

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА

На правах рукопису

ПОЛІЩУК СЕРГІЙ СТАНІСЛАВОВИЧ

УДК 538.9, 539.3, 539.5, 548

СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ З КВАЗІКРИСТАЛІЧНИМИ
ТА АПРОКСИМАНТНИМИ ФАЗАМИ

01.04.13 – фізика металів

Дисертація 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

 Поліщук С. С.

Науковий консультант
доктор фізико-математичних наук,
професор Рудь Олександр Дмитрович

КИЇВ–2025

АНОТАЦІЯ

Поліщук С.С. Структура і фізико-механічні властивості покриттів на основі алюмінію з квазікристалічними та апроксимантними фазами. -Рукопис.

Дисертаційна робота присвячена розробці наукових основ створення покриттів з квазікристалічними або апроксимантними фазами в алюмінієвих сплавах і встановленню зв'язків між властивостями матеріалів зі складною кристалічною будовою, їх структурними особливостями та внутрішніми напруженнями. Сплави зі складною кристалічною будовою (СКБ), до яких відносять квазікристали і апроксиманти, характеризуються унікальним поєднанням таких властивостей, як: відносно високі значення твердості і модуля пружності, низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, низька теплопровідність, висока корозійна стійкість, низький коефіцієнт змочування, високий питомий електроопір та ін. Завдяки таким властивостям матеріали з квазікристалічною або апроксимантною структурою можуть бути застосовані як компоненти масивних композитних матеріалів або як функціональні покриття.

Метою цієї дисертаційної роботи було виявлення закономірностей формування квазікристалічних або апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію, визначення рівня макронапружень в квазікристалічних матеріалах і оптимальних умов для формування бездефектних покриттів на їх основі, а також встановлення впливу параметрів їх структури на механічні та фізичні властивості. Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що автором вперше:

1. Встановлено фізичні умови формування квазікристалічних та апроксимантних структур безпосередньо в процесі фізичного осадження парової фази на прикладі систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co та визначено вплив температури осадження на параметри мікроструктури і структурну досконалість квазікристалів та апроксимантів.

2. Вперше визначено комплекс механічних, трибологічних, дисипативних

та електрофізичних властивостей гомогенних та гетерогенних покриттів систем Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фази. Запропоновано пояснення відмінності механізмів дисипації енергії в наноструктурованих та гетерогенних покриттях Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фази.

3. Встановлено, що в результаті осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe при високих температурах на підкладки, матеріал яких характеризується низьким коефіцієнтом термічного розширення, і подальшого охолодження до кімнатної температури, в покриттях розвиваються розтягуючі напруження, величина яких може досягати 1100 МПа. Промодельовано та проаналізовано розподіл залишкових напружень у покриттях та визначено вплив коефіцієнтів температурного розширення матеріалів підкладок та різних типів буферних шарів на величину напружень у квазікристалічних покриттях системи Al-Cu-Fe.

4. Встановлено, що основним механізмом релаксації напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування, і визначено значення критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу квазікристалічного покриття: $(1,6 \pm 0,1) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

5. Вперше розроблено методику оцінки макронапружень у квазікристалічних покриттях рентгенівським методом. На основі експериментально отриманих значень макронапружень, ЛКТР та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe визначено значення їх критичної товщини, вище якої стає ймовірним їх наскрізне розтріскування.

6. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних та апроксимантних матеріалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Показано, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноструктурованих СКБ-матеріалах має пороговий характер: демпфування починає експоненціально зростати при температурах, вищих 500 К. При цьому

демпфуючу здатність цих матеріалів має слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 300...600 К. Така поведінка пов'язується зі зміною механізму дисипації енергії з дислокаційного на переважно зернограничний при переході від мікро- до наномасштабного розміру зерен у вакуумних СКБ-конденсатах

7. Встановлено фізичні умови формування апроксиматної фази $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ в процесі реакційної дифузії в багатошарових фольгах системи Al-Cu і визначений вплив періоду модуляції евтектичних багатошарових фольг Al/Cu на послідовність і температурний діапазон реакцій у фольгах при нагріванні. В рамках запропонованого фізичного пояснення впливу періоду модуляції на фазоутворення у багатошарових фольгах Al-Cu показано, що утворення фаз Al_2Cu і $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu та між Al_2Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ відбувається на границях стовпчастих зерен Cu.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну цінність результатів, особистий внесок здобувача, а також інформацію щодо апробації результатів досліджень і публікацій автора за темою дисертації.

У **першому розділі** наведено огляд літературних джерел щодо структури квазікристалів та апроксимантів, закономірностей їх формування в алюмінієвих системах, стабільності та фізико-механічних властивостей. Описано проекційний метод опису структури, системи індексації дифракційних картин та класифікацію структурних класів. Розглянуто підходи до пошуку нових систем квазікристалів та принципи кластерного підходу Донга. Основним напрямом застосування квазікристалів є створення функціональних покриттів. Описано методи формування квазікристалічної та апроксимантної структури з парової фази та вплив хімічного складу, розміру

елементів, макронапружень та додаткових фаз на стабільність і властивості матеріалів. Метою роботи було визначення фізичних основ формування матеріалів з квазікристалічними та апроксимантними фазами і встановлення зв'язку між їх властивостями та структурними особливостями.

У **другому розділі** описано методи формування покриттів зі складною кристалічною будовою шляхом осадження із парової фази: електронно-променеве осадження та магнетронне розпилення. Описано методи дослідження структурних характеристик, кристалографічної текстури та залишкових напружень, методи $\sin^2\psi$ та Стоні. Дослідження механічних характеристик проводили методом мікроіндентування. Трибологічні властивості визначали за допомогою системи «штифт на диску» у вакуумній камері. Дисипативні властивості досліджували шляхом вимірювання амплітудних залежностей логарифмічного декременту (ЛД) для системи «підкладка-покриття» при згинальних коливаннях на частоті 130-150 Гц. Електрофізичні властивості досліджували у мікрохвильовому діапазоні на комплексі Р2-52/3.

У **третьому розділі** досліджено вплив температури підкладки на формування квазікристалічної структури Al-Cu-Fe при осадженні із парової фази. За допомогою рентгенівської дифракції і електронної мікроскопії встановлено, що формування квазікристалічної структури відбувається безпосередньо під час осадження і не потребує додаткового відпалу. Зниження температури підкладки приводить до зменшення розміру кристалітів і розширення рентгенівських дифракційних піків. Фізичне осадження при температурі підкладки, що відповідає $0,4-0,45T_{пл}$, приводить до зменшення зерен квазікристалічної фази до 30-40 нм і формування додаткових кристалічних фаз. В системі Al-Cr-Fe електронно-променеве випаровування сплаву $Al_{85}Cr_5Fe_{10}$ формує двофазні покриття з алюмінієвою матрицею і зернами апроксимантної λ -AlCrFe фази. Зниження температури підкладки нижче $0,45T_{пл}$ формує наноструктурований стан з апроксимантною фазою. На прикладі Al-Co проаналізовано можливість формування метастабільних

квазікристалічних фаз при фізичному осадженні. Сплави $\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$ містять декагональну d-фазу і гексагональну h- Al_5Co_2 фазу. Зниження температури зменшує розміри зерен до наномасштабного рівня. Відпал конденсатів призводить до розпаду нерівноважних фаз і утворення рівноважних фаз. Для дослідження закономірностей формування квазікристалічної фази Al-Cu-Fe шляхом твердофазних реакцій при нагріванні були отримані конденсати $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$, осаджені при температурі підкладки нижче $0,4T_{\text{пл}}$. У вихідному стані конденсати характеризувалися гетерофазною структурою, яка містила нанорозмірні частинки $\beta\text{-Al}(\text{Cu},\text{Fe})$ та $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ фаз. За допомогою in-situ рентгенодифракційних досліджень встановлено послідовність твердофазних реакцій при нагріванні, що формують квазікристалічну i-(AlCuFe) фазу.

У **четвертому розділі** досліджено внутрішні напруження у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe. Промодельовано розподіл залишкових напружень у покриттях на різних підкладках і буферних шарах і встановлено, що в покриттях, осаджених при 550°C на підкладки із Si та WC-Co, виникають залишкові напруження понад 1200 МПа, а при осадженні на сталеві підкладки – від 200 МПа до 400 МПа. Проаналізовано вплив нікелевих буферних шарів (5-10 мкм) на рівень залишкових напружень і інтерфейсну в'язкість. Для дослідження макронапружень використано два підходи: модифікований рентгенівський $\sin^2\Psi$ метод і метод Стоні. Присутність апроксимантних фаз та фазонних дефектів може ускладнити інтерпретацію зсувів дифракційних піків і метод Стоні використаний для верифікації результатів рентгенівського методу. Аналіз показав, що основним джерелом залишкових напружень є невідповідність ЛКТР покриття та підкладки, а основним механізмом релаксації - наскрізне розтріскування. В рамках енергетичного підходу Гріфітса визначено в'язкість руйнування (G) та критичний коефіцієнт інтенсивності напружень (K_{IC}) для квазікристалічного покриття. Визначено критичну товщину покриттів, нижче якої тріщини не утворюються. Інтенсивне розтріскування спостерігається, коли товщина покриття перевищує критичну величину.

У **п'ятому розділі** досліджено дюрOMETричні, трибологічні, дисипативні та електрофізичні властивості покриттів, що містять квазікристалічні або апроксимантні фази. Показано, що мікротвердість покриттів Al-Cu-Fe, отриманих електронно-променевим осадженням, зростає при зменшенні зерна квазікристалічної фази до 40-50 нм через зниження швидкості накопичення фазонних дефектів. Подальше зменшення кристалітів призводить до знеміцнення покриття через формування додаткової кубічної фази. Досліджено трибологічні властивості однофазного квазікристалічного (i) $\text{Al}_{60,5}\text{Cu}_{26,8}\text{Fe}_{12,7}$ і двофазного (i+β) $\text{Al}_{58,5}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{15,5}$ покриттів. Двофазне покриття має кращу зносостійкість завдяки наявності пластичної β-фази. В той же час, фретинг-тести показали, що однофазне (i) квазікристалічне покриття краще запобігає холодному зварюванню та адгезії порівняно з двофазним (i+β) покриттям.

Квазікристалічні матеріали також використовуються для високодемпфуючих покриттів на елементах конструкцій, що працюють у вібраційних умовах. Вакуумні конденсати досліджували у температурному інтервалі 20...350°C. Встановлено, що наноквазікристалічні покриття Al-Cu-Fe мають високий рівень демпфування, який залишається незмінним після довготривалих циклів нагріву-охолодження. Демпфуюча здатність зростає експоненціально при температурах вище 523 K, що пов'язано із зернограничними процесами.

Дослідження електрофізичних властивостей показало, що однофазне квазікристалічне покриття Al-Cu-Fe має найбільший електроопір порівняно з гетерофазними зразками. Температурна залежність питомого опору може розглядатися як характеристика фазового складу, причому при збільшенні вмісту квазікристалічної фази опір зростає. Мікрохвильові вимірювання можуть використовуватися для неруйнівного структурного моніторингу покриттів Al-Cu-Fe.

У **шостому розділі** досліджено формування фаз із складною кристалічною будовою шляхом твердофазних реакцій в багат шаровій системі Al/Cu. Встановлено, що багат шарові Al/Cu фольги є перспективними для

використання як наповнювачів для зварювання матеріалів, що важко зварюються. Однією з утворених фаз є апроксимантна γ - Al_4Cu_9 . Фазоутворення у фольгах Al/Cu при нагріванні до 500°C досліджено методами рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, диференціальної скануючої калориметрії та вимірювання електричного опору. Визначено послідовність і кінетику фазових перетворень залежно від періоду модуляції. Встановлено послідовність, температури і кінетику фазових перетворень в багат шарових фольгах при нагріванні в залежності від періоду модуляції. Припускається, що в процесі нагрівання мідь дифундує в алюміній, що приводить до утворення фази Al_2Cu . З іншого боку, алюміній дифундує в шар міді, утворюючи твердий розчин $\text{Cu}(\text{Al})$, а потім фазу Al_4Cu_9 . Запропоновано модель, згідно з якою утворення фаз Al_2Cu і γ_2 - Al_4Cu_9 в багат шарових фольгах відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu та між шарами Al_2Cu і Cu , відповідно, тоді як утворення фази β_1 - AlCu_3 відбувається на границях стовпчастих зерен міді. Встановлено, що зростання фаз γ_2 - Al_4Cu_9 або β_1 - AlCu_3 має супроводжуватися збільшенням їх питомого об'єму, тоді як паралельний ріст фази Al_2Cu відбувається зі зменшенням її питомого об'єму. Ця обставина, а також наявність надлишкових вакансій у фольгах, ймовірно, знижують рівень пружних напружень, які виникають під час росту фаз γ_2 - Al_4Cu_9 або β_1 - AlCu_3 . Диференціальна скануюча калориметрія показала, що питома теплота екзотермічної реакції у фольгах з малим періодом модуляції в 2-2,5 рази вище, ніж у фольгах з великим періодом, що пов'язано з більшою кількістю реакційних інтерфейсів. Енергія активації утворення β_1 - AlCu_3 у фольгах з періодом модуляції $\lambda=1000$ нм становить ≈ 1.46 еВ, а для фольги з $\lambda=50$ нм ефективна енергія активації процесу, що складається з утворення фаз Θ - Al_2Cu та γ_2 - Al_4Cu_9 , становить 1,29 еВ.

Ключові слова: квазікристал; апроксимантні фази, фізичне осадження, покриття, напруження, твердість, демпфуюча здатність, багат шарові фольги, фазові перетворення.

SUMMARY

Polishchuk S.S. Structure and physico-mechanical properties of aluminum-based coatings with quasicrystalline and approximant phases. - Manuscript. Thesis for the scientific degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences in speciality 01.04.13 - Physics of Metals. G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, 2025.

The thesis is devoted to the development of scientific foundations for the formation of Al-based coatings based on quasicrystalline or approximant phases having specified properties. It is shown for the first time that the formation of a quasi-crystalline or crystalline approximant structure occurs directly during the deposition of a mixture of vapor phases on substrates heated to temperatures corresponding to 0.5...0.7 of the alloy melting point (T_m). Reducing the deposition temperature of the alloys leads to a decrease in grain size and an increase in phason distortions of the structure. The conditions for the formation of heterophase coatings containing other crystalline phases besides phases with complex crystalline structures were determined. A method for measuring residual stresses in quasicrystalline coatings using a modified $\sin^2\psi$ method was proposed. It was established that the main contribution to residual stresses comes from thermal stresses due to the difference between the CTE of the substrate and the coating. It was shown that the main mechanism of stress relaxation in Al-Cu-Fe coatings is through-cracking, and the value of the critical stress intensity factor K_{Ic} for the coating material was determined. The critical thickness of the coatings, at which through-cracking becomes likely, was determined. It was found that the microhardness of the quasicrystalline phase in vacuum coatings changes non-monotonically with a decrease in grain size, which is associated with a change in the mechanisms of plastic deformation. It was determined that the wear resistance of heterophase coatings with icosahedral quasicrystalline and β -cubic phases is higher than that of single-phase quasicrystalline coatings due to the influence of the more plastic β -phase. For the first time, it was established that reducing the grain size in quasicrystalline and approximant materials to nanoscale values leads to a significant

increase in their damping capacity at elevated temperatures, which is associated with a change in the energy dissipation mechanism from dislocation to predominantly grain boundary. The influence of the modulation period λ in Al/Cu multilayer foils on the kinetics and sequence of phase transformations was determined. A model for the formation of Al_2Cu , $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$, and $\beta_1\text{-AlCu}_3$ phases in multilayer foils was proposed. The calorimetric characteristics of the exothermic reactions of intermetallic compound formation in foils with different modulation periods were analyzed, and the activation energies of the reactions from these phases were determined.

Keywords: quasicrystal; approximant phases, physical deposition, coatings, stress, hardness, damping ability, multilayer foils, phase transformations.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

Статті, які входять до науково-метричних баз даних та до фахових видань:

1. Mikhalekov V.S., Tsapko E.A., Polishchuk S.S., Ustinov A.I. Positron annihilation study of vacancy-type defects in stoichiometric and non-stoichiometric Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 386. – pp. 192-196. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.06.021. (дослідження структури, аналіз і узагальнення одержаних результатів, написання статті) Q1.
2. Milman Yu.V., Lotsko D.V., Dub S.N., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Ulshin S.V. Effect of grain size on the mechanical behavior of quasicrystalline materials based on the Al-Cu-Fe system // Reports of the NAS of Ukraine. Mathematics. Natural Sciences. Technical Sciences. – 2005. – No. 6. – pp. 93-98. (дослідження структури, аналіз і узагальнення одержаних результатів)
3. Ustinov A.I., Polishchuk S.S. Peculiarities of structure and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings produced by the EBPVD process // Philosophical Magazine. – 2005. – Vol. 86. – No. 6-8. – pp. 971-977. DOI:

- 10.1080/14786430500263454. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
4. Korotash I.V., Polishchuk S.S., Ustinov A.I., Rudenko E.M., Rzheshvskaya O.I. Microwave studies of Al-Cu-Fe coatings containing quasicrystalline phase // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2007. – Vol. 29. – pp. 21-30. (ідея і планування дослідження, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
 5. Sales M., Merstallinger A., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Melnichenko T.V. Effect of the addition of crystalline β -phase in Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – pp. 6206-6211. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.014. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
 6. 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 and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – pp. 5937-5943. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.048. (дослідження структури, аналіз і узагальнення одержаних результатів) Q1.
 7. Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Skorodzievskii V.S., Bliznuk V.V. Effect of grain size on the damping capacity of quasicrystalline Al-Cu-Fe materials // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – pp. 5812-5816. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.05.049. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
 8. Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Skorodzievskii V.S., Bliznuk V.V. Damping capacity of nanoquasicrystalline Al-Cu-Fe materials // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – Vol. 98. – pp. 072002. DOI: 10.1080/00150190490462964. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q2.
 9. Ustinov A., Polishchuk S., Skorodzievskii V., Telychko V. Structure and properties of quasicrystalline and approximant EBPVD coatings of Al-based systems // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2009. – Vol. 224. – pp. 9-12. DOI:

- 10.1524/zkri.2009.1109. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
10. Polishchuk S., Telychko V., Ustinov A. Formation of complex crystalline phases in alloys of Al-Co system at their deposition from vapor phase // *Sovremennaya electrometallurgiya*. – 2009. – Vol. 1. – pp. 34-38. (планування експериментів, дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті)
11. Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Telychko V.A., Mel'nichenko T.V. Influence of boron additions on the dissipative properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2009. – Vol. 31. – No. 6. – pp. 847-854. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
12. Ustinov A.I., Matvienko Ya.I., Polishchuk S.S., Shishkin A.E. Investigation of phase transformations and plastic deformation at continuous heating of Al/Cu multilayer foil // *The Paton Welding Journal*. – 2009. – Vol. 10. – pp. 23-27. (дослідження структури, аналіз літературних джерел)
13. Ustinov A., Demchenkov S., Telychko V., Polishchuk S. Thermal stability of nanostructured vacuum $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ condensates // *Sovremennaya electrometallurgiya*. – 2010. – Vol. 4. – pp. 11-15. (дослідження структури, аналіз літературних джерел)
14. Polishchuk S., Boulet P., Mézin A., de Weerd M.-C., Weber S., Ledieu J., Dubois J.-M., Fournée V. Residual stress in as-deposited Al-Cu-Fe-B quasicrystalline thin films // *Journal of Materials Research*. – 2012. – Vol. 27. – pp. 837. DOI: 10.1557/jmr.2011.415 (ідея і планування експериментів, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
15. Ustinov A.I., Demchenkov S.A., Telychko V.A., Polishchuk S.S. Phase transformations during heating of nanostructured vacuum condensates $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotekhnologii*. – 2012. – Vol. 10. – No. 2. – pp. 369-378. (дослідження структури, аналіз літературних джерел) Q4.

16. Polishchuk S.S., Ustinov A.I., Telychko V.A., Mozdzen G., Merstallinger A., Mel'nichenko T.V. Conditions for obtaining defect-free quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings by electron-beam vacuum deposition // *Sovremennaya electrometallurgiya*. – 2014. – No. 1 (114). – pp. 19-27. (ідея і планування досліджень, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
17. Polishchuk S.S., Berezina A.L., Davydenko A.A., Spuskanyuk V.Z., Fixsen V.N., Yashchenko A.V., Burkhavetskyi V.V. Structure and properties of AlCuFe composite, produced using electromagnetic stirring // *Metallofizika i noveishie tehnologii*. – 2014. – Vol. 36. – pp. 1189-1205. DOI: 10.15407/mfint.36.09.118. (ідея і планування досліджень, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
18. Polishchuk S.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 // *Surface & Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 291. – pp. 406-412. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.002. (ідея і планування досліджень, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
19. Skorodzievskii V.S., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Demchenkov S.A., Telychko V.O. Dissipative properties of Al-(Fe, Cr) vacuum coatings with different composite structures // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 367. – pp. 179-186. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.074. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q1.
20. Matvienko Ya.I., Polishchuk S.S., Rud O.D., Mika T.M., Ustinov A.I., Demchenkov S.O. Influence of non-equilibrium conditions of reaction interaction of Cu and Al in the solid phase on the process of formation of Al₄Cu₉ phase in the Cu-Al system // *Metallofiz. Noveishie Tekhnologii*. – 2020. – Vol. 42. – pp. 143-157. DOI: 10.15407/mfint.42.02.0143. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.
21. Polishchuk S., Ustinov A., Matvienko Y., Demchenkov S., Skoryk M., Zahorulko I., Molebny O., Kotko A. Correlation between the modulation period and phase formation in multilayered eutectic Al/Cu foils // *Metallofiz. Noveishie*

Tekhnologii. – 2024. – Vol. 46. – No. 10. – pp. 1007-1030. (дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті) Q3.

Опубліковано в тезах та матеріалах конференцій

22. Ustinov A., Polishchuk S. Features of the structure and properties of quasicrystalline coatings deposited from the vapor phase // 9th International Conference on Quasicrystals, May 22 - 26, 2005, Ames, USA.
23. Sales M., Merstallinger A., Cecada M., Dolinsek J., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Brunet P., Dubois J.M. Cold welding and fretting tests on quasicrystal coatings under vacuum // Proceedings of the 10th Symposium on Materials in a Space Environment, Collioure, France, 19-23 June 2006 (ESA SP-616). - ISBN 92-9092-927-8. - ISSN 1609-042 X.
24. Telychko V.O., Polishchuk S.S. Structural changes in vacuum Al-based quasicrystalline and approximant condensates at annealing // 4th International Workshop “Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys” DIFTRANS-2007, 16-21 July 2007, Sofoyivka (Uman), 2007. – P. 103.
25. Теличко В.О., Поліщук С.С., Устінов А.І. Формування і властивості вакуумних покриттів на основі квазікристалічних і апроксимантних фаз системи Al-(Cu)-Fe-Cr // IV Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів “Зварювання та суміжні технології”, 23-25 травня 2007. – Ворзель, 2007. – С. 140.
26. Поліщук С.С., Теличко В.О., Устінов А.І., Близнюк В.В., Литвин С.Е. Формування і властивості вакуумних покриттів систем Al–Cr–Fe зі складною кристалічною структурою // II Друга міжнародна конференція “Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології” НАНСІС – 2007, 21-23 листопада 2007 – Київ, 2007. – С. 373.
27. Устинов А.И., Полищук С.С., Теличко В.А. Защитные покрытия на основе сплавов с квазикристаллической структурой для компрессорных лопаток газотурбинных двигателей // VII Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция “Быстрозакаленные материалы

- и покрытия”, 2-3 декабря 2008. – Москва, 2008. – С. 105.
28. Теличко В.О., Поліщук С.С., Чаплюк В.І., Устінов А.І. Отримання методом електронно-променевого осадження покриттів на основі інтерметалевих сполук зі складною кристалічною будовою // Міжнародна конференція “Зварювання і споріднені технології – у третє тисячоліття”, 24-26 листопада 2008. – Київ, 2008. – С. 217.
29. Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Demchenkov S.O., Telychko V.O. Peculiarities of the formation of complex crystalline structures in EBPVD-condensates // International Conference on Complex Metallic Alloys and their Complexity (C-MAC-1), 4-7 October, 2009, Nancy (France), 2009. – P. P18.
30. Демченков С.О., Поліщук С.С., Теличко В.О. Стабільність і температурні коефіцієнти розширення конденсатів зі складною кристалічною будовою // V Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів “Зварювання та споріднені технології”, 27-29 травня 2009. – Київ, 2009. – С. 194.
31. Теличко В.О., Поліщук С.С., Мельниченко Т.В., Устінов А.І., Ляпіна К.В. Методи отримання і властивості покриттів зі складною кристалічною будовою // VI Міжнародна конференція “Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів” МЕЕ-2010, 20-24 вересня 2010. – Велика Ялта, 2010. – С. 118.
32. Демченков С.О., Теличко В.О., Поліщук С.С., Фесюн Е.В., Устінов А.І. Термічна стабільність нанокристалічних покриттів на основі Al-Cu-Fe // VI Міжнародна конференція “Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів” МЕЕ-2010, 20-24 вересня 2010. – Велика Ялта, 2010. – С. 188.
33. Демченков С.О., Теличко В.О., Поліщук С.С., Устінов А.І. Фазові перетворення при нагріванні наноструктурованих вакуумних конденсатів на основі системи Al-Cu-Fe-(B) // II Міжнародна наукова конференція

“НАНО-2010”, 19-22 жовтня 2010. – Київ, 2010. – С. 563.

