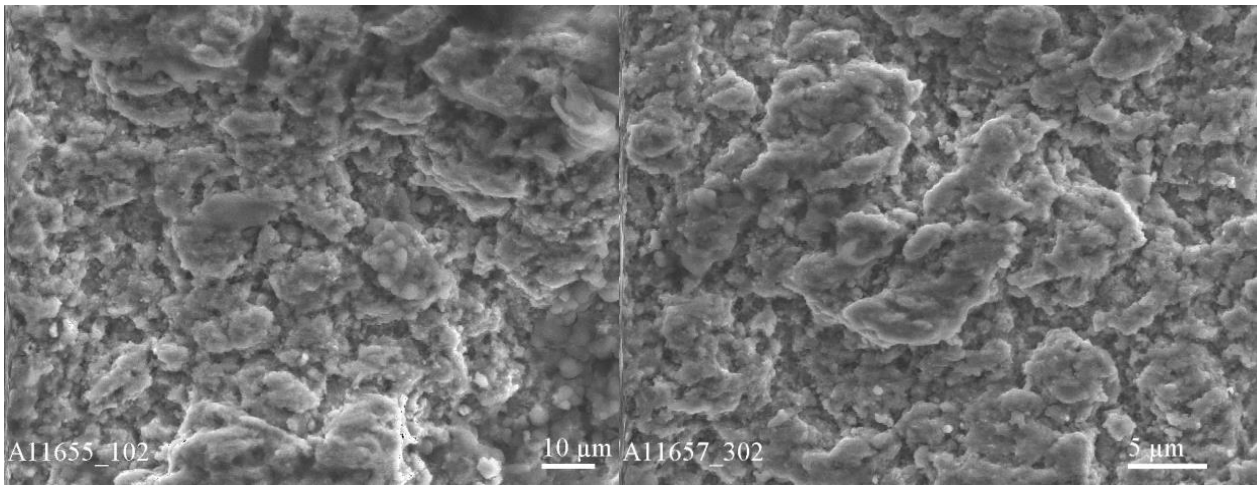


а б

Рисунок 5.20 – Приклади вимірювань пористості квазікристалічного ВППН покриття системи Al-Cu-Fe(Sc) за допомогою методу січних (а) та за допомогою комп'ютерного програмного забезпечення ImagePro (б).

Обидва методи дають схожі результати – пористість квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe(Sc) нанесеного на підкладки зі сталі або алюмінієвого сплаву оцінювалася як ~ 6–7 % (січний метод) і 5,78 – 7,12 % (ImagePro). Останній аналіз дозволяє розглянути розмір і кількість спостережуваних пор (рис. 5.20 б), а також характеристики їх форми різних типів. Переважна більшість пор має розмір менше 2 мкм, у той час як також спостерігається деяка частина трохи більших пор. Проте аналіз середнього розміру пор дозволяє очікувати їх слабкого впливу на механічні властивості покриття.

Зображення необробленої поверхні покриттів після нанесення на сталеву та алюмінієву підкладку наевлено на рис. 5.21. Максимальна шорсткість поверхні покриттів (рис. 5.22 - 5.23) відносно низька $R_t \approx 7,2$ мкм, а середня відстань між сусідніми вершинами в профілі шорсткості поверхні велика, $D_p \approx 120$ мкм. Тому коефіцієнт концентрації напружень $K_t = 1 + 4(Rt / Dp) \times 1,3 = 1,103$ цілком допустимий у сенсі уникнення ймовірного погіршення загальних властивостей покриття. Подібний коефіцієнт концентрації напружень був повідомлений для ВППН-покриття на основі Ni ($Kt \approx 1,089$) [284], та виявився навіть нижчим, ніж K_t, оцінений для поверхні, утвореної електричним розрядом ($K_t \approx 1,17$) [285].



а б

Рисунок 5.21 – СЕМ дослідження поверхонь необроблених квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих на підкладках з різних матеріалів: а) сталева підкладка; б) алюмінієва підкладка.

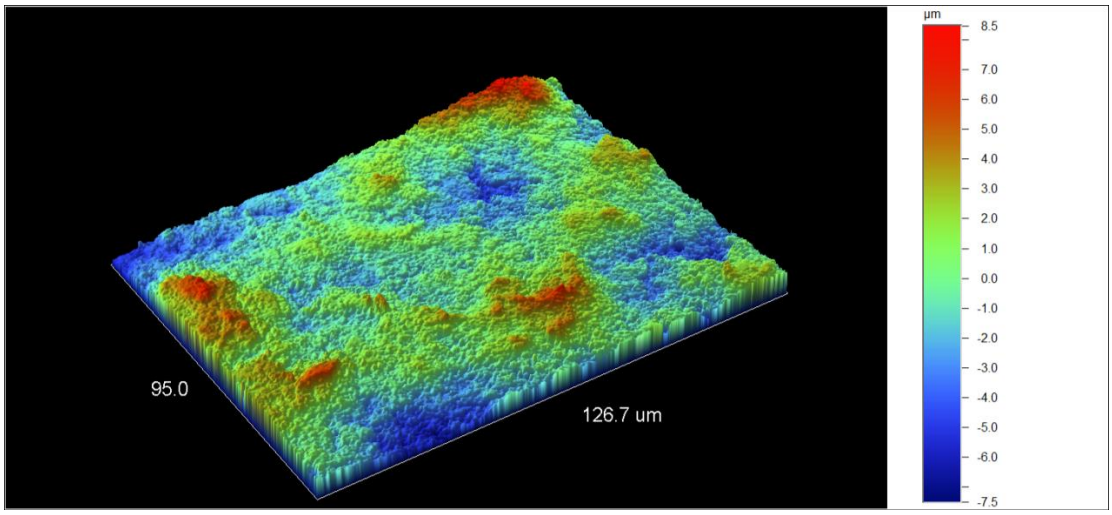


Рисунок 5.22 – 3D оптична мікроскопія рельєфу поверхні квазікристалічного покриття $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$

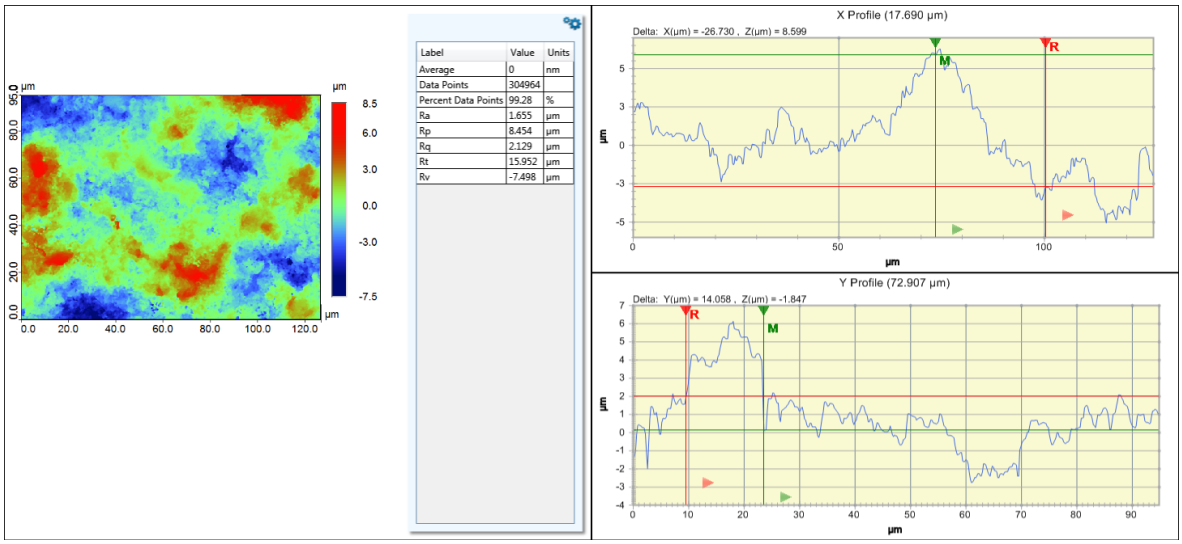


Рисунок 5.23 – Профілографа рельєфу поверхні квазікристалічного покриття $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$

5.4.2 Вивчення зміни кількості квазікристалічної фази у покриттях при нагріві до 800 ºС

Покриття, отримані методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення, для вивчення зміни кількості квазікристалічної фази при температурах 400 ºС, 500 ºС, 600 ºС, 650 ºС, 700 ºС і 800 ºС були отримані на

підкладках зі сталі. Розмір підкладки 25 мм × 10 мм. Товщина покриттів складала 0,2…0,25 мм. Для отримання покриттів використовували водорозпилені порошки сплавів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ фракції (-80+40). Кількість квазікристалічної фази у покриттях становила 75...77 ваг. %. Нагрів покриттів проводили у вакуумній печі. Час витримки становив 60 хв.

Результати дослідження структурних змін при нагріванні покриттів складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ наведено на рис. 5.24.

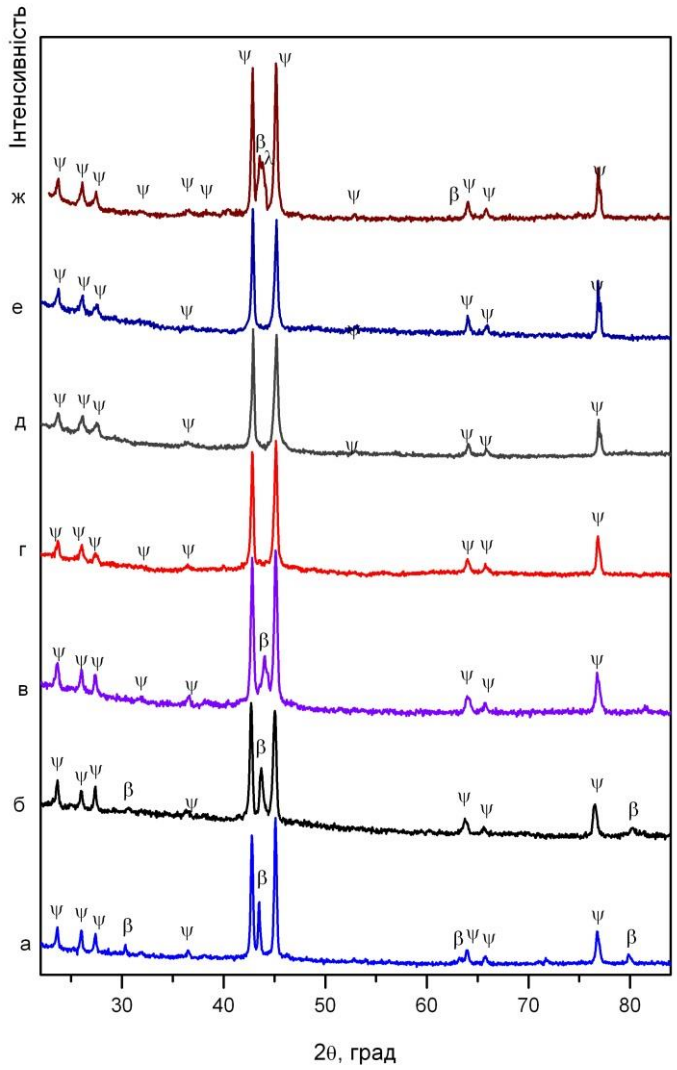


Рисунок 5.24 – Рентгенограми з поверхні покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: а) після отримання; б) витримка 60 хв при 400 ºС; в) витримка 60 хв при 500 ºС; г) витримка 60 хв при 600 ºС; д) витримка 60 хв при 650 ºС; е) витримка 60 хв при 700 ºС; ж) витримка 60 хв при 800 ºС

Після витримки досліджуваних покриттів при температурах 650 ºС і 700 ºС покриття, за даними рентгеноструктурного аналізу, стає повністю квазікристалічним. При наступному нагріванні до температури 800 ºС, протягом витримки відбувається розплавлення та подальше затвердіння незначної частини фазових складових (рис. 5.24). Ці процеси знаходять своє відображення у появі незначної кількості кристалічних β та λ - фаз.

Дослідження зміни структурного стану покриттів зі сплаву $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ показує, що до температур 400 ºС покриття веде себе так само, як і нелеговане $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ – зміни кількості квазікристалічної фази в покриттях не відбувається (рис. 5.25

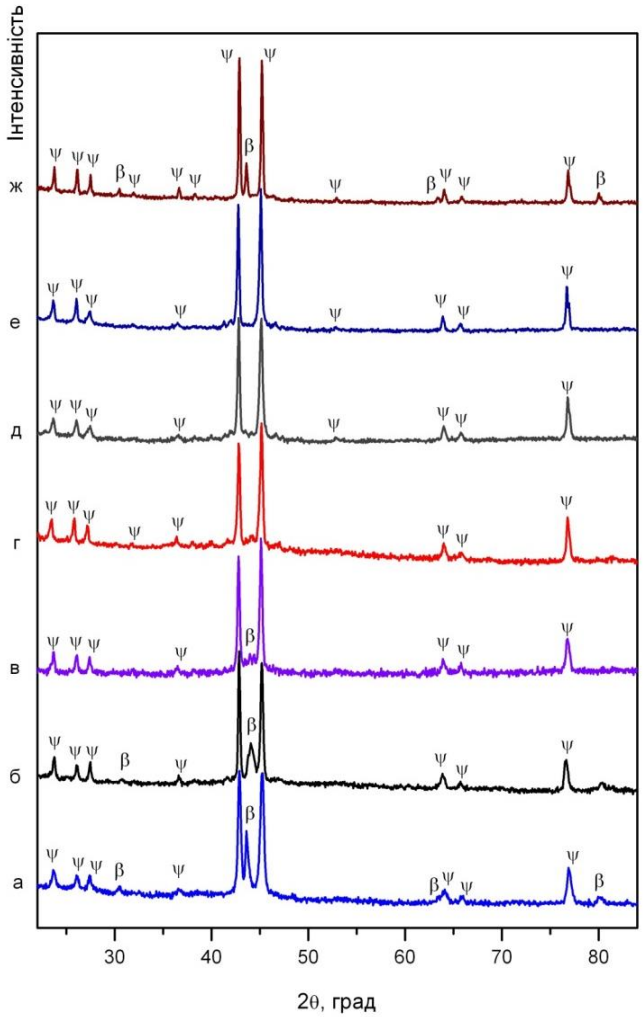
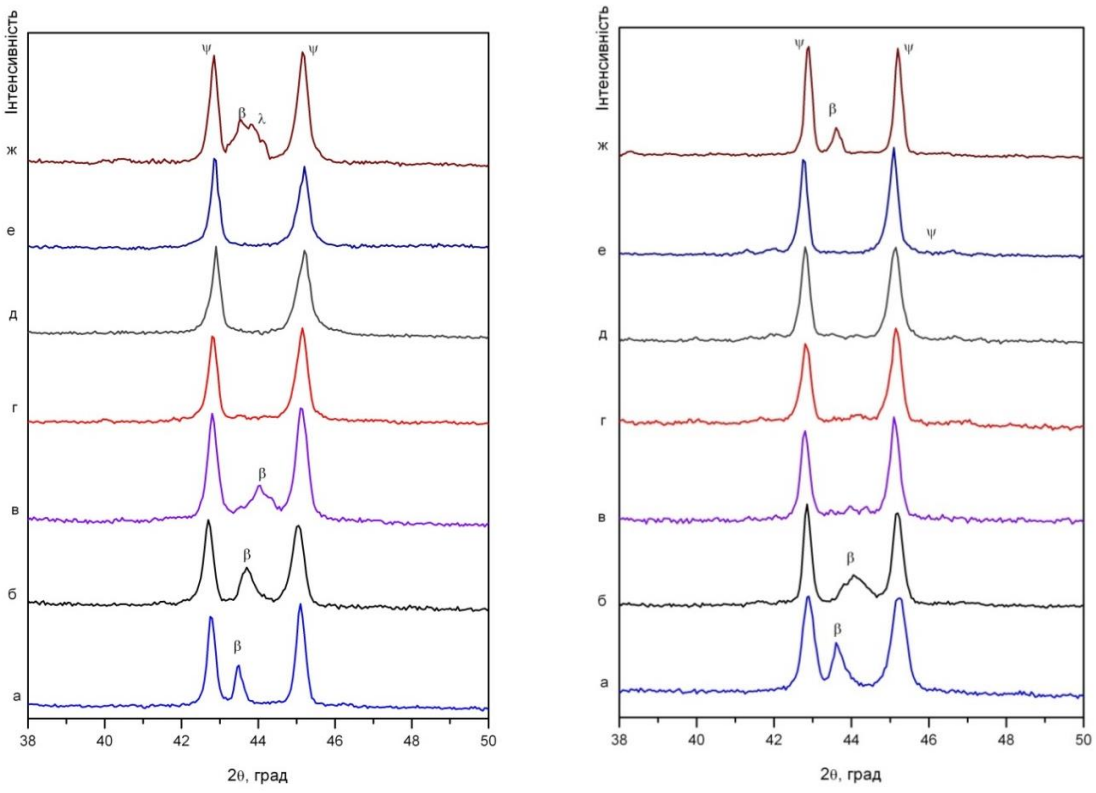


Рисунок 5.25 – Рентгенограми з поверхні покриттів $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$: а) після отримання; б) витримка 60 хв при 400 ºС; в) витримка 60 хв при 500 ºС; г) витримка 60 хв при 600 ºС; д) витримка 60 хв при 650 ºС; е) витримка 60 хв при 700 ºС; ж) витримка 60 хв при 800 ºС

На рентгенограмах спостерігається лише зменшення ширин, тобто у покритті відбувається збільшення розміру зерен та зниження рівня мікронапруження. (рис. 5.25)

На відміну від нелегованого Sc покриття, вже після витримки при 500 ºС відбувається відпал у квазікристалічний стан. Кількість квазікристалічної фази досягає 95 ваг. %. Починаючи з температури 600 ºС, також при більш високих 650 ºС та 700 ºС покриття $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ за даними рентгеноструктурного аналізу, стає повністю квазікристалічним. При підвищенні температури до рівня 800 ºС у покриттях $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ реєструється утворення незначної кількості кристалічної β - фази.

Фрагменти рентгенограм покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ у діапазоні 2θ 38...50° наведені на рис. 5.26 а, б.



а б

Рисунок 5.26 – Фрагменти рентгенограм у діапазоні 2θ (38 – 50 °) з поверхні покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (а) та $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ (б): а) після отримання; б) витримка 60 хв при 400 ºС; в) витримка 60 хв при 500 ºС; г) витримка 60 хв при 600 ºС; д) витримка 60 хв при 650 ºС; е) витримка 60 хв при 700 ºС; ж) витримка 60 хв при 800 ºС

Залежність зміни кількості ікосаедричної квазікристалічної фази від температури нагрівання та наступної витримки протягом 1 год наведено на рис. 5.27.

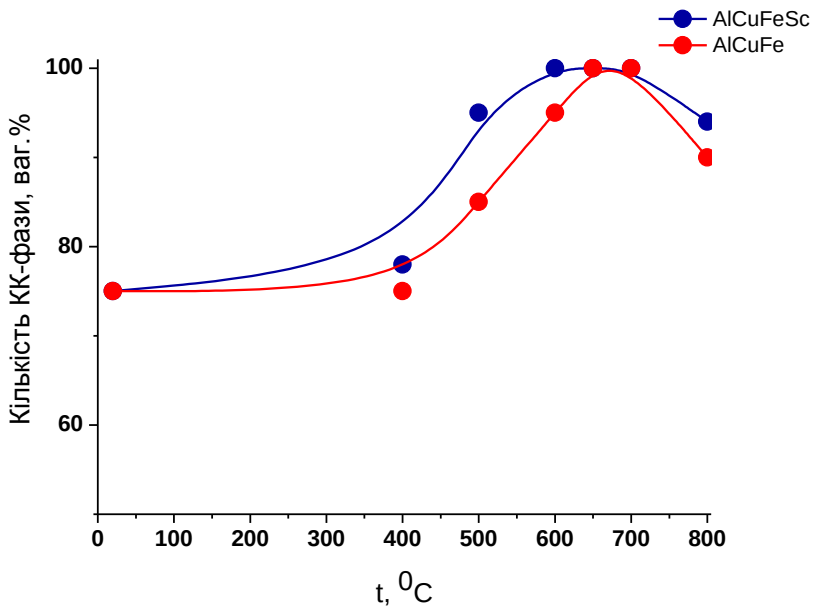


Рисунок 5.27 – Залежність зміни кількості ікосаедричної квазікристалічної фази від температури нагрівання та наступної витримки протягом 1 год

5.4.3 Дослідження зміни рівня твердості в покриттях системи Al-Cu-Fe в залежності від кількості квазікристалічної фази і в температурному інтервалі -196 – 800 °С.

Метод вимірювання твердості та мікротвердості широко застосовується для характеристики механічної поведінки матеріалів, особливо крихких та малопластичних, а також покриттів. Квазикристали мають незначну пластичність за кімнатної температури і руйнуються крихко при стандартних механічних випробуваннях. При дослідженні квазікристалічних покриттів метод локального навантаження індентором дозволяє визначати їх механічні властивості.

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) (табл.5.7). В таблиці 5.8 наведено результати дослідження твердості покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12,}$ що містить 75 ваг. % квазікристалічної фази, у поперечному перерізі при кімнатній температурі.

Таблиця 5.7 – Зміна мікротвердості покриттів Al-Cu-Fe(Sc) залежно від вмісту квазікристалічної фази

Підкладка	Вміст квазикрісталічної фази в покритті, ваг.%	Мікротвердість покриттів в напрямку нормальному до поверхні, ГПа
Сталь	20	5,9±0,11
Алюміній		6,15±0,12
Сталь	55	6,9±0,11
Алюміній		7,05±0,15
Сталь	75	7,218 ± 0,35
Алюміній		7,311 ± 0,32

Таблиця 5.8 – Значення твердості підкладки та квазікристалічного покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ у поперечному перерізі при кімнатній температурі

Матеріал підкладки	Твердість підкладки, ГПа	Товщина покриття, мкм	Навантаження на індентор, г	Твердість покриття, ГПа
Алюмінієвий сплав	0,58...0,60	100...120	100	6,31 ± 0,50
Сталь	1,85...1,90	350	100	7,35 ± 0,45

Видно, що твердість покриття, що було отримано на сплаві алюмінію дещо

нижча ніж з поверхні, що можна пов’язати з більш високим тепловідвідом через підкладку в процесі напилення.

На рис. 5.28 наведена залежність мікротвердості квазікристалічного покриття $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ у порівнянні з покриттям $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, при нагріванні та охолодженні в інтервалі температур –196...+800 ^{o}C. Результати вимірювань мікротвердості наведено в табл. 5.9.

На кривій температурної залежності твердості можна виділити дві ділянки: першу ділянку до 300 °С, коли зміна твердості незначна, і другу ділянку, на якій відбувається різке зниженням твердості з підвищенням температури.

При температурах -196 і 20 ºС значення мікротвердості практично однакові HV = 7, 427 ... 7,218 ГПа. Так само як і для покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, з підвищенням температури мікротвердість покриття $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ поступово знижується, а після 500 ºС починає різко знижуватися.

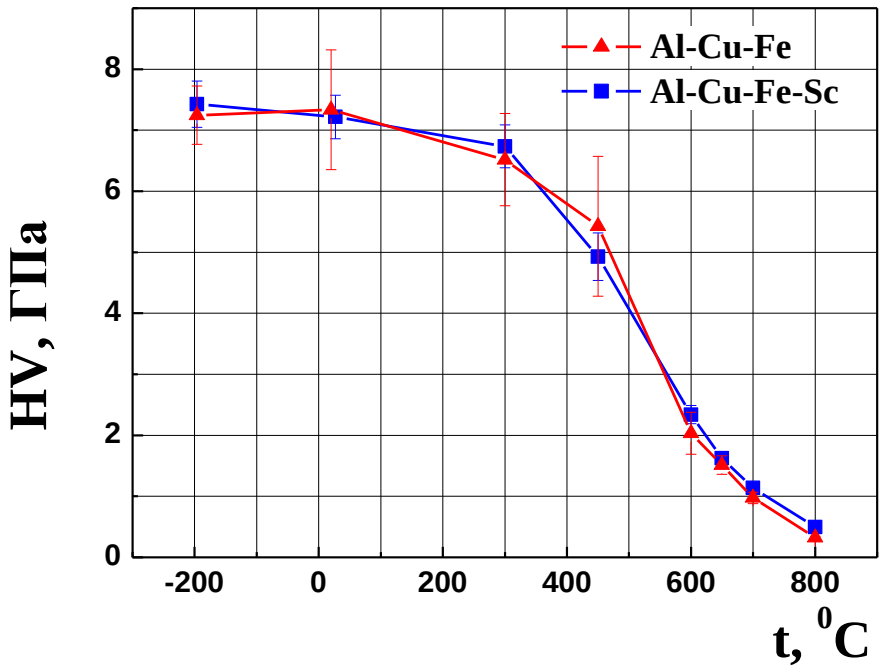


Рисунок 5.28 – Температурна залежність мікротвердості квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$

При 700 ºС HV = 1,13 ГПа та при подальшому підвищенні температури до

800 °С покриття розміцнюється до рівня HV = 0,495 ГПа. Слід зазначити, що у покритті $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ розкид значень мікротвердості менший, ніж у покриттях $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

При низьких температурах (-196 та 20 °С) значення мікротвердості практично не змінюються. З підвищенням температури мікротвердість поступово знижується і після 500 °С твердість різко падає, а при 600 °С HV = 2 - 2,3 ГПа.

Таблиця 5.9 – Значення вимірювань гарячої твердості покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$

Температура, °С	Твердість HV, ГПа	
	Al-Cu-Fe	Al-Cu-Fe-Sc
–196	7,245 ± 0,478	7,427 ± 0,381
20	7,335 ± 0,983	7,218 ± 0,356
300	6,518 ± 0,755	6,735 ± 0,350
450	5,426 ± 1,145	4,927 ± 0,389
600	2,034 ± 0,345	2,338 ± 0,150
650	1,513 ± 0,151	1,625 ± 0,104
700	0,975 ± 0,093	1,136 ± 0,071
800	0,325 ± 0,020	0,495 ± 0,011

Слід зазначити, що зі збільшенням температури розкид значень твердості зменшується, а вище 600 °С розкид практично відсутній. При 700 °С HV=1 ГПа і за подальшого підвищення температури до 800 °С квазікристалічні покриття системи Al-Cu-Fe розміцнюється до рівня HV = 0,325 ГПа. В процесі вимірювання твердості було встановлено, що значення твердості отримані при охолодженні вище значень твердості при нагріванні при всіх температурах випробування (рис. 5.29). При кімнатній температурі та температурі рідкого азоту HV > 7 ГПа, тобто твердість покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ після нагріву в камері приладу для вимірювання гарячої твердості стає вища ніж до випрбувань. Це

пов'язане з процесами переходу покриття в однофазний квазікристалічний стан у процесі нагрівання при вимірах твердості. Так рентгенограма покриття після випробувань демонструє повністю квазікристалічний стан покриття (рис. 5.30).