34. Теличко В.О., Поліщук С.С., Устінов А.І. Особливості формування захисних квазікристалічних покриттів на робочих поверхнях прес-форм та штампів методом електронно-променевого осадження // VIII Міжнародна конференція молодих вчених та спеціалістів “Зварювання та споріднені технології”, 20-22 травня 2015. – Ворзель, 2015. – С. 133.
35. Polishchuk S., Polotskiy D., Korotash I., Rudenko E.M. Structure and optical properties of AlN/AlCuFe/AlN sandwich films prepared by helicon-arc ion-plasma method // NANO-2023, August 16–19, Bukovel, Ukraine.
36. Polishchuk S., Ustinov A., Matvienko Y., Demchenkov S., Skoryk M., Zahorulko I., Molebnyi O., Kotko A. Effect of the layer thickness on the phase formation kinetics and properties of multilayer Al-Cu foils // 12th International Conference NANO-2024, August 21–24, Uzhhorod, Ukraine.
37. 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 // Proceedings of the International Conference “Welding and Related Technologies” (WRT 2024), Yaremche, 7-10 October 2024.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень.....	21
ВСТУП.....	22
Розділ 1. СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕНЬ КВАЗІКРИСТАЛІВ І АПРОКСИМАНТІВ.....	33
1.1. Ключові етапи становлення та основні визначення науки про квазікристали.....	33
1.2. Структура квазікристалів і апроксимантів.....	37
1.3. Проекційний підхід при описі структури квазікристалів і апроксимантів.....	41
1.4. Кластерний підхід при опису структури квазікристалів.....	54
1.4.1. Геометричні аспекти будови квазікристалічних структур.....	54
1.4.2. Класифікація квазікристалічних систем на основі атомів великих розмірів.....	57
1.4.3. Класифікація квазікристалів та апроксимантів за структурними класами	60
1.4.3.1. Квазікристали на основі кластерів Бергмана.....	60
1.4.3.2. Квазікристали на основі кластерів Маккея.....	64
1.4.3.3. Квазікристали на основі кластерів Куо.	66
1.4.3.4. Квазікристали на основі кластерів Тсяя	68
1.5. Пошук нових систем квазікристалів та апроксимантів за допомогою машинного навчання	71
1.6. Оптимальний хімічний склад квазікристалів на основі алюмінію згідно кластерного підходу Донга.....	75
1.6.1. Подвійна система Al-Cu.....	76
1.6.2. Подвійна система Al-Fe.....	83
1.6.3. Потрійна система Al-Cu-Fe.....	78
1.6.4. Подвійна система Al-Co.....	80
1.6.5. Подвійна система Al-Ni.....	81
1.6.6. Система Al-Ni-Co.....	81

1.6.7. Зв'язок квазікристалів з апроксимантами.....	83
1.7. Стабільність і властивості квазікристалів та апроксимантів в рамках кластерного підходу.....	87
1.7.1. Електрофізичні властивості квазікристалічної фази.....	92
1.7.2. Механічні властивості квазікристалів.....	94
1.8. Методи формування квазікристалічних та апроксимантних фаз.....	96
1.9. Висновки і постановка задач дослідження.....	104
Розділ 2. УСТАТКУВАННЯ, ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ОТРИМАННЯ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ.....	107
2.1. Метод електронно-променевого фізичного осадження у вакуумі.....	107
2.1.1. Установа для електронно-променевого випаровування та конденсації пари.....	107
2.1.2. Особливості випаровування потрійних сплавів систем на основі алюмінію.....	109
2.1.3. Стаціонарне випаровування при підживленні рідкої ванни.....	112
2.2. Метод магнетронного розпилення.....	115
2.3. Методика дослідження хімічного складу та структури покриттів.....	117
2.3.1. Дослідження фазових перетворень у покриттях при нагріванні.....	117
2.3.2. Аналіз кристалографічної текстури	119
2.4. Визначення параметрів мікроструктури рентгенівським методом.....	120
2.5. Аналіз фізичного розширення дифракційних піків квазікристалічної структури.....	122
2.6. Вимірювання залишкових напружень у тонких плівках.....	124
2.7. Вимірювання механічних характеристик матеріалу покриттів.....	129
2.8. Дослідження трибологічних властивостей і фретингу.....	131
2.9. Методика дослідження дисипативних властивостей вакуумних покриттів.....	133
2.10. Методика дослідження електрофізичних характеристик покриттів.....	136

Розділ 3. СТРУКТУРА ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТІВ НА ОСНОВІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ТА АПРОКСИМАНТНИХ ФАЗ.....	138
3.1 Вплив температури осадження та хімічного складу на структурні характеристики конденсатів.....	139
3.1.1 Система Al-Cu-Fe.....	139
3.1.2 Система Al-Cr-Fe	147
3.1.3. Система Al-Co.....	156
3.2. Вплив домішок бору та кремнію на структуру вакуумних покриттів на основі Al-Cu-Fe	164
3.3. Формування фаз зі складною кристалічною будовою шляхом твердофазних реакцій в системі Al-Cu-Fe.....	167
3.4. Висновки до розділу 3.....	173
Розділ 4. ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ В КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТЯХ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe.....	175
4.1. Аналіз і моделювання залишкових напружень в покриттях, сформованих на різних підкладках.....	176
4.2. Вплив умов осадження на рівень макронапружень в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe.....	185
4.3. Оптимізація умов осадження товстих квазікристалічних покриттів.....	201
4.3.1. Структура товстих покриттів Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічну фазу.....	206
4.3.2. Умови утворення тріщин у товстих покриттях Al-Cu-Fe.....	208
4.3.3. Оцінка залишкових напружень в товстих покриттях Al-Cu-Fe.....	212
4.3.4. Оцінка ЛКТР товстих покриттів Al-Cu-Fe.....	214
4.3.5. Оцінка в'язкості руйнування товстих покриттів системи Al-Cu-Fe... ..	216
4.3.6. Визначення умови отримання бездефектних квазікристалічних покриттів.....	217
4.4. Висновки до розділу 4.....	221

Розділ 5. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ
КВАЗІКРИСТАЛІЧНУ АБО АПРОКСИМАНТНУ ФАЗУ.....222

5.1. Механічні властивості покриттів Al-Cu-Fe.....	222
5.1.1. Вплив розміру зерна в покриттях Al-Cu-Fe на їх механічні властивості.....	222
5.1.2. Вплив хімічного складу покриттів Al-Cu-Fe на їх структуру і мікротвердість.....	225
5.1.3. Трибологічні властивості квазікристалічних покриттів на основі Al-Cu-Fe.....	229
5.1.3.1. Вплив структурного стану покриттів на коефіцієнт тертя.....	229
5.1.3.2. Стійкість покриттів до холодного зварювання у вакуумі.....	232
5.1.4. Дисипативні властивості квазікристалічних покриттів.....	233
5.1.4.1. Вплив розміру зерен на демпфуючу здатність покриттів на основі Al-Cu-Fe.....	237
5.1.4.2. Вплив бору на дисипативні властивості покриттів на основі Al- Cu-Fe.....	242
5.2. Механічні властивості покриттів Al-Cr-Fe.....	245
5.2.1. Вплив хімічного складу покриттів Al-Cr-Fe на їх структуру і мікротвердість.....	245
5.2.2. Дисипативні властивості покриттів Al-Cr-Fe.....	248
5.3. Взаємодія мікрохвиль з поверхнею квазікристалічних покриттів.....	254
5.4. Висновки до розділу 5.....	260

Розділ 6. ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ АПРОКСИМАНТНИХ ФАЗ
ШЛЯХОМ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ В БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГАХ
СИСТЕМИ Al/Cu.....262

6.1. Формування апроксимантних фаз в процесі реакційної дифузії у багатошарових Al/Cu фольгах евтектичного складу.....	264
6.2. Зміна структури багатошарових плівок Al/Cu під час відпалу.....	265
6.3. Текстура утворених фаз у багатошарових фольгах Al/Cu.....	275
6.4. Калориметричне дослідження багатошарових фольг Al/Cu.....	281

6.5. Механічні характеристики багатошарових плівок Al/Cu.....	284
6.6. Висновки до розділу 6.....	285
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	288
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ.....	292

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- СКБ – складна кристалічна будова;
ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;
СЕМ - скануюча електронна мікроскопія;
ППФ – пряма полюсна фігура;
ОПФ – обернена полюсна фігура;
ЛПЧД – лінійний позиційно-чутливий детектор;
 $Al_xCu_yFe_z$ іт.п. - склад сплаву, де x, y, z - атомні частки елементів, виражені у відсотках;
 $T_{пл}$ - температура плавлення;
 T_s – температура підкладки;
I-фаза - ікосаедрична квазікристалічна фаза;
DQC – декагональна 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 ;
ПІМ - псевдо-ікосаедр Маккея;
3DPT - тривимірні плити Пенроуза;
ІПЛС- ієрархічні періодично локалізовані стани;
 $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.6180339\dots$ - золотий переріз;
к.ч. – координаційне число;
ЛД – логарифмічний декремент.

ВСТУП

Актуальність теми. За сучасним означенням квазікристали – це аперіодичні кристали, які мають дальній квазіперіодичний порядок та характеризуються некристалографічною точковою групою симетрії. Апроксимантами називають клас споріднених до квазікристалів періодичних кристалів, які характеризуються близькою до квазікристалів локальною укладкою атомів. Сплави зі складною кристалічною будовою (СКБ), до яких відносять квазікристали і близькі до них кристалічні апроксиманти, характеризуються унікальним поєднанням таких властивостей, як: відносно високі значення твердості і модуля пружності, низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, низька теплопровідність, висока корозійна стійкість, низький коефіцієнт змочування, високий питомий електроопір та ін. Завдяки таким властивостям квазікристали і апроксиманти знаходять широке застосування як компоненти масивних композитних матеріалів, або домішки, які модифікують структуру сплавів. Дотепер відомо про приблизно 80 систем сплавів зі стабільною квазікристалічною фазою і 78 систем зі стабільною апроксимантною фазою, а також до 1000 систем, де такі фази з СКБ є метастабільними. Наразі активні пошуки та дослідження нових систем квазікристалів та апроксимантів продовжуються із залученням алгоритмів машинного навчання, що потенційно може привести до відкриття ще кількох сотень нових систем. Окрім цього, триває процес пошуку можливих застосувань для матеріалів зі складною кристалічною будовою, серед яких найбільш перспективним на сьогодні вважається їх застосування як функціональних покриттів або компонентів композитних матеріалів. Існуючі методи отримання плівок та покриттів з квазікристалічною структурою базуються на наступних явищах: гартування із рідкого стану (газоплазмове напилення, лазерна обробка поверхонь злитка), твердотільна дифузія (відпал осаджених при низьких температурах плівок мікрошаруватих або наноструктурованих плівок) і фізичне осадження із парової фази (електронно-променеве осадження, іонне розпилення, вибухове випаровування та ін.). З іншого боку, розробляються

підходи, які дозволяють використовувати квазікристали та апроксиманти як компоненти композитних матеріалів.

Однією з головних проблем в розробці методів отримання СКБ сплавів є залежність властивостей цих матеріалів від хімічного складу і структурної досконалості, що висуває додаткові вимоги до процесу їх формування. Серйозною перешкодою для виробництва таких матеріалів також є мала концентраційна область існування стабільних квазікристалічних та апроксимантних фаз і перитектичний характер їх формування з рідкої фази. Проте, раніше було встановлено оптимальні умови для формування методами фізичного осадження покриттів зі стабільною квазікристалічною фазою системи Al-Cu-Fe. На основі аналізу раніше виконаних робіт зроблено припущення, що існують умови, при яких можливе утворення як стабільних так і метастабільних СКБ фаз інших відомих систем (Al-Cr-Fe, Al-Co, Al-Cu) в процесі конденсації парової фази на підкладці та/або шляхом твердофазних реакцій. На момент початку даної роботи, в літературі практично були відсутні які-небудь дані про вплив структурних особливостей отриманих фізичним осадженням СКБ сплавів систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe та Al-Co на їх властивості. Була відсутня також інформація про стабільність СКБ фаз, отриманих з парової фази або шляхом твердофазних реакцій. Малодослідженими залишалися також властивості гетерофазних станів, які окрім квазікристалічної чи апроксимантної фази містили інші кристалічні фази. Крім того, у багатьох випадках, невідомим залишався вплив розміру структурних елементів фаз з СКБ на їх механічні властивості. На момент початку даної роботи практично недослідженими залишалися дисипативні властивості квазікристалічних матеріалів, які є критично важливими для створення функціональних покриттів на лопатках газотурбінних двигунів. Принциповим моментом було також дослідити вплив розміру структурних елементів та домішок на дисипативні властивості покриттів на основі СКБ фаз.

Внаслідок того, що функціональні покриття із СКБ фазами зазвичай осаджуються при підвищених температурах підкладки, після охолодження

системи підкладка-покриття, в покритті можуть виникати залишкові напруження. Одними із можливих механізмів релаксації таких напружень в покриттях є розтріскування або руйнування покриттів та/або їх відокремлення від підкладки. Слід зазначити, що для крихких покриттів із квазікристалічною або апроксимантною структурою такий механізм релаксації напружень є домінуючим. Тому важливою проблемою є контролювання рівня макронапружень в квазікристалічних покриттях і визначення умов процесу осадження, необхідних для їх мінімізації та формування покриттів з СКБ сплавів, що не містять тріщин та мають гарну адгезію до підкладки. При цьому, варто зазначити, що на момент початку роботи, системних досліджень напруженого стану в квазікристалічних матеріалах не було. Практично відсутня була інформація про закономірності розтріскування в квазікристалічних покриттях та умови, за яких можливо запобігти цього явища. Нерозробленими залишалися методики, за якими можливе оцінювання рівня макронапружень в квазікристалічних покриттях. Зокрема, можливість застосування рентгенівських методів дослідження макронапружень до квазікристалічних матеріалів ускладнювалась наявністю фазонних дефектів в квазікристалах, які додатково можуть впливати на положення дифракційних піків від квазікристалічної структури.

Незважаючи на те, що отримання СКБ фаз шляхом твердофазних перетворень в багатошарових конденсатах та фольгах інтенсивно досліджувалось, у літературі не було запропоновано жодного можливого застосування для таких матеріалів. В багатьох випадках це було пов'язане з розвитком великих напружень в структурі конденсатів в процесі перетворень, які призводили до появи великої кількості дефектів в їх структурі. Крім того, були відсутні фізичні уявлення про вплив хімічного складу та періоду модуляції багатошарових конденсатів на формування СКБ фаз та їх властивості в таких системах, як Al-Cu. Наразі існує низка робіт, в яких досліджено використання квазікристалічних частинок як компонентів масивних композитних матеріалів або гетерофазних сплавів. В той же час

малодослідженим залишається вплив квазікристалічних домішок на мікроструктуру алюмінієвих сплавів.

На основі дослідження літературних джерел можна зробити висновок, що на властивості квазікристалічних та апроксимантних матеріалів впливає низка взаємопов'язаних структурних особливостей. Надзвичайно важливу роль відіграють хімічний склад, розмір структурних елементів, рівень макронапружень, наявність додаткових кристалічних фаз та домішок.

Тому дослідження закономірностей формування квазікристалічних та апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію, розробка методики вимірювання в них макронапружень, визначення оптимальних умов для отримання бездефектних матеріалів на основі СКБ фаз та встановлення впливу хімічного та фазового складу на їх стабільність, механічні та фізичні властивості є **актуальною науковою проблемою.**

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділах будови та властивостей твердих розчинів та фізики дисперсних систем Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України в рамках наступних бюджетних тем:

«Структурно-фазовий стан і фізико-механічні властивості гетерофазних систем на основі елементів з обмеженою взаємною розчинністю» (№055/06, 2006-2010 рр; «Вплив інтенсивної пластичної деформації на формування структурно-фазових станів і фізико-механічні властивості металевих матеріалів на основі Al, Fe, Cu, Mg» (№ 055/11, 2011-2015); «Закономірності формування твердих розчинів та інтерметалідних фаз в багатокомпонентних металічних системах в умовах дії термосилових обробок і в результаті фазових перетворень» (№055/16, 2016-2020). Частина результатів дисертації була отримана під час досліджень проведених дисертантом в Інституті Жана Ламура (м. Нансі, Франція, 2009-2011 рр.) в рамках міжнародного проєкту «Development of wear resistant coatings based on complex metallic alloys for functional applications» в рамках програми FP7-NMP - Specific Programme

"Cooperation": Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies.

Мета та завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – виявлення закономірностей формування квазікристалічних або апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію, визначення рівня макронапружень в квазікристалічних матеріалах і оптимальних умов для формування бездефектних покриттів на їх основі, а також встановлення впливу фазового складу та розміру структурних елементів на механічні та фізичні властивості.

Для досягнення цієї мети в роботі було поставлено наступні задачі:

1. Встановлення фізичних закономірностей формування стабільних та метастабільних квазікристалічних та апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію (Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co) при фізичному осадженні з парової фази та/або в результаті твердофазних реакцій.
2. Визначення впливу домішок, наявності інших кристалічних фаз та розміру структурних елементів в СКБ фазах на механічні, трибологічні, дисипативні і електрофізичні властивості покриттів на їх основі.
3. Розробка методики вимірювання макронапружень в квазікристалічних матеріалах за допомогою рентгенівської дифракції. Моделювання розподілу залишкових напружень в квазікристалічних покриттях, осаджених на різні типи підкладок при різних типах прошарків. Встановлення необхідних умов для отримання бездефектних квазікристалічних покриттів високого ступеню досконалості структури.
4. Встановлення фізичних закономірностей впливу хімічного складу та періоду модуляції багат шарових конденсатів на послідовність формування СКБ фаз в багат шарових фольгах Al-Cu. Визначення механічних характеристик багат шарових фольг Al-Cu після нагрівання.

Об'єкт дослідження – гомогенні та гетерогенні матеріали систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co на основі квазікристалічної або апроксимантної фази, отримані методами фізичного осадження у вакуумі, багат шарові фольги системи Al-Cu в процесі нагрівання до різних температур.

Предмет дослідження – кількісні структурні характеристики матеріалів, що містять квазікристалічну або апроксимантну кристалічну фазу (ступінь досконалості квазікристалічної структури, орієнтаційні співвідношення між фазами, параметри мікроструктури, величини макронапружень у квазікристалічних матеріалах), термодинамічна стабільність та стійкість до розтріскування покриттів на основі квазікристалічної або апроксимантної фази, механічні, трибологічні, дисипативні, і електрофізичні характеристики матеріалів.

Методи дослідження - рентгеноструктурний аналіз, текстурний аналіз, електронна мікроскопія, моделювання розподілу залишкових напружень, дослідження залишкових напружень у покриттях рентгенівським методом і методом Стоні, калориметрія, дюрOMETричні дослідження, трибологічні дослідження, аналіз дисипативних властивостей аналіз електрофізичних властивостей.

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

1. Встановлено фізичні умови формування квазікристалічних та апроксимантних структур безпосередньо в процесі фізичного осадження парової фази на прикладі систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co та визначено вплив температури осадження на параметри мікроструктури і структурну досконалість квазікристалів та апроксимантів.
2. Вперше визначено комплекс механічних, трибологічних, дисипативних та електрофізичних властивостей гомогенних та гетерогенних покриттів систем Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фази. Запропоновано пояснення відмінності механізмів дисипації енергії в наноструктурованих та гетерогенних покриттях Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фази.
3. Встановлено, що в результаті осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe при високих температурах на підкладки, матеріал яких характеризується низьким коефіцієнтом термічного розширення і подальшого

охолодження до кімнатної температури, в покриттях розвиваються розтягуючі напруження, величина яких може досягати 1100 МПа. Промодельовано розподіл залишкових напружень у квазікристалічних покриттях, осаджених на різні типи підкладок при різних типах прошарків.

4. Встановлено, що основним механізмом релаксації напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування і визначено значення критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу квазікристалічного покриття: $(1,6 \pm 0,1) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

5. Вперше розроблено методику оцінки макронапружень у квазікристалічних покриттях рентгенівським методом. На основі експериментально отриманих значень макронапружень, ЛКТР та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe визначено значення їх критичної товщини в залежності від ЛКТР підкладки та температури осадження, вище якої стає ймовірним їх наскрізне розтріскування.

6. Встановлено фізичні умови формування апроксиматної фази $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ в процесі реакційної дифузії в багатошарових фольгах системи Al-Cu і визначений вплив періоду модуляції евтектичних багатошарових фольг Al/Cu на послідовність і температурний діапазон реакцій у фольгах при нагріванні. В рамках запропонованого фізичного пояснення впливу періоду модуляції на фазоутворення у багатошарових фольгах Al-Cu показано, що утворення фаз Al_2Cu і $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu, а також між шарами Al_2Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ відбувається на границях стовпчастих зерен Cu.

7. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних та апроксимантних матеріалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Показано, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноструктурованих СКБ-матеріалах має пороговий характер: демпфування починає експоненціально зростати при температурах вищих 500 К. При цьому демпфуючу здатність цих матеріалів має слабку залежність від амплітуди

деформації в температурному діапазоні 300...600 К. Така поведінка пов'язується зі зміною механізму дисипації енергії при переході від мікро- до субмікро- та наномасштабного розміру зерен у вакуумних СКБ-конденсатах з дислокаційного на переважно зернограничний.

8. Визначено, що демфуюча здатність гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ на основі жорсткої матриці з γ -фази у 2-2,5 рази вища, ніж у гетерофазного покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ на основі м'якої алюмінієвої матриці. Крім того, покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ характеризуються наявністю максимуму на амплітудній залежності демпфуючої здатності, тоді як покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ демонструє її монотонне зростання, що пов'язане із різними механізмами розсіяння енергії в них. Припускається, що основним механізмом розсіяння механічної енергії в покритті $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ із жорсткою матрицею з γ фази є тертя країв нанотріщин, в той час як в покритті $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ - розсіяння через рух дислокацій і дифузії субзеренних границь.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в дисертаційній роботі закономірності виникнення макронапружень в квазікристалічних покриттях, отриманих методами фізичного осадження, дозволяють визначити оптимальні умови, необхідні для формування бездефектних покриттів із квазікристалічною структурою, а саме: величину критичної товщини, вище якою спостерігається їх розтріскування. Це дозволило створити фізико-технічні основи одержання товстих покриттів на основі квазікристалічної або апроксимантної структури, які можуть бути використані як покриття функціонального призначення.

Особистий внесок здобувача. Автором встановлені фізичні закономірності формування квазікристалічної або апроксимантної структур безпосередньо в процесі фізичного осадження парової фази [1, 3, 9, 10, 14, 23] в системах сплавів Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co або шляхом твердофазних реакцій при відпалі попередньо осаджених плівок та фольг [12, 13, 15, 21, 22, 26]. Автором особисто проаналізовано оптимальні умови для мінімізації залишкових напружень в покриттях і запобігання їх розтріскуванню [14, 17, 19]. Зокрема,

було розраховано значення критичних товщин покриттів, вище яких спостерігається їх розтріскування [17,19]. На основі виконаних безпосередньо здобувачем досліджень структури покриттів, виявлено умови для отримання наноструктурних квазікристалічних та апроксимантних фаз в покриттях, що, як виявила низка подальших досліджень, дозволяє суттєво підвищити рівень механічних [2, 6, 27] та дисипативних властивостей [7, 8, 11, 20] таких матеріалів. Крім того, здобувачем у співробітництві із співробітниками Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова та Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН виявлено та проаналізовано вплив додаткових кристалічних фаз на трибологічні [4, 24] і електрофізичні [5] властивості покриттів на основі квазікристалічної фази. Разом з м.н.с. Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України Теличком В.О. визначено технологічні умови формування бездефектних покриттів на основі фаз зі складною кристалічною будовою методом електронно-променевого випаровування. Разом із к.ф.-м.н. Матвієнко Я.І. автором встановлено закономірності формування апроксимантної фази Al_4Cu_9 в багатошарових фольгах системи Al-Cu та проаналізовано її вплив на їх механічні властивості. Дисертант брав безпосередню участь в постановці задач, обговоренні та написанні всіх наукових статей.

У дисертаційній роботі наведено результати досліджень, які були виконані при безпосередній участі автора в період з 2005 по 2024 р. Розробка методики формування та оптимізації структури тонких квазікристалічних плівок при отриманні шляхом магнетронного розсіяння, всі рентгенівські дослідження структури, текстури та макронапружень у плівках та покриттях, частина електронно-мікроскопічних досліджень структури та дюрOMETричних досліджень покриттів були виконані автором самостійно. Особисто автором були сформульовані всі основні узагальнюючі положення дисертації.

Автор дисертаційної роботи вважає приємним обов'язком висловити глибоку подяку науковому консультанту зав. від. ІМФ НАН України, д.ф.-м.н., проф. О.Д. Рудю, а також зав. від. ІЕЗ НАН України, д.ф.-м.н., проф.

А.І. Устінову за підтримку і всебічну допомогу при виборі даного напрямку досліджень, співробітникам ІМФ НАН України к.ф.-м.н. Л.О. Оліховській, к.ф.-м.н. В.С. Скородзієвському, к.ф.-м.н. М.С. Косенку, к.ф.-м.н. Я.І. Матвієнко і с.н.с. ІЕЗ НАН України к.т.н. С.О. Демченкову за допомогу при виконанні цієї роботи. Особливу подяку за допомогу і корисні консультації автор висловлює співробітникам ІМФ НАН України к.ф.-м.н. А.Л. Березиній, к.ф.-м.н. А.О. Перекошу, к.ф.-м.н. Т.О. Монастирській, м.н.с. О.А. Молебному, к.ф.-м.н. І.В. Короташу, д.ф.-м.н. П.Ю. Волосевичу, зав. від. ІПМ НАН України к.ф.-м.н. М.О. Єфімову, зав. лаб. ІМФ НАН України к.ф.-м.н. М.А.Скорику, с.н.с. ФТІМС НАН України к.т.н. В.М. Фіксену і с.н.с. ІЕЗ НАН України д.т.н. Т.В. Мельниченко.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідались на наступних конференціях: The 9th International Conference on Quasicrystals May 22 - 26, 2005, Ames, USA; The 10th Symposium on Materials in a Space environment, Collioure, France, 19-23 Juin 2006; Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів “Зварювання та суміжні технології”, 23-25 травня 2007. – Ворзель; II Вторая международная конференция “Наноразмерные системы: строение – свойства – технологии” НАНСИС – 21-23 ноября 2007, Киев; 4th International Workshop “Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys” DIFTRANS-2007, 16-21 July 2007, Sofoyivka (Uman); Международная конференция “Сварка и родственные технологии – в третье тысячелетие”, 24-26 ноября 2008. – Киев; International Conference on Complex Metallic Alloys and their Complexity (C-MAC-1), 4-7 October, 2009 – Nancy (France); VI Международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” МЕЕ-2010, 20-24 сентября 2010 – Большая Ялта; 11th International conference NANO-2023, August 16–19, Bukovel, Ukraine; 12th international conference NANO-2024, August 21 – 24, Uzhhorod, Ukraine; The International Conference “Welding and Related Technologies” (WRT 2024), Yaremche, 7-10 October 2024.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 37 наукових робіт, з яких 21 стаття (з них 8 статей у реферованих журналах, віднесених до 1-го і 2-го квартилів (Q1 і Q2), 8 статей в журналах, віднесених до 3-го та 4-го квартилів (Q3 і Q4) відповідно до класифікації SCImago, 5 статей у журналах, включених до переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»)), та 16 тез доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку літератури, що включає 312 найменувань, складає 320 сторінку тексту, 128 рисунків, 15 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕНЬ КВАЗІКРИСТАЛІВ ТА АПРОКСИМАНТІВ

1.1 Ключові етапи становлення та основні визначення науки про квазікристали

За чотири десятиліття з моменту відкриття квазікристалів у 1984 р. [1] даний тип матеріалів пройшов шлях від наукового курйозу, який змінив деякі фундаментальні уявлення у кристалографії, до перспективного матеріалу для певних практичних застосувань. Фундаментальна важливість відкриття квазікристалів підтверджується присудженням Д. Шехтману Нобелівської премії у 2011 році. Сам факт існування квазікристалів був досить суперечливим для кристалографії 80-х років XX століття, коли порядок і періодичність у кристалах вважали майже синонімами. Проте, відкриття квазікристалів поставило це під сумнів, показавши, що такі особливості кристалічної структури, як суворий дальній порядок, дискретність дифракційних картин, ідеальна зовнішня огранка та анізотропія властивостей, не вимагають періодичності. Ще до експериментального відкриття квазікристалів було показано [2], що аперіодичні структури можуть давати дискретну дифракційну картину, незважаючи на відсутність ґраткової періодичності. Наразі дискретність дифракційної картини є основою для нового визначення кристалу. Після цього Левін і Стейнхард [3-4] ввели термін "квазікристал" і запропонували теоретичне пояснення ікосаедричних квазікристалів, засноване на проектуванні шестивимірної гіперкубічної ґратки у тривимірний простір. Таким чином, була створена нова наукова дисципліна—квазікристалографія.

Незважаючи на значні успіхи в структурній характеристиці квазікристалів, проблема ще далека від повного вирішення, і певні питання залишилися невирішеними навіть на рівні визначення самого квазікристалу. Визначення квазікристалу як твердого тіла з забороненою симетрією наразі вважається

застарілим, адже існування таких структур настільки ж реальне, як і звичайних кристалів, і немає підстав «забороняти» певні види симетрії [5]. Як зауважив видатний кристалограф А.Л. Маккей [6]: «Це відкриття матеріалу, який порушує закони, створені штучно. Вони не були законами природи; це були закони людської класифікаційної системи». Згідно з підходом Левіна та Стейнхарда [4], квазікристали можуть мати довільну орієнтаційну симетрію. Комісія з аперіодичних кристалів запропонувала таке тимчасове робоче визначення кристалу: «будь-яке тверде тіло, яке має по суті дискретну дифракційну картину». Комісія Міжнародного союзу кристалографів наразі не готова надати більш точні мікроскопічні описи всіх шляхів, якими може бути досягнуто порядок [6]. Отже, нове визначення прийняте Міжнародним союзом кристалографії стверджує, що аперіодичний кристал є структурою, яка характеризується різкими дифракційними піками, але не має ґраткової періодичності. Спостереження дискретних точок на дифракційній діаграмі свідчить про наявність дальнього позиційного порядку, а отже, кристалічності. Відповідно до теорії майже періодичних функцій Г. Бора [7], тверді тіла, функції густини яких $\rho(\mathbf{r})$ можна розкласти на суперпозицію скінченної кількості плоских хвиль, називаються майже періодичними кристалами. Якщо за допомогою інтегральної лінійної комбінації кінцевого числа D хвильових векторів можна описати всі інші хвильові вектори кристалу, то такий кристал називається квазіперіодичним. Дифракційна картина квазіперіодичного кристала містить дифракційні вектори, кожен з яких може бути проіндексований за допомогою D цілих чисел. Якщо D є найменшою кількістю хвильових векторів, здатних охопити всю систему L за допомогою інтегральних лінійних комбінацій, то D називається рангом або розмірністю індексації кристала. Періодичні кристали утворюють особливу підмножину всіх квазіперіодичних кристалів, чий ранг D дорівнює розмірності фізичного простору d (кількість компонент для векторів \mathbf{r} і \mathbf{k}) [6]. В той же час, Левін і Стейнхард [4] особливо підкреслюють, що квазікристали характеризуються самоподібним розташуванням атомів у реальному просторі, а також

самоподібним розташування брегівських піків у оберненому просторі та самоподібною послідовністю особливостей в густині електронних станів і у фононних спектрах. Таким чином, суттєвою відмінністю квазікристалів від аперіодичних кристалів є їх множина самоподібність. Саме інваріантність при масштабуванні і самоподібність квазікристалів дозволила авторам робіт [8,9] розглядати їх структури як фрактали.

Наразі, термін "квазікристал", згідно з визначенням Р. Лівшиця [10], є просто скорочення терміну "квазіперіодичний кристал", з двома умовами: а) що квазікристал є строго аперіодичним (оскільки математичне визначення квазіперіодичності включає періодичність, як спеціальний випадок); і б) що його дифрактограма не містить явних підсистем сильних і слабких брегівських піків (тобто «основних рефлексів» та «сателітів») – для того, щоб відрізнити їх від неспівмірно модульованих структур. Таке визначення дозволяє вважати одновимірними квазікристалами шаруваті матеріали (наприклад, у потрібних сплавах Al-Cu-Co, Al-Ni-Si та Al-Cu-Mn [11]), структура в площині яких є періодичною, у той час, як самі ці площини розташовуються аперіодично відповідно до послідовності Фібоначчі. Квазікристали не є відокремленим класом структур і, невдовзі після їх відкриття, було виявлено існування споріднених їм періодичних кристалічних фаз, названих апроксимантами. Термін "апроксимант" обумовлений тим, що розташування атомів усередині їх елементарної комірки близькі до локальних атомних структур у квазікристалах.

Дотепер відомо про існування ікосаедричних, октагональних, декагональних і додекагональних квазікристалів, які характеризуються осями симетрії 5-го, 8-го, 10-го та 12-го порядків, відповідно. Крім того, сплави з квазікристалічною структурою мають унікальне поєднання механічних, електро- та теплофізичних, оптичних та антикорозійних властивостей, які становлять інтерес для прикладних цілей.

Для опису структури квазікристалів найбільшого поширення набули проєкційний та кластерний підходи. За допомогою опису квазіперіодичної

структури шляхом проектування із високимірної періодичної структури [12, 13], дифракційну картину у вигляді аперіодичного набору рефлексів може бути проіндексовано звичайним способом, якщо число базисних векторів n приймається більшим за реальну розмірність простору. Це викликає необхідність n -вимірного оберненого простору. Відповідна процедура проектування забезпечує відповідність між фізичним та вбудованим простором, засновану на тому, що фактична квазіперіодична структура в тривимірному фізичному просторі може бути отримана розрізанням ґратки більшої розмірності ірраціональною гіперплощиною і проектуванням отриманої смуги для вбудовування. Таким чином, аперіодична 3D кристалічна структура, що складається зі справжніх тривимірних атомів, є результатом розрізання періодичної n -вимірної ґратки, заповненої n -вимірними гіператомами. Електронна густина функції розподілу фіктивних n -вимірних гіператомів, а також їх коефіцієнти розсіювання та точні позиції у вкладеному просторі можна обчислити безпосередньо із експериментальної дифракційної картини.

Корисним для опису структури квазікристалів залишається і кластерний підхід, в рамках якого як структурні одиниці квазікристалічної ґратки виступають упорядковані кластери атомів [14,15]. Такий опис структури дозволяє пояснити стабільність і багато властивостей квазікристалічних сплавів, а також дає уявлення про механізм росту квазікристалів. Крім того, в рамках кластерного підходу Ч. Донг та інші зуміли пояснити оптимальний хімічний склад для багатьох квазікристалічних систем на основі алюмінію [16,17].

До методів синтезу квазікристалічних матеріалів відносяться: швидке охолодження з розплаву, термообробка аморфного або кристалічного сплаву, іонне перемішування або термообробка багат шарових конденсатів, осадження з парової фази, а також, у разі деяких систем сплавів, повільне охолодження з розплаву. Зважаючи на високу крихкість сплавів з квазікристалічною структурою, перспективним застосуванням таких

матеріалів є використання їх як покриттів функціонального призначення або компонентів композитних матеріалів. Варто відзначити, що механічні властивості тонких покриттів можуть суттєво відрізнятися від таких у масивних сплавів внаслідок суттєво меншого розміру зерен і зниженої концентрації дефектів. Одними з найпоширеніших методів осадження квазікристалічних покриттів є електронно-променеве фізичне осадження пари та магнетронне розпилення.

У цьому розділі розглянуто сучасні уявлення щодо опису структури квазікристалів та апроксимантів та показані основні системи індексації дифракційних картин від цих матеріалів. Надано інформацію про сучасні підходи щодо пошуку нових систем квазікристалів та розглянуто класифікацію С. Ранганатана та А. Іноуе систем квазікристалів на основі кластерів Бергмана, Маккея, Куо і Тсая. Особливої уваги приділено поясненню в рамках кластерного підходу Ч. Донга уявлення про оптимальний хімічний склад квазікристалічних систем на основі алюмінію.

В рамках кластерної моделі С. Janot показано основні властивості квазікристалічних матеріалів. Обговорюються існуючі методи отримання сплавів із квазікристалічною та/або апроксимантною структурою та можливі шляхи підвищення рівня фізичних та механічних властивостей отриманих покриттів на їх основі. Розглядаються основні закономірності формування кристалічних вакуумних конденсатів при електронно-променевому випаровуванні та конденсації пари, а також можливість використання даного методу для отримання конденсатів із квазікристалічною структурою.

1.2. Структура квазікристалів і апроксимантів

Історично, теоретичні уявлення про структуру квазікристалів виникли із так званого паркета (або мозаїки) Пенроуза (рис.1.1а) [2, 4]. Зокрема, така мозаїка може розглядатися як приклад двовимірного квазікристала, структура якого може бути описана з допомогою двох «елементарних комірок»: «товстого» і

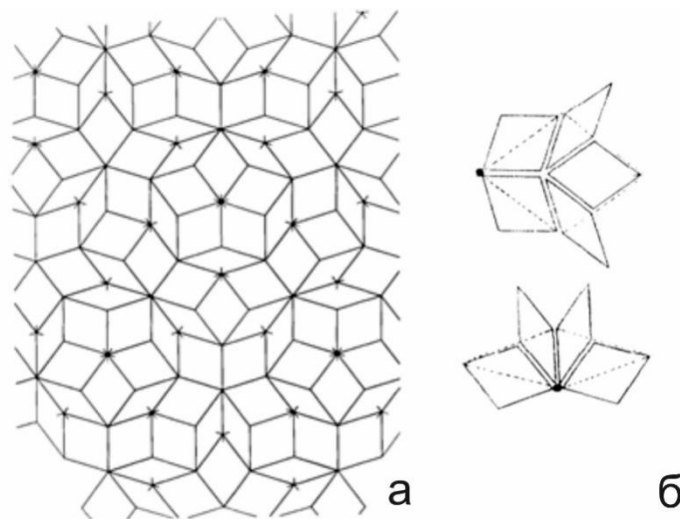


Рис.1.1. Частина двовимірного паркета Пенроуза [2]. Дві справжні осі 5-го порядку виділені точками. Кожний ромб має додаткову полярність, позначену рисою (а). «Структурні елементи» паркета Пенроуза: тонкий і товстий ромби (б).

«тонкого» ромбів (рис.1.1.б). Внутрішні кути тонкого ромбу становлять 36° та 144° , а товстого – 72° та 108° .

На рис.1.1б також показано правило рекурсії для поділу тонкого і товстого ромбів. Один тонкий ромб формує два тонких і один товстий ромб наступної генерації. Так само один товстий ромб дає один тонкий і один товстий ромби. У нескінченному паркеті Пенроуза співвідношення числа тонких та товстих ромбів до числа тонких точно дорівнює величині золотого перерізу ($\tau=1,618\dots$). Незважаючи на те, що такі ґратки не є періодичними, Фур'є-образ функції, визначеної на її вузлах, подібно до Фур'є-образу періодичної функції, складається з δ -подібних піків. Крім того, було встановлено, що Фур'є перетворення ґратки на основі вузлів паркету Пенроуза характеризується наявністю симетрії 10-го порядку [2].

З точки зору локального ізоморфізму паркет Пенроуза відповідає випадку пентагональної симетрії і має наступні властивості [4]: (а) існують правила відповідності для елементарних комірок таким чином, що сформована мозаїка

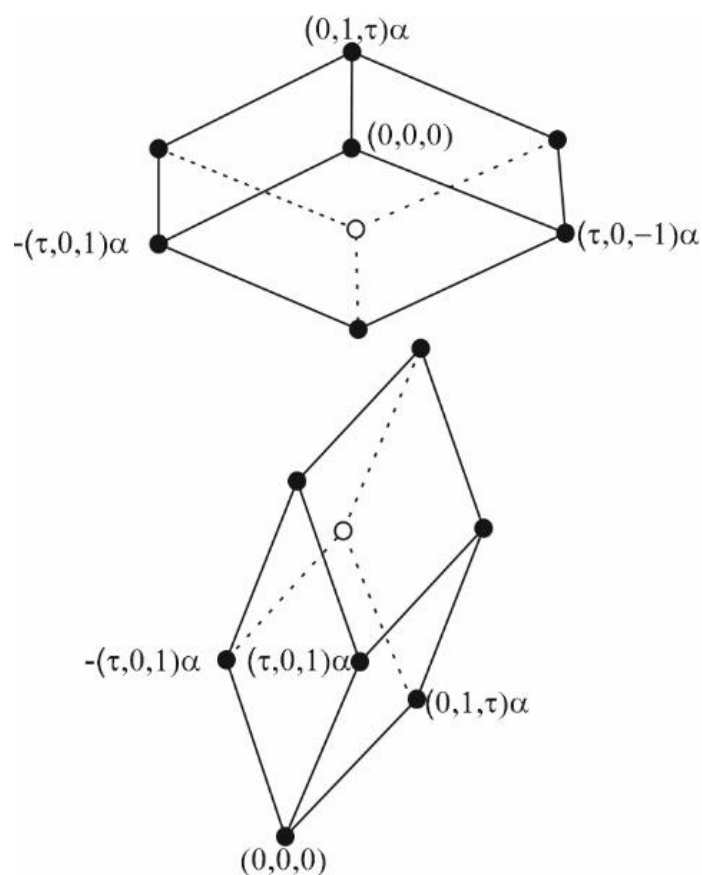


Рис.1.2. Дві ромбоєдричні елементарні комірки, які використовуються для побудови ікосаєдричної квазікристалічної упаковки. Співвідношення об'ємів «товстого» та «тонкого» ромбоєдрів дорівнює золотому перерізу τ . За умови $\alpha = (1 + \tau^2)^{1/2}$ довжини ребер ромбоєдрів дорівнюють одиниці [4].

буде відповідати класу квазікристалів; (b) існує просте перетворення самоподібності для структури плиток; (c) існують можливості декорування елементарних комірок відрізками або перерізами таким чином, що утворяться квазіґратки аналогічні квазіґратці Аммана [18].

Найпростішим набором елементарних комірок для ікосаєдраєдричного квазікристала є сплюснуті (товсті) і витягнуті (тонкі) ромбоєдри, які показані на рис. 1.2. Вони є аналогами товстих і тонких ромбів у двовимірному паркеті Пенроуза. Десять тонких і товстих ромбоєдрів можуть бути упакованими з утворенням ромбічного триаконтаедра з ікосаєдричною симетрією. Ікосаєдрична квазікристалічна упаковка елементарних комірок містить тонкі і

товсті ромбоєдри у співвідношенні $\tau:1$. На рис. 1.3 показано шар такої ромбоєдричної упаковки.

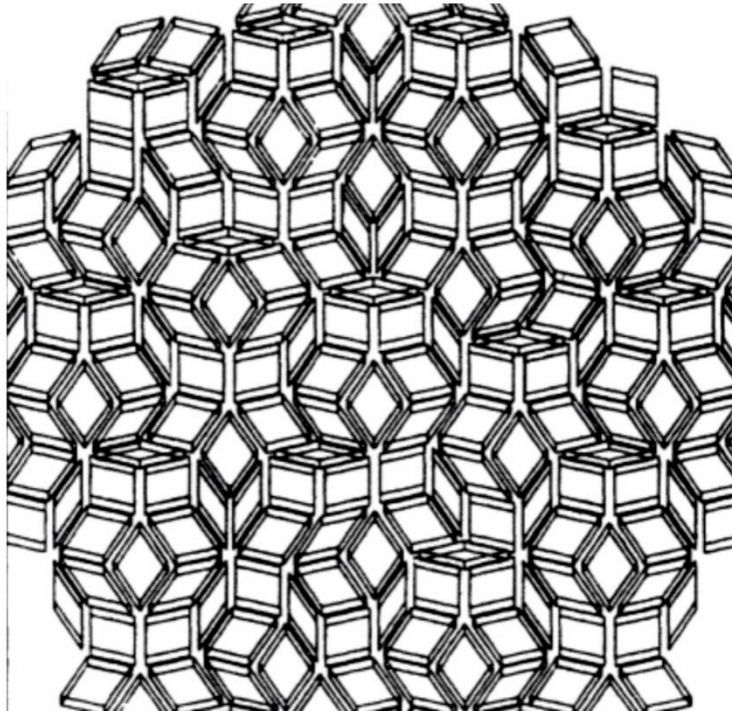


Рис.1.3. Тривимірна ікосаєдрична квазікристалічна упаковки, що відповідає класу локального ізоморфізму Пенроуза (PLI) [4].

Слід зазначити, що дифракційна картина від тривимірної ікосаєдричної квазікристалічної упаковки ромбоєдрів Пенроуза містить набір різких дифракційних ліній, які добре узгоджуються з експериментальними даними, отриманими на квазікристалі Al-Mn [1]. Крім цього, двовимірний та тривимірний паркет Пенроуза є окремим випадком мозаїк, які формуються в результаті проєктування періодичних структур у просторі великої розмірності на його дво- або тривимірний переріз [4,19].

Отриманий опис структури квазікристалів дозволив надати наступне розширене визначення терміну «квазікристал». Згідно з сучасним означенням [20] можна вважати, що структура є квазікристалом, якщо вона має наступні властивості:

1. Впорядкована, але не періодична.

2. Має дальній квазіперіодичний трансляційний порядок і дальній орієнтаційний порядок.
3. Демонструє інваріантність при масштабуванні і самоподібність структури.
4. Має скінченну кількість протоплиток/елементарних комірок.
5. Має дискретну дифракційну картину.

Дотепер відомо про існування ікосаедричних, октагональних, декагональних і додекагональних квазікристалів, які характеризуються осями симетрії 5-го [1,3,4], 8-го [21], 10-го [22] та 12-го [23] порядків, відповідно. Варто відзначити, що у випадку колоїдних систем були знайдені квазікристали із віссю симетрії 18-го порядку [24]. Крім того, сплави з квазікристалічною структурою мають унікальне поєднання механічних, електро- та теплофізичних, оптичних та антикорозійних властивостей, які становлять інтерес для прикладних цілей [25].

Квазікристали не є відокремленим класом структур і, невдовзі після їх відкриття, було виявлено існування споріднених їм періодичних кристалічних фаз, названих апроксимантами [19]. Одним із методів опису структури квазікристалів є використання високовимірної кристалографії [19,20]. Далі, на основі аналізу відомих теоретичних та експериментальних робіт, дається короткий опис проєкційного та кластерного підходів, які застосовуються для опису дифракційних картин та структури квазікристалів.

1.3. Проєкційний підхід при описі структури квазікристалів і апроксимантів

На рис. 1.4 представлені схеми генерації квазіперіодичної структури в одному вимірі з двовимірних періодичних ґраток методом перерізу (рис. 1.4а) і методом проєктування (рис. 1.4б). Лінійні відрізки на рис. 1.4а є атомні поверхні в положеннях двовірної періодичної ґратки. Перетин атомних поверхонь з одновимірним фізичним простором містить атоми в послідовності Фібоначчі, тобто, у послідовності, де кожен член визначається за допомогою

співвідношення: $F_{n+1}=F_n+F_{n-1}$. Альтернативною, але менш загальною схемою отримання одновимірної квазіперіодичної послідовності є метод проєктування [26] (рис. 1.16). У цьому випадку, квазіперіодичний розподіл вузлів на прямий породжується проєктуванням тільки тих вузлів двовимірних ґраток, які потрапляють всередину смуги проєктування. Горизонтальні та вертикальні відрізки всередині смуги проєктуються у довгі (L) та короткі (S) відрізки на X'' . Характер розподілу вузлів одновимірних ґраток визначається тангенсом

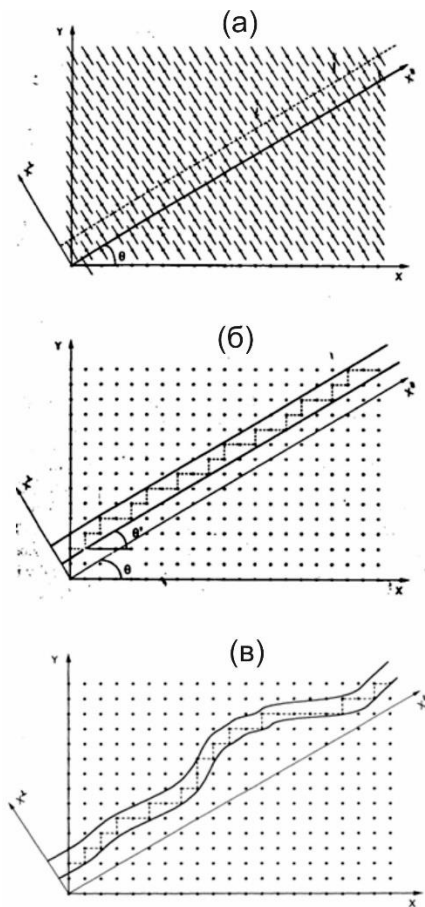


Рис. 1.4. Схема методів перерізу (а) і проєктування (б) у випадку одновимірного квазікристалу [19]; схема «генерації» фазонного безладу у квазікристалічній структурі (в).

кута нахилу. Отримані проєктуванням ґратки періодичні лише тоді, коли (Θ – кут нахилу смуги проєктування до напрямку осі x) раціональний.