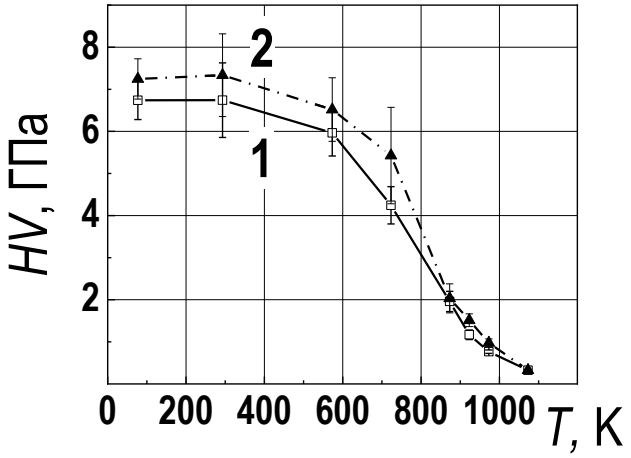


Рисунок 5.29 – Температурна залежність мікротвердості покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ під час нагрівання і охолодження.

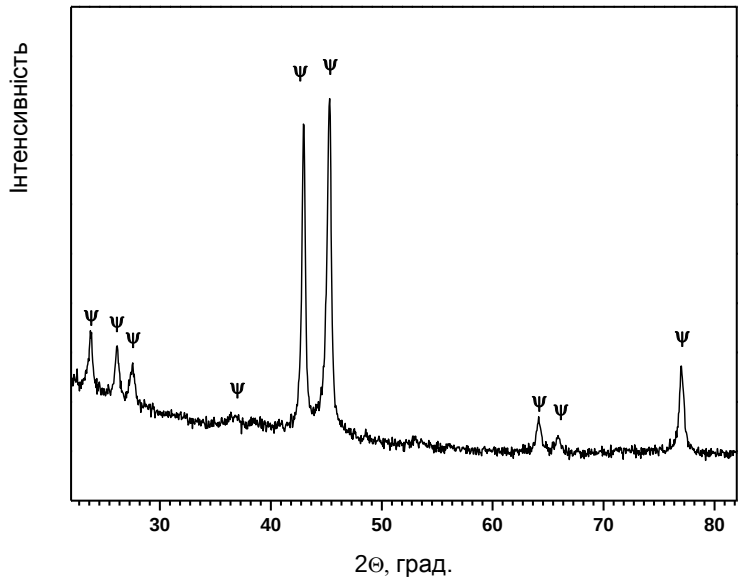


Рисунок 5.30 – Рентгенограма, отримана з поверхні покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, нанесеного на підкладку зі сталі Ст3 після випробувань на гарячу твердість

На рис. 5.31 – 5.32 наведено типові відбитки твердості, отримані на квазікристалічному покритті на сталевій підкладці за різних температур (дані

отримані в процесі охолодження).

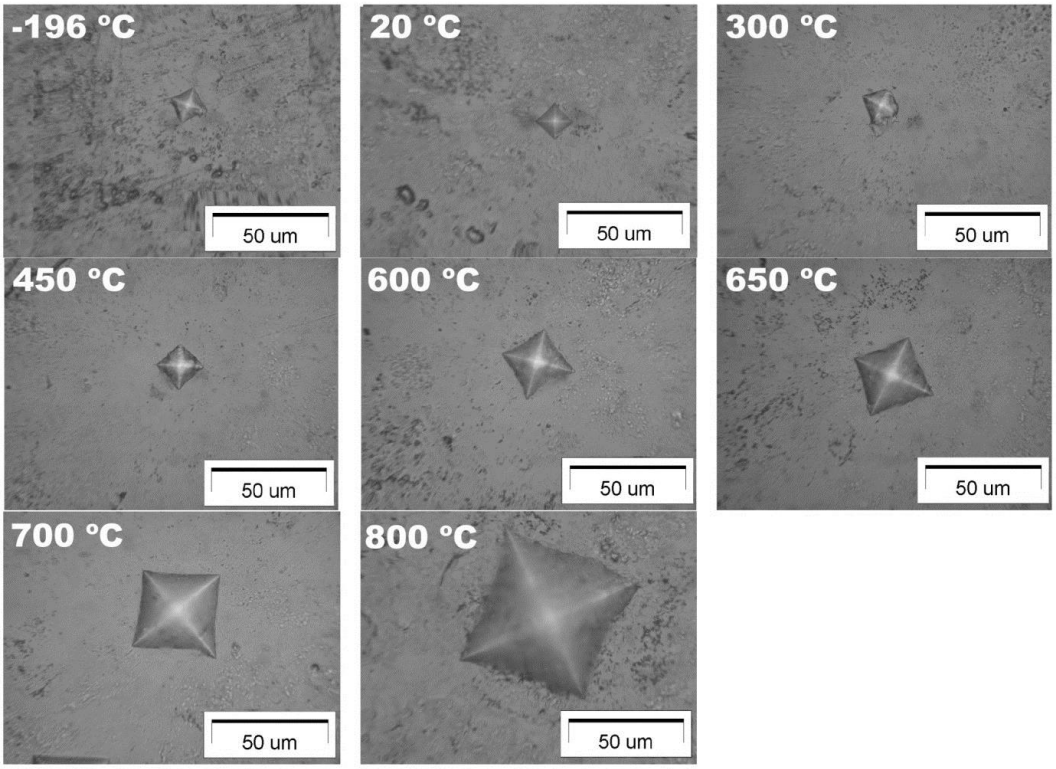


Рисунок 5.31 – Типові відбитки твердості, одержані на покритті $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ при різних температурах

Чітко видно, що зі збільшенням температури площа відбитка зростає, тобто значення твердості знижується. На відбитках, які були отримані при температурах –196 °C, 20 °C та 300 °C чітко видно тріщини в кутах відбитка твердості, що підтверджує, той факт що при цих температурах квазікристал руйнується крихко.

Відповідно до діаграми стану системи Al-Cu-Fe (рис. 1.16) [105, 287] була обрана температура відпалу 725 °C з метою отримання оптимального фазового складу квазікристалічної фази, що забезпечує максимальну твердість квазікристалічного покриття. При цьому досліджувався вплив часу відпалу на зміну мікротвердості (табл. 5.10) та фазового складу зразка (рис. 5.33).

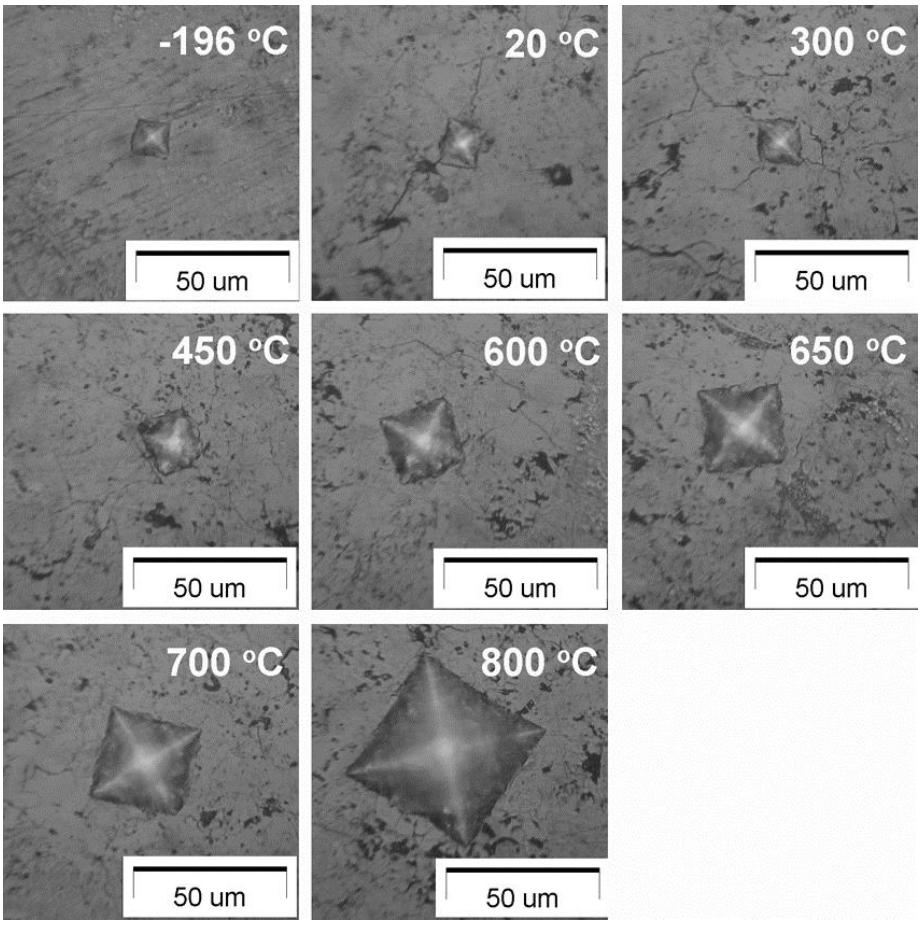


Рисунок 5.32 – Типові відбитки твердості, одержані на покритті $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ при різних температурах

Дані рентгенофазового аналізу структури водорозпилених порошків системи Al-Cu-Fe свідчать, що порошки, безпосередньо після отримання, мали двофазну структуру: 75 ваг. % ікосаедричної квазікристалічної Ψ-фази і 25 ваг. % кристалічної β- фази на основі AlFe(Cu), що має ОЦК кристалічну решітку (рис. 5.33 а). Після нанесення порошку методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення в отриманих покриттях спостерігалася така сама кількість квазікристалічної фази, як і порошку: 75 ваг.% (рис 5.33 а б). Дослідження впливу тривалості відпалу на зміну структури покриття показало, що вже після 20 хв відпалу в покритті відбувається перехід із двофазного в повністю однофазний КК стан (рис. 5.33 а в). Збільшення часу відпалу не призводить до помітної зміни вигляду рентгенограми (рис. 5.33 а г). Спостерігається лише незначне збільшення ширини дифракційних максимумів.

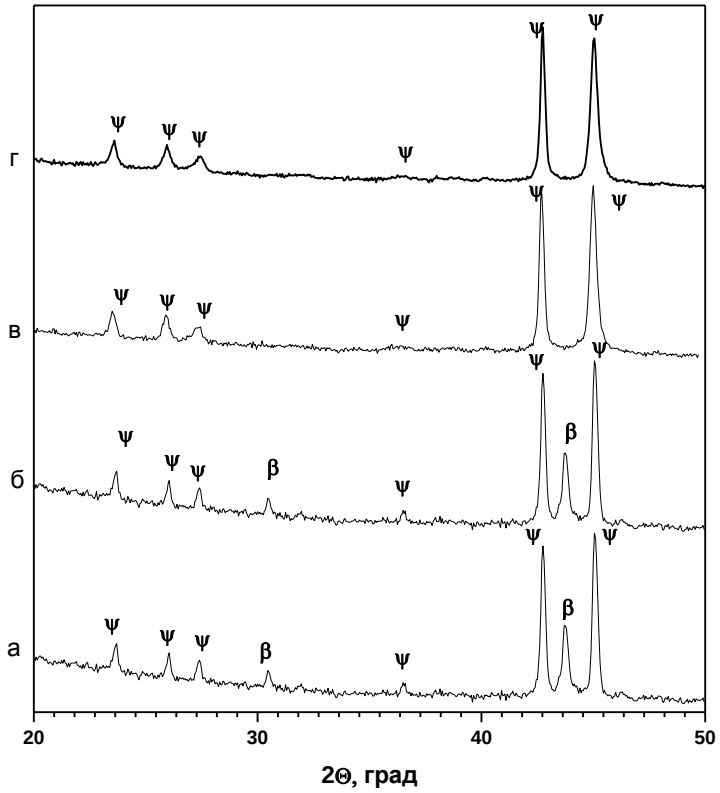


Рисунок 5.33 – Рентгенограми від порошків та покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих методом ВППН, нанесеного на стальну підкладку: а – водорозпилені порошки; б – покриття після нанесення на стальну підкладку; в – покриття, після відпалу при 725 °С протягом 20 хв; (г) покриття після відпалу при 725 °С протягом 60 хв.

Зміна структурного стану покриттів системи Al-Cu-Fe у результаті відпалу, а саме збільшення кількості квазікристалічної фази до рівня до 100 %, за данними рентгеноструктурного аналізу, призводить до підвищення мікротвердості. У вихідному стані мікротвердість покриттів при вимірюванні на поверхні становила Hv = 6,51 ± 0,23 ГПа. Після відпалу за 725 °С протягом 20 хв, мікротвердість на поверхні покриття становила Hv = 6,90 ± 0,20 ГПа, а після відпалу протягом 60 хв Hv = 7,13 ± 0,21 ГПа. Подальше збільшення часу відпалу не призвело до підвищення твердості (табл. 5.9).

Таблиця 5.10 – Вплив часу відпалу на мікротвердість квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Час витримки	Мікротвердість, ГПа
Вихідний стан	6,31 ± 0,23
20 хв	6,90 ± 0,20
60 хв	7,13 ± 0,21

Таким, чином, витримка протягом 1 години при 725 ^{o}C призводить до максимального значення твердості досліджуваного покриття. Однак судячи з вигляду рентгенограм, отриманих з поверхні покриттів після витримки при 725 ^{o}C, перехід в однофазний квазікристалічний стан відбувається вже після 20 хв.

5.4.4 Дослідження адгезійної/когезійної міцності покриттів системи Al-Cu-Fe

Для оцінки адгезії покриттів, було використано 2 типу випробувань: випробування на вигин 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. 5.10)

Вимірювання адгезійної міцності були проведені на покриттях $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ нанесених на підложки зі сплаву алюмінію та сталь. Випробували покриття, що містять 50-55 ваг. % квазікристалічної фази та покриття, що містять 75 ваг. % квазікристалічної фази. Рентгенограми з поверхні покриттів та вихідних порошків наведено на рис. 5.34 та 5.35.

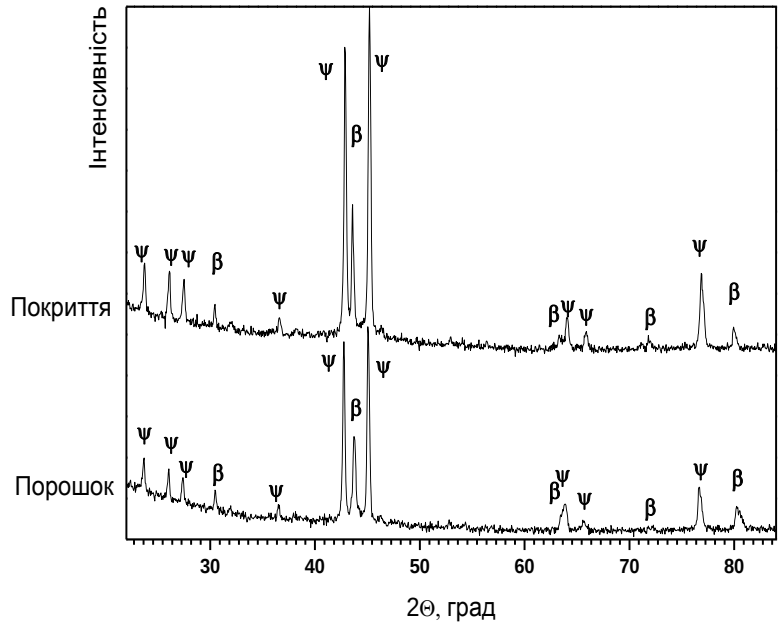


Рисунок 5.34 – Рентгенограми, отримані з водорозпиленого порошку сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що містить 75ваг.% квазікристалічної фази і поверхні покриття, нанесеного на підкладку зі сталі Ст3

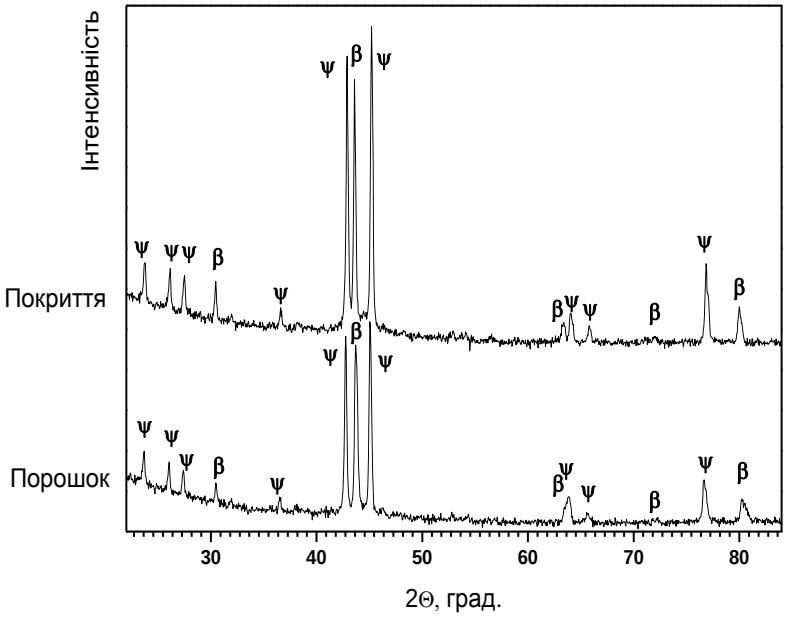
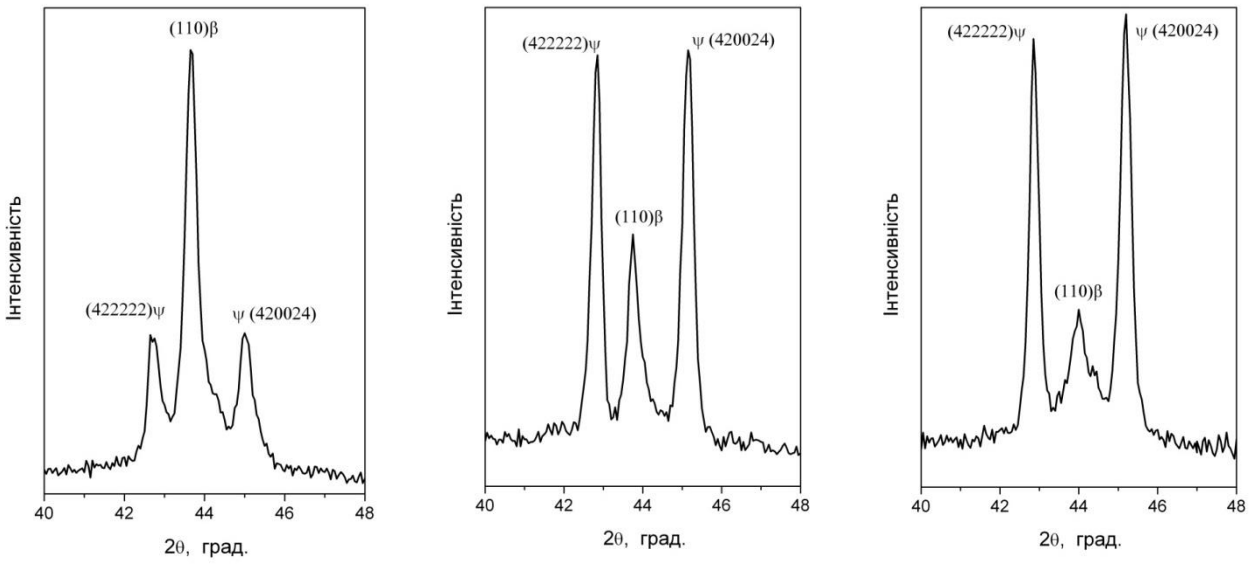


Рисунок 5.35 – Рентгенограми, отримані з водорозпиленого порошку сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що містить 50-55 ваг.% квазікристалічної фази та з поверхні покриття, нанесеного на підкладку зі сталі Ст3

На прикладі покриттів $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$ які містили 25 ваг. %, 75 ваг. % та 90 ваг. % квазікристалічної фази, було досліджено вплив кількості твердої квазікристалічної фази в покритті на адгезійну/когезійну міцність. Фрагменти рентгенограм з поверхні покриттів, на основі яких визначали кількість квазікристалічної фази наведено на рис. 5.36. У разі отримання покриття з 90 ваг. % відбувався відпал напилюваного порошку в процесі утворення покриття, у випадку покриття, яке містило 25 ваг. % квазікристалічної фази мало місце розплавлення фрагментів порошинок у процесі напилення (як це відбувається, наприклад, при плазмовому та детонаційному напиленні). В результаті при затвердінні розплавлених порошинок на підкладці змінювався хімічний склад і зменшувався вміст квазікристалічної фази.

Зведені результати випробувань покриттів системи Al-Cu-Fe (Sc), що містять 75 ваг. % квазікристалічної фази, наведені в табл. 5.11.



а б в

Рисунок 5.36 – Фрагменти рентгенограми з поверхні покриття $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, отриманому на сталевій підкладці для випробувань на адгезійну міцність: а) вміст квазікристалічної фази у покритті 25 ваг. %;
б) вміст квазікристалічної фази у покритті 75 ваг. %; в) вміст квазікристалічної фази у покритті 90 ваг. %

Таблиця 5.11 – Адгезійна міцність покриттів Al-Cu-Fe(Sc) при випробуваннях на відрив

№	Матеріал підложки	Матеріал покриття	Адгезійна міцність, МПа			
			25мас.%	50мас%	75мас%	90мас%
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

Типові зображення покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що містять 50-55 ваг. % квазікристалічної фази після випробувань на міцність адгезійної наведені на рис. 5.37, 5.38.



Рисунок 5.37 – Типові зображення покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, підкладка - сплав алюмінію



Рисунок 5.38 – Типові зображення покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, підкладка – сталь.

Таким, чином у всіх покриттях, що містять 50- 55 ваг. % квазікристалічної фази, руйнування, при випробуваннях на відрив мало змішаний характер – спостерігались місця де мало місце відшарування покриття від підкладки, і місця де руйнування проходило шаром паралельному площині покриття (рис. 5.37, 5.38). Такі покриття мали найбільшу адгезійну міцність (табл. 5.11).

На рис. 5.39 – 5.41 наведені зображення поверхні руйнування покриттів системи Al-Cu-Fe(Sc), які містили 25, 75, 90 ваг. % квазікристалічної фази.

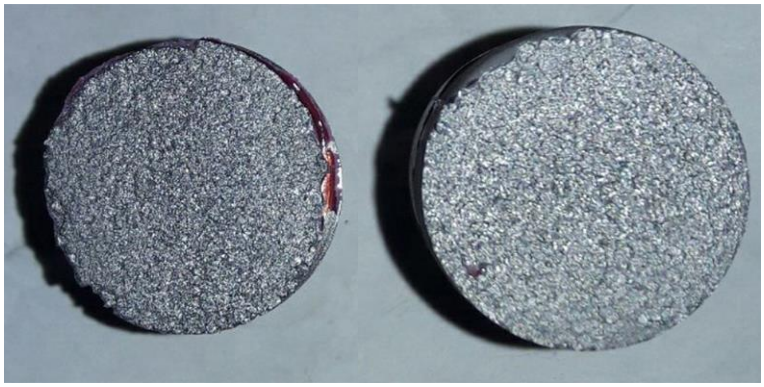


Рисунок 5.39 – Типові зображення поверхонь руйнування покриттів $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, підкладка - сталь, 25 ваг.% квазікристалічної фази.



Рисунок 5.40 – Типові зображення поверхонь руйнування покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, підкладка - сплав алюмінію25 ваг.% квазікристалічної фази.

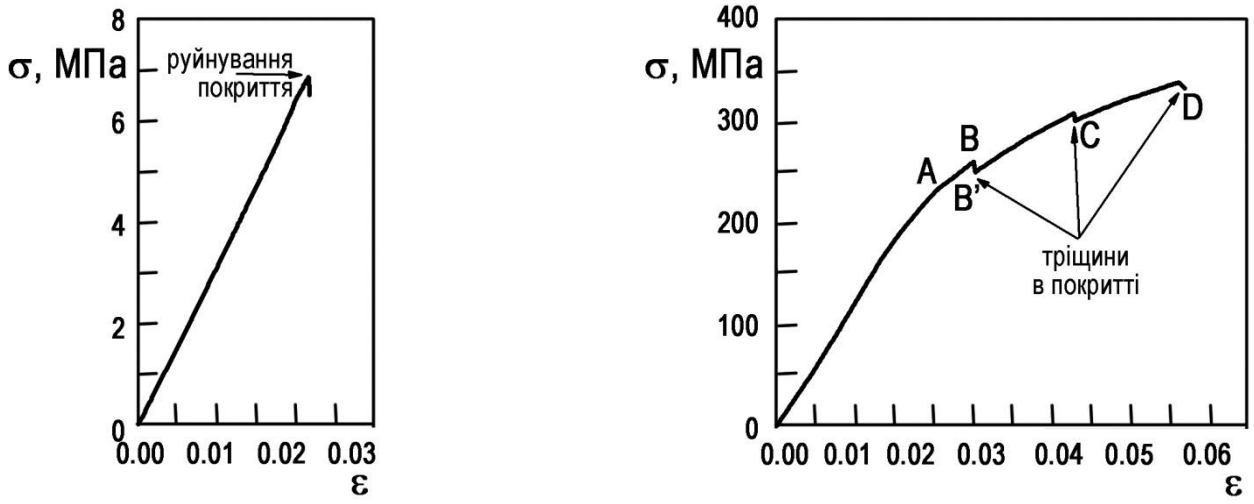


Рисунок 5.41 – Типові зображення поверхонь руйнування покриттів $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, підкладка - сталь. 90 ваг.% квазікристалічної фази.

Практично при всіх випробуваннях руйнування покриттів проходило шаром паралельному площині покриття. На цьому можна зробити висновок, що адгезійна міцність таких покриттів перевищує когезійну. Виходячи з даних, що було отримано в роботі [287, 288], міцність зв’язку між шаром покриття AlCuFe і сталевою підкладкою становила ~26,4 ± 1,3 МПа незалежно від параметрів напилення. Тобто в тому випадку, коли адгезійна міцність дорівнює когезійній спостерігається змішаний характер зламу.

Крива розтягування 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. 5.42 а).

На кривих навантаження, при випробуваннях на згин покриття, яке містить 75 % квазікристалічної фази, можна виділити декілька ділянок, які відповідають окремим стадіям деформації та руйнування зразка (рис. 5.42 б).



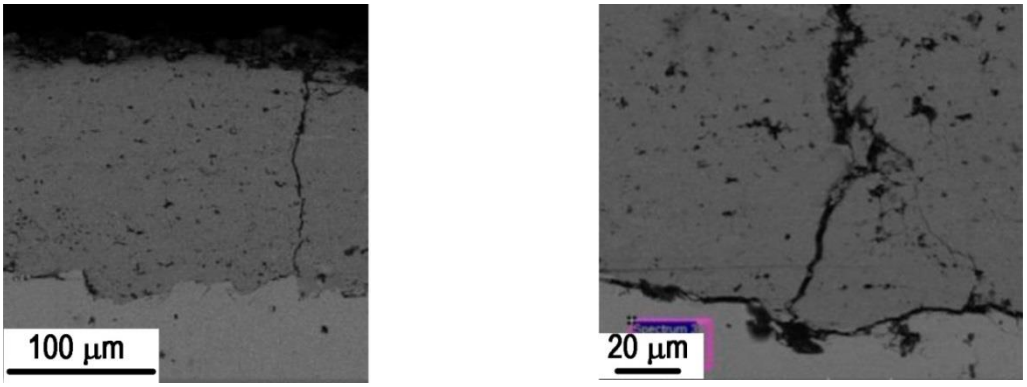
а б

Рисунок 5.42 – Приклади діаграм навантаження для покриття AlCuFe(Sc) під час випробування на розтяг (a) і для покриття AlCuFe(Sc) — підкладка складного зразка (CS) і самої сталевої підкладки (S) під час випробування на згин (b)

Характер поширення тріщин у покритті і підкладці на різних стадіях навантаження наведено на рис. 5.43.