Цю ж процедуру легко екстраполювати і для випадку квазікристалічної структури у двох або трьох вимірах. Так, для отримання тривимірної структури ікосаедричного квазікристалу процедура побудови зводиться до вирізання «труби» у шестивимірному просторі, на відміну від вирізання «смуги» для двовимірного випадка. Такий підхід дозволяє проводити індексацію дифракційних рефлексів від квазікристалічної структури. Особливості будови квазікристалічних структур зумовлюють виникнення в них дефектів, що не зустрічаються в періодичних матеріалах, - так званих фазонних дефектів [27-31]. Так, «вигинання» смуги проєктування (рис. 1.4в) може призвести до спотворення фазонними дефектами квазікристалічної послідовності.

Фазонні ступені свободи виникають у квазікристалах, як наслідок некристалографічної симетрії цих структур і пов'язані з перестановками структурних одиниць квазікристалічних ґраток [27]. У найпростішому випадку фазонний дефект відповідає атомному стрибку з однієї атомної позиції до іншої прилеглої, що має подібне локальне оточення. Фазонний безлад відповідає суперпозиції довгохвильових флуктуацій (між 10 і 150 Å) у структурі, що і веде до скорельованих фазонних стрибків [31]. Фазонні ступеня свободи (зміщення, деформації) квазікристалів настільки ж реальні та важливі, як і звичайні фізичні зміщення та деформації. Так, наприклад, фазонний безлад призводить до розширення та зміщення дифракційних піків від ікосаедричної структури.

Електронна дифракція від квазікристалів може бути описана, як дифракція від квазіґратки на основі неперіодичних тривимірних плиток Пенроуза (3DPT) (див. п. 1.1). В роботі [32] було запропоновано підхід поєднання

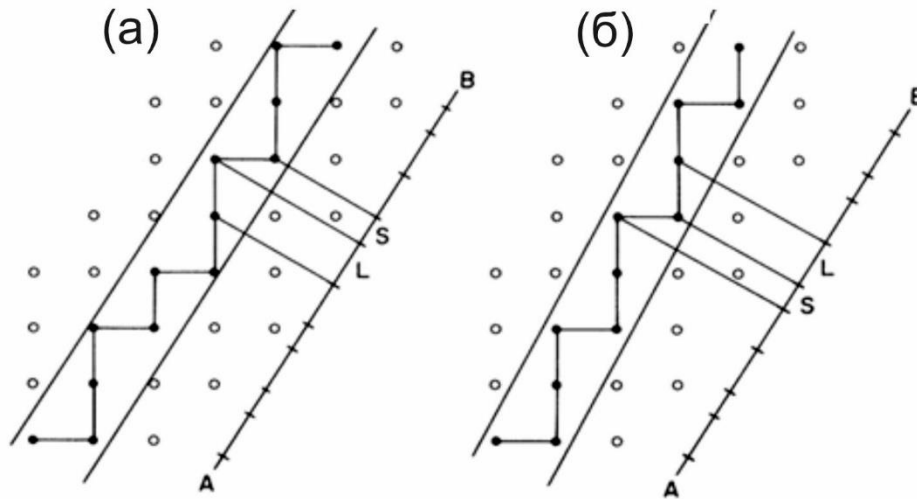


Рис. 1.5. Схема генерації квазікристала (а) і періодичного апроксиманта (б) при неспівмірному і співмірному куті проєктування [32].

апроксимантних кристалічних і квазікристалічних структур, оснований на тому припущенні, що 3DPT або квазікристал є границею послідовності періодичних структур з максимально великими елементарними комірками. При цьому використовується підхід, згідно з яким 3DPT (квазікристал) описується як проєкція з шестивимірної гіперкубічної ґратки на тривимірну проєкційну гіперплощину при неспівмірній орієнтації (рис. 1.5).

Співвідношення між такою структурою та періодичною структурою проілюстровано на рис. 1.5, на якому показано одновимірні послідовності із довгими (L) та короткими (S) відрізками ліній. В обох випадках Рис. 1.5 (а, б) елементи плитки генеруються проєктуванням ребра двовимірної ґратки на пряму АВ, яка знаходиться під кутом нахилу θ , для якого $ctg(\theta) = \tau$, де $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$. При виборі границь для проєктування використовують так звану смугу проєктування, яка також має кут нахилу θ' . Коли $\theta' = \theta$, в результаті проєктування виникає одновимірний аналог плиток Пенроуза, в той час, коли $cot(\theta') = 2/1, 3/2, 5/3, \dots$ виникають періодичні структури, які складаються з тих саме структурних елементів.

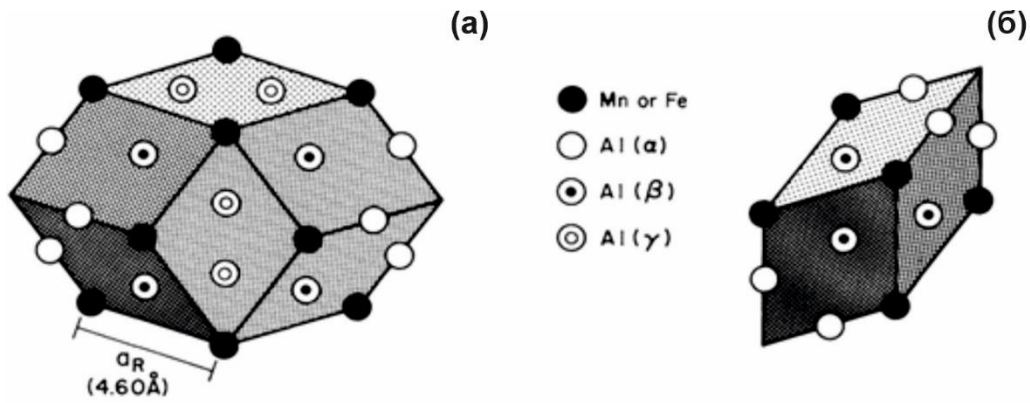


Рис.1.6. Ромбічний додекаедр (а) і витягнутий ромбоедр (б), «декоровані» атомами Al та Mn або Fe в структурі $\alpha(\text{AlMnSi})$ або $\alpha(\text{AlFeSi})$. Кожне ребро має відповідну довжину a_R і лежить вздовж напрямку однієї з осей 5-го порядку. Атоми всередині додекаедру і ромбоедру не показані [32].

За допомогою використання подібної процедури проєктування 3DPT можна генерувати скінченні 3DPT з кубічною (гексагональною, тетрагональною, та інш.) структурою. Аналогами відрізків L і S є тонкі (витягнуті) та товсті (сплюснені) ромбоедри з довжинами ребер a_R , орієнтованих в 12 ікосаедричних напрямках. Якщо орієнтація в 6-вимірному просторі трьох площин смуги проєктування задається трьома базисними векторами: $(p, p, q, 0, 0, q)$, $(q, -q, 0, p, p, 0)$ та $(0, 0, p, q, -q, -p)$, то в результаті можна отримати 3DPT за умови $p/q \rightarrow \tau$. Якщо замість цього взяти $\frac{p}{q} = \frac{1}{0}, \frac{1}{1}, \frac{2}{1}, \dots$ можна отримати послідовність періодичних кубічних структур з відповідними параметрами ґратки: $a, a\tau, a\tau^2 \dots$, де $a = (2 + 2/\sqrt{5})^{1/2} a_R$.

Співвідношення витягнутих та сплюснених ромбоедрів n_p/n_o , необхідних для створення елементарної комірки в цих структурах: $4/4, 20/12, 84/52 \dots$ послідовність, яка наближається до значення τ для 3DPT.

В роботі[32] було вперше показано, що структура кристалічного сплаву $\alpha(\text{AlMnSi})$ може бути описана за допомогою «декорованих атомами» ромбоедричних тривимірних плиток Пенроуза, які упаковані в періодичні структури. При цьому розглядаються два види плиток: сплюснені ромбоедри

(OR) і витягнуті ромбоєдри (PR), що мають ромбічні грані, в яких кожне ребро орієнтоване паралельно одному з векторів від центру до вершини уявного ікосаедру (див. рис. 1.6).

Усі ребра мають однакову довжину a_R , яку назвали «параметром квазіґратки» [32]. Параметр квазіґратки для структур $\alpha(\text{AlMnSi})$ становить 0,46 нм. З іншого боку, параметр ґратки для цієї структури дорівнює 1,268 нм, що означає відповідність даної структури 1/1-апроксиманту до ікосаедричної фази. Ті самі плитки, упаковані квазіперіодично, утворюють тривимірну плитку Пенроуза (3DPT). Періодичні апроксимантні і 3DPT структури можуть бути отримані проєктуванням з шестивимірної простої кубічної ґратки [32-34].

Повністю аналогічна процедура конструювання застосовується до d -вимірних квазікристалів, що проєктуються з D -вимірного простору, включаючи ікосаедричний квазікристал з $d = 3$ і $D = 6$. Подібно тому, як обернена ґратка звичайних кристалів утворена базисом із трьох векторів, ікосаедричні структури утворюються за допомогою шести базисних векторів. Знову ж таки, має сенс подумати про шестивимірну ґратку, яка була спроектована в тривимірний простір. Відповідно до цієї точки зору, кожен з векторів e_{\parallel}^i , що генерує дифракційну картину є проєкцією базисного вектору e^i шестивимірної оберненої ґратки:

$$e^i = (e_{\parallel}^i, e_{\perp}^i), i = 1, \dots, 6 \quad (1.1)$$

Це також вказує на існування іншого набору векторів e_{\perp}^i , які задають ортогональний тривимірний простір. Коли вектори e_{\parallel}^i направлені вздовж шости осей симетрії п'ятого порядку для ікосаедру (Рис.1.7), дифракційна картина із лінійної комбінації таких векторів буде мати таку ж симетрію. Якщо обрати одиничні вектори e_{\parallel}^i та e_{\perp}^i , то скалярний добуток векторів буде дорівнювати:

$$e_{\parallel}^i \cdot e_{\parallel}^j = e_{\perp}^i \cdot e_{\perp}^j = \pm 1/\sqrt{5} \quad (i \neq j) \quad (1.2)$$

Загальний дифракційний вектор визначається наступним виразом [32]:

$$g_{\parallel} = \frac{\pi}{a} \sum_{i=1}^6 n_i e_{\parallel}^i \quad (1.3)$$

де n_i є цілими числами і можуть розглядатися як індекси. Масштабування дифракційної картини забезпечується вибором параметра квазіґратки a , яка задає довжину ребра ромбоєдричної комірки, що утворює тривимірну плитку Пенроуза.

Для кожного дифракційного вектора, який заданий виразом (1.3), існує відповідний вектор у псевдопросторі:

$$g_{\perp} = \frac{\pi}{a} \sum_{i=1}^6 n_i e_{\perp}^i \quad (1.4)$$

Для примітивних квазікристалів з ідентичними точковими атомами у вершинах ромбоєдричних комірок інтенсивності суворо залежать від g_{\perp} . Проте, декорування ромбоєдричних комірок атомами додає деяку залежність інтенсивності від g_{\parallel} . В той же час, щільна система дифракційних піків в малій області оберненого простору g_{\parallel} має різні інтенсивності саме завдяки великій різниці у g_{\perp} [32].

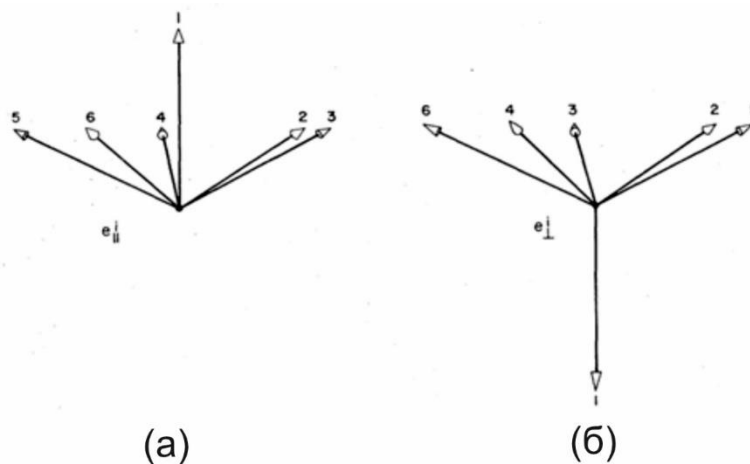


Рис. 1.7. Ікосаедричні базисні вектори у фізичному просторі (а) і псевопросторі (б) системи індексації В. Елзера [32].

Значення інтенсивності для найбільш помітних дифракційних піків для примітивного ікосаедричного квазікристалу наведено в табл. 1.1.

Завдяки важливій властивості самоподібності квазікристалів вектори g_{\parallel} і g_{\perp} мають задовольняти певним вимогам. Правило самоподібності задається матрицею перетворення M_{ij} :

$$M_{ij} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Матриця M_{ij} відіграє фундаментальну роль у формалізмі самоподібності ікосаедричних квазікристалів. При цьому мають задовольнятися правила:

$$M^2 = M + 1 \quad (1.6)$$

$$M^{-1} = M - 1$$

Табл. 1.1. Піки ікосаедричного квазікристалу для значень $|n_{\parallel}| < 25$ і $|n_{\perp}| < 3.4$. Інтенсивності відповідають примітивному квазікристалу з однаковими точковими зарядами, розташованими у вершинах ромбоєдрів. Величини дифракційних векторів $|g_{\parallel}|$ для квазікристалічної структури системи Al-Mn може бути отримана шляхом ділення $|n_{\parallel}|$ на постійну квазіґратки, $a = 0,460$ нм [32].

n_{\parallel}	n_{\perp}	$I(n_{\perp})$	Пар ніст ь	n1	n2	n3	n4	n5	n6	Номер рефлексу
0,000	0,000	1,000000	0	0	0	0	0	0	0	23
3,142	3,142	0,000043	1	1	0	0	0	0	0	22
5,345	3,303	0,000800	0	1	1	0	0	0	0	21
7,489	1,768	0,238225	1	1	1	1	0	0	0	20
8,648	2,042	0,134 874	0	1	1	1	1	0	0	19
11,440	2,701	0,013211	1	2	1	1	1	0	0	18
12,230	2,887	0,003335	0	2	1	1	1	1	0	17
13,308	0,742	0,794142	1	2	1	1	1	1	1	16
13,993	1,262	0,501572	0	2	2	1	0	0	1	15
14,341	3,385	0,001817	1	2	2	1	1	0	1	14
15,871	2,172	0,096 895	1	2	2	2	1	0	0	13
16,450	2,400	0,047775	0	3	1	1	1	1	1	12
18,074	2,981	0,001404	1	3	2	1	1	1	1	11
18,584	3,151	0,000001	0	3	2	2	1	0	0	10
19,311	1,464	0,387990	1	3	2	2	1	0	1	9
19,789	1,784	0,230827	0	3	2	2	1	1	1	8
21,159	2,512	0,031390	1	3	3	2	0	0	1	7
21,596	2,711	0,012579	0	3	3	2	1	0	1	6
22,641	0,780	0,774703	0	3	3	2	0	0	2	5
22,858	3,237	0,000253	1	4	2	2	1	1	1	4
23,263	3,394	0,001633	0	3	3	3	1	0	0	3
23,847	1,932	0,172020	1	3	3	3	1	0	0	2
24,236	2,185	0,09319	0	4	2	2	2	1	1	1

При перетворенні одного базису в інший мають виконуватися правила самоподібності:

$$(e_{\parallel}^i) = \sum_{j=1}^6 M_{ij} e_{\parallel}^j = \tau e_{\parallel}^i \quad (1.7)$$

$$(e_{\perp}^i) = \sum_{j=1}^6 M_{ij} e_{\perp}^j = -\tau^{-1} e_{\perp}^i$$

Із виразів (1.7) видно, що величини e_{\parallel}^i збільшуються у τ разів, в той час, як e_{\perp}^i навпаки зменшується у τ разів.

Завдяки цьому ефекту перетворення самоподібності для дифракційного вектору рефлексів із парними індексами (Табл. 1.1) мають задовольнятися наступні залежності:

$$g'_{\parallel} = \tau g_{\parallel} \quad (1.8)$$

$$g'_{\perp} = -\tau^{-1} g_{\perp}$$

А для дифракційного вектору для рефлексів з непарними індексами мають задовольнятися такі залежності:

$$g'_{\parallel} = \tau^3 g_{\parallel} \quad (1.9)$$

$$g'_{\perp} = -\tau^{-3} g_{\perp}$$

Слід зазначити, що якщо за базисний вектор (100000) прийняти вектор (211111) у системі індексації В. Елзера [32], який у τ^3 разів більший за величиною, то можна отримати іншу аналогічну систему індексації П. Бансела (P. Bancel et al. [35]), яка відрізняється фактором масштабування.

При виборі базисних векторів вздовж осей 5-го порядку можливо 384 різних варіантів і в найбільш поширеній системі індексації Cahn et al. [36] базисні вектори обрано наступним чином:

$$e_i'' = \frac{1}{(1+\tau^2)^{1/2}} \begin{bmatrix} 1 & \tau & 0 \\ -1 & \tau & 0 \\ 0 & 1 & \tau \\ \tau & 0 & 1 \\ \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i \\ j \\ k \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

Для опису дифракційної картини від квазікристалічної структури також використовується проєкційний підхід. Якщо координати в шестивимірному просторі E_6 позначити через $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$, а відповідні базисні вектори як: $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$, то процедура побудови ікосаедричного квазікристалу полягатиме в проєктуванні E_6 в тривимірний фізичний простір E'' так, щоб спроектовані базисні вектори $e_1'', e_2'', e_3'', e_4'', e_5'', e_6''$ збіглися з базисними векторами ікосаедра. Це здійснюється за допомогою проєкційної матриці P :

$$P = \frac{1}{2\sqrt{5}} \begin{bmatrix} \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & \sqrt{5} \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

і $(e_1'' \ e_2'' \ e_3'' \ e_4'' \ e_5'' \ e_6'') = (a_1 \ a_2 \ a_3 \ a_4 \ a_5 \ a_6)P$. Матриця $P' = 1 - P$ генерує тривимірний простір E^\perp , ортогональний до E'' :
 $(e_1^\perp \ e_2^\perp \ e_3^\perp \ e_4^\perp \ e_5^\perp \ e_6^\perp) = (a_1 \ a_2 \ a_3 \ a_4 \ a_5 \ a_6)P'$.

Далі будуються базисні вектори a_x'', a_y'', a_z'' і $a_x^\perp, a_y^\perp, a_z^\perp$, які відповідають осям x'', y'', z'' у E'' і $x^\perp, y^\perp, z^\perp$ у E^\perp :
 $(a_x'' \ a_y'' \ a_z'' \ a_x^\perp \ a_y^\perp \ a_z^\perp) = (a_1 \ a_2 \ a_3 \ a_4 \ a_5 \ a_6)T$,

$$T = \frac{1}{(2\tau^2 + 2)^{1/2}} \begin{bmatrix} \tau & 0 & 1 & \tau & -1 & 0 \\ \tau & 0 & -1 & -\tau & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ -1 & \tau & 0 & 0 & -\tau & -1 \\ 0 & 1 & \tau & -1 & 0 & \tau \\ 1 & \tau & 0 & 0 & \tau & -1 \end{bmatrix}, \quad (1.12)$$

Якщо шестивимірний вектор оберненої ґратки позначити як $Q = (n_1 \ n_2 \ n_3 \ n_4 \ n_5 \ n_6)$, то проєкції його у паралельному і перпендикулярному просторах будуть визначатися формулами [36]:

$$Q_{x//} = \alpha a_{6D}^{-1} (h + h' \tau), \quad Q_{y//} = \alpha a_{6D}^{-1} (k + k' \tau), \quad Q_{z//} = \alpha a_{6D}^{-1} (l + l' \tau), \quad (1.13)$$

$$Q_{x\perp} = \alpha a_{6D}^{-1} (h' - h \tau), \quad Q_{y\perp} = \alpha a_{6D}^{-1} (k' - k \tau), \quad Q_{z\perp} = \alpha a_{6D}^{-1} (l' - l \tau),$$

де: $h = n_1 - n_4$, $h' = n_2 + n_5$,

$$k = n_3 - n_6, \quad k' = n_1 + n_4,$$

$$l = n_2 - n_5, \quad l' = n_3 + n_6,$$

$$\alpha = 1/\sqrt{2(2 + \tau)},$$

a_{6D} -параметр шестивимірної ґратки.

Два цілих індекси N і M , які використовуються для індексації рефлексів на дифракційній картині, визначаються із співвідношень:

$$N = h^2 + k^2 + l^2 + h'^2 + k'^2 + l'^2; \quad (1.14)$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$$

Розташування рефлексу, позначеного індексами (N, M) , в оберненому паралельному (фізичному) та перпендикулярному просторах задається такими співвідношеннями:

$$|Q_{//}| = \frac{\alpha}{a_{6D}} \sqrt{N + M\tau}, \quad (1.15)$$

$$|Q_{\perp}| = \frac{\alpha}{a_{6D}} \sqrt{\tau(N\tau - M)}$$

Величина $|Q_{//}|$ визначає розташування рефлексу на порошковій рентгенограмі за допомогою співвідношення:

$$d(h/h', k/k', l/l') = 1/|Q_{//}| = \frac{a_{6D}}{\alpha \sqrt{N + M\tau}}, \quad (1.16)$$

Для найпростішого випадку примітивних ікосаедричних ґраток інтенсивність визначається наступним виразом:

$$I \propto \left[\frac{\sin(Q_{\perp}/2)}{(Q_{\perp}/2)} \right]^2, \quad (1.17)$$

Видно, що I зростає, коли $Q_{\perp} \rightarrow 0$, так що експериментальні піки повинні мати малі Q_{\perp} . Зазначимо також, що вираз (1.17) не враховує атомні структурні фактори, які можуть змінити інтенсивність піків на дифракційній картині від реального квазікристалу.

$$d(h/h', k/k', l/l') = 1/|Q_{//}| = \frac{a_{6D}}{\alpha \sqrt{N + M\tau}} \quad (1.18)$$

Таким чином, за допомогою опису квазіперіодичної структури шляхом проєктування із високовимірної періодичної структури [32-36], дифракційна картина може бути проіндексована цілочисельними індексами, якщо число базисних векторів n приймається більшим за реальну розмірність простору. В рамках такого підходу аперіодична 3D кристалічна структура, що складається зі справжніх тривимірних атомів, розглядається як результат розрізання

періодичної n -вимірної ґратки, заповненої n -вимірними гіператомами. Густина електронних станів для фіктивних n -вимірних гіператомів, а також їх коефіцієнти розсіювання та точні позиції у вкладеному просторі можуть бути обчислені безпосередньо із експериментальної дифракційної картини.

1.4. Кластерний підхід при описі структури квазікристалів

Питання про певні закономірності, що визначають хімічний склад квазікристалів в різних системах сплавів, виникли досить давно і в кінці 80-х та на початку 90-х років ХХ століття було запропоновано кілька підходів щодо пошуку нових систем квазікристалів.

Так, наприклад, А. Tsai et al. [37] з використанням підходу Юм-Розері запропонували правила, що визначають хімічний склад квазікристалів з точки зору співвідношення електронної концентрації e/a , знайшовши, що область існування квазікристалів задовольняє певним значенням e/a . В. Grushko та ін. [38] запропонували підхід, згідно з яким квазікристали у потрібних системах розглядаються, як розширення квазікристалів у подвійних системах. К. Rabe et al. [39] використовували підхід квантових структурних діаграм для ідентифікації хімічних факторів, що сприяють утворенню квазікристалів. У роботах Р. Haussler et al. [40] та U. Mizutani et al. [41] більш фундаментально, ніж у [37], розглянуто механізм стабілізації Юм-Розері для квазікристалів, і показано, що певна комбінація складових елементів приводить до відкриття псевдощільнини на рівні Фермі.

Проте, зазвичай, всі зазначені підходи не давали можливості кількісного прогнозування розташування області існування квазікристалічної фази на фазових діаграмах.

1.4.1. Геометричні аспекти будови квазікристалічних структур. Відомо [42], що структура низки складних сполук в значній мірі визначається геометричними вимогами до упакування сфер. Зокрема, геометрична щільна

упаковка рівних сфер приводить до конфігурацій з координаційним числом (к.ч.) 12 з кубоктаедром у кубічній щільній упаковці (ГЦК) або двійнікованим кубоктаедром в гексагональній щільній (ГЩ) упаковці [43]. Обидві структури мають тетраедричні та октаедричні розташування атомів (Рис.1.9). Більш високої щільності упаковки можна досягти, використовуючи лише тетраедри, що приводить до конфігурації з к.ч.12, в якій багатогранником буде ікосаедр [44]. У цьому випадку відстань від вершини до центру трохи відрізняється від відстані між атомами у вершинах. Це відомо як геометрична фрустрація.

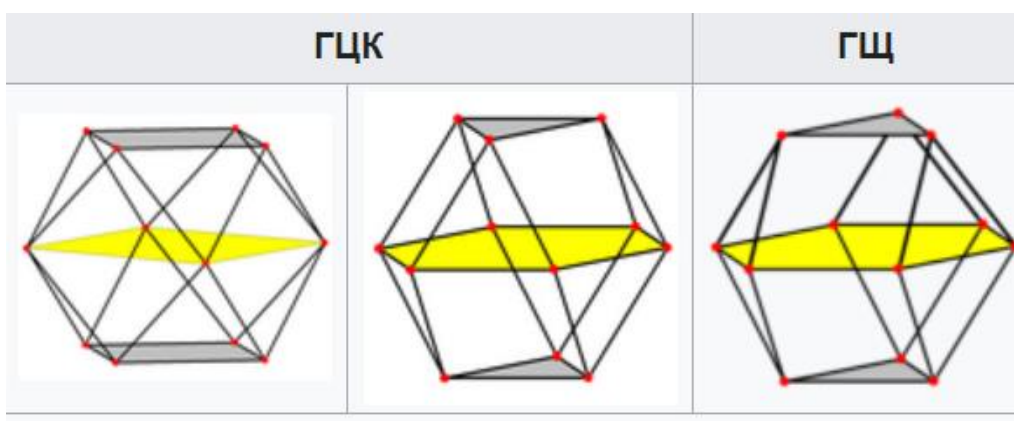


Рис. 1.9 ГЦК-пакування може бути орієнтовано по-різному, і в залежності від орієнтації окремі його шари мають квадратне або трикутне пакування. Це можна бачити по кубоктаедру з 12 вершинами, який представляє положення центрів 12 сфер навколо центральної сфери.

Типові складні кристалічні структури, зокрема сплави перехідних металів, мають ікосаедричні координаційні сфери з к.ч. 12 з «трикутними» координаціями з більшим к.ч. (14, 15 і 16) (рис. 1.10), які забезпечують відповідні місця для більших атомів у складі сплаву [43,44]. Очевидно, що для реалізації ікосаедричного координаційного багатогранника необхідні легуючі атоми різного розміру. В отриманій структурі великий атом відіграє центральну роль. В сплавах зі складною кристалічною будовою ікосаедрична

координаційна сфера може зустрітися в одинарних, бінарних, потрійних та інших системах [43].

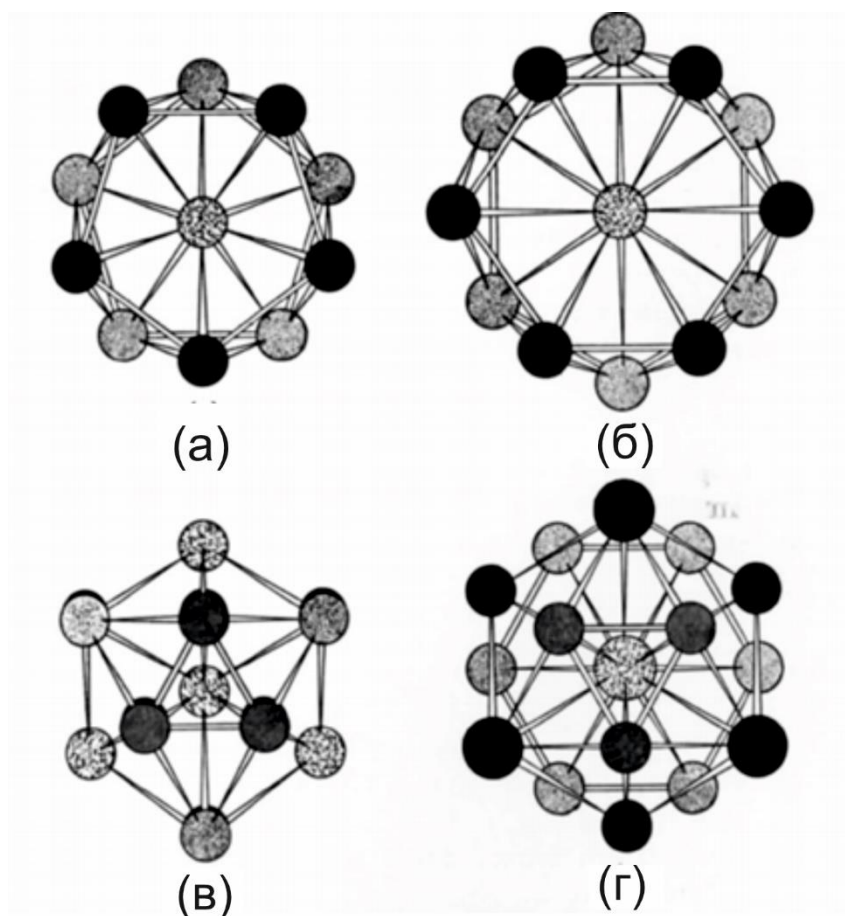


Рис. 1.10. Чотири «нормальних координаційних поліедри» для сплавів зі складною кристалічною будовою [44]. Для к.ч.12, не показані дві сфери зверху і знизу центральної сфери вздовж осі п'ятого порядку. Так само не показані дві сфери над і під центральною сферою з к.ч. 14, уздовж осі 6-го порядку. Для к.ч. 16 не показана одна сфера нижче центральної сфери. (а) Ікосаедр, к.ч. 12. (б) к.ч. 14. (в) к.ч.15.(г) к.ч. 16

Коли два або більше металевих елементів утворюють сплав, його структура може бути твердим розчином, кристалічним інтерметалідом, квазікристалічним інтерметалідом або склом. Хоча деякі квазікристали є стабільними, усі структури скла є метастабільними. Згідно з правилами Юм-Розері, у випадку, коли складові елементи мають невелику різницю в атомних радіусах, електронегативності і концентрації валентних електронів (VEC), формується твердий розчин. Сильне порушення цих емпіричних правил

приводить до склоутворення, як показано в роботі Inoue [45]. В тих випадках, коли відхилення від факторів, перерахованих Юм-Розері, не настільки помітне, утворюються кристалічні інтерметаліди. При цьому, можуть формуватися фази Цинтля у випадку, коли елементи мають велику різницю електронегативності, фази Юм-Розері (з певною величиною електронної концентрації) або фази Франка–Каспера (з певним співвідношенням розмірів атомів), залежно від конкретного фактору, який відіграє вирішальну роль [46]. Такі ж фактори в принципі працюють і для випадку квазікристалічних інтерметалідів, хоча історично квазікристали вважалися електронними сполуками Юм-Розері, для яких основним фактором є концентрація валентних електронів [37].

1.4.2. Класифікація квазікристалічних систем на основі атомів великих розмірів. В той же час, як показано в роботах [43,47], при розгляді квазікристалів як електронних сполук Юм-Розері, пов'язаних з певною концентрацією валентних електронів, слід брати до уваги всі три фактори: розмір атомів, електронегативність і концентрацію валентних електронів. Наприклад, беручи до уваги всі ці фактори, в роботі Villars et al. [48] розглядалися необхідні умови для формування квазікристалів за допомогою квантових структурних діаграм, що дозволило навіть передбачити декілька нових квазікристалічних систем [39, 48]. Ще більшого прогресу вдалось досягнути, використовуючи підхід Д. Петіфора [49,50], який замість незалежного розгляду різних факторів, таких як розмір атомів, електронегативність і валентності, ввів деяку емпіричну величину - номер Менделєєва, яка характеризує властивості елементів в хімічному просторі, таким чином, щоб подібні за властивостями елементи

бути поширена на потрійні і четверні системи, розглядаючи їх як псевдобінарні.

Його методологія полягає в обчисленні середнього значення числа Менделєєва. Якщо A_xB_y розглядається як подвійний сплав, то четверний сплав із складовими атомами A, B, C і D можна розглядати як псевдоподвійний $A_xC_{1-x}B_yD_{1-y}$. Середні числа Менделєєва M'_A та M'_B задаються виразами: $M'_A = xM_A + (1-x)M_C$ і $M'_B = yM_B + (1-y)M_D$. Це було успішно застосовано до сполук AB і AB_3 , а потім і до сполук зі стехіометрією A_2B_3 , A_5B_2 та AB_6 , а також до відповідних квазікристалічних і апроксимантних сполук. У подвійних інтерметалідах цей єдиний параметр є достатнім для розрізнення структур і, як показано в роботах [43,47], карти Петіфора можуть бути успішно використані для прогнозування областей формування стабільних квазікристалів.

Зокрема, карти Петіфора дозволили підкреслити важливість атома найбільшого розміру у формування квазікристалічних сполук. Слідуючи підходу Петіфора, в роботі [43] запропоновано класифікацію квазікристалів на основі атомів Li, Mg, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Ca, Sc, Y і рідкоземельних елементів. В рамках такого уявлення в роботах [43,47] відмічається, що більшість квазікристалів можна розглядати як псевдобінарні інтерметаліди. Крім того, S. Ranganathan та інш. [43,47] виділяють чотири структурні класи квазікристалів в залежності від пов'язаних кристалів і запропонували бінарну кольорову схему для пояснення їх структури.

На рис. 1.11б показано зміну розміру атома як функцію числа Менделєєва [43]. Видно, що цей графік показує більш плавну зміну, ніж з атомним номером. Системи відомих квазікристалічних сплавів на основі атомів великого розміру показані в таблиці 1.2. Варто відзначити, що при збільшенні розміру найбільшого атома, вміст найбільших атомів зменшується від 70 до 10% із супутніми змінами стехіометрії та структури відповідного кристала.

1.4.3. Класифікація квазікристалів та апроксимантів за структурними класами. Квазікристалічну структуру можна класифікувати кількома способами на основі компонентів, хімії та структури. Кількість компонентів призводить до подвійних, потрійних, четверних і багатокомпонентних квазікристалів. Хімічний клас базується на основному компоненті, тому існуючі квазікристали можна поділити на системи на основі Al-, Mg-, Zn-, Cd-, Ti-, Zr та Hf. Проте, більш глибокою є класифікація структурних класів квазікристалів за допомогою кристалічних апроксимантів, з якими вони мають подібні атомні конфігурації.

Квазікристали Al–Cu–Li, які раніше вважалися на основі алюмінію, розглядаються як основані на літії. Квазікристали на основі як Li, так і Mg належать до класу Бергмана. Стехіометрія квазікристалів на основі Li та Mg знаходиться на рівні 30–40%. Квазікристали на основі Al, Ga, Ti, Zr і Hf основані на цих же великих атомах. І склад, і розмір атомів призводять до однієї класифікації. Квазікристали на основі Al та Ga належать до класу Маккея, в яких вміст Al та Ga знаходиться в діапазоні 65–80%. Квазікристали на основі Ti, Zr і Hf належать до класу Куо (Ti_2Ni) [53]. Вміст перехідних елементів IV групи знаходиться в діапазоні 66–80%. Квазікристали на основі Zn і Cd основані в дійсності на рідких землях Y, Sc, Yb і Ca, вміст яких складає 10–15%.

1.4.3.1. Квазікристали на основі кластерів Бергмана. Розширений кластер Бергмана (рис.1.12) відповідає атомній сукупності з 137 атомів, розташованих у 7 оболонках [8]: центральний атом (1), ікосаедр (12), додекаедр (20), другий ікосаедр (12) (додекаедр та ікосаедр разом утворюють триаконтаедр), усічений ікосаедр (60), додекаедр (20) та ще один ікосаедр (12). На рис. 1.12 показано кластер Бергмана з місцями розташування великих та малих атомів, позначених різними кольорами. Ймовірність зайнятості є

умовною та визначається шляхом розгляду атомних декорувальних, запропонованих для апроксимантів та квазікристалів. Великі атоми «А» на рис. 1.12 відповідають або Li або Mg, тоді як маленькі атоми «В» відповідають

Табл. 1.2. Системи квазікристалічних сплавів [43]

Атом великого розміру	Атомний радіус, нм	Приблизна доля атомів великого розміру, %	Типові системи сплавів	Структурний клас	Кристалічний апроксимант
Li	0.156	33-40	Li-Al-(Cu,Au,Zn)	Кластер Бергмана	Mg ₃₂ (ZnAl) ₄₉
Mg	0.160	33-40	Mg-Al-(Pd,Cu,Ag,Zn) Mg-Ga-Zn		
Al	0.143	65-70	Al-Cu-(Fe,Os,Ru) Al-Pd-(Mn,Tc,Re) Al-Pd-(Os,Ru)	Кластер Маккея	α -Al-Mn-Si
Ga	0.135		Ga-Mn Ga-Cu-Fe-Si		
Ti	0.146	66-80	Ti-Zr-Ni	Кластер Куо	Ti ₂ Ni
Zr	0.160		Zr-Ni-Cu-Al		
Hf	0.158		Hf-Ni-Cu-Al-Ti		
Рідкісно-земельні елементи	0.176-0.180	10	Zn-Mg-RE	Кластер Тсая	Cd ₆ Yb
	0.173-0.204	15	Cd-Mg-RE		
Sc	0.164	15	Zn-Mg-Sc Cu-Ga-Mg-Sc		
Yb	0.193		Cd-Yb Ag-In-Yb, Ag-In-Mg-Yb, Mg-Cd-Yb		
Ca	0.197		Cd-Ca Ag-In-Ca, Ag-In-Mg-Ca, Mg-Cd-Ca		

суміші Al/Ga та Zn/Cu/Ag/Au/Pd/Pt. Може відбуватися деяке змішування позицій. Стехіометрія таких псевдодобінарних сплавів відповідає сполученню A₂B₃.

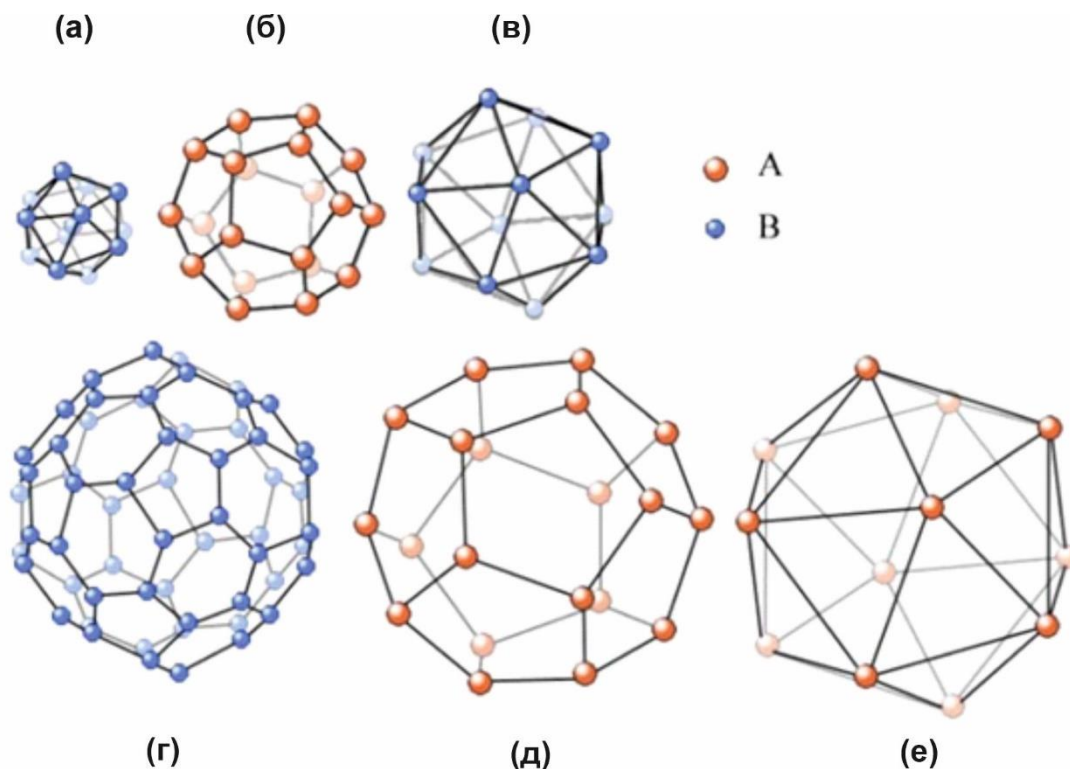


Рис.1.12. Кластер Бергмана, що містить 7 оболонок (137 атома): центральний атом (1 атом) і ікосаедр (12 атомів) (а), додекаедр (20 атомів) (б), другий ікосаедр (12 атомів) (в), усічений ікосаедр (60 атомів) (г), додекаедр (20 атомів) (д) та ще один ікосаедр (12 атомів) (е) [43].

Крім того, як зазначено в роботі [54], в бінарних кристалічних інтерметалідах існує кореляція між положенням елемента в періодичній таблиці (s-, p-, d-, f-елементи) та заповненням атомних конфігурацій в структурі. Як виявилось, чотири набори класів відповідають чотирьом різним орбітям найбільшого атома і, отже, існує чотири різних способів заповнення основної ікосаедричної конфігурації. Також існує можливість появи вакансій на деяких місцях атомної конфігурації. Особливо важливим є переважна заповненість певних місць конфігурації саме великими або малими за розміром атомами. Такий структурний аспект відмічали в роботі [55], де автори стверджували, що атомні позиції у конфігурації можна розділити на електропозитивні та

Табл.1.3. Квазікрис­тали на основі кластерів Бергмана [43] при роз­гляді їх як псевдобінарних інтерметалідів.

Сплав	Середній номер Менделєєва, M_B	Співвідношення e/a
(1) Великий атом (А): літій, номер Менделєєва, $M_A=12$		
Li30-Al60-Au10	78.6	2.20
Li30-Al60-Cu10	78.9	2.20
Li30-Al60-Cu8-Au2	78.7	2.20
Li35-Al51-Zn17	79	2.22
(2) Великий атом (А): магній, номер Менделєєва, $M_A=73$		
Mg44-Al44-Pd12	77.6	2.20
Mg35-Al50-Ag15	77.9	2.35
Mg36-Al55-Cu9	77.8	2.46
Mg36-Al25-Zn38	77.6	2.23
Mg38-Al42-Zn15-Cu5	78.4	2.37
Mg37-Ga20-Zn43	77.6	2.20
(3) Великий атом (А): літій і магній, номер Менделєєва, $M_A=12$ і 73		
Li16.5-Mg20-Al51-Cu12.5	78.4	2.22
Li25.9-Mg20-Al51-Cu12.5	78.4	2.15

електронегативні і припустили, що фази Бергмана можна розглядати як гібрид фази Цинтля та фази Юм-Розери.

При аналізі квазікрис­талів на основі літію або магнію в роботах [55, 56] ці елементи розглядалися, як елемент Менделєєва «А», в той час як решта вважалися елементом «В». Розраховане середнє число Менделєєва становило від 77 до 79 (табл. 1.3). Четверні сплави Mg–(Zn,Cu–Al), Mg–(Zn–Al,Ga) та (Li,Mg)–(Al,Cu) також можна розглядати як псевдо бінарні сполуки на основі кластерів Бергмана. Важливо також відмітити, що при роз­гляді сполуки $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ Бергман та інші зазначали, що хоча вміст Mg становив близько 40%, кількість Zn і Al може змінюватися в широких межах і це є суттєвою ознакою її псевдобінарної природи [56]. В свою чергу В. Елзер [57] припускав,

що структурні моделі квазікристалів в основному базуються на бінарних сполуках, в той час, як більшість квазікристалів складається з трьох елементів. Цей факт він пояснював тим, що функція третього елементу є лише «легування» сплаву для досягнення певної величини електронної концентрації [57].

1.4.3.2 Квазікристали на основі кластерів Маккея. Розширений кластер Маккея (рис. 1.13) відповідає сукупності із 115 атомів у п'яти оболонках [47,58]: центральний атом (1), ікосаедр (12), ікосододекаедр (30), більший ікосаедр (12) і ромбоікосододекаедр (60) [59, 60]. Хоча конкретні заповнення атомів можуть дещо відрізнятися при переході від

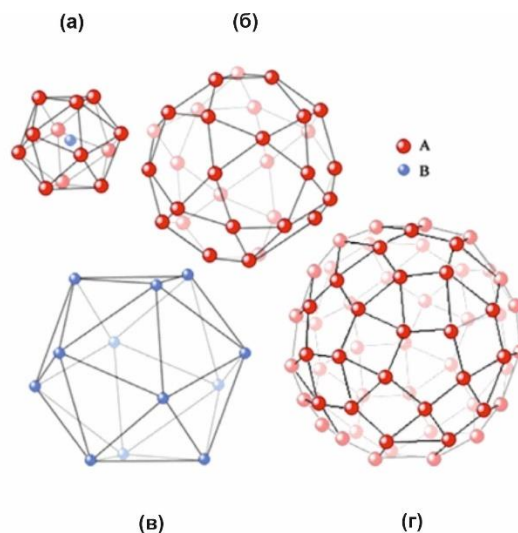


Рис.1.13. Кластер Маккея з 115 атомів у п'яти оболонках [24]: центральний атом (1) і ікосаедр (12 атомів) (а), ікосододекаедр (30 атомів) (б), великий ікосаедр (12 атомів) (в) і ромбоікосододекаедр (60 атомів) (г).

однієї системи до іншої. Дана модель розглядає 2 типи атомних позицій: «А» і «В». «А» відповідає великим атомам, якими можуть бути або Al, або Ga, а також в певних випадках Si та Ge. «В» є одним із наступних перехідних металів: (Cu, Fe/Os/Ru), (Pd, Mn/Tc/Re). В таблиці 1.4 наведено приклади

Табл.1.4. Квазікристали на основі кластерів Маккея [43] при розгляді їх як псевдобінарні інтерметаліди

Сплав	Середній номер Менделєєва, M_B	Співвідношення e/a
(1) Великий атом (A): алюміній, номер Менделєєва, $M_A=80$		
Al ₆₃ -Cu ₂₅ -(Fe,Ru,Os) ₁₂	68.4/68.8/69	1.76
Al ₇₀ -Pd ₂₁ -(Re,Mn,Tc) ₉	65.7/66.0/66.3	1.74
Al ₇₀ -Pd ₂₀ -(V,Co/Cr,Fe/Mo,Ru/W,Os) ₁₀	64-66.7	1.74
Al ₇₂ -Pd ₁₇ -(Ru,Os) ₁₁	66.5/66.3	1.87
Al ₅₂ -Pd ₃₁ -Mg ₁₇	70.4	1.90
Al ₇₀ -Rh ₂₂ -Mg ₈	68.2	1.88
Al ₇₄ -Mn ₂₀ -Si ₆	65.8	1.74
Al ₇₄ -Mn ₁₅ -Fe ₅ -Si ₆	66	1.74
(2) Великий атом (A): галій, номер Менделєєва, $M_A=81$		
Ga ₃₅ -Fe ₄₁ -Cu ₅ -Si ₁₉	68.9	
Ga ₄₂ -Co ₄₀ -Cu ₁₈	66.5	
(3) Великий атом (A): алюміній і галій, номер Менделєєва, $M_A=80$ і 81		
Al-Ga-Pd-Mn		

квазікристалів цього класу на основі Al та Ga. Незважаючи на те, що атомне заповнення може дещо варіюватися від системи до системи, модель, що була отримана для апроксиманта 1/1 в роботі [59], може служити базовою для всього цього класу квазікристалів. Зокрема, структуру таких квазікристалів можна розглядати, як двокомпонентну з двома типами вузлів «А» і «В». «А» є атомом великого розміру і може бути або Al, або Ga.

В деяких випадках в положеннях «А» можуть бути Si та Ge. «В» є перехідним металом із широкого діапазону: (Cu, Fe/Os/Ru), (Pd, Mn/Tc/Re). В таблиці 1.3 наведено приклади квазікристалів на основі кластерів Маккея, в яких Al та Ga є основними легуючими елементами. Число Менделєєва Al дорівнює 80. Середнє число Менделєєва для перехідних металів знаходиться в досить вузькому діапазоні від 64 до 70.4. При цьому, слід зазначити, що відхилення концентрації валентних електронів від величини $e/a=1.74$ для

деяких систем досить суттєво, що підтверджує правомірність додаткового використання чисел Менделєєва для класифікації структурного типу даних фаз. Важливим фактором також є те, що області стабільності квазікристалічних фаз згруповані разом на структурних мапах Петіфора.

1.4.3.3. Квазікристали на основі кластерів Куо. Даний тип апроксимантів, пов'язаний з квазікристалами на основі Ti, Zr і Hf, називають апроксимантами Куо [43]. Прототипом апроксимантів Куо був структурний тип інтерметаліду Ti_2Ni , який характеризується символом Пірсона cF96 і має постійну ґратки 1,13 нм, та зустрічається більш ніж у 60 інтерметалідів різних систем.

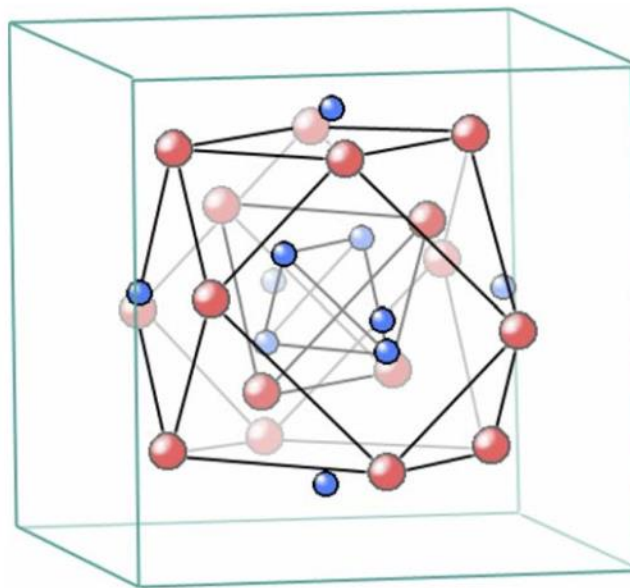


Рис. 1.14. Кластер Куо на прикладі 26-атомного кластеру γ -латунних сплавів з 4 вкладеними групами атомів: внутрішній тетраедр (4 атоми), зовнішній тетраедр (4 атоми), октаедр (6 атомів) і кубоктаедр (12 атомів).