Від початку навантаження до точки A, що відповідає межі текучості сталевої підкладки, зразок пружно деформується без розриву суцільності покриття та підкладки. Після точки A починається пластична деформація матеріалу підкладки σ_{Ys} = 231 МПа. В інтервалі B–B’ відбувається значне падіння напруги (від 260 до 249 МПа) внаслідок зародження та поширення тріщини в покритті. Повторно процес утворення тріщини в покритті відбувається поблизу точок C і D, але зі значно меншим падінням навантаження. Мікроскопічне дослідження поперечного перерізу покриття

після випробувань на вигин показало, що руйнування на вигин відбувається перпендикулярно підкладці раніше (рис. 5.44), тобто, адгезійна міцність пари «покриття-підкладка», при 75 % квазікристаічної фази в покритті, вище, ніж когезійна міцність самого покриття. Руйнування покриття відбувається практично відразу після досягнення межі текучості матеріалу підкладки.



а б

Рисунок 5.43 – СЕМ дослідження стадій зламу покриття AlCuFe(Sc) при випробуваних на згін: а – при напруженні В; б – при напруженні С

Когезійну міцність покриття можна оцінити за виразом:

$$\sigma_{YS} = \sigma_{YS} + \Delta\sigma \qquad (5.1)$$

де σ_{YS} – межа текучості підкладки,

$\Delta\sigma = Ee$ – приріст пружних напружень у покритті.

Якщо прийняти модуль покриття ~100 ГПа, то величину $\Delta\sigma$ можна оцінити як 300 МПа. Треба зазначити, що різні автори наводять різні значення модуля пружності для ОЦК покриття системи AlCuFe в діапазоні від 100 ГПа [249] до 171 ГПа [10]. Данні по когезійній міцності ВППН покриттів, які були отримані як на покриттях $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$так і $Al_{62,78}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,22}$, які містили 75 % ваг. Квазікристалічної фази приблизно співпадають [289] і знаходяться в межах 565 – 500 МПа.

5.4.5 Дослідження термобар'єрих властивостей квазікристалічного покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Той факт, що квазікристали Al-Cu-Fe мають дуже низьку теплопровідність 2,3 $Втм^{-1}К^{-1}$ (нижче ніж у кераміки Al_2O_3) дозволяє використовувати покриття системи Al-Cu-Fe як термічні бар'єри для захисту поршнів в двигунах внутрішнього згоряння. 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) [209].

В останні десятиріччя сплави алюмінію знаходять широке застосування в транспортному секторі і не тільки в аерокосмічній індустрії, а й в автомобілебудуванні. Зокрема, ливарні сплави алюмінію використовуються для виготовлення найбільш відповідальною деталі сучасного двигуна – поршня. Він повинен бути легким і міцним, володіти високою зносостійкістю робочих поверхонь, здатним витримувати значні механічні навантаження і теплові удари.

Робочий процес взаємодії днища поршня з високотемпературним потоком газів, що розширюються в циліндрі двигуна внутрішнього згоряння завжди супроводжується зміною теплодинамічної напруженості приповерхневих шарів матеріалу. При цьому якщо не порушуються умови нормального тепловідведення, структура матеріалу під впливом температури та тиску робочих газів в циліндрі не зазнає суттєвих змін. Однак ідеальне протікання термодинамічного циклу з відповідними розрахунковими параметрами (тиск, температура, градієнти тисків і температур) не завжди має місце. При роботі двигуна можуть виникати детонація та точкове запалювання. Якщо умови детонації не усуваються, в результаті різкого підвищення температури частинки нагару і електроди свічки запалювання нагріваються до такої температури, що підпалюють паливну суміш раніше, ніж іскра з'явиться на

свічці (краплинне запалювання). При цьому температура в камері згоряння зростає настільки швидко, що поршень нагрівається до температури плавлення, відбуваються зміни в структурі матеріалу і, як наслідок, погіршуються його фізико механічні властивості. Такі процеси носять аварійний характер і в процесі експлуатації двигунів внутрішнього згоряння викликають передчасну втрату параметричної надійності його кривошипної шатунного механізму. Тому, для підвищення ресурсу роботи алюмінієвих поршнів запропоновано захисне покриття з порошку стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe, нанесене методом ВППН. Особливості електронної будови зумовлюють низьку тепло- та електропровідність квазікристалів, що в поєднанні з високою твердістю дає змогу використовувати їх як теплові бар'єри. Теплопровідність квазікристалів системи Al-Cu-Fe знаходиться на рівні теплопровідності оксидної кераміки ZrO_2, а коефіцієнт термічного розширення квазікристалів менше відрізняється від алюмінію ніж у ZrO_2 [290]. В якості підложки використовували ливарний поршневий комплексно-легований сплав алюмінію потрійної системи Al-Mg-Si (ASM), розроблений в ІПМ НАН України [291].

Протоколи випробування зразків квазікристалічних покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ в потоці горючих газів наведено в табл. 5.12.

Результати випробування зразка 1 (основний метал без покриття) (табл. 5.12) дозволяють зробити висновок про те, що ливарний сплав алюмінію Al-Mg-Si без покриття може тривалий час (60 хв.) витримувати температуру 390 – 450 °С і 15 хв. температуру 460 – 580 °С без помітні змін на поверхні, а ознаки її деградації спостерігаються тільки при 620 – 660 °С.

Візуальний огляд зразка 2 (товщина покриття 300 мкм) після проведення випробувань показав, що на його поверхні з'являються раковини округлої форми. Крім того, чітко видна лінія розділу між поверхневим шаром і основним матеріалом, а товщина поверхневої «корки», що утворюється становить 1,5-2,0 мм, це набагато більше, ніж товщина покриття.

Зразок 3 (товщина покриття 150 мкм) нагрівали до більш високих температур (табл. 5.12). При цьому тільки на 17 хв. після початку випробувань

(температура 900 °С) поверхневий шар став м'яким, а при 950 °С поверхні покриття почало деградувати.

Зміни структурного стану в квазікристалічному сплаві $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ можна простежити по рентгенаграмах вихідного водорозпиленого порошку, покриття до стендових випробувань, та після циклу випробувань (рис. 5.44).

Таблиця 5.12 – Протоколи випробування зразків покриттів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ в потоці горючих газів

Зразок 1 – сплав Al-Mg-Si без покриття	
Температура / Час випробування	Стан поверхні
390–450 °С /60 хв.	Візуальних пошкоджень, руйнувань, змін кольоровості не спостерігається
460–580 °С / 15 хв.	
620–660 °С	Поверхня покриття приймає темний колір, з'являється рельєф, викликаний локальним плином матеріалу
Зразок 2 – покриття товщиною 300 мкм	
720 °С / 7 хв.	Помітних змін не спостерігається
800 °С / 12 хв.	Поверхня покриття тверда
840 °С / 13 хв.	Поверхня покриття тверда, матеріал основи стає м'яким
Зразок 2 – покриття товщиною 150 мкм	
540 °С /3 хв.	Візуальних змін не спостерігається
740 °С / 8 хв.	Поверхня покриття тверда, випливу основного матеріалу на стиках не спостерігається
780 °С / 11 хв.	Поверхня покриття без руйнувань, каркас м'який
840 °С / 14 хв.	Поверхня покриття без руйнувань, на стиках просочується розплав
880 °С / 15 хв.	Покриття тверде, матеріал основи рідкий
780 °С / 11 хв.	Покриття стає м’яким

Вміст квазікристалічної фази в покритті, розрахований на основі даних рентгеноструктурного аналіз був не нижчий ніж у вихідному порошку і дорівнював 65 –75 ваг. % (рис. 5.44 а, б) Як у порошках, так і в покриттях поряд з ікосаедричною квазікристалічною фазою (ψ) була присутня і β -фаза на основі AlFe з ОЦК кристалічною решіткою. Дослідні покриття мали поруватість в межах 5 – 7 % та однорідний рельєф поверхні. Цікаво відзначити, що в процесі випробувань стався відпал 2-х фазного покриття в однофазне квазікристалічне (рис. 5.44 в). Тому можна припустити, що внаслідок відпалу коефіцієнт теплопровідності покриттів ще зменшився.

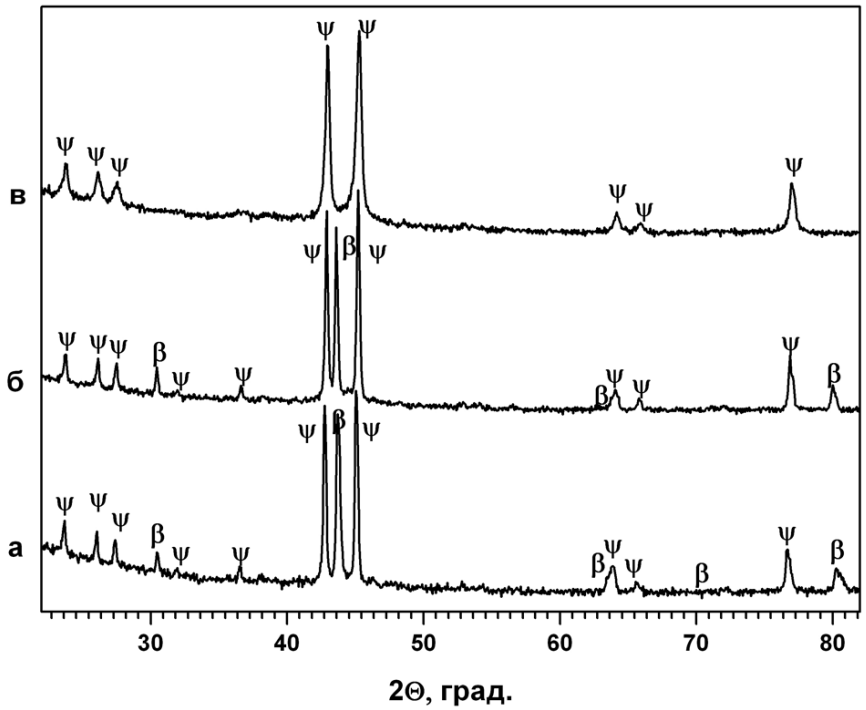


Рисунок 5.44 – Рентгенограми вихідного порошку та покриття безпосередньо після отримання і після випробувань зразку 2: а – вихідний порошок; б – покриття безпосередньо після отримання; в – покриття після випробувань

Результати температурно-часових режимів випробування зразків з квазікристалічних покриттям системи Al-Cu-Fe різної товщини наведені на рис. 5.46. На протязі випробувань температура передньої стінки зразків практично однакова (рис. 5.46, криві 1 і 2), в той час як різниця температур на задній стінці складає ~150 °С (рис. 5.46, криві 3 і 4).

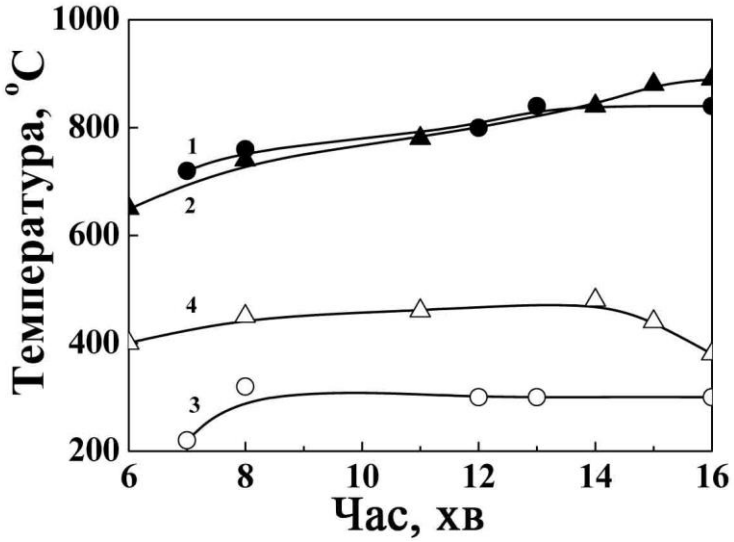


Рисунок 5.45 – Зміна в часі температури поверхні зразка 2 (криві 1, 3) і зразка 3 (криві 2, 4) при контакті з газовим потоком: 1, 2 - передня стінка; 3, 4 - задня стінка зразка

Відповідно до закону Фур'є кількість тепла, що проходить в одиницю часу через одиницю площі ізотермічної поверхні q, пов'язане з градієнтом температури $\frac{dT}{d\vec{n}}$ співвідношенням:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \vec{e}_n \cdot \frac{dT}{d\vec{n}} \qquad (5.2)$$

де $\vec{e}_n$ – одиничний вектор, спрямований по нормалі $\vec{n}$ до ізотермічної поверхні, λ – коефіцієнт теплопровідності. Значення λ для квазікристалів приблизно на 2 порядки нижче, ніж для технічних сплавів алюмінію. Найбільший градієнт температури в нашому експерименті спостерігається поблизу поверхні передньої стінки зразка. Тому різке зниження λ поблизу цієї стінки за рахунок збільшення товщини покриття істотно.

Розглянутий процес не можна вважати сталим з повністю ізотермічною поверхнею, паралельній передній стінці зразка. Однак такий підхід якісно пояснює вплив збільшення товщини квазікристалічного покриття на зниження температури задньої стінки зразка і вказує на те, що нанесення більш товстого

покриття (300 мкм) виявляється кращим.

5.5 Висновки до розділу 5

1. Показано, що при обраних умовах отримання водорозпилених порошків сплавів системи Al-Cu-Fe, були виявлені наступні фази: ікосаедрична квазікристалічна Ψ - фаза та β-фаза на основі AlFe, що має кубічну об’ємноцентровану
2. Мікроструктурні дослідження показали, що фазові складові в більшості порошинок фракції (0-63) мають характерний розмір менше 1 мкм, в найбільших частинках порошку він дорівнює 2-5 мкм. Як правило, в порошках тонкі прошарки β-фази оточують зерна ψ-фази.
3. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що структура плазмових та детонаційних покриттів з водорозпилених порошків Al-Cu-Fe-X як правило ламелярна з прошарками оксидів, трапляються також глобулярні оксиди. Хімічний склад оксидів сильно залежить від складу покриття, оксиди можуть містити різні легуючі елементи.
4. Розроблені технологічні і фізичні принципи та лабораторна методика отримання захисних термобар'єрних квазикристалічних покриттів (на основі системи Al-Cu-Fe) методом високошвидкісного повітряно - паливного напилення.
5. Той факт, що вище $0{,}85T_{пл}$ частинки квазікристалічного порошку стають пластичними було використано при виборі режиму отриманні покриттів методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення. Поряд з високою швидкістю переносу часток к поверхні основи це дозволило сформувати квазікристалічне покриття в якому, на відміну від традиційних газотермічних методів напилення (детонаційне, плазмове тощо) було збережено структурний стан вихідних порошків, а не отримано його заново при затвердінні розплавлених частинок.

6. Показано, що вміст квазікристалічної фази в покриттях складу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що було отримано методом високошвидкісного повітряно - паливного напилення, становив 65-75 % мас. Після відпалу при 700°С протягом 2 годин вміст квазікристалічної фази наблизився до 100%. 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 %) і однорідний рельєф поверхні.
7. Твердість квазікристалічного покриття змінювалась по товщині в межах 8,0 ГПа. Показано, що квазікристалічні покриття системи Al-Cu-Fe є досить міцними і витримує напруження в області пружної деформації матриці. Когезійна міцність покриття складає ~ 560 МПа. При випробуваннях на згін тріщина зароджується в покритті і поширюється не по межі розділу «покриття-підкладка», а по підкладці, що вказує на високу адгезійну міцність покриття.
8. На газодинамічному стенді (АО „Мотор січ” м. Запоріжжя) проведено 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. Було показано, що нанесення квазікристалічного покриття на сплав алюмінію дозволяє на ~ 250 °С підвищити робочі температури експлуатації, при яких не спостерігається деградація поверхні при випробуваннях в потоці горючої суміші.

6 СТРУК ТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИПОВЕРХНЕВИХ КОМПОЗИТНИХ ШАРІВ, ЗМІЦНЕНИХ ЧАСТИНКАМИ СТАБІЛЬНИХ КВАЗІКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ УЛЬТРОЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ

Вперше, для створення при поверхневих композитних шарів, де в якості зміцнюючої фази використовувались частинки стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe було застосовано метод ультразвукової ударної обробки (УЗУО), що зазвичай застосовується для модифікації структури, фазового складу і макроскопічних залишкових напружень в приповерхневих шарах металевих матеріалів [292 – 294]. Багаторазові різнонаправлені ковзаючі удари, що ініціюються при УЗУО, дозволяють реалізувати процес втілення дисперсних частинок одночасно із процесом інтенсивної пластичної деформації [191].

Як відомо, також і розмір зміцнюючи часток істотно впливає як на структуру матриці так і на механічні властивості композитного шару [166, 167, 295]. Тому метою досліджень здійснених в рамках цього розділу було дослідити вплив квазікристалічних часток системи Al-Cu-Fe різних розмірів на мікроструктуру матриці алюмінію та сплаву АМг6 в модифікованих приповерхневих шарах утворених в процесі УЗУО, а також встановити зв'язок між мікроструктурою композитного шару, твердістю та зносом.

6.1 Порошки стабільного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, які були використані для створення приповерхневого композиту методом УЗУО

Результати рентгенівського аналізу структурного стану водорозпилених порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що було використано для створення приповерхневого композиту методом УЗУО свідчать, що після відпалу при 700°С протягом 2 годин, порошок став повністю квазікристалічим і залишився таким після подальшого подрібнювання в ультразвуковому млині (рис. 6.1). Процес

подрібнення, не призводячи до зміни структурного сатану квазікристалічного порошку, викликає помітні зміни в інтенсивності та ширини (β) дифракційних піків, що може бути пояснено як значним зменшенням розміру часток так і високим рівнем внутрішніх мікронапружень що з'являються в процесі подрібнення. СЕМ зображення порошинок після водного розпилення розплаву та після додаткового подрібнення наведено на рис. 6.2 а, б.

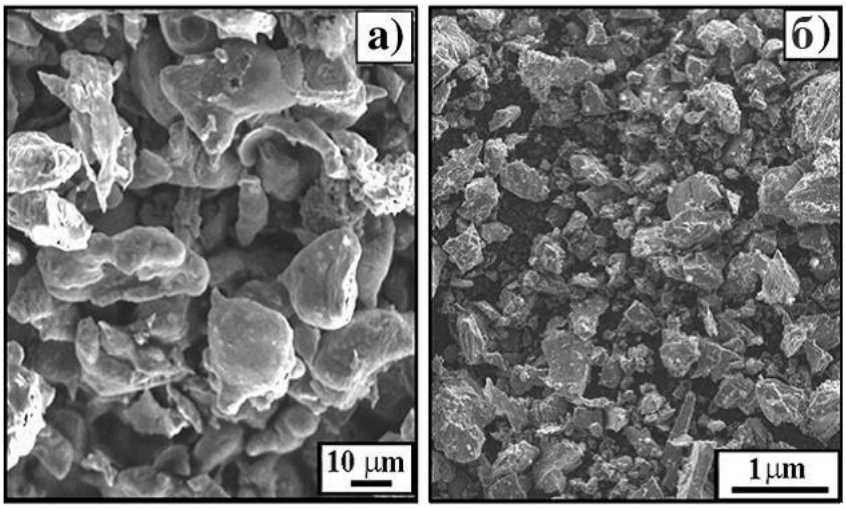


Рисунок 6.1 – Зовнішній вигляд порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, які були використані в якості зміцнюючи фаз в приповерхневих композитних шарах в алюмінію та сплаві АМг6: а – СЕМ зображення крупних часток; б – СЕМ зображення дрібних часток

Вид поверхні часток істотно відрізняється – хоча після процесу розпилення розплаву водою високого тиску поверхня порошинок має достатньо розвинутий характер, але вона ж все ж таки відносно гладка порівняно з поверхнею після подрібнення в ультразвуковому млині (рис. 6.1 б).

Ця різниця, як відомо, є головною особливістю у формуванні сильного міжфазного зв'язку в композитах [163, 164] - чим вище шорсткість поверхні частинок, тим сильніше міжфазний зв'язок. Іноді, подрібнені квазікристалічні частинки виглядають як агломерати великого розміру, але легко розпадаються на дрібні складові в процесі інтенсивної ударної дії при формуванні

приповерхневого композитного шару.

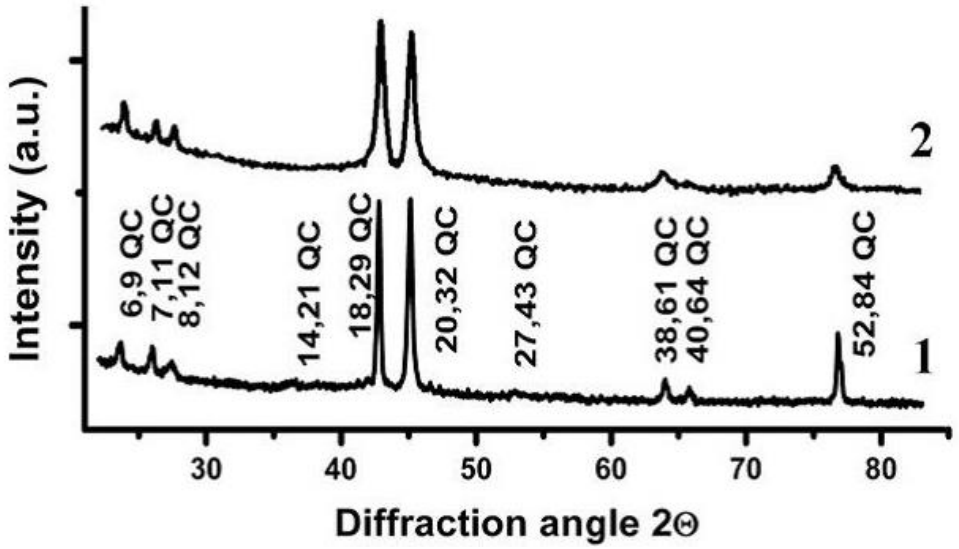


Рисунок 6.2 – Рентгенівські спектри від порошків $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, які були використані в якості зміцнюючи фаз в приповерхневих композитних шарах в алюмінію та сплаві АМг6: після розпилення розплаву водою під високим тиском та відпалу (спектр 1) та після наступного подрібнення в ультразвуковому млині (спектр 2)

6.2 Мікроструктура приповерхневих композитних шарів отриманих в алюмінії методом УЗУО

Рентгенівські спектри, які було отримано з поверхні композитних шарів, утворених в процесі УЗУО поверхні алюмінію, показані на рис.6.3. Для контролю кутового положення дифракційних ліній на поверхню композитного шару було завдано порошок кремнію з відомих періодом кристалічної решітки.

Спектр 1 відповідає зразку алюмінію з композитним шаром зміцненим подрібненим квазікристалічним порошком $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Поряд з рентгенівськими пиками, що відповідають алюмінію на рентгенограмі помітні піки від квазікристалічних часток $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Спектр 2, також містить відповідні дифракційні максимуми ікосаедричної квазікристалічної фази. Але у цьому випадку в них вища інтенсивність та менша ширина. Ніяких додаткових

піків на обох дифрактограмах не спостерігалося, що дозволяє стверджувати, що в процесі отримання поверхневих композитних шарів в квазікристалах не відбувається ніяких фазових перетворень. У порівнянні з спектром з поверхні відпаленого необробленого зразку алюмінію, дифракційні піки алюмінію в спектрах з поверхні оброблених зразків злегка розширені і помітно зміщується в бік менших кутів дифракції.

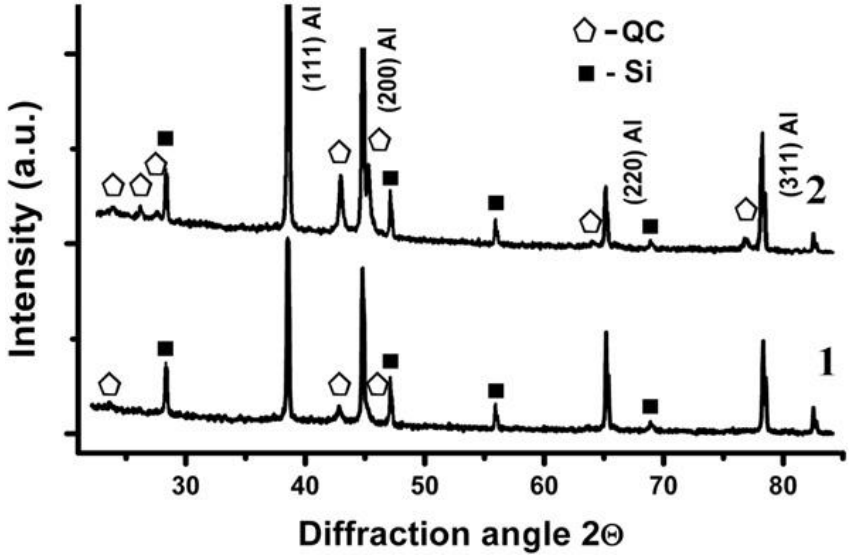
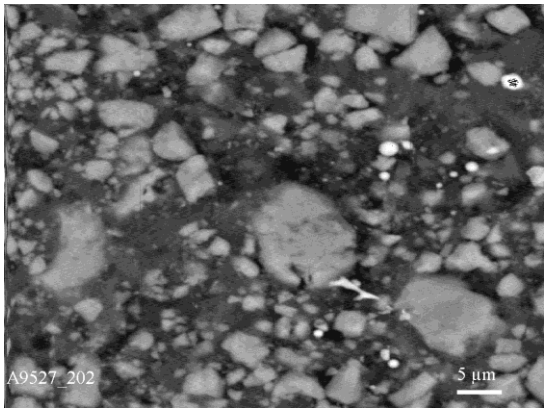


Рисунок 6.3 – Фрагменти дифрактограм з поверхні композитів Al – квазікристал $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманих методом УЗУО : спектр 1 – композит з дрібними квазікристалічними частинками; спектр 2 – композит з крупними квазікристалічними частинками

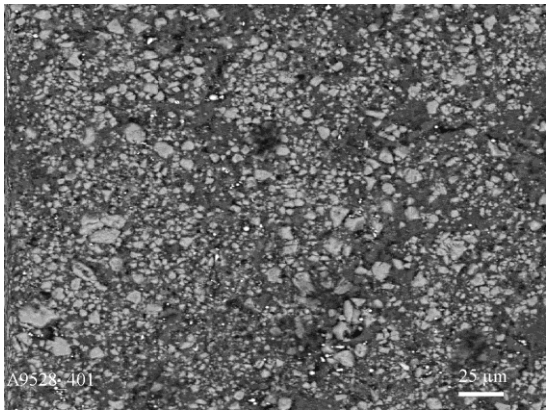
СЕМ зображення морфології поверхні у зворотно-розсіяних електронах наведені на рис. 6.4 та 6.5. Наведені зображення демонструють досить рівномірний розподіл квазікристалічних частинок в обох композитних шарах, утворених в процесі УЗУО. Деяких зміцнюючих часток на СЕМ зображеннях у зворотно-розсіяних електронах не видно, їх можна побачити тільки на знімках у характеристичному рентгенівському випромінені міді та заліза (рис. 6.4 б, в, е, ж) – можливо, це результат того що в процесі підготовки шліфа їх було затерто шаром пластичного алюмінію. Добрий збіг картинок отриманих в мідному та залізному випромінені дозволяє, стверджувати про відсутність забруднення композитного шару матеріалом ударних штоків (сталлю) в процесі

отримання при поверхневого композиту. Як повідомлялося, таке забруднення, мало місце при сухому терті Al-SiC композитів по сталі контр-частина [296].