Табл.1.5. Квазікристали на основі кластерів Куо [43,47] при розгляді їх як псевдобінарні інтерметаліди

Сплав	Середній номер	Співвідношенн
-------	----------------	---------------

	Менделєєва, М _В	я е/а
(1) Великий атом (А): титан, номер Менделєєва, М _А =51		
Ti27-Si17	68.9	1.74
Ti60-Cr32-Si8	68.6	
Ti60-Mn37-Si3	66.1	
Ti68-Fe26-Si6	66.0	
(2) Великий атом (А): цирконій, номер Менделєєва, М _А =49		
Zr-Pt	68	
Zr-Pt-Cu,Ag,Au		
Zr-Pd	69	
Zr-Pd-Cu,Ag,Au		
Zr70-Ni12-Cu11-Al8		
(3) Великий атом (А): гафній, номер Менделєєва, М _А =50		
Hf-Pt	68	
(4) Великий атом (А): цирконій і титан, номер Менделєєва, М _А =49 і 50		
Zr27-Ti53-Co20	66.5	1.87
Zr41.5Ti41.5Ni17	66.3	
Hf-Ti-Ni	65.8	1.74

Проте, даний тип відрізняється від трьох інших структурних класів апроксимантів тим, що не має великих концентричних ікосаедричних оболонок і параметр ґратки не може бути отриманий із постійної квазіґратки [43]. Тим не менш, легування ранніх перехідних металів, таких як Ti, Zr і Hf пізніми перехідними металами, такими як Ni, Pd і Pt призводять до формування квазікристалів, і щоб підкреслити специфіку їх структури, таку комбінацію розглядають як окремий клас. Структуру можна уявити як дві взаємопроникні одна в іншу алмазні ґратки, створюючи об'ємноцентрований кубічний каркас, хоча кінцева симетрія є гранецентрованою кубічною. Ni формує правильні тетраедри, а Ti утворює правильні октаедри, які з'єднуються створюючи між ними ікосаедри (рис. 1.14). Чотирикутні зірки атомів Ni

утворюють чотири взаємопроникаючі ікосаедри подібно до 26-атомного кластера в γ -латуні. Q.B. Yang [61] детально розглянув структуру інтерметалідів $Ti_2(Ni, V)$ і дійшов висновку, що вона ізоморфна сполуці $\alpha-Al-Mn-Si$ на основі кластерів Маккея. Зокрема, всі атоми мають високу координацію 12 або 14. Однак, на відміну від кластерів Маккея, розглянутих в п.1.3.2, ікосаедрична координаційна оболонка має заповнення як великими, так і малими атомами, що призводить до більш складної схеми забарвлення. Апроксимант Куо складається з кластерів γ -латуні та Ti_2Ni (Рис.1.14). Квазікристали на основі кластерів Куо спостерігаються в системах на основі Ti , Zr і Hf (табл.1.5). Варто відзначити, що середні значення номерів Менделєєва для атомів компонента «В» варіюються від 61 до 70, а для атомів великого розміру знаходяться в діапазоні від 41 до 51. Розрахунок значень e/a для даних сплавів не є однозначним і в деяких випадках не наведений.

1.4.3.4. Квазікристали на основі кластерів Тсая. Четвертим типом кластерів, який зустрічається в системах на основі Cd , Zn , Ag та Cu є 66-атомні кластери $Tsai$, що складаються з чотирьох послідовних оболонок: тетраедру (4), додекаедру (20), ікосаедру (12) і ікосододекаедру (30) (рис. 1.15). Номер Менделєєва M_A для Zn становить 76, і він утворює квазікристали з елементами, середній номер M_B яких знаходиться між 16 і 30. $Zn-Mg$ -рідкісноземельні елементи утворюють стабільні квазікристалічні фази з рідкоземельними елементами, чиє число Менделєєва знаходиться у проміжку від 22 до 27. Інші рідкоземельні елементи такі як: Nd , Pm , Sm , Tm , Yb і Lu , чий числа Менделєєва 30, 29, 28, 21, 17 і 20, відповідно, утворюють метастабільні квазікристали із цинком. Номер Менделєєва для ітрію дорівнює 25 і при

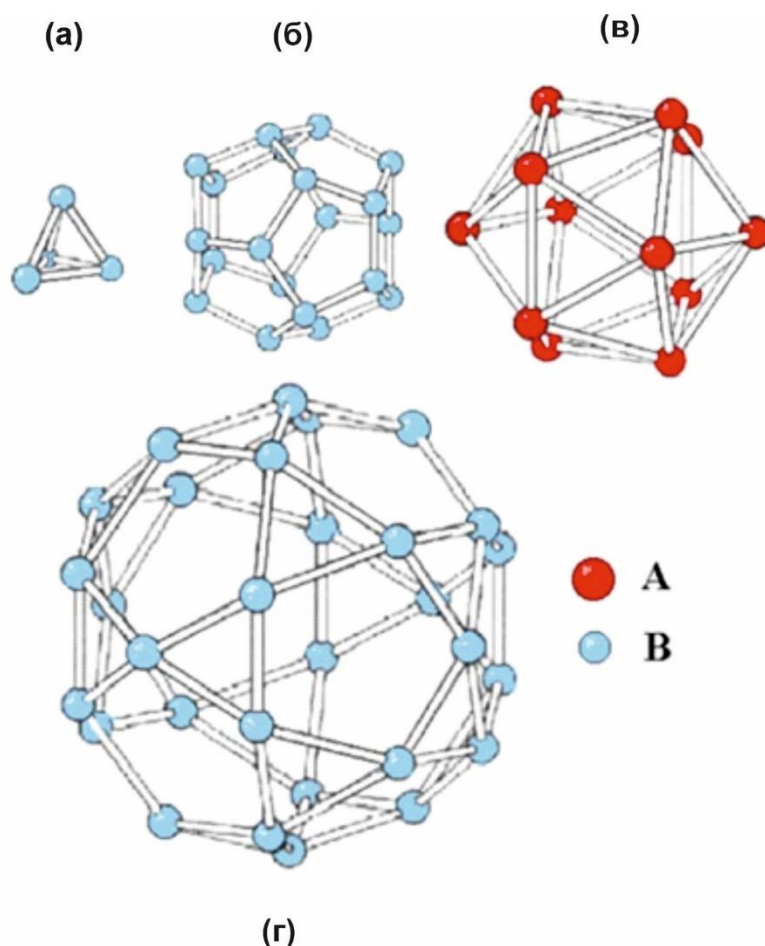


Рис. 1.15. Кластер Тсяя з 66 атомів: центральний тетраедр (4 атома) (а), додекаедр (20 атомів) (б), ікосаедр (12 атомів) (в) та ікосододекаедр (30 атомів) (г).

легуванні цинком він також утворює квазікристалічну фазу. Такі елементи, як Pr, Ce і La мають номери Менделєєва 31, 32 і 33, відповідно, і не утворюють квазікристалічних фаз із Zn (табл. 1.15) [43].

Запропонована в роботах [43,47] система класифікації квазікристалів є дотепер єдиною спробою узагальнення структурних уявлень і експериментальних даних про хімічні склади різних квазікристалічних систем. Незважаючи на те, що дана система опирається на уявлення про псевдобінарність квазікристалічних систем, що є певним наближенням і оперує феноменологічними характеристиками, такими як номер Менделєєва, який не має загальноприйнятого фізичного змісту, її можна вважати першою

Табл.1.6. Квазікристали на основі кластерів Тсая [43] при розгляді їх як псевдобінарні інтерметаліди

Сплав	Середній номер Менделєєва, M_B	Співвідношення e/a
(1) Великий атом (A): кальцій, номер Менделєєва, $M_A=16$		
Cd85-Ca15	75	2.0
Cd65-Mg20-Ca15	74.5	2.0
Ag42-In42-Ca16	75	2.0
Ag38-In38-Mg8-Ca16	74.8	2.0
(2) Великий атом (A): ітербій, номер Менделєєва, $M_A=17$		
Cd84-Yb16	75	2.0
Cd65-Mg20-Yb15	74.5	2.0
Ag42-In42-Yb16	75	2.0
Ag37-In37-Mg10-Yb16	74.8	2.0
Zn76-Mg10-Yb14	75.6	2.0
(3) Великий атом (A): європій, номер Менделєєва, $M_A=18$		
Cd65-Mg20-Eu15	74.5	2.0
(4) Великий атом (A): скандій, номер Менделєєва, $M_A=19$		
Zn85-Sc15	76	1.87
Zn80-Mg5-Sc15	75.8	
Zn75-(Mn,Fe,Co,Ni)10-Sc15	75.3, 75.4 75.5, 75.7	2.14, 2.05, 2.03, 2.01
Zn75-(Pt,Pd,Au,Ag)10-Sc15	75.9-76.0 76.0, 76.0.	1.95, 1.95, 2.05, 2.05
Cu48-Ga34-Mg3-Sc15	75.6	2.01
(5) Великий атом (A): рідкісноземельні елементи + ітрій, номер Менделєєва, $M_A=20-33$		
Zn60-Mg30-RE10 (RE=Er, Ho, Dy, Tb, Gd, 22-24, 26, 27)	75.0	2.10
Zn60-Mg30-Y10 (25)	75.0	2.10
Cd65-Mg20-RE15 (RE=Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, 20-24, 26, 27, 30)	74.5	2.15
Cd65-Mg20-Y15	74.5	2.15

відносно успішною спробою структурувати квазікристали за типом атомних кластерів і за базовим атомом великого розміру. Поділ на структурні класи було також підсилено шляхом їх пов'язування з величиною концентрації валентних електронів.

Кореляцію між типом кластерів і хімічним складом квазікристалів помічали і раніше. Так, відомо, що з точки зору атомної упаковки кластери Маккея мають як тетраедричні, так і октаедричні порожнечі, тоді як Бергмана кластер - це суворо тетраедрична щільноупакована структура. Тому, згідно з роботою [62], існує явна різниця в атомному середовищі, а також діапазоні складу атомів великого розміру в цих структурах, що визначає різницю у хімічному складі цих сполук.

1.5. Пошук нових систем квазікристалів та апроксимантів за допомогою машинного навчання

Варто зазначити, що з моменту відкриття квазікристалів дотепер виявлено близько 100 стабільних КК [63]. Однак величезна кількість потенційних квазікристалічних систем, серед яких можуть бути і напівпровідникові або антиферромагнітні квазікристали ще не відкриті. Навіть враховуючи лише трикомпонентні системи алюміній–перехідний метал (Al–TM), понад 1000 систем ще треба дослідити [63]. Наразі наявність або відсутність квазікристалічних фаз відома лише приблизно для 60 систем. Це підтверджує той факт, що механізм утворення квазікристалів залишається в основному невідомим. Внаслідок цього, ефективною альтернативою традиційним методам пошуку квазікристалів (див. п.1.3) є розробка алгоритму машинного навчання для прогнозування хімічних складів, які утворюють термічно стабільні квазікристалічні фази [63,64]. Вихідною змінною для моделі є хімічний склад, а результатом обробки є мітка класу, що представляє квазікристали, апроксимантні кристали та інші кристали. Модель використовувала вихідні дані про хімічні склади відомих структур, які були

відкриті до цього часу. Отримані таким методом «прогнозовані» квазікристалічні фази далі всебічно порівнювалися з відомими в літературі експериментальними фазовими діаграмами, що дозволило досягти суттєво високої ефективності прогнозування.

Зокрема, було показано, що бінарна класифікація комбінованого класу квазікристал/апроксимант порівняно зі звичайними періодичними кристалами є майже ідеально передбачуваною. Крім того, автори [63,64] за допомогою алгоритму машинного навчання виявили, що закон електронної концентрації Юм-Розері дійсно працює у випадку квазікристалів і апроксимантів.

Проблему було сформульовано у керованій системі навчання для класифікації будь-якого заданого хімічного складу в один з трьох різних класів: квазікристал, апроксимант та інші, включаючи будь-яку звичайну періодичну кристалічну фазу. Складові елементи сполуки характеризували за допомогою 58 ознак елементів, включаючи атомний номер, радіус зв'язку, радіус Ван-дер-Ваальса, електронегативність, теплопровідність, ширину забороненої зони, поляризованість, температуру кипіння та температуру плавлення, тощо. Використовуючи чотири різні статистики узагальнення (зважене середнє, зважена дисперсія, максимальне і мінімальне згладжування), зведені статистичні дані для кожного елементу було переведено у 232-вимірний ($= 58 \times 4$) дескрипторний вектор, який представляв його фізико-хімічні властивості (рис.1.16).

Як навчальний набір даних використовували перелік із 80 термодинамічно стабільних квазікристалів та 78 апроксимантів, виявлених дотепер, а також 10 090 відомих періодичних кристалічних структур. Автори [63, 64] використали метод випадкового лісу як класифікатор для побудови прогнозної моделі для вивчення відображення векторизованих композицій у трьох різних класах: квазікристали, апроксиманти та інші.

Зокрема, модель машинного навчання пошуку нових квазікристалічних та апроксимантних фаз в потрібних системах локально апроксимували рішенням системи таких рівнянь [64]:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{i=1}^3 c^i \eta_{en}(S^i) &\approx 0,15 \pm 0,00 \\
\Sigma_{i=1}^3 c^i \eta_p(S^i) &\approx 0,71 \pm 0,06 \\
\Sigma_{i=1}^3 c^i \eta_{vdW}(S^i) &\approx 409,05 \pm 3,37 \\
\Sigma_{i=1}^3 c^i \eta_{ie}(S^i) &\approx 6,49 \pm 0,09 \\
\Sigma_{i=1}^3 c^i \eta_{gs}(S^i) &\approx -4,57 \pm 0,18
\end{aligned}
\tag{1.19}$$

де (c^1, c^2, c^3) означають композиційні співвідношення трьох елементів (S^1, S^2, S^3) . П'ять характеристик елементів $\eta_{en}, \eta_p, \eta_{vdW}, \eta_{ie}, \eta_{gs}$ відповідають електронегативності, числу валентних електронів у р-оболонці, радіусу Ван-дер Ваальса, енергії первинної іонізації і енергії на один атом при $T=0$ К, розраховані за допомогою теорії функціоналу густини.

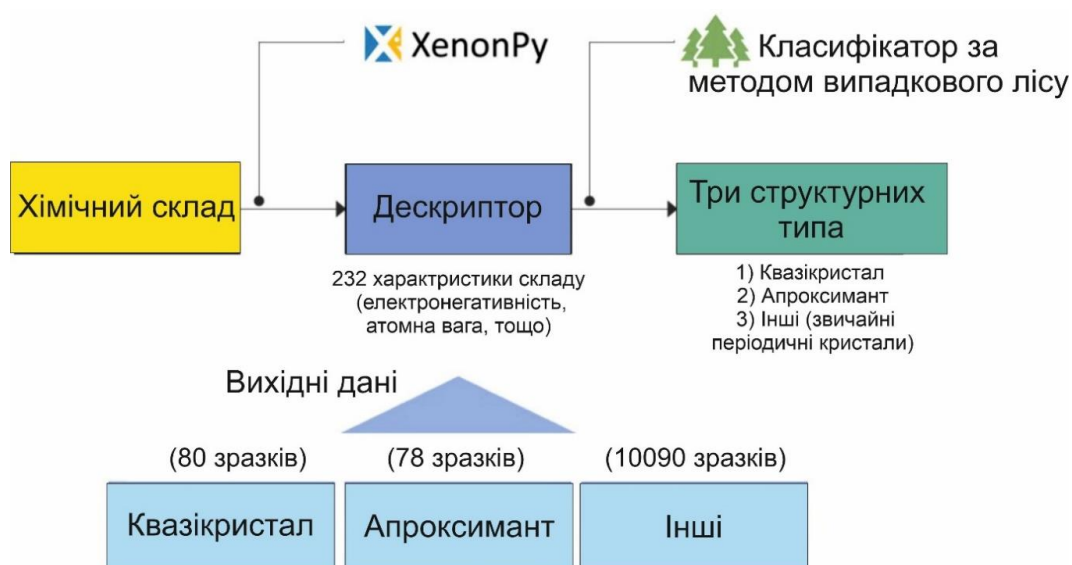


Рис.1.16. Схема робочого процесу машинного навчання для прогнозування хімічних складів, що утворюють квазікристали або апроксиманти.

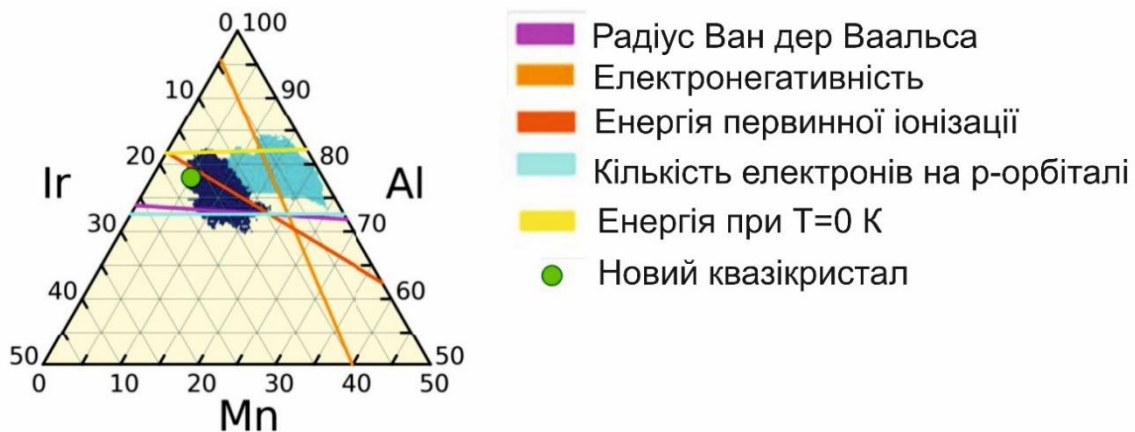


Рис.1.17. Прогнозована фазова діаграма для системи Al-Ir-Mn [44]. Ділянки, де прогнозується утворення квазікристалічної та апроксимантної фази виділено темно-блакитним та світло-блакитним кольором, відповідно. П'ять правил для формування фаз квазікристалічної/аморфної фази, запропонованих алгоритмом машинного навчання, представлені прямими лініями відповідного кольору.

В роботах [63,64] було підтверджено, що отримані емпіричні закономірності добре працюють у випадку алюмінієвих сплавів і всі квазікристалічні сплави з'являються поблизу точки перетину п'яти прямих ліній, що відображають ці правила.

На даний момент японські дослідники досить успішно застосовують машинне навчання для пошуку нових систем квазікристалів та апроксимантів. Зокрема, автори на основі скринінгу за допомогою даного підходу композиційного простору потрійних систем алюміній–перехідний метал виявили 185 систем, де прогнозується існування квазікристалічної фази [63,64]. Деякі з цих прогнозованих квазікристалічних фаз систем вже експериментально відкриті в системах Al-Ni-Os, Al-Ir-Mn (див. рис. 1.17) та Al-Ir-Fe.

1.6. Оптимальний хімічний склад квазікристалівна основі алюмінію згідно кластерного підходу Донга

В роботах Ч. Донга та ін. [16, 17] на базі кластерного уявлення про квазікристалічні сплави було запропоновано правила, що визначають хімічний склад квазікристалів, які складаються із ікосаедричних кластерів для випадку потрібних систем. Зокрема, Ч. Донг [65, 66] запропонував критерій варіативної лінії електронної концентрації e/a , який підкреслює кластерну природу квазікристалів. За допомогою такого підходу можливо з великою точністю обґрунтувати оптимальний хімічний склад всіх квазікристалів у сплавах систем Al-(Cu, Pd, Ni)-TM.

Загалом такий підхід складається з наступних кроків:

(1) Обираються конкретні кластери з невеличким атомом в центрі у збагачених алюмінієм кінцях подвійних фазових діаграм систем з кристалічних апроксимантів або топологічно близьких до них щільних пакувань. Потрібний квазікристал відповідає принаймні одній першій оболонці ікосаедричного кластеру з к.ч. 12 в бінарній підсистемі. Цей ікосаедр має також задовольняти вимогам топологічної щільної упаковки, тобто співвідношення середнього атомного радіусу дванадцяти атомів першої оболонки атомів до атомного радіусу центрального атому $R_{1/0}$, має бути близьким до значення 1.1085, для ідеального щільно упакованого ікосаедру. Ікосаедр має бути з'єднаний через інший кластер, щоб останній відіграв роль зв'язуючого елементу ікосаедра. Існує лише обмежена кількість зв'язуючих елементів: ікосаедричний кластер $Al_{11.1}Cu_{1.9}$ з к.ч. 12, і пентагональні призми з к.ч. 10, такі як $Al_{10.6}Pd_2$, антипризми Архімеда з додатковою вершиною, такі як Al_8Cu_3 і $Al_{10}TM$, і трикутні призми з боковими вершинами Al_9TM . Такі елементи мають відповідати геометричним вимогам ікосаедричного зростання, тобто симетрія ікосаедра має бути розширена за допомогою цих зв'язувальних кластерів.

(2) Будуються лінії кластерів шляхом з'єднання хімічних складів кластерів із третім елементом. Два кластери на основі алюмінію у двох бінарних

підсистемах визначають дві кластерні лінії. Точка перетину цих ліній дає склад квазікристалу, якщо його співвідношення e/a потрапляє у відповідний діапазон, який, зазвичай, становить 1,8–2,0.

(3) Конкретна структура та тип результуючого квазікристалу залежить від складових кластера. Наприклад, з'єднання ікосаедра за допомогою антипризми Архімеда з к.ч.10 становить основу структури кластерів Маккея, а два ікосаедри, що мають спільну грань, складають кластери Бергмана.

Як приклад застосування такого підходу далі показано формування квазікристалічних фаз у системах Al–Cu–TM.

1.6.1. Подвійна система Al–Cu. Незважаючи на те, що квазікристали не утворюються в системі Al–Cu, це основна подвійна система для багатьох потрібних квазікристалів при легуванні її перехідним металом. Системи Al–Cu–TM характеризуються суттєво негативною ентальпією, H для Al–TM, слабо негативною H для Al–Cu та позитивною H для Cu–TM. Тому потрібні структури на основі алюмінію мають містити окремі атомні кластери Al–TM та Al–Cu.

В Al–Cu єдина фаза на основі алюмінію Al_2Cu містить CN10 кластер Al_8Cu_3 із центром Cu, також відомий як октаедрична антипризма Архімеда. Якщо накласти умови топологічного щільного пакування, то можна штучно побудувати ікосаедричний кластер першої оболонки $Al_{11.1}Cu_{1.9}$. Атомний радіус Гольдшмідта становить 0,128 нм, відношення атомного радіуса центрального R_0 до атомного радіуса атомів першої оболонки R_1 дорівнює $r_{0/1} = R_0/R_1 = 0,902$, ідеальне значення для ікосаедричного щільного пакування. В роботі [17] було показано, що ці два кластери насправді відіграють ключову роль у визначенні хімічного складу квазікристалу цієї системи. Справа в тому, що ікосаедр $Al_{11.1}Cu_{1.9}$ відсутній у сполуках Al–Cu, і конфігурації на основі такого кластера не є стабільними. Таким чином, всі квазікристали в системах Al–Cu–TM є насправді на основі ікосаедрів Al–TM.

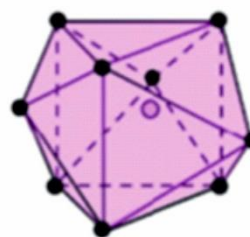
1.6.2. Подвійна система Al-Fe. У подвійній системі Al-Fe декагональний квазікристал утворюється у широкому діапазоні концентрацій, але зосереджений приблизно навколо сполуки Al_6Fe . Основним кристалічним апроксимантом, що співіснує з декагональним квазікристалом в цій системі, є моноклінна фаза $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [67]. Було встановлено, що існує структурний зв'язок між цією моноклінною фазою та декагональним квазікристалом [68], і в цій фазі можна ідентифікувати ікосаедр $\text{Al}_{10,7}\text{Fe}_2$, який задовольняє вимогам топологічно щільної упаковки ($R_{1/0} = 1,087$). Це фактично єдиний ікосаедр, що існує у сполуках Al-Fe. Окрім цього, існує два інших типи кластерів (рис.1.18): антипризма Архімеда з к.ч. 10 (подібна до Al_8Cu_3) зі складом Al_{10}Fe , яку можна виділити із структур Al_6Fe , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ і Al_5Fe_2 , і тригональна призма з трьома вершинами з к.ч. 9 зі складом $\text{Al}_{8,7}\text{Fe}$, яку можна виділити із структури $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.



ікосаедр



антипризма
Архімеда



тригональна призма
з трьома вершинами

Рис. 1.18. Ікосаедр (к.ч.12), антипризма Архімеда (к.ч.10), тригональна призма з трьома вершинами (к.ч. 9).

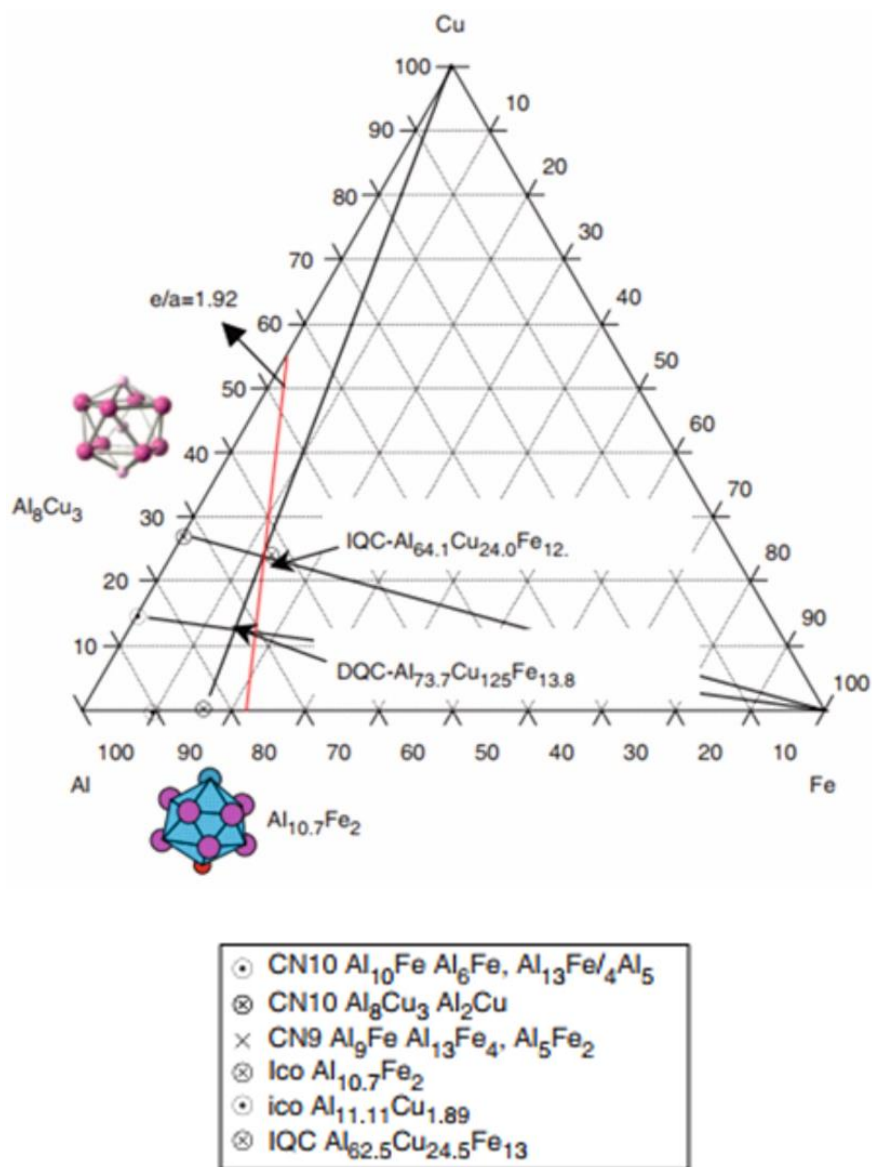


Рис. 1.19. Схема визначення складу ікосаедричного квазікристалу ісо-Al-Cu-Fe, що пов'язаний із ікосаедром $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2$ та антипризмою Al_8Cu_3 . Лінія електронної концентрації $e/a=1.92$ проходить близько до $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, IQC та $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ [16].

1.6.3. Потрійна система Al–Cu–Fe. Якщо на фазовій діаграмі побудувати дві кластерні лінії, які з'єднують $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2$ -Cu та Al_8Cu_3 -Fe (рис. 1.19), вони перетнуться у точці $\text{IQC-Al}_{64.1}\text{Cu}_{24.0}\text{Fe}_{12.0}$ ($=\text{Al}_8\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}$) з $e/a = 1.92$, що

відрізняється на 1.9 ат.% від експериментально визначеного складу ікосаедричної фази IQC- $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{13}$.

Електронна концентрація для валентних електронів Fe становить ≈ 2 , що підтверджується однофазною областю, яка простягається вздовж сталої лінії $e/a = \text{constant}$.

Таким чином, структура IQC- $\text{Al}_{64.1}\text{Cu}_{24.0}\text{Fe}_{12.0}$ розглядається як з'єднання ікосаедра $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2$ і антипризми Архімеда Al_8Cu_3 за допомогою спільного ромба (рис. 1.20). Це відповідає базовій конфігурації кластера Маккея: атоми другої оболонки сидять на вершині середини країв ікосаедра першої оболонки (рис. 1.21). Перетин кластерних ліній $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2\text{-Cu}$ та $\text{Al}_{11.1}\text{Cu}_{1.9}\text{-Fe}$ передбачає склад DQC- $\text{Al}_{73.7}\text{Cu}_{12.5}\text{Fe}_{13.8}$, подібний до D- AlCuCo . Це узгоджується зі спостереженням метастабільного DQC у швидкотвердіючому сплаві Al-Cu-Fe [69]. Однак цей DQC може бути нестабільним через його занадто високе значення $e/a = 2.06$.

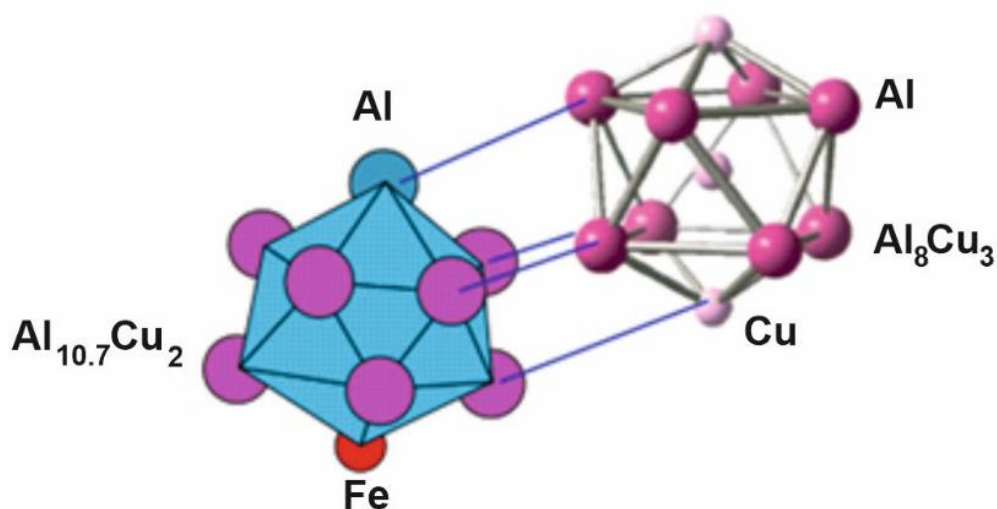


Рис. 1.20. Зв'язок між ікосаедром $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2$ та антипризмою Al_8Cu_3 за допомогою спільного ромба, що складає базову конфігурацію кластеру Маккея [16].

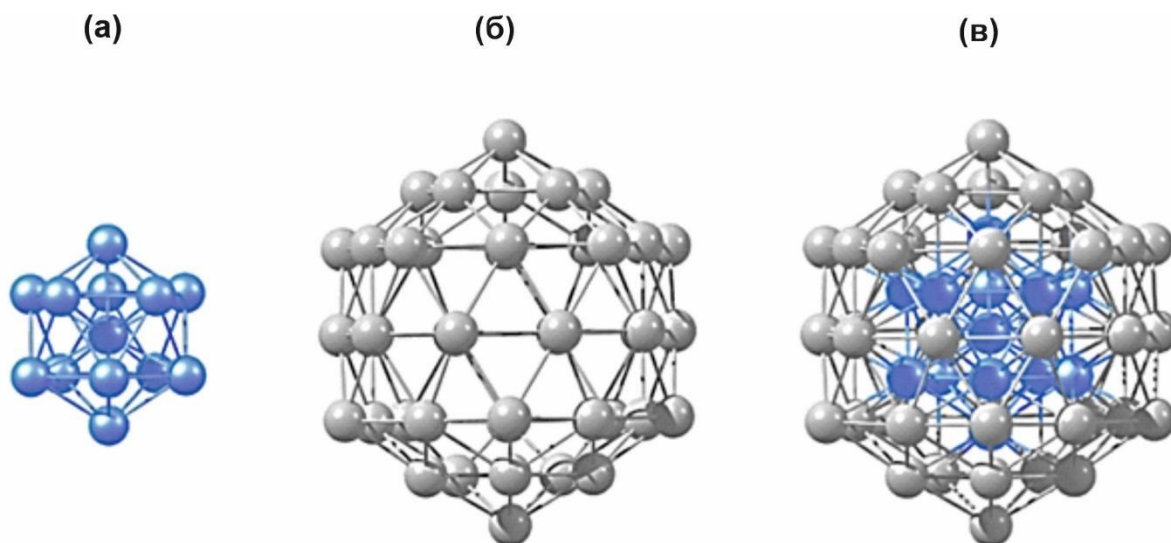


Рис. 1.21. Ікосаедр Маккея із 55 атомів (в): 13-атомна ікосаедрична серцевина (а), оточена 42-атомною оболонкою (б).

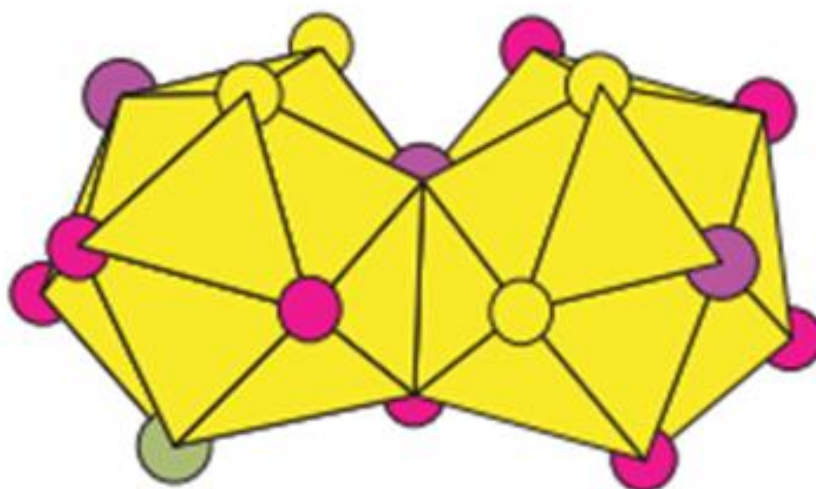


Рис. 1.22. З'єднання двох ікосаедрів $\text{Al}_{10}\text{Co}_3$ в сполуці Al_5Co_2 через спільну трикутну грань [16].

1.6.4. Система Al-Co. Система Al-Co утворює метастабільну декагональну квазікристалічну фазу DQC- $\text{Al}_{73}\text{Co}_{27}$ [70]. Є чотири ікосаедричні кластерні сполуки системи Al-Co: $\text{Al}_{10}\text{Co}_3$ із складу Al_5Co_2 (рис.1.22), $\text{Al}_{9,2}\text{Co}_2$,

$\text{Al}_{9,7}\text{Co}_2$ і $\text{Al}_{11}\text{Co}_2$ із складу $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Серед них найщільніше пакування спостерігається у $\text{Al}_{10}\text{Co}_3$. Ефективність топологічної щільної упаковки: співвідношення атомних радіусів центрального Co порівняно з атомами першої оболонки становить $r_{0/1} = 0,893$ (в ідеалі 0,902).

Тоді відхилення від ідеальної щільної упаковки становить $\approx -1,02\%$. Тут $= (r_{0/1} - r^*)/r^*$, $r_{0/1} = R_0/R_1$, R_0 - радіус центрального атома кластера, R_1 - середній радіус першої атомної оболонки атомів та r^* - ідеальним співвідношенням R_0/R_1 . Також в системі Al-Co існує тригональна призма Al_9Co з к.ч. 9 із складу Al_5Co_2 .

1.6.5. Система Al-Ni. В системі Al-Ni утворюється метастабільна декагональна квазікристалічна фаза з хімічним складом, близьким до $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{31}$ [38, 71]. Окрім цього, є ще дві фази з відносно простою структурою у збагаченій алюмінієм частині фазової діаграми: Al_3Ni_2 і Al_3Ni . Фаза Al_3Ni містить Ni-центрований кластер Al_9Ni , який є закритою тригональною призмою. Ікосаедричні кластери відсутні в бінарних структурах, але ікосаедр $\text{Al}_{10}\text{Ni}(\text{Fe})_3$ з високою щільністю упаковки ($\Delta = -1,0\%$) можна ідентифікувати в потрійній фазі Al_5NiFe зі структурою близькою до Al_5Co_2 . Таким чином, у визначенні кластерних ліній використовуються кластери Al_9Ni з к.ч. 9 та ікосаедр $\text{Al}_{10}\text{Ni}_3$.

1.6.6. Система Al-Ni-Co. В системі Al-Ni-Co існує багато різновидів структур декагональної фази, які базуються на декагональних квазікристалах подвійних систем Al-Co та Al-Ni, відповідно. Так, в роботі [38] було встановлено, що область існування квазікристалічної фази простягається вздовж вузької лінії, яка збігається з лінією сталої електронної концентрації $e/a \approx 1,95$. Отже, найбільш поширені у літературі хімічні склади декагональної фази збігаються з $\text{Al}_{70,2}\text{Ni}_{24,4}\text{Co}_{5,4}$ [72] або з $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12,5}\text{Co}_{15,5}$ [73], які лежать близько до двох кінців лінії $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{23,5}$ - $\text{Al}_{70,5}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{6,5}$. Кластерні лінії $\text{Al}_{10}\text{Co}_3$ -Ni та $\text{Al}_{9,2}\text{Co}_2$ -Ni перетинають лінію кластера тригональної призми

Al₉Ni–Co в точках DQC1-Al₁₀Ni_{1.1}Co₃ = Al₉NiCo_{2.7} = Al_{70.9}Ni_{7.9}Co_{21.2} при електронній концентрації $e/a = 1,91$, та DQC1-Al_{9,2}Ni_{1,02}Co₂=Al₉Ni₁Co_{1,96} =Al_{75,3}Ni_{8,3}Co_{16,4} при $e/a = 2,10$, відповідно. Обидві ці фази відповідають збагаченій кобальтом області декагональної фази DQC (Рис.1.23). Ці декагональні фази базуються на ікосаедрах Al–Co.

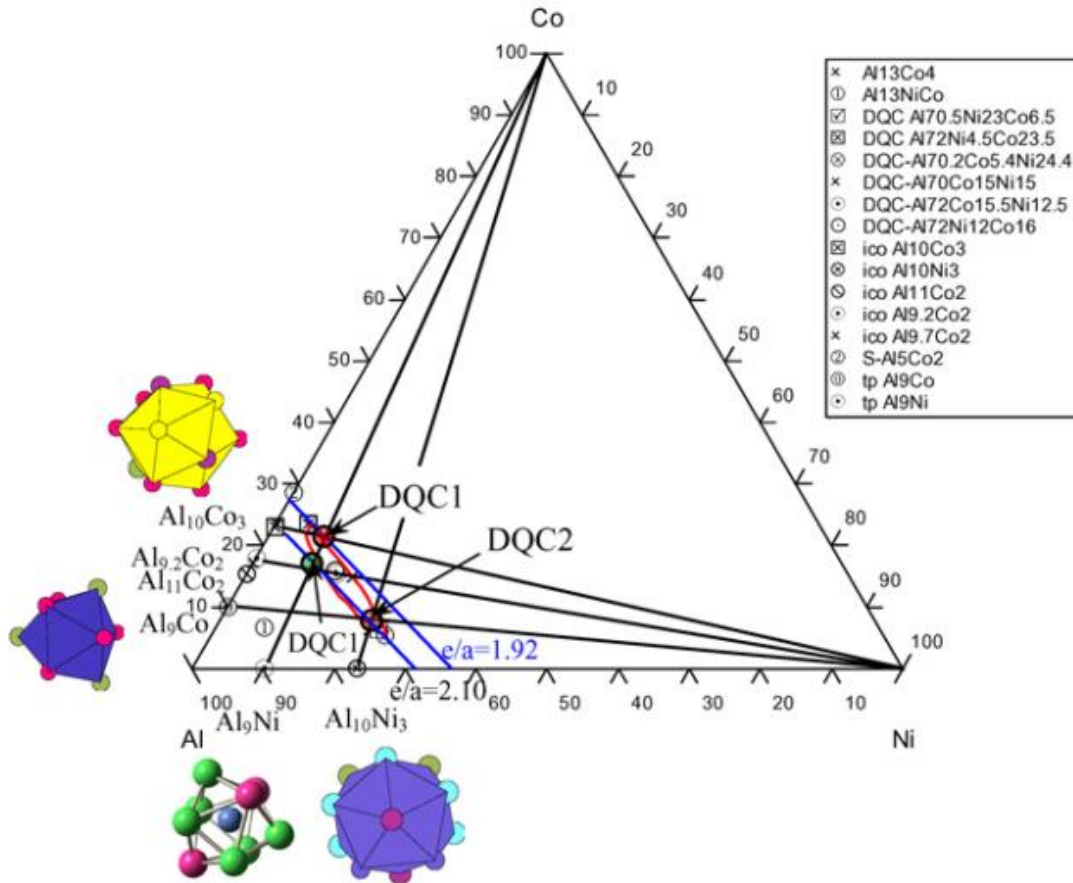


Рис. 1.23. Схематичне визначення складу декагональних квазікристалічних фаз на базі ікосаедрів Al₁₀Co₃, Al_{9,2}Co₂ та Al₁₀Ni₃, відповідно. Наведена область існування декагональної фази є результатом змішування трьох квазікристалічних фаз із близькими величинами електронної концентрації e/a [16].

Кластерна лінія від тригональної призми Al₉Co–Ni перетинає кластерну лінію ікосаедру Al₁₀Ni₃–Co у точці DQC2–Al₁₀Ni₃Co_{1.11}=Al₉Ni_{2.7}Co=Al_{70.9}Ni_{21.2}Co_{7.9}, $e/a = 2.05$, яка розташована на збагаченому нікелем кінці області фази DQC (рис.1.23), визначаючи таким чином хімічний склад

декагонального квазікристалу на основі ікосаедру Al–Ni. Отже, область існування декагональної квазікристалічної фази фактично складається з трьох квазікристалів на основі різних ікосаедрів та області, обмеженої лініями з постійними електронними концентраціями $e/a = 1,92$ та $e/a = 2,10$. Існування кількох базових DQC пояснює велику кількість модифікацій декагональної фази в даній системі [74]. З'єднання ікосаедра з тригональною призмою може бути ознакою структури на основі кластерів Бергмана [16].

1.6.7. Зв'язок квазікристалів з апроксимантами. Квазікристали не є окремим типом структур, і їх дослідження майже завжди перетинається з дослідженнями споріднених кристалічних фаз [75, 76]. В багатьох випадках квазікристали співіснують зі вторинними кристалічними фазами. Наприклад, у квазікристалічних сплавах Al–Cu–Fe знаходять моноклінну λ -Al₁₃Fe₄, кубічну β -AlFe(Cu), тетрагональні ω -Al₇Cu₂Fe і Θ -Al₂Cu, гексагональну ϕ -Al₁₀Cu₁₀Fe та інші.

Теоретично апроксимантні кристали визначаються в термінах високорозмірної кристалографії (див. п.1.3). Термін «апроксимант» вперше з'явився в роботі [32] для позначення кристалічної структури, створеної з гіперкубічного кристала з використанням раціонального співвідношення p/q замість ірраціонального значення золотого перерізу елементу, подібні до тих, що мають відповідні квазікристали.

Апроксиманти можна класифікувати відповідно до схем проєктування з гіперкристалів (див. п.1.3) та їх основних структурних одиниць (див. п.1.5). Запропоновані досі класифікаційні схеми зазвичай пояснювали складні апроксиманти, такі як α -AlMnSi та λ -Al₁₃Fe₄, але не розкривали зв'язок квазікристалів з кубічною структурою B2 та її вакансійно-впорядкованою надструктурою типу Al₃Ni₂. Варто зазначити, що останні фази часто зустрічаються в системах, де існують квазікристали. У роботі [77] показано зв'язок між B2 структурою та апроксимантом декагонального квазікристала в системі Al–Cu–Fe–Cr. Крім того, в роботі [78] спостерігалось пряме

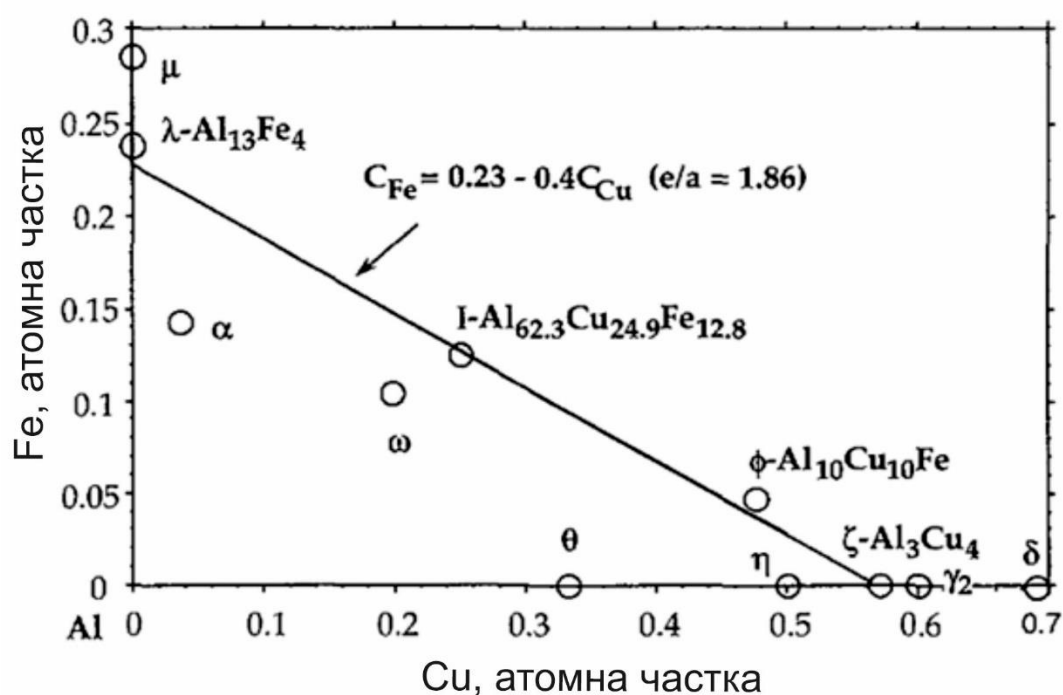


Рис. 1.24. Схематичне зображення електронної концентрації для різних сполук системи Al-Cu-Fe на основі даних робіт [81,82]. Лінія з $e/a = \text{constant} = 1.86$ проходить поблизу 4 фаз: моноклінної λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, ікосаедричної $\text{Al}_{62.3}\text{Cu}_{24.9}\text{Fe}_{12.8}$, гексагональної ϕ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$, та орторомбічної ζ - Al_3Cu_4 .

перетворення із B2 структури до структури стабільного ікосаедричного квазікристала AlCuFe .

Все це свідчить про те, що структура B2 відіграє важливу роль у формуванні квазікристалів і її можна розглядати як апроксимант. Однак варто зазначити, що фази зі структурою B2 зустрічаються в багатьох системах сплавів і, очевидно, не всі вони відповідають квазікристалам. Таким чином, концепція апроксимантів, яка базувалася лише на близькості структури та хімічного складу апроксимантів, виявилася недостатньою для коректного виділення класу апроксимантів. Тому в роботі [75] було запропоновано нові критерії у визначенні апроксимантів, які доповнюють структурну частину.

Зокрема, було запропоновано, що відповідні апроксиманти можна визначити шляхом посилання на рівноважні фазові діаграми, де хімічний склад як апроксимантів, так і квазікристалів підпорядковується певним правилам, що є наслідком їх поведінки як електронних сполук Юм-Розері [75].

Для ілюстрації нових принципів визначення апроксимантів в роботах [66,75] розглянуто системи сплавів на основі алюмінію і, зокрема, потрійні системи Al-Cu-TM (transition metal -перехідний метал). У подвійних системах сплавів, що утворюють потрійні системи Al-Cu-TM, існує багато метастабільних квазікристалічних фаз у відповідних системах Al-TM. В той же час, в системі Al-Cu існує лише одна збагачена алюмінієм фаза Al_2Cu , яка не є апроксимантом. Відомо також, що квазікристали та їх апроксиманти є фазами Юм-Розері, які мають близькі значення концентрації валентних електронів [66]. Наприклад, у системі Al-Cu-Fe існує щонайменше три такі фази, а саме моноклінна λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, ікосаедричний квазікристал $\text{Al}_{62,3}\text{Cu}_{24,9}\text{Fe}_{12,8}$ (і-AlCuFe) і гексагональна ϕ - $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$ фаза (типу Al_3Ni_2). Всі ці фази мають хімічні склади, при яких $e/a = \text{constant}$. Цей факт лежить в основі концепції апроксимантів, яку запропонував в роботах [75-77,79-81] Ч. Донг.