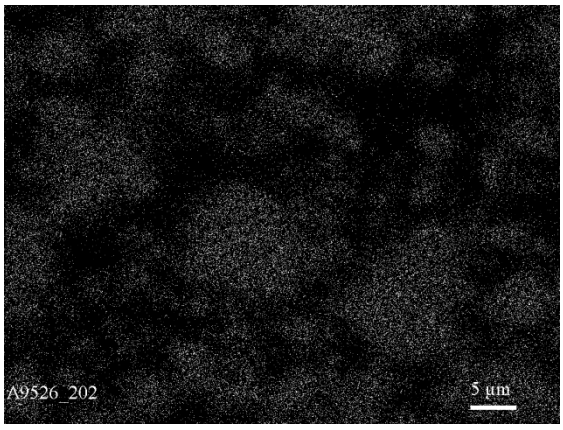
Гістограми наведені на рис. 6.4 д та 6.5 д, дозволяють порівняти типовий розподіл розмірів зміцнюючих часток (або конгломератів), імплантованих у композитний шар.



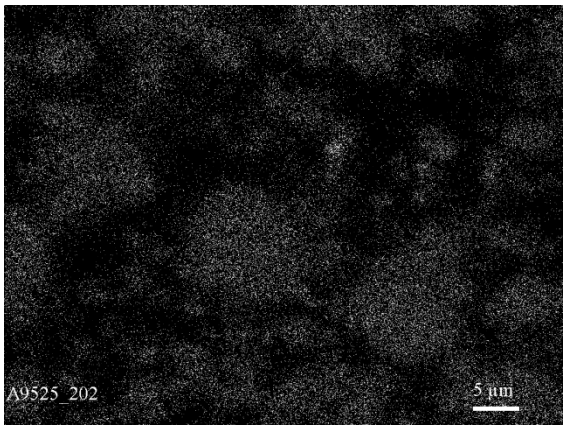
а



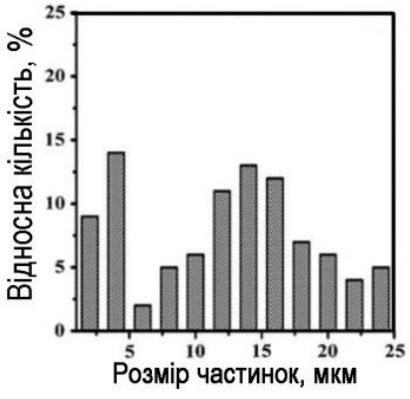
б



в X-ray Cu-K_α

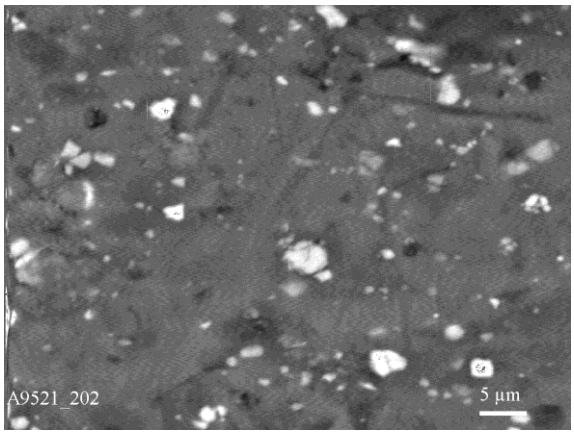


г X-ray Fe-K_α

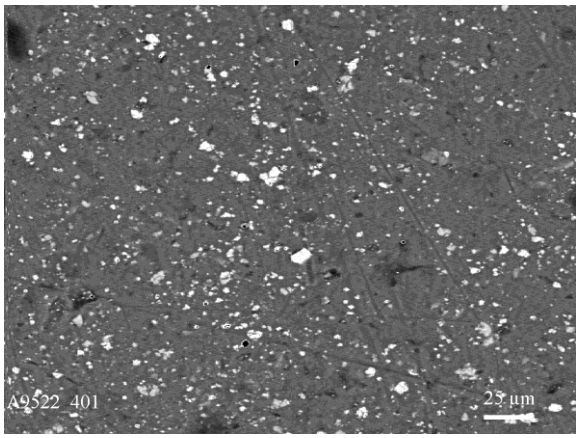


д

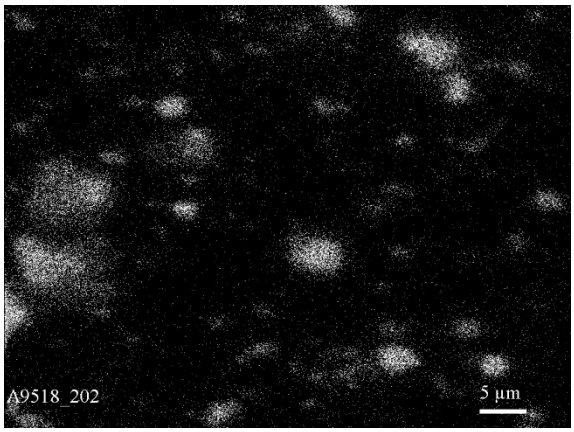
Рисунок 6.4 – Характеристика мікроструктури поверхні алюмінію з композитним шаром з крупними квазікристалічними частинками, СЕМ дослідження: а, б – знімки в режимі BEI, в-г – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні, д – розподіл зміцнюючих часток за розміром



а

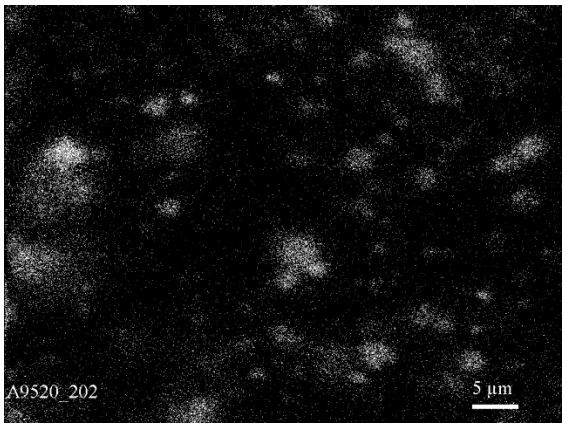


б



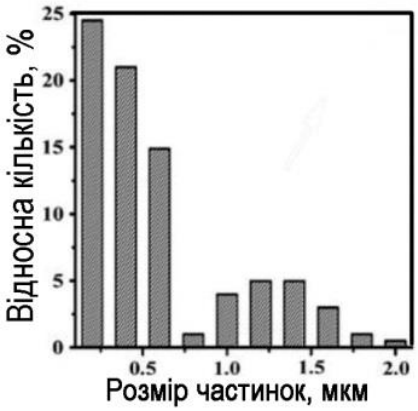
в

X-ray Cu-K_α



г

X-ray Fe-K_α



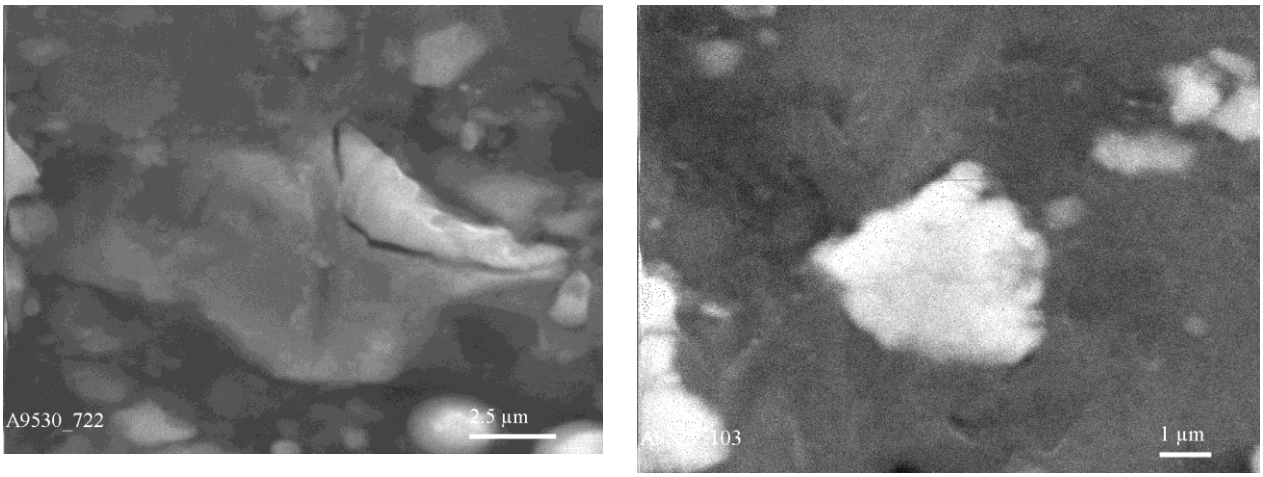
д

Рисунок 6.5 – Характеристика мікроструктури поверхні алюмінію з композитним шаром з дрібними квазікристалычними частинками, СЕМ дослідження: а, б – знімки в режимі BEI, в-г – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні, д – розподіл зміцнюючих часток за розміром

Аналіз розмірів зміцнюючи часток доводить, що розмір квазікристалічних часток у композитному шарі виявляється набагато меншім, ніж розмір вихідної

фракції - тобто подрібнення деяких з твердих непластичних квазікристалічних часток відбувається при їх імплантації в алюмінієву матрицю. Дійсно деякі крупні квазікристалічні частинки в процесі ударної обробки крихко руйнуються. Це обумовлено майже повною відсутністю пластичності в квазікристалах при кімнатної температурі. Вигляд квазікристалічної частинки, яка крихко руйнувалась в процесі УЗУО показано на рис. 6.6 а.

Зовнішній вигляд зміцнюючих часток обох типів та їх меж розділу з навколишнього матрицею наведені на рис. 6.6 а, б. Видно, що змцнюючі квазікристалічні частинки обох типів пов'язані з матрицею достатньо щільно. Тим не менш, розтрощування крупних квазікристалічних часток в процесі УЗУО може привести до послаблення зчеплення їх поверхні з матрицею.



а б

Рисунок 6.6 – СЕМ зображення зміцнюючих квазікристалічних часток в композитному шарі в алюмінію: а – крупна зміцнююча квазікристалічна частинка; б – дрібна зміцнююча квазікристалічна частинка

Аналогічна ситуація спостерігається і на СЕМ зображеннях перетину зразків алюмінію з приповехневим композитним шаром (рис. 6.7 а, б), на знімках видно декілька квазікристалічних часток, які було подрібнено в процесі створення композитного слою. В той же час, на знімках видно, що квазікристалічні частинки іноді зібрані в конгломерати. Таким чином

зміцнений композитний шар в алюмінії сформований декількома шарами часток по глибині.

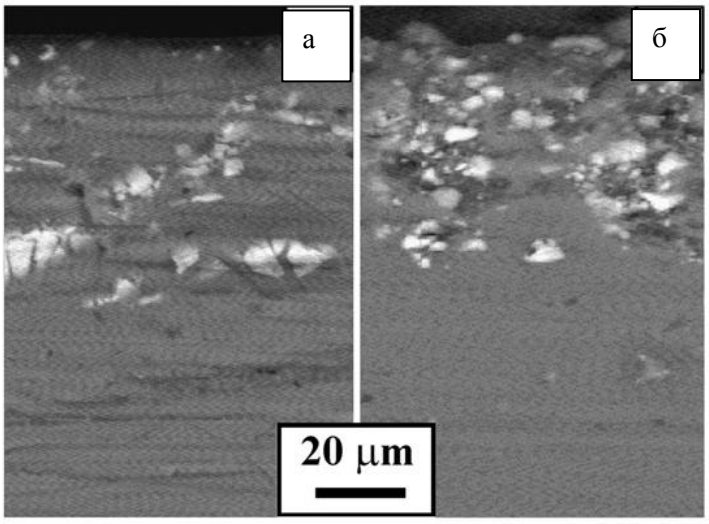


Рисунок 6.7 – Поперечний перетин композитних шарів в алюмінію: а – приповерхневий шар з крупними зміцнюючими квазікристалічними частинкам; б – приповерхневий шар з дрібними зміцнюючими квазікристалічними частинками

З рис. 6.7 видно, що товщина композитних шарів дорівнює близько 50-60 мкм, що добре корелює з оцінкою проведеною, на основі аналізу зсуву рентгенівських ліній, на основі чого проводили попередню оцінку рівня залишкових напруг на різної глибині композитного шару (рис. 6.8, г, е). Аналіз базувався на тому факті, що глибина проникнення рентгенівських променів алюміній, при фокусуванні дифрактометру по схемі Брега-Брентано, збільшується зі зростанням кута дифракції. Про глибину приповерхневого шару, що формує рентгенівську картину, можна судити по товщині 75% ослаблення рентгенівського променя табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Товщина 75% ослаблення рентгенівського променя, для різних ліній Al при зйомці в Cu K_α випромінюванні

hkl	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(331)	(420)	(422)
h, мкм	17	20	28	33	35	44	44	49

Оцінки рівня макронапружень в композитному шарі здійснені на основі аналізу величині зсуву рентгенівських ліній алюмінію (рис. 6.8), свідчать, що в приповерхньому шарі присутні стискаючі напруги (рис. 6.9). Величина напружень, максимальна на поверхні зразків і поступово знижується до границі композитного шару і основного матеріалу (рис. 6.9).

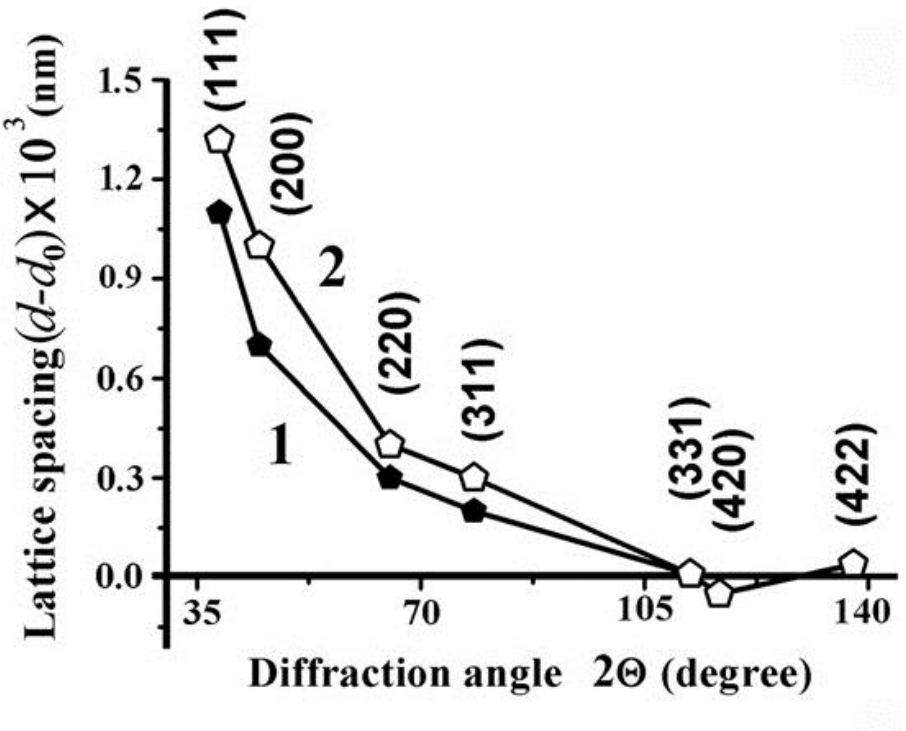


Рисунок 6.8 –Зміна міжплощинних відстаней для різних ліній Al матриці в приповерхневому композитному шарі стосовно немодифікованового матеріалу

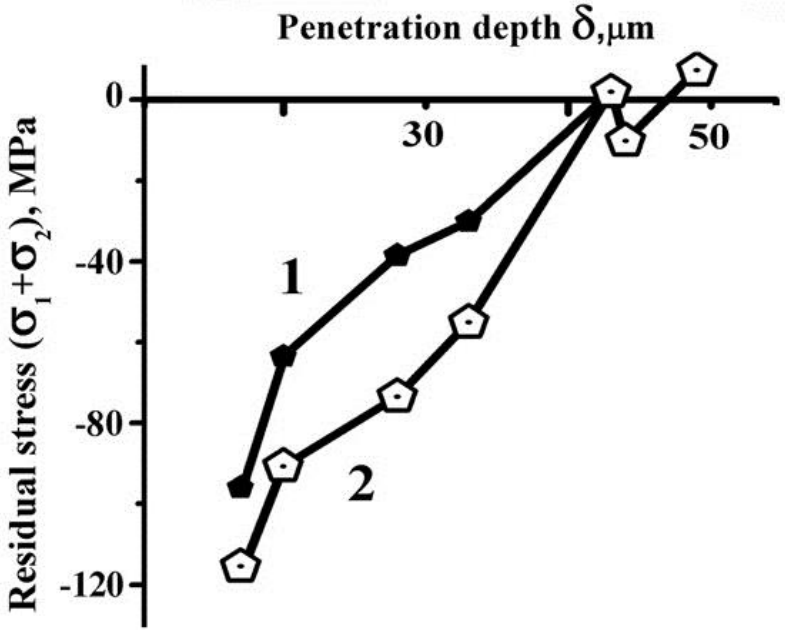


Рисунок 6.9 – Оцінка рівня макронапружень в при поверхневому шарі розрахована виходячи з зміни міжплощинних відстаней для різних ліній Al матриці в при поверхневому композитному шарі стосовно немодифікованового матеріалу

Стискаючі залишкові напруження, що були виміряні за допомогою $\sin^2\psi$ методу в обох композитних шарів трохи відрізняються за величиною для квапних та дрібних квазікристалічних зміцнюючих часток: (-95 -115) МПа для КК (рис. 6.10, таблиця 6.2).

Таблиця 6.2 – Рівень макронапружень в при поверхневому композитному шарі в алюмінію.

Матеріал	$\sigma_{1\ роду}$, МПа
Алюміній	-
Композит Al+дрібний КК	-95
Композит Al+крупний КК	-115

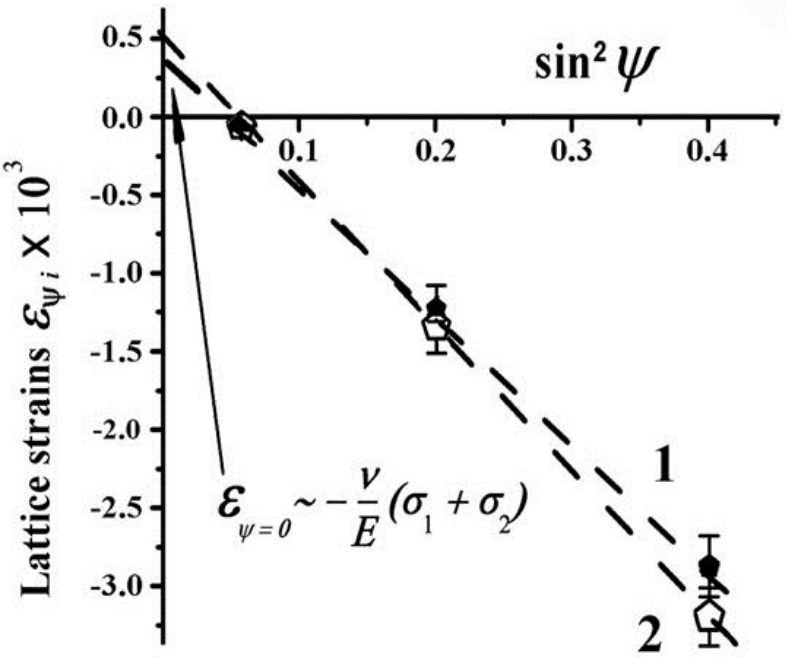


Рисунок 6.10 – Оцінка рівня макронапружень на основі $\sin^2 \Psi$ метода.

Дослідження структурних змін в алюмінії, які відбуваються після УЗУО без впровадження зміцнюючих квазікристалічних часток та після отримання приповерхневого композитного шару в порівнянні зі структурою вихідного матеріалу проведене методом ТЕМ, наведено на рис. 6.11 та 6.12. Видно, що після УЗУО без впровадження зміцнюючих квазікристалічних часток призводить до формування сплетіння дислокацій і мало-кутових границь в мікроструктурі Al, що виглядають як дислокаційні стінки, які починають формувати комірчасту дислокаційну структуру (рис. 6.11 б, 6.12). Раніше схожий вплив УЗУО на поверхню алюмінію спостерігали в роботах [297, 298]. Як правило, щільність дислокацій у тілі комірки виявляється досить низькою. Середній розмір комірок знаходиться в межах 1-2 мкм. Тим не менш, іноді в тілі комірки можна спостерігати і клубки дислокацій.

Дислокаційна структура Al матриці у приповерхневих композитних шарах (близько 5 - 15 мкм від оброблюваної поверхні) показана на рис. 6.12 а, б. У порівнянні з вихідним станом, додавання квазікристалічних частинок в приповерхневий шар істотно змінює дислокаційну та зеренну структури Al

матриці. Головним чином, ці зміни полягають в утворенні дислокаційних комірок з низькоуговими границями. В композитному шарі з крупними квазікристалічними частинками (рис. 6.12 г) домінує добре сформована дислокаційно-комірчаста структура. Часто дислокації, що розташовані у тілі комірки перетворюються на клубки. Розмір дислокаційних комірок в цьому випадку трохи меньший (приблизно 0,5-1 мкм), а щільність дислокацій в границях комірок досить висока.

Зображення мікро дифракції типове для крупнозереного ГЦК металу. На мікро дифракції з композитного шару з подрібнюваним КК, багато азимутально розсіяний дифракційних плям, які відповідають двом першим міжплоскостним відстанням Al (2,33 і 2,02) (рис. 6.12. б), що вказує на наявність багатьох дрібних високо разоріентірованних зерен Al в дифракційної області. Їх середній розмір становить 200 - 400 нм. Щільність дислокацій в цьому випадку навіть нижче, ніж в зразках алюмінію після УЗУО.

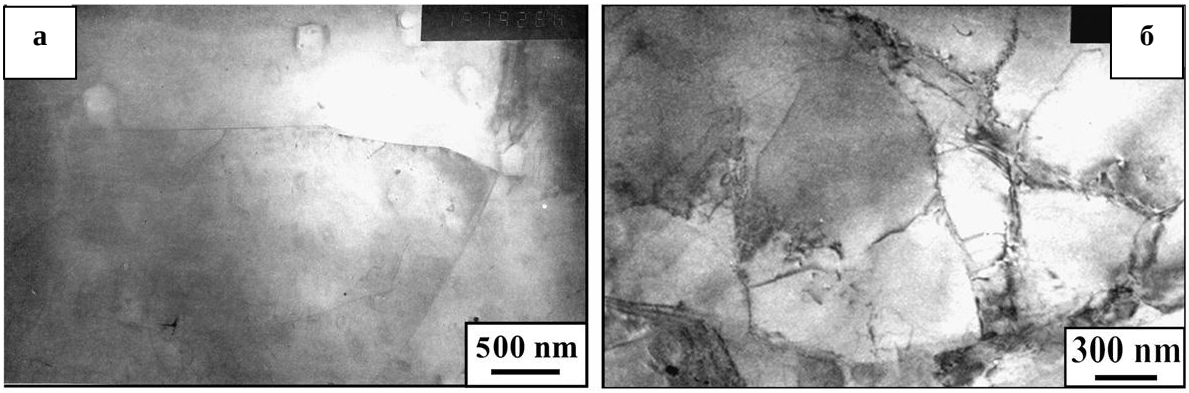


Рисунок 6.11– ТЕМ спостереження мікроструктури Al матриці: а – Al у вихідному стані; б – Al після УЗУО без впровадження квазікристалічних зміцнюючих часток

Особливості утворення міжфазних границь в приповерхневих композитних шарах обох типів, що було досліджено за допомогою ТЕМ наведено на рис. 6.12 г, д. Щільність дислокацій в матриці алюмінію, що оточує крупну квазікристалічну частинку значно збільшується (рис. 6.12 г). У разі зміцнення приповерхневого шару дрібними квазікристалічними частинками (рис. 6.12 д) зустрічається декілька типів між фазних границь. Деякі з дрібних

квазікристалічних частинок, що знаходяться в кутах зерен, добре зв'язані з алюмінієвою матрицею (стрілки на рис. 6.12 б).

Таке спостереження узгоджується з думкою авторів [256, 299, 300], які повідомили про існування кількох кристалографічних орієнтацій них співвідношень ГЦК алюмінієвою матрицею і ікосаедричною квазікристалічною фазою. У той же час, поряд з добре зв'язаними дрібними квазікристалічними частинками сферичної форми, які оточені скупченнями дислокацій, деякі з зміцнюючи часток оточенні світлими кордонами, що вказують на їх низький зв'язок з алюмінієвою матрицею (рис. 6.12, д).

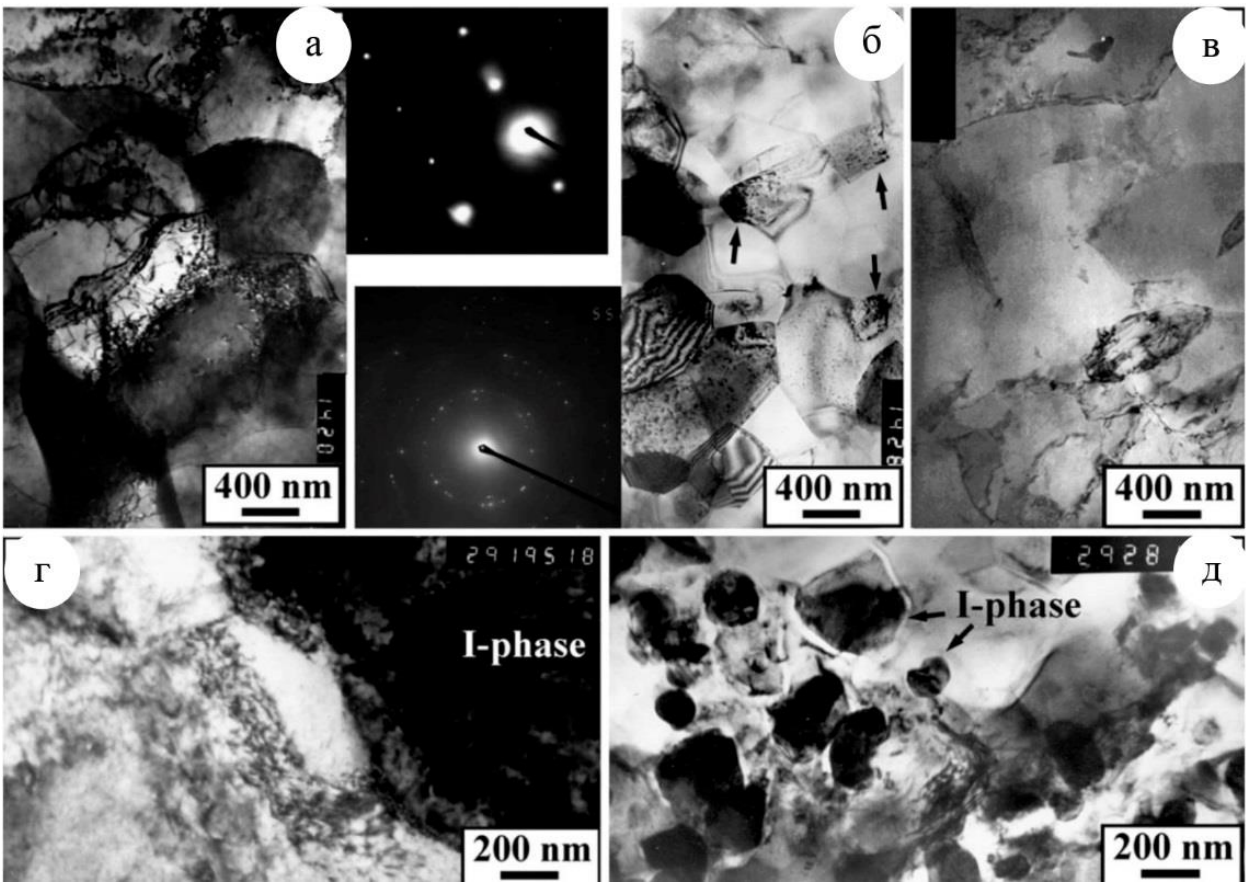


Рисунок 6.12 – ТЕМ спостереження мікроструктури приповерхневого композитного шару в зразках Al після зміцнення частинками стабільного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12:}$ а – Al матриця зміцнена крупними квазікристалічними частинками; б – Al матриця зміцнена дрібними квазікристалічними частинками; в – Al матриця після УЗУО без частинок; г – область міжфазної границі біля крупних частинок квазікристалу; д – область біля дрібних квазікристалічних частинок

6.3 Механічні властивості приповерхневих квазікристалічних композитних шарів в алюмінію

Вимірювання мікротвердості приповерхневого шару алюмінію, як в вихідному, так і в модифікованому УЗУО стані показало, що всі оброблені зразки мають більш високу твердість порівняно з вихідним матеріалом. В табл. 6.3 наведені величини мікротвердості алюмінієвої матриці як в вихідному стані так і для композитних шарів, зміцнених квазікристалічними частинками різних розмірів. Видно, що мікротвердість приповерхневих композитних шарів алюмінію, зміцненого квазікристалічними частинками приблизно вдвічі вища ніж в алюмінієвої матриці.

Порівняльні дані випробувань на знос приповерхневих шарів алюмінію після створення в них при поверхневих композитів та алюмінію який не піддавався обробці, наведено в табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Механічні характеристики при поверхневого композитного шару

Матеріал	HV, МПа	Квазістатичний режим	Динамічний режим
		Знос $I_{ст}$, мкм	Знос $I_{д}$, мкм
Алюміній	288,3	47,9	198,7
Композит Al+дрібний КК	734,8	31,5	165,3
Композит Al+крупний КК	783,5	25,3	134,7

Табл. 6.3 а демонструє помітне зниження зносу композитних шарів Al / квазікристалічні частинки порівняно з вихідним зразком Al. При вимірюванні зносу в квазістатичних умовах спостерігається майже подвійне збільшення зносостійкості композитних шарів Al / квазікристалічна частинка. Навіть при випробуваннях в динамічному режимі спостерігають але в меншій мірі помітне збільшення зносостійкості композитних шарів - приблизно на 20% і 30% для

композитів зміцнених дрібними та крупними частинками відповідно. При випробуваннях було зафіксоване підвищення сили тертя, що була виміряна на зразку алюмінію може бути пояснена локалізованим зварюванням уламків тертя к поверхні, що призводить до низької зносостійкості [167].

Сила тертя об поверхню композитних шарів нижче на 10% і 30% для шарів зміцнених дрібними та крупними квазікристалічними частинками відповідно. При випробуваннях у динамічному режимі, зменшення сили тертя спостерігається тільки для приповерхневого шару, зміцненого крупними квазікристалічними частинками, ця величина склала приблизно 20%.

6.4 Мікроструктура приповерхневих композитних шарів у сплаві АМг6 зміцнених квазікристалічними частинками

Сплав АМг6 знайшов широке застосування в різних галузях промисловості якості в конструкційного корозійностійкого матеріалу, що легко деформується та зварюється. Формування композитів на основі такого сплаву є досить ефективним при отриманні міцних конструкційних матеріалів у разі достатньої адгезії і рівномірного розподілу дисперсних зміцнюючих частинок.

Такі поверхнево залежні властивості як зношування, втома тощо можуть бути поліпшеними відповідною модифікацією поверхневої мікроструктури або складу матриці замість зміцнення всього матеріалу.

Структурний стан пластин сплаву АМг6 після відпалу при 320 °С, охолодження з піччю до 250° С з подальшою витримкою протягом 1 години і охолодженням до кімнатної температури характеризувався середнім розміром зерна ~ 30 мкм і наявністю часток зміцнюючих фаз Al_2Mg_3 розміром ~ 3 - 5 мкм та $Al_6(Fe,Mn)$ розміром менше 1 мкм. В якості зміцнюючих частинок використовували таки ж самі частинки квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, що і для створення композитного шару в чистому алюмінію.

Як і у випадку приповерхневого композиту Al + $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ на рентгенограмах с поверхні композиту АМг6 + $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ присутні лінії які

належать до Al, інтерметалідам Al_2Mg_3 та ікосаедричного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Спостерігається розширення ліній алюмінію, що свідчить подрібненні структури відносно вихідного стану (рис.6.13, 6.14).

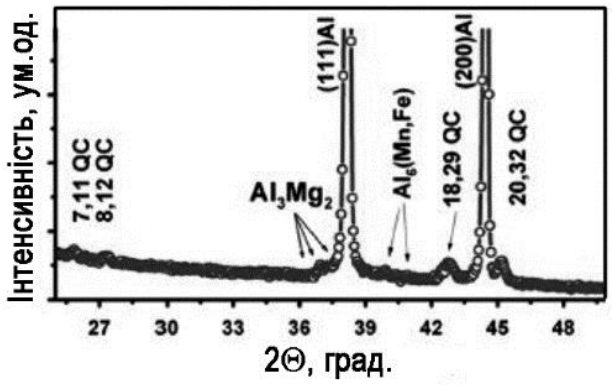


Рисунок 6.13 – Фрагмент рентгенограми з поверхні композитного шару на сплаві АМг6, зміцненому крупними квазікристалічними частинками

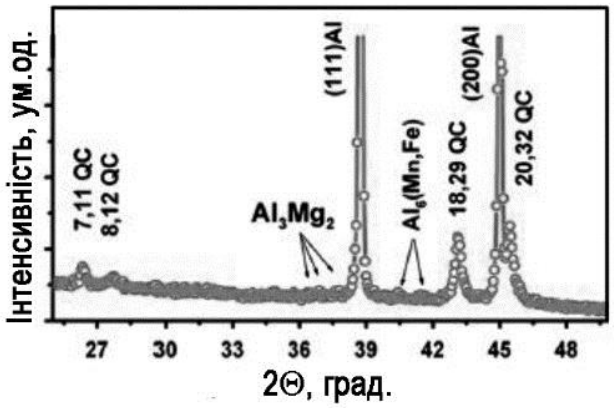
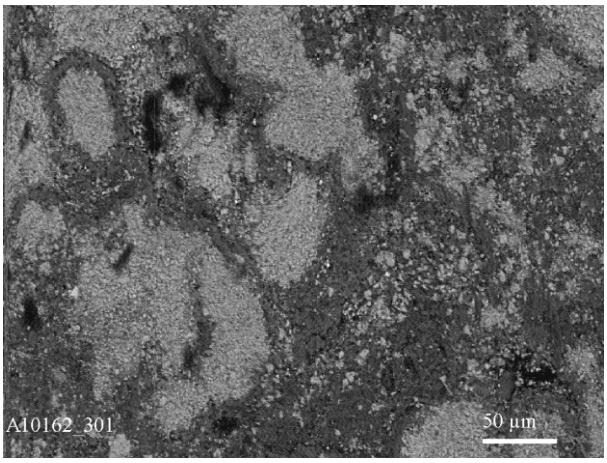
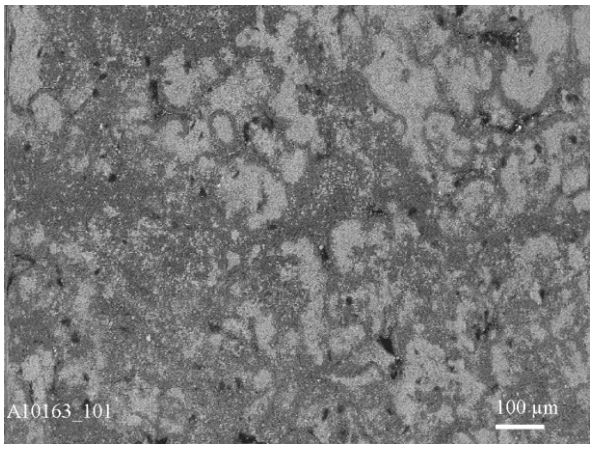


Рисунок 6.14 – Фрагмент рентгенограми з поверхні композитного шару на сплаві АМг6, зміцненому дрібними квазікристалічними частинками

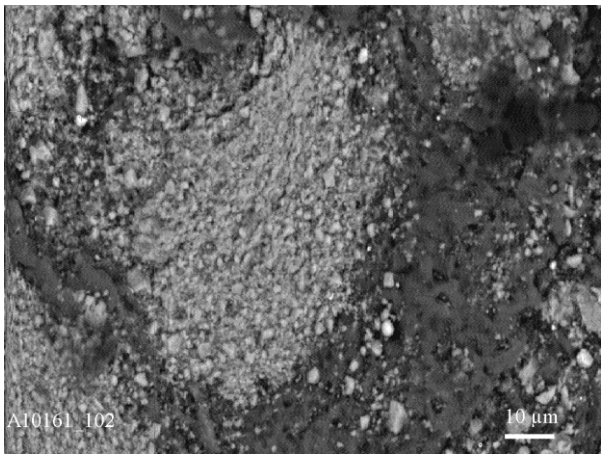
Зображення поверхні, отримане у зворотних електронах (рис. 6.15, 6.16) в характеристичному рентгенівському випромінюванні міді і заліза, свідчать про рівномірний розподіл зміцнюючих частинок $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ і їх міцної адгезії з матеріалом матриці. Оцінки об'ємної частки частинок на поверхні дають величину ~ 18%, що згоджується з даними рентгенівського аналізу. Середній розмір зміцнюючих часток менше вихідного розміру, що, очевидно, обумовлено крихким руйнуванням деяких частинок при ударному впливі в процесі впровадження в поверхню матричного сплаву (рис. 6.17)



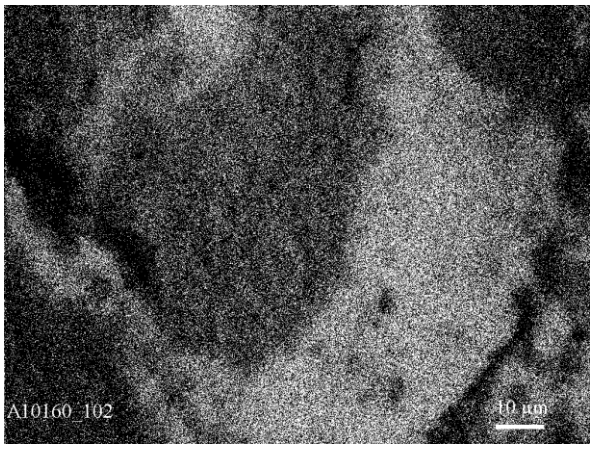
а



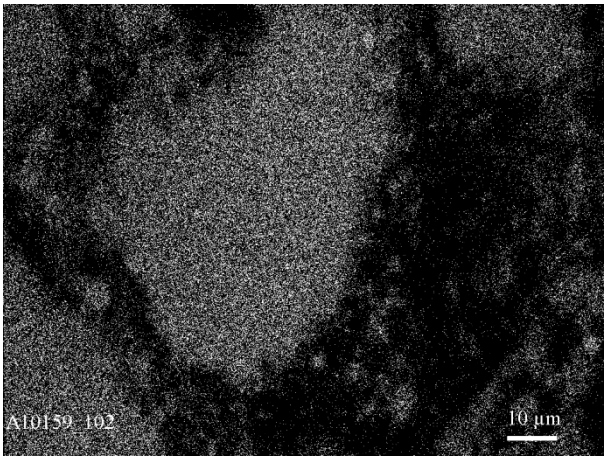
б



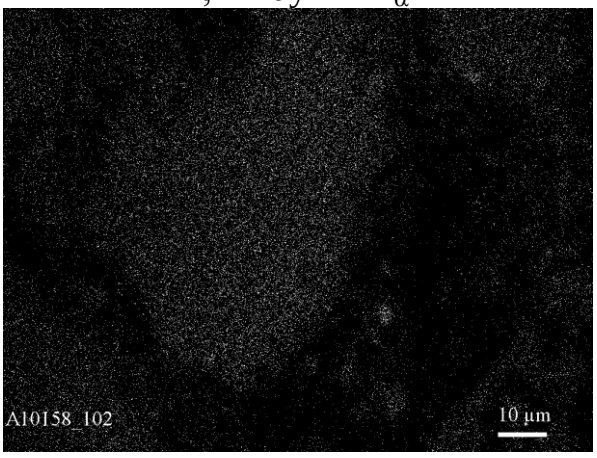
в



г, X-ray Al-K_α

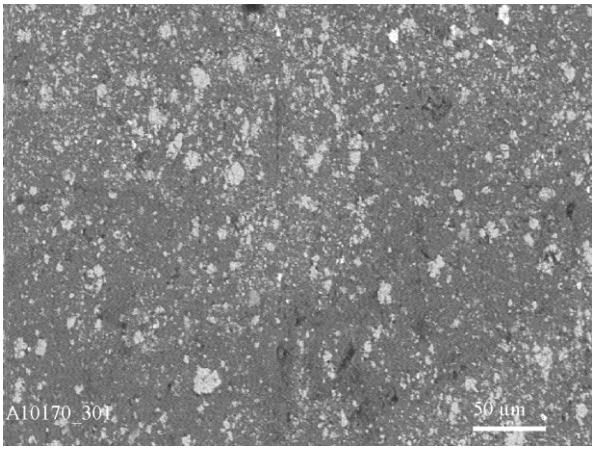


д, X-ray Cu-K_α

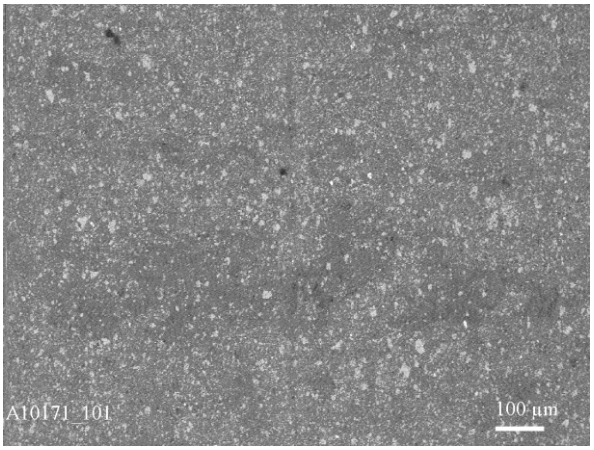


е, X-ray Fe-K_α

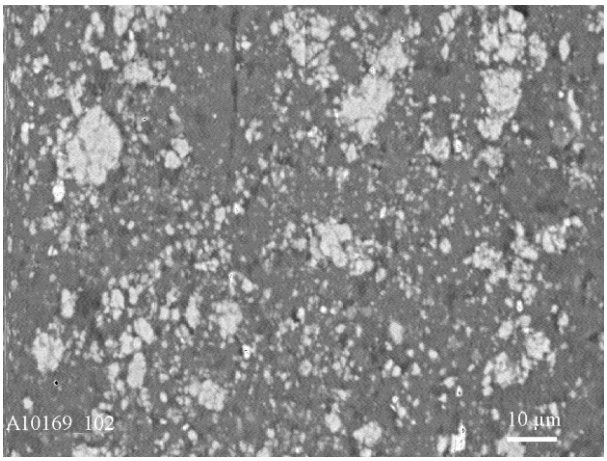
Рисунок 6.15 – Характеристика мікроструктури поверхні сплаву АМг6 з композитним шаром з крупними квазікристалічними частинками, СЕМ дослідження: а, б, в – знімки в режимі BEI, г, д, е – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні



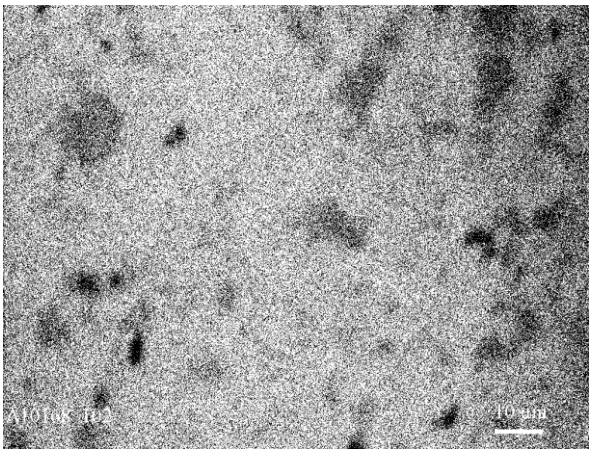
а



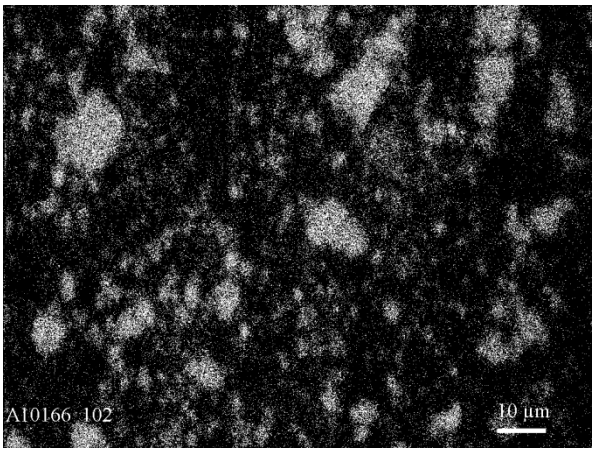
б



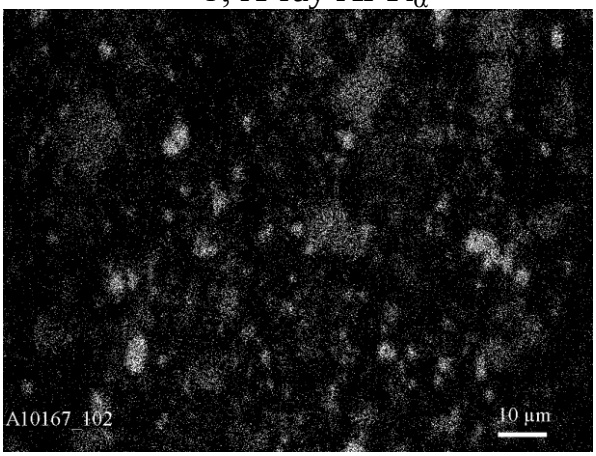
в



г, X-ray Al-K_α



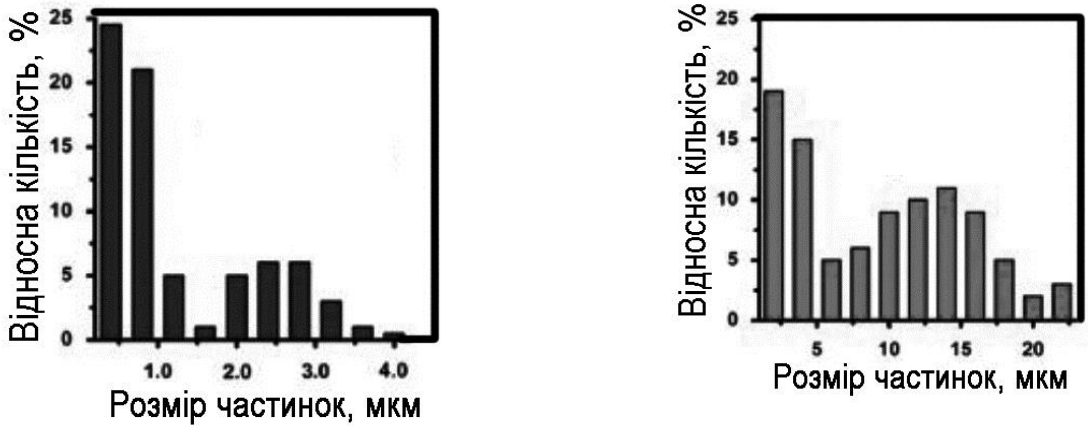
д, X-ray Cu-K_α



е, X-ray Fe-K_α

Рисунок 6.16 – Характеристика мікроструктури поверхні сплаву АМг6 з композитним шаром з дрібними квазікристалічними частинками, СЕМ дослідження: а, б, в – знімки в режимі BEI, г, д, е – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні

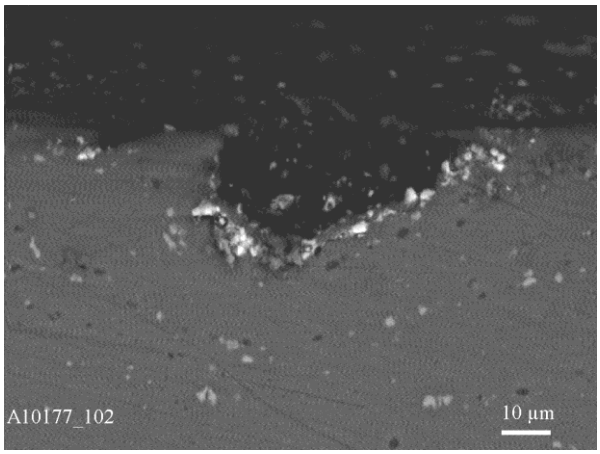
Модифікована поверхня характеризувалась відсутністю пор в області границь «матриця-зміцнююча частинка», що свідчать про досить високу адгезію квазікристалічних часток та матриці.



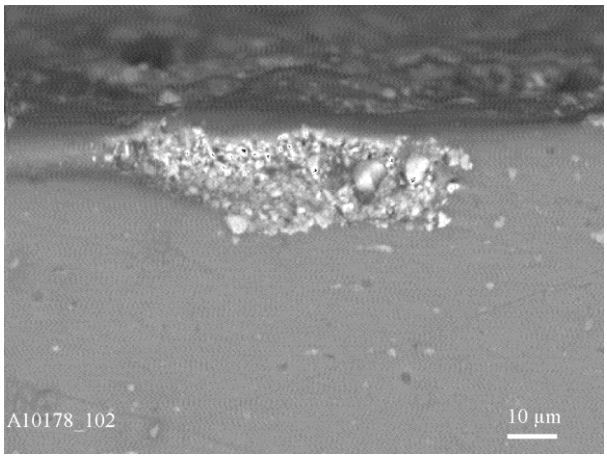
а б

Рисунок 6.17 – Розподіл зміцнюючих частинок за розміром в композитних шарах на сплаві АМг6: а – композитний шар з крупними квазікристалічними частинками; б – композитний шар з дрібними квазікристалічними частинками

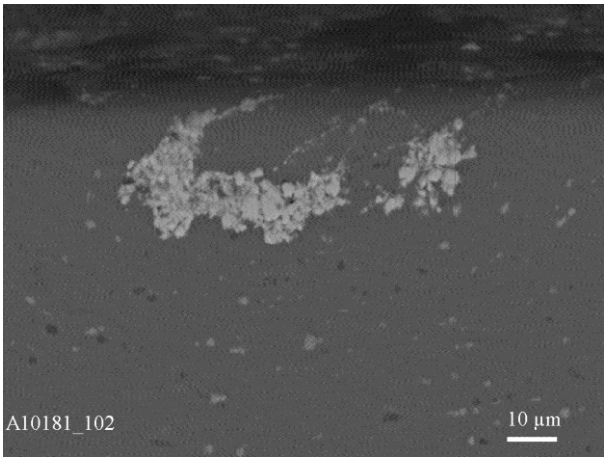
На рис. 6.18 наведені зображення перетину зразків зі сплаву АМг6 з приповехневим композитним шаром. Видно, що крупні квазікристалічні частинки знаходяться як на поверхні модифікованого зразку (рис.6.18 а) так і в глибині модифікованого шару рис. (6.18 б). Поряд з наведеними випадками розташування крупних зміцнюючи часток, зафіксовані і випадки випадання деяких частинок з зміцненого шару (рис. 6.18 в). Дрібні зміцнюючи квазікристалічні частинки мають більш добру адгезію з матеріалом матриці (рис. 6.18 г). Можливо, при приготуванні шліфів дрібні квазікристалічні частинки були затерти шаром алюмінію, тому їх розташування в композитному шарі краще видно на знімках в характеристичному рентгенівському випромінені. На основі результатів СЕМ досліджень можна стверджувати, що у випадку отримання при поверхневого композитного шару на сплаві АМг6, модифікована область формується, як правило, за рахунок одного шару зміцнюючих квазікристалічних частинок (рис. 6.18). Можливо, одним з шляхів збільшення товщини модифікованого при поверхневого шару є нагрів матриці в процесі отримання композитного шару.



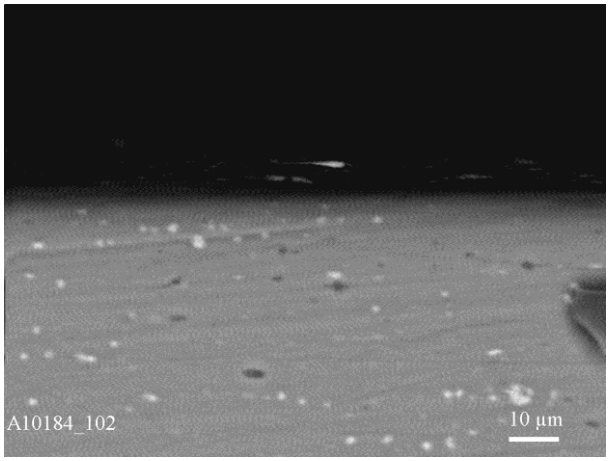
а



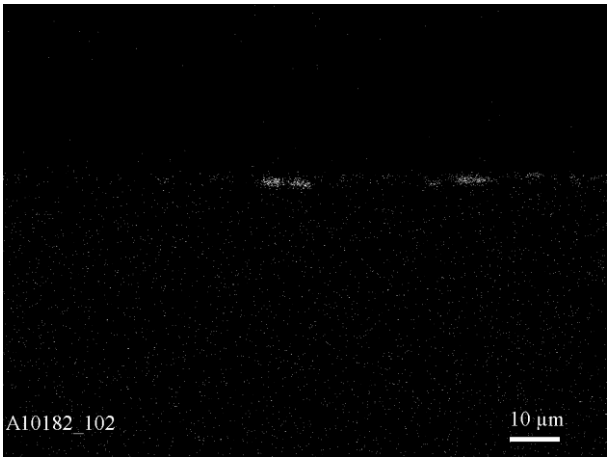
б



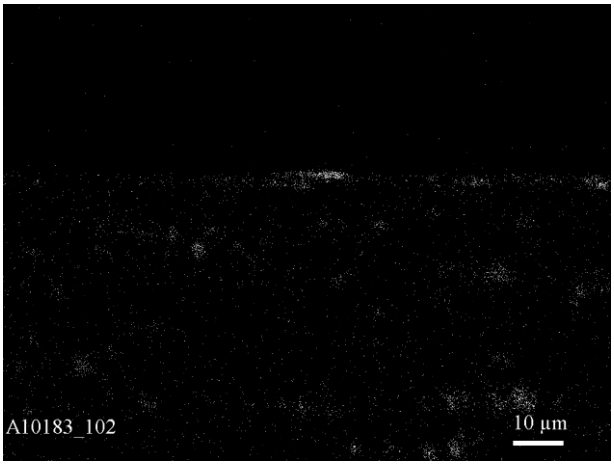
в



г



д, X-ray Cu-K_α



е, X-ray Fe-K_α

Рисунок 6.18 – Поперечний перетин композитного шару на поверхні сплаву АМг6 з крупними та дрібними зміцнюючими квазікристалічними частинками: а-в – композитний шар з крупними зміцнюючими квазікристалічними частинками; г-е – композитний шар з дрібними зміцнюючими квазікристалічними частинками; а, б, в, г – знімки в режимі BEI, д, е – знімки в характеристичному рентгенівському випромінюванні

На всіх рентгенограмах, що були отримані з поверхні композитного шару спостерігається зміщення дифракційних максимумів алюмінієвої матриці (рис. 6.13), тобто внесок стискаючих напружень, сформованих при УЗУО, в загальне зміцнення також може бути суттєвим. Результати оцінки співвідношення інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від Al та квазикристалічних частинок, свідчать про досить високою об'ємною часткою частинок $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ в композитному шарі (~ 15%).

Рівень макронапружень в при поверхневому композитному шарію, який було оцінено рентгенівським аналізом за допомогою $\sin^2\psi$ метода наведено в табл. 6.4. З цих даних видно, що в модифікованих шарах композитів обох видів присутні стискуючі макронапруження.

Таблиця 6.4 – Рівень макронапружень в приповерхневому композитному шарі алюмінію.

Матеріал	$\sigma_{1\ роду}$, МПа
АМг6	-
Композит АМг6+дрібний КК	-125
Композит АМг6+крупний КК	-145

6.5 Механічні властивості приповерхневих квазікристалічних композитних шарів в сплаві АМг6

Всі оброблені зразки сплаву АМг6 мають більш високу твердість порівняно з вихідним матеріалом. На поверхні зразків зі сплаву АМг6 в процесі УЗУО мало місце найбільше деформаційне нагрівання, тому саме в цьому шарі відбулось деяке зниження рівня твердості завдяки процесам відпалу сплаву АМг6. На рис. 6.19 та в табл.6.5 наведені величини мікротвердості вихідного сплаву АМг6 та композитних шарів.

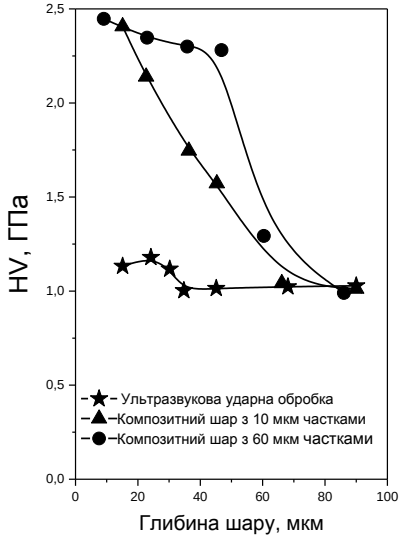


Рисунок 6.19 – Мікротвердість поперечного перетину композитного шару на поверхні сплаву АМг6 з крупними та дрібними зміцнюючими квазікристалічними частинками, порівняно з матеріалом, поверхня якого була піддана УЗУО без впровадження зміцнюючих квазікристалічних часток

Максимальні значення мікротвердості спостерігались в приповерхневому шарі на глибині 18-20 мкм) (рис. 6.19). На тій же глибині процес УЗУО призводить до деякого збільшення мікротвердості зразка сплаву АМг6 без впровадження квазікристалічних часток. Розчинені в інтерметалідних частинках Mn, Fe, Si та Mg призводять як до більшої стабільності дислокаційної коміркової структури, так і до інтенсивнішого деформаційного зміцнення сплаву Al-6Mg порівняно з чистим алюмінієм [301, 302]. Зміцнення приповерхневих шарів квазікристалічними частинками $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ призводить до подальшого зростання мікротвердості (рис. 6.19). Зростання мікротвердості в приповерхневих композитних шарах обумовлено високою твердістю частинками $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (5-9 ГПа [179]).

Глибина приповерхневого зміцненого шару підтверджує данні досліджень структури поперечного перетину композитного шару: зміцнений композитний шар на поверхні сплаву АМг6 сформовано одним шаром

зміцнюючих квазікристалічних часток. У випадку крупних часток глибина зміцненого шару більше. Глибина зміцненого композитного шару приблизно співпадає з розміром зміцнюючих квазікристалічних часток.

Крім того, в композитних шарах ініціюються додаткові механізми зміцнення, зокрема механізм Орована [203, 303 – 305], який зазвичай враховують для опису міцності або твердості композиційних матеріалів, якщо зміцнюючі частинки безпосередньо або напівкогерентно зв'язані з матрицею.

Відомо, що розмір частинок в основному впливає на дисперсійне зміцнення $\Delta\sigma_{OR}$, тоді як об'ємна частинка має менший вплив [303, 305]:

$$\Delta\sigma_{OR} = \alpha G b V_f^{1/3} / D_r, \qquad (6.1)$$

де α – константа;

G - модуль зсуву;

b - вектор Бюргерса матричного сплаву;

D_r - розмір частинок;

V_f - об'ємна частинка зміцнюючої фази.

Таким чином, менша об'ємна частка більш дрібних частинок може призвести до подібного або навіть більшого зміцнюючого ефекту, ніж той, що спричиняється великою кількістю частинок більшого розміру.

Відомо, що додавання зміцнюючих частинок до матричного сплаву значно зменшує швидкість зношування, і цей ефект посилюється зі збільшенням об'ємної частки частинок [163, 170]. Також, в роботах [306, 307] повідомляється, що зменшення реальної площі контакту композитної матриці з контр-тілом при випробуванні, за рахунок більшої кількості твердих часток забезпечує підвищену зносостійкість матричних композитних матеріалів. Швидкість зношування матеріалів зменшується зі збільшенням твердості [306, 308].

Триботехнічні властивості приповерхневих композитів АМг6+КК в

порівнянні з вихідним сплавом АМг6 наведені в таблиці 6.5. Показано, що композит АМг6+дрібний квазікристал має перевагу по величні зносу І, над відпаленим сплавом АМг6 в 1,4 та 8,07 рази, в статичному та динамічному режимах відповідно.

Таким чином, у випадку сплаву АМг6 найліпші триботехнічні властивості має композит зміцнений дрібними квазікристалічними частинками, на відміну від композиту, який було отримано на алюмінію, де кращі властивості забезпечили крупні квазікристалічні зміцнюючи частинки. Можливо, одною з причин такої поведінки є той факт, що не завжди крупні квазікристалічні частинки мають добру адгезію в композитному шару в більш твердому сплаві АМг6 порівняно з більш м’якою матрицею чистого алюмінію.

Таблиця 6.5 – Механічні характеристики при поверхневого композитного шару на поверхні сплаву АМг6

Матеріал	HV, ГПа	Квазістатичний режим	Динамічний режим
		Знос $I_{ст}$, мкм	Знос $I_{д}$, мкм
АМг6	0,95	8,35	15,4
Композит АМг6+дрібний КК	1,40	7,26	12,2
Композит АМг6+крупний КК	1,45	13,68	16,9

6.7 Фізичні принципи створення приповерхневих квазікристалічних композитних шарів з високими службовими характеристиками.

Більшість авторів приходять до висновку, що збільшення долі зміцнюючих часток в матриці сплаву значно знижує знос, і цей ефект посилюється, якщо об'ємна частка частинок збільшується [170, 309 – 312]. Висока зносостійкість композитних шарів, при іспитах на тертя, пояснюється в першу чергу зменшенням реальної площі контакту твердого індентора з матеріалом матриці

і збільшення долі контакту з твердими зміцнюючими частинками. Крім того, механічні властивості матриці в композитних шарах також вносять внесок в сумарну зносостійкість зміцненої поверхні композиту. Таким чином, швидкість зносу матеріалу, зменшується зі збільшенням його твердості та при покращенні міжфазного зв’язку між зміцнюючими частинками та матрицею [255, 313, 314].

Аналізуючи розмір зміцнюючи часток слід мати на увазі той факт, що істотна різниця в вихідних розмірах між частинками в обох композитах частково слабшає, в процесі впровадження твердих та крихких квазікристалічних часток в поверхневий шар матриці. Як було показано, часто квазікристалічні частинки виявляються крихко зруйнованими, і їх середній розмір стає в два рази нижче (рис. 6.6).

При отриманні приповерхневих шрів методом УЗУО, завдяки використанню головки з бойками, що обертаються та збільшенню кількості проходів забезпечується рівномірний розподіл зміцнюючих квазікристалічних зміцнюючих часток в композитному шару. Про це свідчать СЕМ дослідження, як поверхні композитного шару, так і поперечного перетину (рис. 6.4 – 6.6, 6.14 – 6.16). Ковзаючі ударні навантаження в різних напрямках сприяли як утворенню великої кількості дефектів в поверхневому шарі, так і механічному перемішуванню матеріалу матриці і зміцнюючих квазікристалічних часток. СЕМ та ТЕМ дослідження дають підставу вважати, що сила поверхневого зв'язку матриця – зміцнюючи частинка досить велика. В привоверхневому композитному шарі квазікристалічні зміцнюючі частинки діють в якості додаткових джерел дислокацій, а також сприяють збільшенню щільності дислокацій та утреню дислокаційних комірок. Схожа поведінка зміцнюючи часток спостерігалась при утворенні композитів Al-SiO_2 [315] та Al-SiC [316]. Проведені дослідження показали, що в усіх приповехневих композитах спостерігався досить великий рівень внутрішніх напружень. В усіх випадках, це були стискаючи залишкові напруження. Природно, що вони повинні сприяти підвищенню опору зносу. Стискаючи напруження, що утворюються в процесі УЗУО істотно подавляють процеси створення тріщин і сприяють їх

подальшому злиттю [191].

Отже серед головних факторів, що впливають на механічні властивості приповерхневих композитів зазначимо наступні:

1) середній розмір зміцнюючих часток;
2) об’ємна доля та однорідність розподілу зміцнюючи часток;
3) сила міжфазного зв'язку між зміцнюючими частинками та матрицею;
4) підвищена щільність дислокацій в матриці;
5) рівень макронапружень в при поверхневому композитному шарі.

6.7 Висновки до розділу 6

1.Вперше, за допомогою ультразвукової ударної обробки (УЗУО), отримано приповерхневі композити на основі Al та його сплаву АМг6, що зміцнені частинками ікосаедричного квазікристалу Al-Cu-Fe, які були отримані методом розпилення водою під високим тиском.

2. Товщина модифікованого шару склала 50-75 мкм. При цьому, твердість алюмінію, зміцненого квазікристалічними частинками підвищується в 2,6 рази, сплаву АМг6 майже в 1,5.Така обробка істотно підвищує зносостійкість поверхні модифікованого матеріалу: для алюмінію - знос зменшується майже в 2 рази, для сплаву АМг6 на 20%.

3.Вперше встановлено, що в приповерхневих композитних шарах алюмінію та сплаву АМг6, зміцнених частинками стабільного квазікристалу системи Al-Cu-Fe, квазікристалічні зміцнюючи частинки діють в якості додаткових джерел дислокацій, сприяють збільшенню щільності дислокацій та утворенню дислокаційних комірок.

4.Доведено, що композитні шари в алюмінію та сплаві АМг6 мають досить великий рівень внутрішніх стискаючих напружень, що сприяє підвищенню опору зносу модифікованої поверхні.

5.Встановлено, що головними факторами, що впливають на механічні властивості приповерхневих квазікристалічних композитів є наступні: середній розмір зміцнюючих часток; об’ємна доля та однорідність розподілу

зміцнюючи часток; сила міжфазного зв'язку між зміцнюючими частинками та матрицею; підвищена щільність дислокацій в матриці; рівень макронапружень в приповерхневому композитному шарі.

6.Створення приповерхневих композитних шарів за допомогою УЗУО, в яких в якості зміцнюючи часток використовуються стабільними КК на основі системи Al-Cu-Fe можна розглядати як новий вид модифікації поверхні алюмінію та його сплавів. Такі поверхнево залежні властивості як зношування, втома, і т.п. можуть бути поліпшеними відповідною модифікацією поверхневої мікроструктури замість зміцнення всього матеріалу

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 °С ($0{,}85T_m$) 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 частинками (SiC, Al_2O_3 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 °C температурі $\sigma_{UTS} \geq 300$ МПа. За сукупністю параметрів міцності та пластичності сплави алюмінію з наноказікристалічним зміцненням суттєво переважають відомі високоміцні сплави алюмінію систем Al-Zn-Mg (7076) та Al-Cu-Mg (2618).
9. Вперше методом високошвидкісного повітряно-паливного (HVAF) напилення, було отримано квазікристалічні покриття на основі системи Al-Cu-Fe. В основу фізичного принципу отримання квазікристалічних покриттів методом HVAF 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 згін не руйнуються в області пружної деформації матриці. Когезійна міцність покриття, яке містить 75 % мас. квазікристалічної фази, при випробуваннях на згін 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, підвищується 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 рівномірному розподіл твердих дисперсних квазікристалічних частинок; міцному міжфазному зв'язку квазікристалічних частинок з матричним сплавом та високими внутрішні стискаючими напруженнями в композитному шарі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1.Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951-1953. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951.

2.Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 2477–2480.
DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2477.

3.Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals. I. Definition and structure. *Phys. Rev. B* 1986. Vol. 34. P. 596–616. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.596.

4.Mackay A.L. Crystallography and the Penrose pattern. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* 1982. Vol. 114(1-3). P. 600—613. https://doi.org/10.1016/0378-4371(82)90359-4.

5.Janot C., De Boissieu M. Quasicrystals as a Hierarchy of clusters. *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 1674-1677. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.1674.

6.Dong C. Qiang J.B., Wang Y.M., Jiang N., Wu J., Thiel P. Cluster-based composition rule for stable ternary quasicrystals in Al-(Cu, Pd, Ni)-TM systems. *Phil. Mag.* 2006. Vol. 86. P. 263-274.
http://dx.doi.org/10.1080/14786430500281308.

7.Dong C., Wang Q. Qiang J.B., Wang Y.M., Jiang N., Han G., Li Y.H., Wu J., Xia J.H. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2007. Vol.40 (15). R273. DOI: 10.1088/0022-3727/40/15/R01.

8. Gratias D. The adventure of quasicrystals: a sucessful multidisciplinary effort. *Europhysics News*. 2012. Vol. 43, No. 5, P. 26-29. DOI:10.1051/epn/2012502.

9. Shechtman D., Blech, I.A. The microstructure of rapidly solidified Al_6Mn. *Metall Trans A. 1985. Vol.16. P.* 1005–1012. https://doi.org/10.1007/BF02811670

10. Swartzendruber, L.; Shechtman, D.; Bendersky, L.; Cahn, J.W. Nuclear γ-ray resonance observations in an aluminum-based icosahedral quasicrystal. *Physical Review B.1985 Vol. 32 (2). P.* 1383–*1385*. DOI:10.1103/PhysRevB.32.1383.

11. Shechtman D. The Icosahedral Quasiperiodic Phase. *Physica Scripta*. 1988 Vol. 23: 49. DOI:10.1088/0031-8949/1988/T23/008.

12. Ebert Ph., Feuerbacher M., Tamura N., Wollgarten M., Urban K. Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol.77, No. 18. P. 3827-3830. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3827

13.Feuerbacher M., Metzmacher C., Wollgarten M., Urban K., Baufeld B., Bartsch M., Messerschmidt U. The plasticity of icosahedral quasicrystals. *Mater. Sci and Eng.A.* 1997. Vol.233**.** P. 103-110. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00053-1.

14. Katz A., Gratias D. Chemical order and local configurations in AlCuFe-type icosahedral phase. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* C. Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 164-167.

15. Kimura K., Matsuda H., Tamura R. et al. Interrelation between icosahedral aluminum-based quasicrystal and boron-rich solids. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* C. Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 730-738.

16. Penrose R., Pentaplexity A. Class of non-periodic tilings of the plane. *The Mathematical Intelligencer*. 1979. Vol.2. P. 32–37. https://doi.org/10.1007/BF03024384.

17. Sbordone C., Guida M. Mathematical aspects of quasicrystals. *Rend. Fis. Acc. Lincei.* 2023. Vol. 34. P. 721–725. https://doi.org/10.1007/s12210-023-01176-y

18. Hornbogen E., Schandl M. Probing mechanical properties of quasicrystallin aluminium alloys. *International Journal of Materials Research (Zeitschrift für Metallkunde)*. 1992. Vol. 83(2). P.128-131. doi.org/10.1515/ijmr-1992-830211.

19. Мильман Ю.В. Квазикристаллические материалы. *Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах*. Киев: Наукова Думка, 2008. Т.1. С.382-404.

20. Cahn J.W., Shechtman D., Gratias D. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals. *J. Mater. Res.* 1986. Vol.1, No.1. P. 13-26. https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0013.

21. Elser V. Indexing problems in quasicrystal diffraction. *Phys Rev. B* - 1985. Vol. 32. P .4892-4898. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.4892

22. Elser V. The Diffraction Pattern of Projected Structures. *Acta Cryst. A* - 1986.Vol. 42, P. 36-43. https://doi.org/10.1107/S0108767386099932

23. Goldman A.I.,.Kelton K.F. Quasicrystals and crystalline approximants. *Rev. Mod. Phys*. 1993. Vol.65. P. 213 – 230. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.213

24. Elser V., Henley C. L. Crystal and Quasicrystal Structures in Al-Mn-Si Alloys. *Phys.Rev. Lett*. 1985. Vol. 55(26). P. 2883. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2883

25. Dong C. The concept of the approximants of quasicrystals. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995. Vol. 33. P. 239 – 243. https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00149-P

26. Dong C., Dubois J.M. Quasicrystals and crystalline phases in $AI_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ alloy. *J. Mater. Sci*. 1991. Vol. 26. P. 1647-1654. https://doi.org/10.1007/BF00544677

27. Dong C., Perrot A., Dubois J.-M., Belin E. Hume-Rothery phases with constant e/a value and their related electronic properties in Al-Cu-Fe(-Cr) quasicrystalline systems. *Mater. Sci. Forum*. 1994. Vols.150-151. P. 403-416. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.150-151.403.

28. Berger C., Mayou D., Cyrot-Lackmann F. “Anti” metallic properties of quasicrystals. *5th International Conference on Quasicrystals*. C. Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 423-430.

29. Фролов Г.О., Єфімов М.О., Кисіль В.М., Євдокименко Ю.І., Боровик Д.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.

30. Dubois J.M., Kang S.S., Massiani Y. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993. Vols.153-154. P. 443-445. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90392-B.

31. Адєєва Л.І., Борисова А.Л. Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал для захисних покриттів. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2002. Т.3, №3. С. 454-465.

32. Quivy A., Faudot F. et al. Approximant structures in Al-Cu-Fe. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 152-155.

33. Divinski S.V., Larikov L.N. Mechanisms of diffusion in quasicrystals. *Defect and Diffusion Forum.* 1997. Vol.143-147. P.861-868. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.143-147.861.

34. Захаров С.М., Климов А.М., Шматко О.А. Квазикристали - металеві матеріали з забороненою симетрією. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. Київ: Національна академія наук України. 2006. Т. 4, вип. 2. С. 1-47.

35. Sasajima Y., Sakayori K., Ichimura M.I.M., Imabayashi M.I.M. Monte Carlo simulation of diffusion process on quasi-lattice. *Jpn. J. Appl. Phys*. 1992. Vol.31, No. 5R. P. 1417-1423. DOI: 10.1143/JJAP.31.1417.

36. Лариков Л.Н. Механизмы диффузии в икосаэдрических квазикристаллических интерметаллидах. *Металофізика та новітні технології*. 1994. Т.16, №3. С. 3-9.

37. Chidambaram R., Sanyal M.K., Nambissan P.M.G., Sen P. Annealing of vacancy-type defects and crystallisation of icosahedral Al-Mn-Si. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. Vol. 2, No.1. P. 251-256. DOI 10.1088/0953-8984/2/1/022.

38. Köster U., Liu W., Liebertz H., Michel M. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys. *J. Non-Cryst. Solids.* 1993. Vols.153-154. P. 446-452. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90393-C.

39. Urban K., Feuerbacher M., Wollgarten M. Mechanical behavior of quasicrystals // *MRS Bulletin*. 1997. P. 65-68.

40. Мільман Ю.В., Єфімов М.О**.** Матеріали квазікристалічні. *Енциклопедія Сучасної України.* Київ: Інститут енциклопедичних досліджень. 2018. Т.19. С.499.

41. Мільман Ю.В., Єфімов М.О. Квазикристаллы структура свойства и применение. *Наука про матеріали: досягнення та перспективи.* ред. Л.М.Лобанов та ін. Київ: Академперіодика. 2018. Т.1. С. 311-338.

42.Milman Yu.V., Lotsko D.V., Bilous A.M., Dub S.M. Quasicrystalline materials. Structure and mechanical properties. *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*. M.-I.Baraton, I.Uvarova (eds.). Netherlands: Kluwer Academic Publ. 2001. P. 289-296. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0702-3_29.

43 .Dub S.N., Milman Yu.V., Lotsko D.V., Belous A.N. The anomalous behavior of Al-Cu-Fe quasicrystal during nanoindentation. *J. Mater. Sci. Let.* 2001. Vol. 20. P. 1043-1045. https://doi.org/10.1023/A:1010968626384.

44. Von Stebut J., Strobel C., Dubois J.-M. Friction response and brittleness of polycrystalline AlCuFe quasicrystals. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* C. Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 704-713.

45. Bresson I., Gratias D. Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1993. Vols. 153-154. P. 468-472. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90397-G.

46. Kang S.S., Dubois J.M. Compression testing of quasicrystalline materials. *Phil. Mag. A.* 1992. Vol. 66. P. 151-163. https://doi.org/10.1080/01418619208201520

47. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Progress in Materials Science.* 1998. Vol.43(5). P.365-520. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00005-X.

48. Socolar J.E.S., Lubensky T. C., Steinhardt P.J. Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals. *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34, P. 3345 – 3360. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.3345

49. Dubois J. M. Quasicrystals. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2001, Vol.13 (34). DOI: 10.1088/0953-8984/13/34/318

50.Wollgarten M., Gratias D., Zhang Z., Urban K. On the determination of the Burgers vector of quasicrystal dislocations by transmission electron microscopy. *Philos. Mag. A.* 1991. Vol. 64(4). P.819–833. https://doi.org/10.1080/01418619108213951.

51. Takeuchi S., Edagawa K., Tamura R. Deformation mechanism of quasicrystals. *Mater. Sci. Eng.A.* 2001. Vol. 319 – 321. P. 93 – 96. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01007-3.

52. Caillard D., Vanderschaeve G., Bresson L., Gratias D. Transmission electron microscopy study of dislocations and extended defects in as-grown icosahedral AlPdMn single grains. *Phil. Mag. A.* 2000. Vol. 80. P. 237 – 253. https://doi.org/10.1080/01418610008212051

53. Devaud-Rzepski J., Cornier-Quinquandon M., Gratias D. Analysis of dislocations on icosahedral AlCuFe alloy. In: Yacaman M. J., Romeu D., Castano V., Gomez A. (eds.) *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter*. 1990 World Scientific, Singapore, P. 498 – 515.

54. Feuerbacher M. Dislocations in icosahedral quasicrystals. *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 20.

55. Miyazaki Sh., Shinji Kumai S., Sato A. Plastic deformation of Al–Cu–Fe quasicrystals embedded in Al_2Cu at low temperatures. *Materials Science and Engineering: A.* 2005. Vol. 400–401. P. 300-305. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.063.

56. Levine D., Lubensky T.C., Ostlund S., Ramaswamy S., Steinhardt P.J. Elasticity and Dislocations in Pentagonal and Icosahedral Quasicrystals *Phys. Rev. Lett*. 1985. Vol. 54. P. 1520. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1520

57. Shibuya T., Hashimoto T., Takeuchi S. Plastic Deformation of Al-Ru-Cu Icosahedral Quasicrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 29 (2). P. L349. DOI: 10.1143/JJAP.29.L349

58 Koester U., Ma X.L., Greiser J., Liebertz H. *Proceedings of 6th International Conference on Quasicrystals.* S. Takeuchi, T. Fujiwara (eds.). World Scientific, Singapore, 1998. P. 505.

59. E. Giacometti, N. Baluc, J. Bonneville, J.-F. Jeanneret, in: S. Takeuchi, T. Fujiwara (Eds.), *Proceedings of 6th International Conference on Quasicrystals*. S. Takeuchi, T. Fujiwara (eds.). World Scientific, Singapore, 1998. P.525.

60. E. Giancometti, Fikar. J., Baluc N., Bonneville J. Mechanical behaviour versus structure of $Al_{63.6}$ $Cu_{24.0}$ $Fe_{12.4}$. *Phil. Mag. Lett.* 2002. Vol. 82. P.183-189. https://doi.org/10.1080/09500830110117798

61. Takeuchi S., Hashimoto T. Plastic Deformation of Al-Pd-Mn Icosahedral Quasicrystal. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32 (5R). P. 2063. 10.1143/JJAP.32.2063

62. Yokoyama T., Inoue A., Masumoto T. Mechanical Properties, Fracture Mode and Deformation Behavior of $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ Single-Quasicrystal. *Materials Transactions, JIM*. 1993. Vol. 34. P. 135 https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.135

63. Wollgarten M., Beyss M., Urban K., Liebertz H., Koester U. Direct evidence for plastic deformation of quasicrystals by means of a dislocation mechanism. *Phys. Rev. Lett*. 193. Vol. 71. P. 549. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.549

64. Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T. Mechanical properties and deformation behaviour of large $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ single quasi-crystals. *Mater. Sci. Eng. A*: 1994. Vol. 181–182. P. 850-855. https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90754-4

65.Bartsch M., Geyer B., Häussler D., Feuerbacher M., Urban K., Messerschmidt U. Plastic properties of icosahedral Al–Pd–Mn single quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A* 2000. Vol. 294–296. P. 761-764. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01108-4.

66. Brunner D., Plachke D., Carstanjen H.D. The temperature and strain-rate dependence of the flow stress of icosahedral AlPdMn single-quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A*. 1997. Vol. 234–236. P. 310-313. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00205-0.

67. Mompiou F., Caillard D. A direct comparison between climb and glide dislocation velocities in an icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystal. *Philosophical Magazine Letters*. 2004. Vol. *84*(9). P. 555–564. https://doi.org/10.1080/0950083042000298497

68. Mikulla R., Roth J., Trebin, H. R. Simulation of shear stress in two-dimensional decagonal quasicrystals. Philosophical Magazine B. 1995. Vol. 71(5). P. 981–988. https://doi.org/10.1080/01418639508243601

69. R. Mikulla, J. Roth, H.-R. Trebin. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 298.

70. Tei-Ohkawa T.,. Edagawa K, Takeuchi S. Computer simulation of dislocations and plastic deformation in a model decagonal quasicrystal. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995. Vol. 189 (1–2) P. 25-35. https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00195-6.

71. Dilger C., Mikulla R., Roth J., Trebin H. R. Simulation of shear stress in icosahedral quasicrystals. *Philosophical Magazine A*.1997. Vol. *75*(2). P. 425–441. https://doi.org/10.1080/01418619708205150

72. Edagawa K. Dislocations in quasicrystals. Materials Science and Engineering: A. 2001. Vol. 309–310. P. 528-538. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01649-X.

73. P.J. Steinhardt, S. Ostlund, The Physics of Quasicrystals, *World Scientific, Singapore*. 1987, (Chapter 1) pp. 1 -18 .

74. Trefilov V. I., Mil'man Yu. V., Lotsko D. V., Belous A. N., Chugunova S. I., Timofeeva I. I., Bykov A. I. Studies of mechanical properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe phase by the indentation technique. *Doklady Physics.* 2000. Vol. 45(8). P. 363–366. https://doi.org/10.1134/1.1310723

75. Takeuchi S. Bulk mechanical properties of quasicrystals. *Materials Research Society symposia proceedings. Materials Research Society*. 1999. Vol. 553. P. 283-294. DOI: 10.1557/PROC-553-283.

76. 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.

77. 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.

78. 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.

79. Milman Yu.V., Lotsko D.V., Dub S.N., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Ulshin S.V. Mechanical properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings with submicron-sized grains. *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 5937-5943. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.048.

80. Galano M., Audebert F., Stone I.C., Cantor B. Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr-based alloys. Part I: Phase transformations. *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57 (17). P. 5107-5119. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.011.

81. 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 материалов. Киев: ИПМ НАНУ*. 2013. Вып.19. С.36-43.

82. Galano M., Audebert F., Cantor B., Stone I. Structural characterisation and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys. *Materials Science and Engineering: A.* 2004. Vol. 375–377. P. 1206-1211. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.066.

83. Grushko B., Velikanova T.Ya. Stable and metastable quasicrystals in Al-based alloy systems with transition metals. *Journal of Alloys and Compounds.*2004. Vol. 367 (1–2). P. 58-63. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.012.

84. Galano M., Audebert F. Novel Al based nanoquasicrystalline alloys. *Progress in Materials Science.* 2022. Vol. 123. P. 100831. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100831.

85. Lawther D.W., Dunlap R.A., Lloyd D.J., McHenry M.E. Structure and stability of rapidly quenched $Al_{86}Cr_{14-x}Fe_x$ alloys. *J Mater Sci*. 1989. Vol.24. P.3076–80. https://doi.org/10.1007/BF01139021.

86. Philibert J. Diffusion et transport de matière dans les solide (Monographies de physique). *Editions de Physique*. 1985. 472 p. ISSN 0298-3184.

87. Alexander W.B., Slifkin L.M. Diffusion of solutes in aluminum and dilute aluminum alloys. *Phys Rev B.* 1970. Vol.1(8). P.3274–3282. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3274.

88. Szabó I.A., Beke D.L., Kedves F.J. Precipitation and Diffusion Properties of Fe in Al. *Key Eng Mater* .1991. Vol. 44–45. P.87–94. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.44-45.87.

89. Bergner D. Diffusion von Fremdelementen in Aluminium. *Neue Hütte*. 1984. Vol.29 (6). P.207–210.

90. 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.

91. Audebert F., Galano M., Triveño Rios C., Kasama H., Peres M., Kiminami C., Botta W.J., Bolfarini C. Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr–Nb alloys produced by powder metallurgy. *J Alloys Compd.* 2013. Vol. 577. P. 650–657. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.162.

92. Milman Yu.V., Sirko A.I., Iefimov M.O., Neikov O.D., Sharovsky A.O., Zakharova N.P. High-strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application. *High Temp Mater Processes*. 2006. Vol. 25, No. 1–2. P. 19–29. https://doi.org/10.1515/HTMP.2006.25.1-2.19.

93. Ziani A., Michot G., Pianelli A., Redjaimia A., Zahra C.Y., Zahra A.M. Transformation of the quasicrystalline phase Al-Cr-Fe induced by rapid solidification. *J Mater Sci.* 1995. Vol.30. P.2921–2929. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00349664.

94. Dubois J.-M. Useful quasicrystals. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 482 p.

95. Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Jpn J Appl Phys.* 1987. Vol. 26 (Part 2, No. 9). P. L1505–L1507. DOI: 10.1143/JJAP.26.L1505.

96. Dubost B., Lang J.M., Tanaka M., Sainfort P., Audier M. Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology. *Nature.* 1986. Vol. 324. P. 48–50. DOI: 10.1038/324048a0 .

97. Tsai A.P., Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T. New icosahedral alloys with superlattice order in the Al–Pd–Mn system prepared by rapid solidification. *Philos Mag Lett.* 1990. Vol.61(1). P. 9–14. https://doi.org/10.1080/09500839008206473.

98. Dubois J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Mater. Sci. and Eng. A.* 2000. Vols. 294-296. P. 4-9. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01305-8.

99.Bancel P.A., Heiney P.A., Stephens P.W., Goldman A.I., Horn P.M. Structure of rapidly quenched Al-Mn. *Phys Rev Lett*. 1985. Vol.54(22). P.2422–24255. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.2422.

100.Rao K.V., Fidler J., Chen H.S. Melt-spun $Al_{84}V_{16}$: a new icosahedral crystal. *Europhys Lett.* 1986. Vol.1(12). P.647–653. DOI: 10.1209/0295-5075/1/12/006.

101. Bancel P.A., Heiney P.A. Icosahedral aluminum–transition-metal alloys. *Phys Rev B*. 1986. Vol.33(12). P.7917–7922. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7917.

102. Sordelet D.J., Kramer M.J., Unal O. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1995. Vol.4(3). P.235–244. https://doi.org/10.1007/BF02646966

103. Dubois J.-M., Proner A., Bucaille B., Cathonnet P., Dong C., Richard V., Pianelli A., Massiani Y., Ait-Yaazza S., Belin-Ferre E. Quasicrystalline coatings with reduced adhesion for cookware. *Annales de Chimie Fr*. 1994. Vol.19. P. 3-25.

104. Aluminum alloys, substrates coated with these alloys and their applications: пат. 5,652,877 США. B22F 7/04, 428/553. Dubois J.-M., Piranelli A. Jul. 29, 1997.

105. Quiquandon M., Calvayrac Y., Quivy A., Faudot F., Gratias. Phase Diagrams and Approximants. *MRS Online Proceedings Library*. 1998. Vol. 553. P. 95–106. https://doi.org/10.1557/PROC-553-95.

106. Michot G. Production of icosahedral Al-Cu-Fe powders by centrifugal atomization method. *5th International Conference on Quasicrystals*. C. Janot, R. Mosseri (eds.). Avignon, France, Singapore: World Scientific. 1995. P. 794–797.

107.Chien C.L., Lu M. Three states of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$: amorphous, crystalline, and quasicrystalline. *Phys Rev B Condens Matter*. 1992. Vol. 45, No. 22. P. 12793-12796. doi: 10.1103/physrevb.45.12793.

108. Eckert J., Schultz L., Urban K. Formation of Quasicrystals by Mechanical Alloying. *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55(2). P. 117–119. https://doi.org/10.1063/1.102394 .

109. Ivanov E. Y., Konstanchuk I. G., Bokhonov B. D., Boldyrev V. V. Mechanochemical synthesis of icosahedral phases in Mg-Zn-Al and Mg-Cu-Al alloys. *Reactivity of Solids*. 1989. Vol. 7(2). P. 167-172. https://doi.org/10.1016/0168-7336(89)80026-9.

110. Shevchukov A.P., Sviridova T.A., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Churyukanova M.N., Zhang D., Li Z. Decagonal quasicrystalline phase in as-cast and mechanically alloyed Al–Cu–Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586(1). P. S391-S394. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.043.

111. Srinivas V., Barua P., Murty B.S. On icosahedral phase formation in mechanically alloyed $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$. *Mater Sci Eng A*. 2000. Vols. 294–296. P. 65–67. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01200-4.

112. Nicula R., Jianu A., Grigoriu C., Barfels T., Burkel E. Laser ablation synthesis of Al-based icosahedral powders. *Mater. Sci. and Eng.* 2000. Vols.294-296. P. 86-89. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01204-1.

113. Giacometti E., Guyot P., Baluc N., Bonneville J. Plastic behavior of icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystals: experiment and modeling. *Mater. Sci. and Eng. A.* 2001. Vols. 319-321. P. 429-433. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01084-X.

114. Dubois J.-M, Belin-Ferré E. Wetting and adhesion properties of quasicrystals and complex metallic alloys. *Appl Adhes Sci*. 2015. Vol. 3(28). P. 1–16. https://doi.org/10.1186/s40563-015-0046-0.

115. Zhenhua C., Yun W., Duosan Zh., Xiangyang J. Preparation and consolidation of Al-based alloy quasicrystalline powders. *Scripta Metall. Mater.* 1990. Vol. 24(3). P. 599–603. https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90208-X.

116. Method of making quasicrystal alloy powder, protective coatings and articles: пат. 5,433,978 США. IPC B22F 9/08, 427/456. Shield J.E., Goldman A.J., Anderson I.E., Ellis T.W., McCallum R.W., Sordelet D.J. 18.07.1995.

117. Sordelet D.J., Kim J.S., Besser M.F. Dry sliding of polygrained quasicrystalline and crystalline Al-Cu-Fe alloys. *MRS Online Proceedings Library*. 1998. Vol. 553. P. 459–470. https://doi.org/10.1557/PROC-553-459.

118. Konstanchuk I.G., Ivanov E.Y., Bokhonov B.B., Boldyrev V.V. Hydriding properties of mechanically alloyed icosahedral phase $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. *J Alloys Compd*. 2001. Vol. 319(1–2). P. 290-295. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00911-2.

119. Method of making quasicrystal alloy powder, protective coatings and articles, United States patent US 5433978. 1995 Jul 18.

120.Yefimov N. Powders with quasicrystalline structure. *Handbook of non-ferrous metal powders.* O.D.Neikov, S.S.Naboychenko, N.A.Yefimov (eds.). Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 313-322. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00010-5

121. Precision tailored coating materials for a more sustainable future. URL: https://www.coatingsolutions.saint-gobain.com/# (Дата звернення 29.05.2025)

122. Kenzari S., Bonina D., Degiovanni A., Dubois J.-M., Fournée V. Quasicrystal-polymer composites for additive manufacturing technology. *Acta Phys Polonica A.* 2014. Vol.126(2). P.449–452. DOI: 10.12693/APhysPolA.126.449.

123. Kenzari S., Bonina D., Dubois J.-M., Fournée V. Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology. *Mat Des*. 2012. Vol.35. P.691–695. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.032.

124. Kimura H., Sasamori K. Microstructure and mechanical properties of P/M Al–V–Fe and Al–Fe–M–Ti (M = V, Cr, Mn) alloys containing dispersed quasicrystalline particles. *Mater Trans, JIM*. 2000. Vol. 41(11). P. 1550–1554. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1550.

125. Garcia-Escorial A., Natale E, Cremaschi V.J., Todd I., Lieblich M. Microstructural transformation of quasicrystalline AlFeCrTi extruded bars upon long thermal treatments. *J Alloys Compd*. 2015. Vol. 643(1). P. 199–203. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.164.

126. Vojtěch D., Michalcová A., Průša F., Dám K., Šedá P. Properties of the thermally stable Al95Cr3.1Fe1.1Ti0.8 alloy prepared by cold-compression at ultra-high pressure and by hot-extrusion. *Mater Charact.* 2012. Vol. 66. P.83–92. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.02.011.

127. Aluminum and Aluminum Alloys: ASM Specialty Handbook. J.R.Davis (ed.). ASM International, Materials Park, OH, 1993. 784 p. ISBN087170496X, 9780871704962.

128. Neikov O.D. Rapidly solidified aluminum alloy powders. *Proceedings of 1998 Powder Metallurgy World Congress. vol. 1. Shrewsbury (UK): European Powder Metallurgy Association.* 1998. p. 129–34.

129. Neikov O.D. Water atomized powder technologies for advanced aluminum alloy production. *Proceedings of 2000 powder metallurgy World Congress. Kyoto: Japan Society of Powder Metallurgy*. 2000. p. 464–466.

130. Neikov O.D., Krajnikov A.V., Sameljuk A.V., Vasilieva G.I., Chaykina N.G. An experimental study of water atomization of aluminum alloys . *World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials.* Orlando, USA, June 16-21, 2002. P.7.15 -7.27.

131. Krajnikov A.V., Gastel M., Ortner H.M., Likutin V.V. Surface chemistry of water atomized aluminium alloy powders. *Applied Surface Science.* 2002. Vol. 191(1-4). P. 26-43. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00148-4.

132. Krajnikov AV, Gastel M, Ortner HM. Surface characterisation of water-atomized Al-Zn-Mg-Cu alloy powders by SIMS and AES. Microchim Acta 2002; 138:1–12.

133. 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.

134. 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 Metallurgy and Metal Ceramics.* 2007. Vol. 46, No. 9-10. P. 429-435. https://doi.org/10.1007/s11106-007-0067-8.

135. Iefimov M.O., Lotsko D.V., Milman Yu.V., Borisova A.L., Chugunova S.I., 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.

136. Sordelet D.J., Dubois J.M. Quasicrystals: Perspectives and Potential Applications. *MRS Bulletin*. 1997. Vol. **22. P.**, 34–39. https://doi.org/10.1557/S0883769400034400.

137. Besser M.F., Eisenhammer T. Deposition and applications of quasicrystalline coatings. *MRS Bulletin*. 1997. Vol. 22(11). P. 59 – 63. doi:10.1557/S088376940003445X

138. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement (overview No. 107). *Acta Met. and Mater*. 1993. Vol. 41, No.9. P. 2523-2532. https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90122-9.

139. Sordelet D.J., Besser M.F., Anderson L.E. Particle Size Effects on Chemistry and Structure of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Coatings, *J. Therm. Spray Technol*. 1996. Vol. 5. P. 161–174. https://doi.org/10.1007/BF02646430.

140. Mukhopadhyay N.K., Uhlenwinkel V., Srivastava V.C. Synthesis and Characterization of Bulk Al-Cu-Fe Based Quasicrystals and Composites by Spray Forming. *J. Mater. Eng. Perform*. 2015. Vol. 24. P.2172–2178. https://doi.org/10.1007/s11665-015-1442-0

141. Srivastava V.C., Huttunen-Saarivirta E., Cui C., Uhlenwinkel V., Schulz A., Mukhopadhyay N.K. Bulk Synthesis by Spray Forming of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Fe-Sn Alloys Containing a Quasicrystalline Phase. *J. Alloys Compd*. 2014. Vol. 597. P. 258–268. https://doi.org/10. 1016/j.jallcom.2014.01.241

142. Tian H.L., Guo M.Q., Wang C.L., Tang Z.H., Cui Y.J. Tribological Behaviour of a Self-lubricated GO/WC-12Co Thermal Spray Coating. *Surface Engineering*. 2018. P.34(10). P.762 – 770. DOI:10.1080/02670844.2017.1352202

143. Tian H.L., Wang C.L., Guo M.Q., Cui Y.J., Gao J.G., Tang Z.H. Microstructures and high-temperature self-lubricating wear-resistance mechanisms of graphene-modified WC-12Co coatings. *Friction*. 2021. Vol. 9. P. 315–331 https://doi.org/10.1007/s40544-019-0346-7

144. Balbyshev V.N., King D.J., Khramov A.N., Kasten L.S., Donley M.S. Investigation of Quaternary Al-Based Quasicrystal Thin Films for Corrosion

Protection. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 447–448. P. 558–563. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.07.026

145. Cekada M., Panjan P., Juric D., Dolinsek J., Zalar A. Deposition and Characterisation of Al-Cu-Fe Thin Films. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 459. P. 267–270. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.110

146. Polishchuk S., Ustinov A., Telychko V., Merstallinger A., Mozdzen G., Melnichenko T. Fabrication of Thick, Crack-Free Quasicrystalline Al-Cu-Fe Coatings by Electron-Beam Deposition. *Surf. Coat. Technol*. 2016. Vol. 291. P. 406–412. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.002

147. Cai M.W., Shen J. Phase transformation of high velocity air fuel (HVAF)-sprayed Al-Cu-Fe-Si quasicrystalline coating. *Metals*. 2020. Vol. 10(6). P. 834. doi:10.3390/met10060834.

148. Xiao M., Liu X.Q., Zeng S., Zheng Z.G., Wang G., Qiu Z.G., Liu M., Zeng D. Effects of particle size on the microstructure and mechanical properties of HVAF-sprayed Al-based quasicrystalline coatings. *J. Therm. Spray Technol*. 2021. Vol. 30. P. 1380–1392. https://doi.org/10.1007/s11666-021-01202-1.

149. Liu Y., Liu W., Ma Y., et al. A comparative study on wear and corrosion behaviour of HVOF-and HVAF sprayed WC–10Co–4Cr coatings. *Surf Eng*. 2017. Vol. 33(1). P. 63–71. doi:10.1080/02670844.2016.1218194.

150. Євдокименко Ю. І., Кисіль В. М., Фролов Г. О. Методические основы создания установок для высокоскоростного газопламенного нанесения покрытий. *Наукові нотатки*. 2019. Вип.66. С. 98-107. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2019_66_18.

151. Xiao M., Qiu Z.G., Wu Y.S., Zeng D. Wear resistance and fracture behavior of thermally sprayed Al-based quasicrystalline composite coatings. *J Phys: Conf Ser*. 2021. Vol. 2044. 0012011. doi:10.1088/1742-6596/2044/1/012011.

152. 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. *J Mater Eng Perform*. 2023. Vol. 32. P. 10371–10382. doi:10.1007/s11665-023-07844-2.

153. Huttunen-Saarivirta E, Tiainen T. Corrosion behav-iour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase. *Mater Chem Phys*. 2004. Vol.85. P. 383–395. doi:10. 1016/j.matchemphys.2004.01.025

154. Ryabtsev S.I, Polonskyy V.A, Sukhova O.V. Effect of scandium on the structure and corrosion properties of vapor-deposited nanostructured quasicrystalline Al–Cu–Fe films. *Powder Metallurg Metal Ceram*. 2020. Vol. 58(9–10). P.567–575. doi:10.1007/s11106-020-00111-2

155 Kang Y. W., Zhou Ch., Kai Sh. Gong, Xu H. Corrosion of Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystalline Coating. *Materials Science Forum* . 2005. Vol. 475-479. P. 3355-3358https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.3355

156. D.A. Lesyk, B.N. Mordyuk, S. Martinez, M.O. Iefimov, V.V. Dzhemelinskyi, and A. Lamikiz, Influence of Combined Laser Heat Treatment and Ultrasonic Impact Treatment on Microstructure and Corrosion Behavior of AISI 1045 Steel. *Surf. Coat. Technol*. 2020. Vol. 401. P. 126275. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126275

157. Sánchez A., Garcia de Blas F.J., Algaba J.M., Alvarez J., Vallés P., García-Poggio M.C., Agtiero A. Application of Quasicrystalline Materials As Thermal Barriers in Aeronautics and Future Perspectives of Use For These Materials. *MRS Online Proceedings Library*. 1998. Vol. 553. P. 447–458. https://doi.org/10.1557/PROC-553-447.

158 Inoue A., Kimura H.M. Development of high-strength aluminum-based alloys by synthesis of new multicomponent quasicrystals. *MRS Online Proceedings Library*. 1998. Vol. 553. P. 495–506. https://doi.org/10.1557/PROC-553-495.

159. Pedrazzini S., Galano M., Audebert F., Siegkas P., Gerlach R., Tagarielli V.L., Smith G.D.W. High strain rate behavior of nano-quasicrystalline $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ alloy and composites. *Materials Science and Engineering: A.* 2019. Vol. 764. P. 138201. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138201.

160. Galano M., Audebert F., García Escorial A., Stone I.C., Cantor B., Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr-based alloys. Part II. Mechanical properties. *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57(17). P. 5120-5130.

https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.009.

161. Galano M., Audebert F., García Escorial A., Stone I.C., Cantor B. Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr-based alloys with high strength at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 495 (2). P. 372-376, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.208.

162. Audebert F., Prima F., Galano M., Tomut M., Warren P., Stone I., Cantor B. Structural characterisation and mechanical properties of nanocomposite Al-based alloys. *Materials transaction.* 2002. Vol. 43(8). P. 2017–2025. DOI: 10.2320/matertrans.43.2017

163. Clyne W., Withers P.J. An Introduction to Metal Matrix Composites. *Cambridge University Press*, 1993. 509 p. ISBN 0521483573, 9780521483575.

164. Lorca J.L. Fatigue of particle-and whisker-reinforced metal-matrix composites. *Progress in Materials Science*. 2002. Vol. 47(3). P. 283-353. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00006-2.

165. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*. 2000. Vol. 45(2). P. 103-189. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9.

166. Luan W., Jiang C., Wang H., Panardie J., Chen D. XRD investigation of thermostability of TiB_2/Al deformation layer introduced by shot peening. *Materials Science and Engineering A.* 2008. Vol. 480(1-2). P.1-4. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.004.

167. Mishra R.S., Ma Z.Y., Charit I. Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite. *Materials Science and Engineering A.* 2003. Vol. 341(1-2). P. 307-310. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00199-5.

168. Wong W.L.E., Gupta M., Lim C.Y.H. Enhancing the mechanical properties of pure aluminum using hybrid reinforcement methodology. *Materials Science and Engineering A.* 2006. Vol. 423(1-2). P. 148-152. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.122.

169. Kadolkar P.B., Watkins T.R., De Hosson J.Th.M., Kooi B.J., Dahotre N.B. State of residual stress in laser-deposited ceramic composite coatings on aluminum

alloys. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55(4). P. 1203-1214. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.049.

170. Deuis R.L., Subramanian C., Yellup J.M. Dry sliding wear of aluminium composites – A review. *Comp. Sci. Technol.* 1997. Vol. 57(4). P. 415-435. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00167-4.

171. Neikov O. Atomization and granulation. *Handbook of non-ferrous metal powders.* O.D.Neikov, S.S.Naboychenko, N.A.Yefimov (eds.). Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 125-186. https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-422-0.00005-7

172. Grant N.J. The scope and trends of developments in rapid solidification technology. *In: Rapidly quenched metals proceedings of the fifth international conference on rapidly quenched metals 1*,Elsevier Science Publishers; 1985. P. 3–34.

173. Dunkley J.J. The production of metal powders by water atomization. *Powder Metall Int*. 1978. Vol.10(1). P. 38–41.

174. Small S, Bruce TJ. The comparison of characteristics of water and inert gas atomized powders. *Int J Powder Metall*. 1968. Vol. 4(3). P. 7–17.

175. Yule A.J, Dunkley J.J. Atomization of melts. *Oxford: Oxford University Press Publishers*. 1994. 397 pp.

176 Nichiporenko O.S. Shaping of powder particles during the atomization of a melt with water. *Powder Metall Met Ceram*. 1976. Vol.15(9). P.665–669. https://doi.org/10.1007/BF01157829

177. Neikov O. Production of aluminum alloy powders. *Handbook of non-ferrous metal powders.* O.D.Neikov, S.S.Naboychenko, N.A.Yefimov (eds.). Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 481-531. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100543-9.00016-6

178. Neikov O.D., Radchenko O.K., Iefimov M.O. Correlation between powder particle size distribution and production methods and parameters. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2024. Vol. 63(3/4). P. 123–127. https://doi.org/10.1007/s11106-025-00444-w.

179. 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 Metallurgy and Metal Ceramics. 2010. Vol. 49(5/6). P. 280-288. https://doi.org/10.1007/s11106-010-9234-4.

180.Yefimov M., Lotsko D., Milman Yu., Sameljuk A., Opanasenko O., Krapivka M. Structure peculiarities of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ingots with a quasicrystalline component. *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 146. P. 125-130. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_12.

181. Neikov OD, Krajnikov AV, Milman YV, Thompson G, Sameljuk AV, Sirko AI, Chaykina NG. Advanced PM aluminium alloys produced by new rapid solidification technology. *Proceedings PM 2004 world congress, vol. 1. Shrewsbury, UK: European Powder Metallurgy Association;* 2004 .*P*. 237–42.

182.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 використань при підвищених температурах. *Электронная микроскопия и прочность материалов. Киев: ИПМ НАНУ.* 2012. Вып.18. С.16-24.

183. Neikov O.D, Milman Yu.V, Sirko A.I, Sameljuk A.V, Krajnikov A.V. Elevated temperature aluminium alloys produced by water atomization. *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 477 (1–2) P. 80-85. https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.122.

184. Кисель В.М., Евдокименко Ю.И., Кадыров В.Х., Фролов Г.А. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление – современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий. *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. 2007. Вип. 8 (44). С. 31–35.

185. High-velocity thermal spray apparatus and method of forming materials: пат. 6245390 США, Cl.[7] C23C 4/12; B05B 1/24. Baranovski V., Verstak A. Appl. № 09/393575. Sep. 10, 1999. Date of Patent: Jun.12. 2001.

186. Спосіб газотермічного напилення порошкових матеріалів: пат. 57147 Україна, МПК 6 B05B7/20. Євдокименко Ю.І., Кисіль В.М., Кадиров В.Х.,

Тимошенко В.І., Галинський В.П., Білоцерковець І.С. Промислова власність. 2003. № 6.

187. Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Тимошенко В.И. Исследование газодинамических трактов генераторов двухфазных потоков с расходным управлением их параметрами. *Авіаційно-космічна техніка і технологія.* 2003. Вип. 6 (41). С. 69-73.

188. Changliang W., Zhang L., Iefimov M.O., Mordyuk B.N. Protection of AA2024 alloy against wear and corrosion by HVAF sprayed AlCuFe coating. *Surface Engineering.* 2023. Vol. 39, No. 5. P. 532-540. DOI: 10.1080/02670844.2023.2242116.

189. 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.

190.Verstak A., Baranovski V. AC-HVAF Sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications. *Thermal Spray 2006: Proceedings from the International Thermal Spray Conference.* Seattle, Washington, USA May 15–18, 2006. Paper No: itsc2006p0643. P. 643 – 648. https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2006p0643.

191. Mordyuk B., Prokopenko G. Ultrasonic impact peening for the surface properties' management. *Journal of Sound and Vibration*. 2007. Vol. 308(3-5). P. 855-866. https://doi.org/10.1016/j.jsv.2007.03.054.

192. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I. Mechanical alloying of powder materials by ultrasonic milling. *Ultrasonics.* 2004. Vol. 42. (1–9). P.43-46. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.001.

193. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I. Fatigue life improvement of α-titanium by novel ultrasonically assisted technique. *Materials Science and Engineering: A.* 2006. Vol. 437 (2). P. 396-405. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.119.

194. Suryanarayana C., Norton M.G. X-ray Diffraction: A Practical Approach, New York*: Plenum*. 1998.

194. Ishii Y. Phason softening and structural transitions in icosahedral uasicrystals. *Phys. Rev. B.* 1992. Vol .45(2)/ P. 5228 - 5239. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.5228

195. Manaila R., Popescu R., Jianu A., Constantin M,. Devenui A.: Icosahedral nanophases in the Al–Mn–Ce system. *Mater.Res.* 2000. Vol.15(1). P. 56 – 62. https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0013

196. Horn P.M., Malzfeldt W., DiVincenzo D.P., Toner J., Gambino R. Systematics of disorder in quasiperiodic material. *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 57 (12). P.1444. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1444.

197. James M.N., Hughes D.J., Chen Z., Lombard H., Hattingh D.G., Asquith D., Yates J.R., Webster P.J. Residual stresses and fatigue performance. *Engineering Failure Analysis*. 2007. Vol. 14 (2). P. 384-395. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.02.011.

198. Mordyuk B.N., Silberschmidt V.V., Prokopenko G.I., Nesterenko Yu.V., Iefimov M.O. Ti particle-reinforced surface layers in Al: Effect of particle size on microstructure, hardness and wear. *Materials Characterization*. 2010.Vol. 61(11). P. 1126-1134. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.07.007.

199. Eigenmann B., Scholtes B., Macherauch E. Determination of residual stresses in ceramics and ceramic-metal composites by X-ray diffraction methods. *Materials Science and Engineering: A.* 1989. Vol. 118. P. 1-17. https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90052-X.

200. Taylor A. X-ray metallography. New York – London: John Wiley & Sons. 1964.

201. Galanov B.A., Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V. Investigation of mechanical properties of high – hardness materials by indentation. *Journal of Superhard Materials*. 1999. No.3. P.23-35.

202.Ludwik P. Elemente der Technologyschen Mechanik. *Berlin: Springer*. 1999. 157 p.

203.Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.

204.Tabor D. The hardness of metals. Oxford: Clarendon Press. 1951. 175 p.

205. Johnson K.J. Contact mechanics. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1985. 510 p.

206. Marsh D.M. Plastic flow in glass. *Proc. Roy. Soc. A.* 1964. Vol. 279, No. 1378. P.420-435. https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0114.

207. Tanaka K. Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: The inclusion core model. *J Mater Sci*. 1987. Vol. 22. P. 1501–1508. https://doi.org/10.1007/BF01233154.

208. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained by indentation. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2008. Vol. 41. 074013. 9 p. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/7/074013.

209. Мильман Ю.В., Трефилов В.И. О физической природе температурной зависимости предела текучести. Механизм разрушения металлов. *Киев: Наукова Думка*, 1966. С. 59–76.

210. Кубич В.И., Ивщенко Л.И., Мильман Ю.В., Кисель В.М., Ефимов Н.А., Коржова Н.П., Гринкевич К.Э., Евдокименко Ю.И. Применение квазикристалического покрытия для повышения жаростойкости поршневого алюминиевого сплава. *Вісник двигунобудування.* 2013. №2. С.256-260.

211. Milman Yu.V., Grinkevych K.E., Chugunova S.I., Lojkowski W., Djahanbakhsh M., Fecht H.J. Tribological properties of the surface of railway tracks, studied by indentation technique. *Wear*. 2005. Vol. 258 (1–4). P. 77-82. https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.017.

212.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.

213. 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, No12. P. 1629 – 1642. DOI: 10.15407/mfint.44.12.1629

214. Slipenyuk A., Lotsko D., Milman Y. Kuprin V., Yefimov M., Danylenko M. Influence of Scandium on Amorphization of Aluminum Alloys. *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 146. P.199-124. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_11.

215. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Львів: Вища школа. 1985. 286 с.

216. Neikov OD, Krajnikov AV. Surface chemistry of water-atomized high-alloyed Al-Zn-Mg-Cu base powders. *Proceedings of the powder metallurgy world congress & exhibition*, Granada (Spain). 1998. P. 123–128.

217. Bechke K.V, Sanin A.F. Structure and properties of water-atomized aluminum powder alloy. *Powder Metall Met Ceram.* 2010. Vol. 49. P. 266–271. https://doi.org/10.1007/s11106-010-9232-6

218. Bykov A.I., Ragulya A.V., Timofeeva I.I. Preparation of higly disperse materials on the basis of refractory nitrides under high pressures. *Ceramic Science and Technology.* 2004.Vol. 69 (7-8), P. 255-260.

219. Тимофеева И.И., Смолин М.Д. Влияние высоких давлений на структуру и свойства тугоплавких соединений. Физика и техника высоких давлений. Киев: Наук. думка. 1981.

220 . Daniels M.J., King D., Phillips B., Zabinski J.S., Bilello J.C. Nature of the as-deposited state of AlCuFeCr PVD coatings. *Thin Solid Films.* 2003. Vol. 440 (1–2). P. 87-93. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00831-9.

221 .Li X.-Zh., Dong C., Dubois J.-M. Structural study of crystalline approximants of the Al-Cu-Fe-Cr decagonal quasicrystal. *J. Appl. Cryst.* 1995. Vol.28(2). P. 96-104. DOI: 10.1107/S0021889894009714.

222.Amazit Y., Fisher M., Perrin B. et al. Ultrasonic investigations of large single AlPdMn icosahedral quasicrystals. *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals.* C. Janot, R. Mosseri (eds.). Singapore: World Scientific. 1996. P. 584-587.

223. Milman Yu.V. New Methods of Micromechanical Testing of Materials by local Loading with a Rigid Indenter. *Advanced Materials Science: 21st Century*. Cambridge International Science Publishing. 1998. P.638 – 659.

224. Fikar J., Bonneville J., Rabier J., Baluc N., Proult A., Cordier P., Stretton I. Low temperature plastic behaviour of icosahedral AlCuFe quasicrystals. *MRS Online Proceedings Library*. 2000. Vol. 643. 74. https://doi.org/10.1557/PROC-643-K7.4.

225. Giacometti E., Baluc N., Bonneville J., Rabier J. Microindentation of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal. *Scripta Mater*. 1999. Vol. 41(9). P. 989-994. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00242-0.

226. Gridneva I. V., Milman Yu. V., Trefilov V. I. On the Mechanical Properties of Crystals with Covalent Bond. *Phys.Status Sol.* 1969. Vol.36 (59). P. 59-67. https://doi.org/10.1002/pssb.19690360104.

227. 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.

228. Tanaka K., Mitara Y., Koiwa M. Elastic constants of Al-based icosahedral quasicrystals. *Phil Mag A.* 1996. Vol. 73(6). P. 1715-1723. https://doi.org/10.1080/01418619608243008.

229. Zakarian D., Khachatrian A., Firstov S. Universal temperature dependence of Young's modulus. *Metal Powder Report.* 2019. Vol. 74(4). P. 204-206. https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.12.079.

230. 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 Metallurgy and Metal Ceramic.* 2023. Vol. 61, No.9-10. P. 605-612. https://doi.org/10.1007/s11106-023-00349-6.

231. Kléman M. Imperfections in quasicrystals: Dislocations. In Janot, C. and Dubois, J. M. (Eds.). *Quasicrystalline Materials*: World Scientific. 1988. P. 318.

232. Feuerbacher, M., Metzmacher, C.,Wollgarten, M., Urban, K., Baufeld, B., Bartsch, M., Messerschmidt, U. (1997). Dislocations and plastic deformation of quasicrystals. *Mat. Sci. Eng A.* 1997. Vol. 226-228. P. 943-949. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80097-4

233. Azhazha, V. M., Borisova, S. S., Dub, S. N., Malykhin, S. V., Pugachov, A. T., Merisov, B. A., Khadzhay, G. Ya. Mechanical behavior of Ti-Zr-Ni quasicrystals during nanoindentation. *Phys. Solid State*. 2005. Vol. 47. P. 2262-2267. https://doi.org/10.1134/1.2142888

234. Dubois, J.-M., Thiel, P. A., Tsai, A.-P., Urban, K. (Eds.). (1998). Quasicrystals. *Materials Research Society Symposium Proceedings. Pennsylvania: Warrendale*: 1998. Vol. 553.

235. Saito T., Miyaki K., Kamimura Y., Edagawa K., Takeuchi S. Plastic Deformation of Mg-Zn-Y Icosahedral Quasicrystals under Confining Pressure. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46 (2) P. 369–371. https://doi.org/10.2320/matertrans.46.369

236. Bresson L., Gratias D. Plastic deformatioon in AlCuFe icosahedral phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993. Vol. 153–154. P. 468-472. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90397-G.

237. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш. Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Київ: Наукова думка, 1974. 455 с

238. Milman Yu. V. The effect of structural state and temperature on mechanical properties and deformation mechanisms of WC-Co hard alloy. *J. Superhard Mater*. 2014. Vol. 36 (2). P. 65-81. https://doi.org/10.3103/S1063457614020014

239. Mordovets N. M. Temperature dependence of the hardness of intermetallic compounds with the participation of Al and some eutectic alloys based on them. *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr*. 2008. No. 10. P. 106-111.

240. Firstov S. O., Rogul T. G., Krapivka M. O., Chugunova S. I. Thermoactivation Analysis of Temperature Dependence of a Flow Stress in Solid

Solutions with a B.C.C. Lattice. *Metallofiz. noveyshie tehnolog*. 2018. Vol. 40 (2). P. 219-234 (in Russian). https://doi.org/10.15407/mfint.40.02.0219

241. Firstov S. O., Rogul T. G. Thermoactivation Analysis of the Flow-Stress–Temperature Dependence in the F.C.C. Solid Solutions. *Metallofiz. noveyshie tehnolog*. 2017. Vol. 39 (1). P. 33-48. https://doi.org/10.15407/mfint.39.01.0033

242. Нарівський А.В., Ворон М.М., Фон Прусс М.А., Перехода В.В., Чистяков О.В. Принципи одержання жароміцних алюмінієвих сплавів. *Процеси лиття*. 2021. Т. 143. С. 50–56.

243. Todd I., Chlup Z., O'Dwyer J.G., Lieblich M., García-Escorial A. The influence of processing variables on the structure and mechanical properties of nano-quasicrystalline reinforced aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A.* 2004. Vol. 375–377. P. 1235-1238. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.209.

244. Kim K.B., Xu W., Tomut M., Stoica M., Calin M., Yi S., Lee W.H., Eckert J. Formation of icosahedral phase in an Al93Fe3Cr2Ti2 bulk alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 2007. Vol. 436 (1–2). P. L1-L4. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.106.

245. Pedrazzini S., Galano M., Audebert F., Smith G.D.W. Elevated temperature mechanical behavior of nanoquasicrystalline $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ alloy and composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 705. P. 352-359. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.075.

246. Pedrazzini S., Galano M., Audebert F., Collins D.M., Hofmann F., Abbey B., Korsunsky A.M., Lieblich M., Garcia Escorial A., Smith G.D.W. Strengthening mechanisms in an Al-Fe-Cr-Ti nano-quasicrystalline alloy and composites, *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 672. P. 175-183. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.007.

247. Audebert F., Galano M., Saporiti F. The use of Nb in rapid solidified Al alloys and composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615, S.1. P. S621-S626. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.129.

248. 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.

249. 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*. 2025. Vol. 63, Nos. 5–6 (557). P.61–72. https://doi.org/10.1007/s11106-025-00463-7.

250. Neikov O.D., Krajnikov A.V.. Water atomized powders of aluminum and its alloys. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 217-222. P. 1649-1653. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1649

251. 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 Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. Vol. 52, No. 3-4. P. 144-153. https://doi.org/10.1007/s11106-013-9507-9.

252. Manaila, R., Florescu, V., Jianu, A., Radulescu, O. On the transition-metal quasisublattice in icosahedral Al-Cr-Fe phases. *Philosophical Magazine B*, 1989. Vol. 60(5). P. 589–599. https://doi.org/10.1080/13642818908206041

253. 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. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.723.

254. 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

255. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Горная И.Д., Васильев А.Д.. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов. Киев: Наукова Думка. 1987. 248 с.

256.Yamasaki M., Nagaishi Yu., Kawamura Y. Inhibition of Al grain coarsening by quasicrystalline icosahedral phase in the rapidly solidified powder metallurgy Al-Fe-Ti-Cr alloy. *Scripta Materialia.* 2007. Vol. 56(9). P. 785-788. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.012.

257. Krajnikov A.V., Likutin V.V., Thompson G.E. Comparative study of morphology and surface composition of Al–Cr–Fe alloy powders produced by water and gas atomisation technologies. *Applied Surface Science*.2003. Vol. 210 (3–4). P. 318-328. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00150-8.

258. Легкая Т.Н., Барабаш О.М., Мильман Ю.В., Коржова Н.П., Гринкевич К.Э. Физические основы разработки нового класса литейных сплавов алюминия. *Металофізика та новітні технології*. 2009. Т. 31, №4. С.545-552.

259. Tongsri R., Dashwood R.J., Mcshane H. Microstructure and solidification of Al–Fe–(V, Si) alloy powders. *Sci. Asia*. 2004. Vol.30, No. 1. P. 33–41. DOI:10.2306/scienceasia1513-1874.2004.30.033.

260. Tan Dq., Li Wx., Xiao Yd., Zhou L., Chen W. Preparation of FVS1212/FVS0812 materials and its mechanical properties. *J. Cent. South Univ. Technol*. 2005. Vol. 12. P. 503–506. https://doi.org/10.1007/s11771-005-0111-0.

261. Gao Ch., Zhangand L., Zhang B. Effect of transition metal element on high-temperature properties of Al–Si–Cu–Mg alloys. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 357. https://doi.org/10.3390/met11020357.

262. Khan A., Baig M., AlMajid A. Effect of transition metals on thermal stability and mechanical properties of aluminum. *International Journal of Materials Mechanics and Manufacturing*. 2018. Vol. 6(6). P. 369–372. DOI: 10.18178/ijmmm.2018.6.6.409.

263. Wang F., Zhu B., Xiong B., Zhang Y., Liu H., Zhang R. An investigation on the microstructure and mechanical properties of spray-deposited Al–8.5Fe–1.1V–1.9Si alloy. *J. Mater. Proc. Technol*. 2007. Vol. 183, No. 2–3. P. 386–389. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.033.

264. Zheng L., Liu Y., Sun Sh., Zhang H. Selective laser melting of Al–8.5Fe–1.3V–1.7Si alloy: Investigation on the resultant microstructure and hardness. *Chinese J. Aeronautics*. 2015. Vol. 28, No. 2. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/j.cja.2015.01.013.

265. Сплав на основі алюмінію: пат. 41101 Україна. МПКС22С21/10 В22F3/00; заявл. 09.10.2008; опубл. 12.05.2009. Бюл. № 9, 11 с.

266. Mitra S. Elevated temperature mechanical properties of a rapidly solidified Al–Fe–V–Si alloy. *Scr. Metall. Mater.* 1992. Vol. 27. P. 521–526. https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90333-A.

267. Kimura H.M., Sasamori K., Inoue A. Formation, microstructure and mechanical properties of Al-Fe base quasicrystalline alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vols.294-296. P.168-172. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01192-8.

268. Messerschmidt U. Dislocation dynamics during plastic deformation. *Springer Series in Materials Science*. Springer, 2010. Vol.129. P.509. DOI:10.1007/978-3-642-03177-9.

269. Manaila R., Popescu R., Jianu A., Constantin M., Devenui A. Icosahedral nanophases in the Al-Mn-Ce system. *J. Mater.Res.* 2000. Vol.15(1). P. 56-62. DOI: https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0013.

270. Gurland J., Parikh N. M. Microstructural aspects of the fracture of two-phase alloys. *Fracture of Nonmetals and Composites*. Academic Press, 1972. Chapter 11. P.841-878. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-449707-8.50015-4.

271. Martin J. W. Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys. Cambridge Solid State Science Series, 1980. ISBN 9780521295802.

272. Brown L.M., Embury J.D. The initiation and growth of voids at second-phase particles. *Proc. 3rd Int. Conf. Strength of Metals and Alloys*. 1974. London. P. 164–169.

273. Milman Yu.V. Mechanical behaviour of nanostructured aluminum alloys containing quasicrystalline phase. *Mater. Science Forum.* 2005. Vol.482. P. 77 – 82. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.482.77.

274. Haas F., Saitoh K., Nakazato D., Kim K.B. The behavior of quasicrystal reinforced extruded Al alloys under tensile loading at room and elevated temperatures. *Mater. Science Forum.* 2000. Vol. 343-346. P. 761-766. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.761.

275. Srivastava V.C., Uhlenwinke V., Schulz A., Zoch H.-W., Mukhopadhyay N.K., Chowdhury S.G. Synthesis of Single Phase i- AlCuFe Bulk Quasicrystal by Spray Forming. *Z. Kristallogr*. 2008. Vol. 223, P. 711–715. https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1032

276. Dubois J.-M. Introduction to Quasicrystals. Berlin: Springer Verlag. 1998. 392 p.

277. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, Fabrication and Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys: A Review. *J. Alloys Compd*. 2004. Vol. 363. P. 150–178. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00445-6

278. Mukhopadhyay N.K., Yadav T.P. Quasicrystals: A New Class of Structurally Complex Intermetallics. *J. Indian Inst. Sci*. 2022. Vol. 102. P. 59–90. https://doi.org/10.1007/s41745-022-00293-1

279. Leonard H.R, Rommel S., Watson T.J., Policandriotes T., Aindow M. Development of Quasicrystal Morphology in Gas-Atomized Icosahedral-Phase-Strengthened Aluminum Alloy Powders. *Mater. Des*. 2019. Vol. 182. P. 108094. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108094

280. Dubois J.-M. Potential and marketed applications of quasicrystalline alloys at room temperature or above. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. 2023. Vol. 34. P. 689–702. https://doi.org/10.1007/s12210-023-01170-4

281. Huang J.R., Yamane H., Tsai A.P. Fabrication of Al–Cu–Fe particles containing quasi-crystalline i-phase by oxidation of ω-phase in air. *J Mater Sci.* 2020. Vol. 55. P. 12448– 12457. doi:10.1007/s10853-020-04823-z.

282. Školáková A., Novák P., Mejzlíková L., Průša F., Salvetr P., Vojtěch D. Structure and mechanical properties of Al-Cu-Fe-X alloys with excellent thermal stability. *Materials*. 2017. Vol. 10(11). P. 1269. https://doi.org/10.3390/ma10111269.

283. Rüdiger A. Köster U. Corrosion behavior of Al-Cu-Fe quasicrystals. *Mater Sci Eng A*. 2000. Vol. 294-296. P.890–893. doi:10.1016/S0921-5093(00)01037-6.

284. Bergant Z., Trdan U., Grum J. Effect of high-temperature furnace treatment on the microstructure and corrosion behavior of NiCrBSi flame-sprayed coatings. *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 372-386. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.057.

285. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I., Grinkevych K.E., Piskun N.A., Popova T.V. Effects of ultrasonic impact treatment combined with the electric discharge surface alloying by molybdenum on the surface related properties of low-carbon steel G21Mn5. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol.309. P. 969-979. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.050.

286. Zhu L., Soto-Medina S., Cuadrado-Castillo W., Hennig R.G., Manuel M.V. New Experimental Studies on the Phase Diagram of the Al-Cu-Fe Quasicrystal-Forming System. *Mater. Des*. 2019. Vol. 185. P. 108186. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108186

287. Kim J., Kim K.S., Kim Y.H. Mechanical Effects in Peel Adhesion Test. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1989. Vol. 3, P. 175–187. https://doi.org/10.1163/156856189X00146

288. Fleury E., Lee S.M., Kim W.T., Kim D.H. Effects of air plasma spraying parameters on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer. *J Non-Cryst Solids*. 2000. Vol.278(1-3). P.194–204. doi:10.1016/S0022-3093(00)00321-5

289. 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 материалов. Киев: ИПМ НАНУ*. 2013. Вып. 19. С. 44-50.

290. Bilušić A., Smontara A., Lasjaunias J.C., Ivkov J., Calvayrac Y. Thermal and thermoelectric properties of icosahedral $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ quasicrystal. *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 294–296. P. 711–714. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01055-8.

291. Barabash O.M., Milman Yu.V., Korzhova N.P., Legkaya T.N., Podrezov Yu.N. Design of New Cast Aluminium Materials Using Properties of Monovariant Eutectic Transformation L ⇄ α-Al + Mg_2Si. *Materials Science Forum*. 2002. Vol. 396-402. P. 729-734. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.729

292. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I. Mechanical alloying of powder materials by ultrasonic milling. *Ultrasonics*. 2004. Vol. 42(1-9). P. 43-46. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.001.

293. Mordyuk B.N., Prokopenko G.I. Fatigue life improvement of α-titanium by novel ultrasonically assisted technique. *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 437(2). P. 396-405. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.119.

294. Prokopenko G.I., Mordyuk B.M., Golub T.V. Internal friction, fatigue strength and structure of AMr6 aluminium alloy after combined ultrasonic impact processing in surface-active medium. *Metallofizika i Novejshie Tekhnologii*. 2010. Vol. 32 P. 261-278.

295. Jiang X.P., Wang X.Y., Li J.Y., Li D.Y., Man C.-S., Shepard M.J., Zhai T. Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 429(1-2). P. 30-35. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.024.

296. Venkataraman B., Sundararajan G. The sliding wear behaviour of AlαSiC particulate composites – II. The characterization of subsurface deformation and correlation with wear behavior. *Acta Mater.* 1996. Vol. 44(2). P. 461-473. https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00218-9.

297. Mordyuk B.N., Iefimov M.O., Prokopenko G.I., Golub T.V., DanylenkoM.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

298. Volosevich, P.Y., Prokopenko, G.I. and Mordyuk, B.M., 2000. Evolution of a dislocation structure under shock impulse loading with different frequencies. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, *22*, p.61.

299. Beeli C., Ishimasa T., Nissen, H. U. Orientation relation between icosahedral and crystalline phases in Al-Mn alloys. *Philosophical Magazine B*. 1988. Vol. *57*(5). P. 599–608. https://doi.org/10.1080/13642818808211231

300. Loiseau A., Lapasset, G. Relations between quasicrystals and crystalline phases in Al─Li─Cu─Mg alloys: A new class of approximant structures. *Philosophical Magazine Letters*. 1987. Vol. *56*(5). P. 165–171. https://doi.org/10.1080/09500838708214703

301. Huskins E.L., Cao B., Ramesh K.T. Strengthening mechanisms in an Al–Mg alloy. *Mater.Sci.Eng.A*. 2010. Vol. 527. P. 1292–1298. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.056.

302. Cao B., Joshi S.P., Ramesh K.T. Strengthening mechanisms in cryomilled ultrafine-grained aluminum alloy at quasi-static and dynamic rates of loading, *Scr.Mater*. 2009. Vol. 60 (8) P. 619–622. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.026.

303. Zhang Z., Chen D.L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia*. 2006. Vol. 54(7). P. 1321-1326. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.017.

304. Ramakrishnan N. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites. *Acta Materialia*. 1996 Vol. 44(1). P. 69-77. https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00150-9.

305. Zhang Zh., Topping T., Li Y., Vogt R., Zhou Y., Haines Ch., Paras J., Kapoor D., Schoenung J.M., Enrique J. Lavernia E.J. Mechanical behavior of ultrafine-grained Al composites reinforced with B4C nanoparticles. *Scripta Materialia*. 2011. Vol. 65 (8). P. 652-655. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.06.037.

306. Nadutov V.M., Mordyuk B.N., Prokopenko G.I., Gavrilenko I.S. Mössbauer and X-ray studies of Fe-powder mechanically alloyed with C using power ultrasonics. Ultrasonics. 2004. Vol. 42 (1–9). P. 47-51. https://doi.org/10.1016/j.ultras.2004.01.002.

307. Wilson S., Alpas A.T. Wear mechanism maps for metal matrix composites. *Wear*. 1997. Vol. 212 (1). P. 41-49. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00142-7.

308. Venkataraman B., Sundararajan G., The sliding wear behaviour of Al – SiC particulate composites - I. Macrobehaviour. *Acta Materialia*. 1996, Vol.44 (2). P. 451-460. https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00217-0.

309. Gul F., Acilar M. Effect of the reinforcement volume fraction on the dry sliding wear behaviour of Al–10Si/SiC_p composites produced by vacuum infiltration technique. *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64(13-14). P. 1959-1970. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.02.013.

310. Mondal D.P., Das S. High stress abrasive wear behaviour of aluminium hard particle composites: Effect of experimental parameters, particle size and volume fraction. *Tribology International.* 2006. Vol.39(6). P.470-478. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.03.003.

311. Sivaprasad K., Babu S.P.K, Natarajan S., Narayanasamy R., Kumar B.A., Dinesh G. Study on abrasive and erosive wear behaviour of Al 6063/TiB_2 in situ composites. *Materials Science and Engineering A.* 2008. Vol.498(1-2). P. 495-500. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.003.

312. Shaw L.L., Luo H. Deformation behavior and mechanisms of a nanocrystalline multi-phase aluminum alloy. *Journal of Materials Science*. 2007. Vol.42. P. 1415-1426. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1118-0.

313. Castañeda-Vía J.A., Landauro C.V., Quispe-Marcatoma J., Peña Rodríguez V.A. Improvement of mechanical properties of hydroxyapatite composites reinforced with i-$Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ quasicrystal. *J Composite Mater*. 2020. Vol. 55(9). P. 1209–1216. doi:10.1177/0021998320964553.

314. Sharma S.C., Krishna M., Shashishankar A., Vizhain S.P. Damping behaviour of aluminium/short glass fibre composites. *Materials Science and Engineering A.* 2004. Vol.364(1-2). P. 109-116. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.07.001.

315. Han N.L. Wang Z.G., Yang J.-M., Zhang G.D. Plastic-strain cyclic response of SiC particulate reinforced aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A.* 2002. Vol.337. P. 140-145. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00012-6.

316. Hutchings I.M., Wilson S., Alpas A.T. Wear of Aluminum-based Composites. *Comprehensive Composite Materials* A. Kelly, C. Zweben (Eds.). Amsterdam: Elsevier Ltd., Pergamon. 2000. Vol.3. P. 501-519. ISBN: 978-0-08-042993-9.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ОСНОВНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті 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 / *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. (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 досліджень, підготовка рукопису статті).
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 HVAF sprayed AlCuFe coating. *Surface Engineering.* 2023. Vol. 39, No.5. P. 532-540. DOI: 10.1080/02670844.2023.2242116. **Q2.** (Особистий внесок здобувача: аналіз структурних змін, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису 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.,** Даніленко 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. *Электронная 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 материаловю 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 квазикристалического 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 використань при підвищених температурах. *Электронная 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 материаловю 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., DanylenkoM.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. **Q3-2.** (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. **Q3-2.** (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 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 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. **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).

Тези доповіедй, 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. Мільман 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 досліджень).
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 ^{o}C. *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, обробка результатів досліджень, підготовка тез).

47. Мильман Ю.В., Захарова Н.П., Шаровский А.О., **Ефимов Н.А.,** Покляцкий 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., **Єфимов 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 300-400^{0}С. *Конференція «ПМ-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 «Актуатные 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 «Актуатные 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 qusihydrostatic 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, механиеские свайства и применение. *Конференція «НАНСИС 2007, Наноразмерніе системи. Будова-властивості-технології».* 21-23 листопада 2007. Київ, Україна. С.141. (Особистий внесок здобувача: аналіз лытературних 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 peculiatities 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 структурних змін, 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 trybosystem components on the friction behavior of Al-Cu-Fe quasicrysral. *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 структурних змін, 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).

Публікації, 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 літкратурних джерел, підготовка рукопису).
69. Мільман Ю.В., **Єфімов М.О.** Квазикристаллы 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).