Хімічний склад лінії з постійною електронною концентрацією визначається виразом $C_{\text{Fe}} = 0,228 - 0,4C_{\text{Cu}}$, коли валентність Fe приймається як -2 [83] і e/a дорівнює 1,86. Це означає, що існує лише одна ступінь свободи у визначенні хімічного складу при збереженні постійної електронної концентрації.

Все це дозволило сформулювати додатковий критерій для визначення апроксимантних структур. Апроксиманти – це кристалічні фази Юм-Розері, які мають приблизно однакову концентрацію валентних електронів, як і відповідні квазікристали [75].

Наслідки цього нового критерію такі [75]:

1. Апроксиманти є електронними сполуками Юм-Розері. Це було, зокрема, підтверджено в роботі [66].

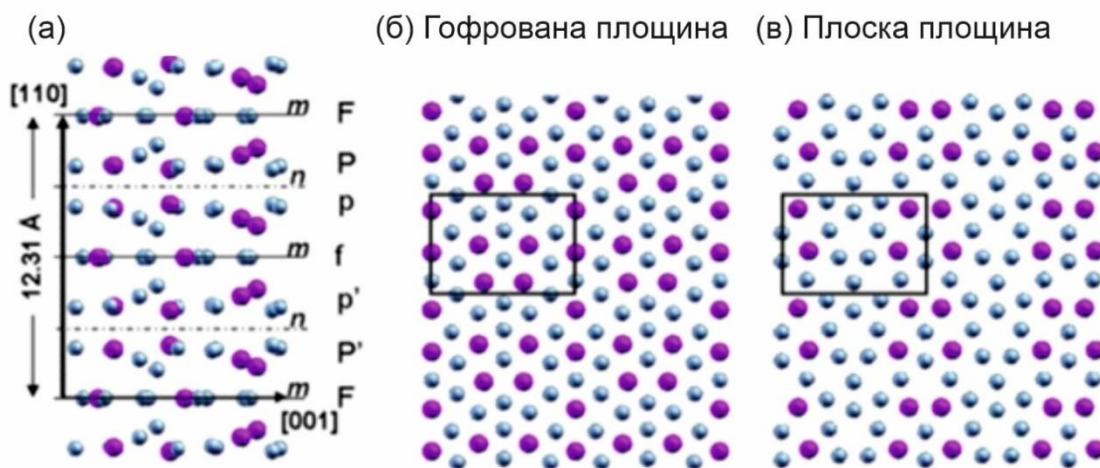


Рис.1.25. Розташування плоских (F) і «гофрованих» (P) шарів атомів в вздовж напрямку $[110]$ структури γ - Al_4Cu_9 фази (а). Атомна структура гофрованих (б) та плоских (в) шарів. Великі атоми відповідають Al, малі -Cu [86].

2. Апроксиманти мають приблизне стале значення електронної концентрації e/a . Це означає, що вони мають схожі електронні структури, хоча їх кристалічні структури сильно відрізняються.

3. Значення e/a для апроксимантів близькі до таких для відповідних квазікристалів.

У випадку потрійної системи Al-Cu-Fe застосування даного критерію дозволяє стверджувати, що кристалічні фази ω - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Θ - Al_2Cu та α - $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$, розташовані далеко від лінії $e/a=1,86$, не є апроксимантами, незважаючи на те, що вони близькі за хімічним складом до ікосаедричної фази і можуть навіть брати участь у фазових перетвореннях, що приводять до формування квазікристалічної фази [84].

Виходячи із аналізу даних про концентрацію валентних електронів для сполук систем на основі алюмінію, в роботі [75] запропонована нова система класифікації апроксимантів. Як видно із рис.1.24, ікосаедрична фаза розташована між двома групами апроксимантів. Перша група включає фази, що лежать ліворуч від квазікристала I-AlCuFe. Такі апроксиманти мають

багато структурних особливостей, які наближають їх до квазікристалів. Фактично вони часто використовувалися для побудови структурних моделей квазікристалів (наприклад, [68]). Апроксиманти, які на рис.1.24 знаходяться праворуч, структурно пов'язані із В2 структурами (є надструктурами від В2 структур).

Останній тип, зокрема, відноситься до структур γ -латунних фаз Al_4Cu_9 . Відомо, що γ -латунні фази, які існують в деяких подвійних, потрійних і четверних системах, і, в тому числі, в таких як: Al-Cu , Al-Fe-Si , Al-Cr , Al-Cu-Cr , Al-Fe-Cr [85-87]. Їх структура містить 26-атомний кластер, який складається з чотирьох атомних оболонок: внутрішній тетраедр, оточений другим тетраедром, октаедр (6 атомів) і, нарешті, кубоктаедр (12 атомів). В роботі [87] запропоновано вважати їх апроксимантами і показано, що такі структури містять набір плоских і гофрованих атомних шарів (вздовж напрямку $[-110]$ кубічної фази), при якому в кожному атомному шарі кілька атомів утворюють спотворені пентагони, що дозволяє описувати цю структуру як набір пентагональних антипризм (вздовж напрямку $[-110]$ для кубічної фази) (рис.1.25). Крім того, ікосаедри в цій структурі утворюють ланцюжки вздовж напрямку $[-110]$ та, як показано в [88], електронограми від подібних γ -латунних фаз схожі на такі від квазікристалів. Також відомо, що γ -латунні фази з точки зору їх електронної структури є фазами Юм-Розері з концентрацією валентних електронів близькою до такої у квазікристалах [87].

1.7. Стабільність і властивості квазікристалів та апроксимантів в рамках кластерного підходу

Слід зазначити, що для визначення деяких властивостей квазікристалів і апроксимантів дуже корисними виявилися саме тривимірні структурні моделі [89-92]. У таких моделях весь простір заповнюється осередками-будівельними блоками певного типу (наприклад, тривимірною упаковкою Пенроуза [89]), що дозволяють розташувати їх періодично, або квазіперіодично таким чином, щоб

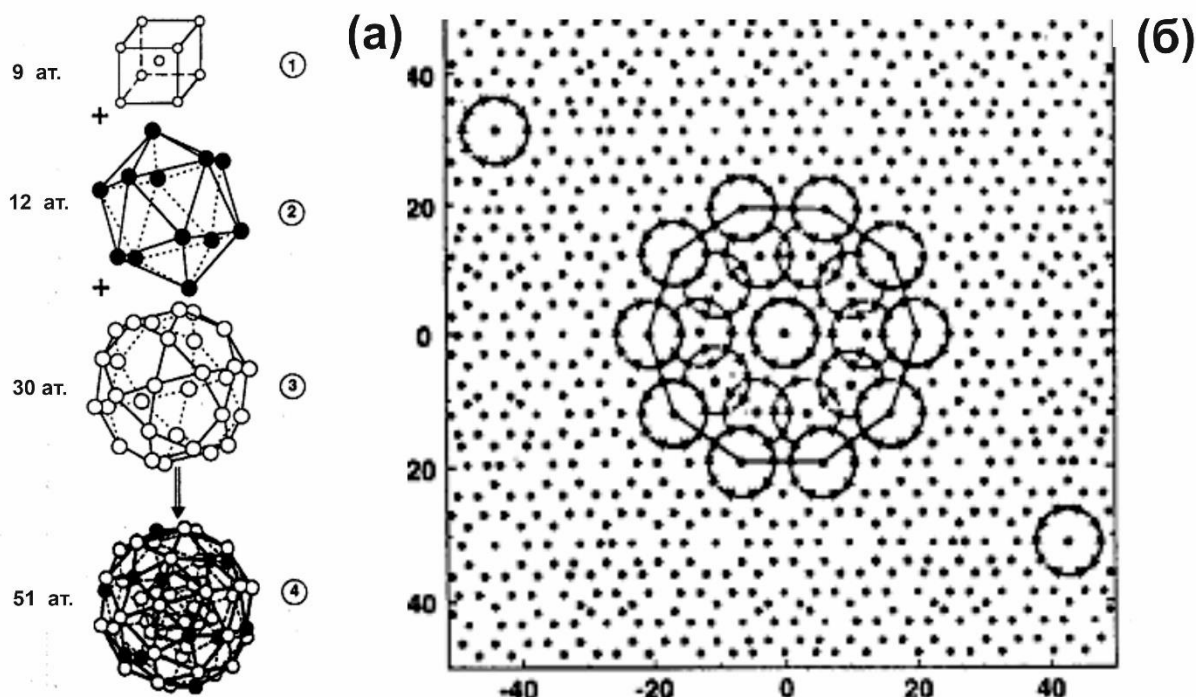


Рис.1.26. (а) Будова псевдоікосаедра Маккея (ПІМ) [29]; планарний переріз структури квазікристалів; (б) Малі кола є екваторіальними перерізами базових ПІМ [91].

не залишалося незаповнених проміжків. Як будівельні блоки можуть виступати і цілі атомні кластери, упорядковані геометрично [90-92].

Найбільш поширеною з таких моделей є подання ікосаедричної квазікристалічної структури як ієрархії кластерів [90]. Такий підхід заснований на розшифровці кластерів ікосаедричної структури та враховує доступні дані щодо дифракції на *i*-AlPdMn-структурі. Автори [90] припустили, що в основі ікосаедричної структури є атомний кластер, що складається з 51 атома з "магічним" числом електронів (тобто 92) і названий псевдо-ікосаедром Маккея (ПІМ). ПІМ складається з трьох центросиметричних структур (див. рис.1.26а): внутрішній малий центрований кубічний осередок з 9 атомів, проміжний ікосаедр з 12 атомів і зовнішній ікосододекаедр з 30 атомів. Дві останні структури мають практично рівні радіуси і складають разом кордон ПІМ, діаметр якого трохи менше 1 нм. Розрахована атомна щільність окремого

ПМ становить $0.064 \text{ атомів/\AA}^3$, що цілком порівняно з виміряною щільністю об'ємного матеріалу в межах похибки. Таким чином, атомні одиниці ПМ, частково накладаючись, відтворюють подібну собі геометрію зі збільшенням масштабу в τ^3 раз. Це показано на рис. 1.26б, який є перерізом частини структури площиною, перпендикулярної до осі 5-го порядку.

З властивостей подібності квазіперіодичної структури, можна розрахувати атомні валентності трьох металів у сполуці. Підставою для цього є ідея, що металеві кластери з ікосаедричною симетрією можуть бути стабільними і, таким чином, їх можна розглядати з точки зору хімії атомів з валентними електронами, розподіленими в станах, які є рівнем енергії кластера (замість енергетичних рівнів атомів). Таке уявлення підтверджується квантово-механічними розрахунками [91].

Кластерний підхід до розгляду квазіперіодичної структури дозволяє пояснити і багато властивостей квазікристалів [90-92]. До недоліків подібних моделей можна віднести їх неуніверсальність, оскільки для різних систем сплавів із квазікристалічною структурою необхідно розраховувати свій тип кластерів та обґрунтовувати можливість стабілізації такої структури.

Однією з центральних проблем у дослідженні всіх квазікристалічних матеріалів є з'ясування причин стабільності структури з квазіперіодичним далеким порядком. Експериментально це питання важко вирішити, оскільки фазонний безлад (суттєва риса квазікристалічних сплавів) руйнує квазіперіодичний порядок і ускладнює інтерпретацію структурних досліджень (і структурно-залежних властивостей). Деякі модельні уявлення про причину стабілізації квазікристалічної фази представлені нижче.

На сьогоднішній день експериментально встановлено, що квазікристалічні структури систем Al-Pd-Mn і Al-Cu-Fe містять будівельні блоки приблизно з 50 атомів з геометрією, близькою до геометрії ікосаедрів Маккея. У роботах [90-92], квазікристалічна структура сприймається як ієрархія самоподібних атомних кластерів (див. вище). Ці кластери, що мають

некристалографічну симетрію, майже ізольовані один від одного і стабілізуються за рахунок «магічного» або «майже магічного» числа електронів, локалізованих усередині кластерів [92]. Так, у рамках моделі атомних кластерів, розвиненої у роботах [93, 94], вважається, що позитивні заряди іонів розподілені по поверхні кластера і електрони рухаються у цьому ефективному потенціалі. Електронні рівні моделі атомних кластерів можуть бути позначені тими ж квантовими числами, що і в атомах, зважаючи на сферичну симетрію потенціалу. У кластері порядок електронних рівнів відповідає: $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18}$. Звідси видно [94], що «магічні» числа електронів в кластерах 2, 8, 20, 34, 40, 58, 92 відповідають кластерам із заповненими оболонками, тобто. $1s^2$, $1s^2 1p^6$, $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2$ і т. п. При цьому такі кластери мають підвищену стабільність і поведуться подібно до атомів інертного газу. Так, атомні кластери відповідного розміру та складу можуть зберігати свою геометрію навіть після того, як вони вступають у взаємодію один з одним [94]. Такі кластери можуть бути будівельними блоками для нових класів матеріалів і в тому числі – квазікристалів. Кластерні рівні енергії можуть бути отримані за допомогою цієї простої моделі [94]. Якщо стани стабільні, це означає, що електрони знаходяться у глибокій потенційній ямі, індукованій позитивними іонами кластеру. У найпростішому випадку електронні стани можуть розглядатися як енергетичні рівні в глибокій потенційній ямі. Таким чином, якщо число електронів на кластер дорівнює магічному числу M плюс точно середнє число n електронів на атом, то кластер, що зростає (суперкластер з N кластерів, N -одночасно є і кількістю атомів в елементарному кластері) буде тоді мати таке ж магічне число, щоб стабілізувати себе. Щоб забезпечити рост квазікристалу, необхідно мати деяку кількість додаткових електронів після кожного кроку наростання. Таким чином, можна мати достатньо електронів, щоб стабілізувати черговий кластер та ініціювати подальший крок наростання і так до безкінечності. Це передбачає, що елементарні кластери містять електрони у сферичних потенційних ямах, оточених потенційними бар'єрами. Електрони тунелюють

крізь ці бар'єри, що може бути приблизно представлено як стрибок всередину кластера наступної стадії зростання, який, у свою чергу, містить електрони в сферичній потенційній ямі, що наростає, і так далі. На кожній стадії електрони обмежені бар'єром, тунелювання крізь який стає дедалі важче. На будь-якій стадії зростання кластер містить середню кількість електронів, що дорівнює M , щоб стабілізувати себе. Передбачення даної моделі добре узгоджуються з експериментальними даними [92].

Інший підхід до опису стабільності квазікристалічних структур було запропоновано у роботах [95, 96]. У цих роботах було запропоновано пояснення стабільності аперіодичних інтерметалідів в Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn та інших системах на основі так званого механізму Юм-Розері, тобто, як результат розсіювання майже вільних електронів атомними площинами. Внаслідок такого розсіювання, на рівні Фермі відкривається псевдощілина. Особливо вираженою вона виявилася у стабільних ікосаедричних фазах. Це підтверджується рентгеноспектральними експериментами [66]. Таким чином, квазікристалічні фази – це електронні сполуки [95], стабілізація яких пов'язана з так званим механізмом Юм-Розері та, зокрема, з наявністю глибокої псевдощілини у густині електронних станів поблизу поверхні Фермі.

Існують також інші альтернативні підходи до пояснення стабілізації квазікристалічної структури. Так, у роботі [97] передбачалося існування двох типів кластерів, і були використані енергетичні міркування для пояснення зростання далекодіючих хімічно впорядкованих сполук. У роботі [98] для пояснення стабільності квазікристалів було запропоновано схему, яка підкреслює одночасно роль кластерів та механізму Юм-Розері. Як добре відомо, ікосаедричні кластери мають досить низьку енергію і уявляються стабільними структурними одиницями. Для мінімізації енергії їх взаємодії, яка безпосередньо пов'язана з утворенням псевдощілини на рівні Фермі, необхідно, щоб симетрія всієї системи мала ту саму симетрію, що і кластери, тобто симетрію ікосаедра. А це можливо лише для квазікристалів [98]. Ця модель, в якомусь сенсі, підсумовує всі попередні моделі та уявлення про

можливі причини стабілізації квазікристалічних структур і тому дозволяє пояснити більшість експериментальних даних.

Таким чином, викладені вище теоретичні уявлення дозволяють зробити висновок, що однією з необхідних умов стабілізації квазікристалічної структури є збереження середньої електронної концентрації на певному рівні, що знаходить відображення в досить малій концентраційній області існування стабільної квазікристалічної фази.

1.7.1. Електрофізичні властивості квазікристалічної фази. Можливо, головною відмінністю квазікристалів є їх незвичайні електрофізичні властивості, які істотно відрізняються від властивостей кристалічних структур і металевого скла подібного складу. Крім того, особливості будови квазікристалічних сплавів, а також переважно ковалентний характер міжатомних зв'язків зумовлює специфіку їх механічних властивостей [99]. Так, концентрація носіїв в оптимально упорядкованих ікосаедричних фазах Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn та Al-Pd-Re на три-чотири порядки менше, ніж у типових металів [100]. Електронна провідність при низькій температурі, яку виміряли для деяких квазікристалічних сплавів, знаходиться нижче порогу провідності Мотта. Крім того, вона підвищується зі зростанням температури та зменшується при поліпшенні структурної досконалості. У розупорядкованому стані, після швидкого загартування з розплаву, залишковий опір квазікристалічних сплавів, що термічно впорядковуються, рівний або перевищує межу Іоффе-Регеля [100], що відповідає умові гранично малої довжини вільного пробігу електронів порядку міжатомної відстані, тобто максимально можливу величину залишкового опору: $\rho_{\max} \approx a \hbar / e^2$, де a - міжатомна відстань.

Причиною несподіваних властивостей квазікристалів спочатку вважалась глибока псевдощілина на рівні Фермі. Проте експериментальні дані свідчать на користь іншого пояснення властивостей квазікристалів, в основі якого лежить кластерний підхід до опису структури квазікристалів (див. п. 1.9).

Згідно з цією моделлю, структура квазікристалів розвивається через самоподібні кроки наростання так, що атомна щільність залишається постійною. Для збереження стабільності на кожному кроці наростання, що забезпечують атомну валентність, пов'язані електрони повинні бути розподілені в кластерних станах з урахуванням геометрії подібності. Це призводить до так званих Ієрархічних Періодично Локалізованих Станів (ІПЛС). У цих ІПЛС кожен стан визначено в реальному просторі даним розміром атомного домену (базисний кластер або кластер, що росте на будь-якій стадії зростання) і розширюється на всі ідентичні домени структури. В рамках цієї моделі електронна провідність, що здійснюється за допомогою стрибків між локалізованими станами [92], залежить від температури наступним чином:

$$\sigma(T) = \left(\frac{\alpha}{b}\right)^{\alpha} \exp(-\alpha) T^{\alpha} \approx \sigma_0 T^{\alpha} \quad (1.20)$$

де b і σ_0 - постійні параметри, $\alpha=1.3-1.4$ для структури ікосаедричного AlPdMn квазікристалу.

Таким чином, високий питомий електроопір та негативний термічний коефіцієнт електроопору можуть бути пояснені, як наслідок «кластерної» локалізації електронів у квазікристалічних сплавах [92].

Відомо також, що квазікристалічні сплави можуть мати різні значення залишкового опору в залежності від умов приготування [100]. Найменший опір мають сплави у вихідному стані відразу після швидкого загартування з розплаву. Зразки в цьому стані, як правило, є багатофазними та містять, крім основної квазікристалічної фази кристалічні. Найбільший опір має сплав зі стабільною квазікристалічною структурою після оптимальної термічної обробки.

Таким чином, значення питомого електроопору, а також температурний коефіцієнт електроопору можуть бути важливими характеристиками

квазікристалічної фази, що несуть інформацію про структурну досконалість квазікристалічної структури.

1.7.2. Механічні властивості квазікристалів. Незвичайна будова обумовлює комплекс фізичних та механічних властивостей квазікристалічних матеріалів. Так, вони характеризуються високою твердістю (8-10 ГПа), модулем пружності до 200 ГПа, високою зносостійкістю та низьким коефіцієнтом тертя [101]. Істотним недоліком квазікристалів є їхня висока крихкість. Так, в'язкість руйнування K_{IC} у квазікристалах зазвичай знаходиться в діапазоні від 0.5 до 1.5 ГПа·м^{1/2}, що близько до типової поведінки кераміки. Квазікристали не мають макропластичності аж до температур переходу із крихкого у пластичний стан $T_{db} \approx 0.8-0.85 T_{пл}$. При температурах вище T_{db} деформація до руйнування може перевищувати 70-80% [99] і ця деформація супроводжується особливістю, яка ніколи не спостерігається в кристалічних та аморфних матеріалах, а саме помітним деформаційним зменшенням. Виняток становить лише деформація сильно деформованих металів за високих температур, коли мають місце процеси рекристалізації та повернення [101].

Вимірювання коефіцієнта тертя та індентування в квазікристалах свідчать про помітну мікропластичність цих матеріалів [102]. У роботі [103] було зроблено припущення, що мікропластичність обумовлена фазовим переходом, стимульованим високим тиском під індентером. Комбінація таких характерних особливостей провідності, механічних та трибологічних властивостей дозволяє знайти застосування квазікристалів у областях, де поверхневі, теплові та механічні властивості матеріалу мають найважливіше значення [104, 105].

Механічна поведінка матеріалів з квазікристалічною структурою багато в чому зумовлена особливостями їх дислокаційної структури. На відміну від дислокацій у кристалах, дислокації в квазікристалах створюють навколо себе не тільки пружні спотворення, а й не властиві кристалам фазонні дефекти, які є локальними порушеннями квазіперіодичного трансляційного порядку.

Вектор Бюргерса в цьому випадку може бути представлений у вигляді двох компонентів: звичайної для кристалів – «фононої» компоненти та незвичайної – «фазонної». Ковзання дислокацій у квазікристалі внаслідок цього супроводжується виникненням у площині ковзання ланцюжка фазонних дефектів. Наявність фазонних дефектів робить додатковий внесок у величину критичного напруження зсуву τ_{ϕ} [106] з одного боку, з іншого - інтенсивне збільшення щільності фазонних дефектів може призводити до фазового переходу в кристалічну апроксимантну фазу [103], що також може позначитися на механічній поведінці квазікристалічної фази.

Еволюція дислокацій при механічному навантаженні квазікристалів повинна зазнавати якісних змін при зменшенні розміру зерен на відміну від кристалічних матеріалів, оскільки енергія дислокацій, пов'язана з власними фазонними дефектами, пропорційна розміру кристаліту R , а не $\ln R$, як пружна енергія для дислокацій у кристалах. Тому зниження розміру зерна квазікристалу має полегшити утворення дислокацій з одного боку, а з іншого боку – полегшити вихід дислокацій та фазонних дефектів на границі зерен у разі реалізації механізму їх переповзання.

У роботі [103] критичне напруження зсуву $\tau_{кр}$ для квазікристалів представляють як суму трьох складових:

$$\tau_{кр} = \tau^* + \tau_{\phi} + \tau_i \quad (1.21)$$

де τ^* - ефективне напруження для термічно активованого подолання бар'єрів Пайєрлса, τ_{ϕ} - напруження волочіння фазонних дефектів, τ_i – внутрішнє напруження, пов'язане з подоланням інших дислокацій.

Високе значення напруження початку пластичної деформації у квазікристалах обумовлено великою величиною τ^* , як у ковалентних кристалах. На стадії зміцнення визначальним є збільшення щільності дислокацій, тобто зростання τ_i , а також поява фазонних дефектів, що виникають при ковзанні дислокацій. Значення τ^* при цьому суттєво не

змінюється, проте при значній концентрації фазонних дефектів відбувається локальне зниження висоти бар'єрів Пайєрлса та збільшення їх ширини, що призводить до полегшення подолання цих бар'єрів ковзною дислокацією до зниження τ^* . В результаті настає стадія знеміцнення.

Особливий інтерес представляє вивчення характеристик міцності квазікристалічних фаз, а також характеру поведінки їх під навантаженням. Так, при випробуваннях на нанотвердість квазікристалу Al-Cu-Fe, було виявлено ступінчастий характер деформування в пружнопластичній ділянці. Механічну поведінку, що спостерігалася, деякі автори [107] пояснюють локальним структурним перетворенням квазікристал-кристал, стимульованим високим тиском під індентером і видавлюванням пластичної кристалічної фази з області відбитка.

Таким чином, багато з розглянутих властивостей квазікристалічних матеріалів становлять інтерес у зв'язку з перспективою їх використання, наприклад, як легуючі добавки в сплавах або як покриття, що мінімізують тертя і знос і т.д. У світлі цих потенційних застосувань, критично важливими є поліпшені методи приготування квазікристалів у певних складах з поверхнями, що мають адекватну шорсткість, відповідну атомну структуру і контрольоване окислення, так само як і інші спеціальні характеристики.

1.8. Методи формування квазікристалічних та апроксимантних фаз

Історично першим методом отримання квазікристалічної фази було швидке охолодження розплаву сплаву Al-Mn [108]. Таким же методом були отримані й інші (переважно метастабільні) квазікристалічні фази в більш ніж сотні систем сплавів [109]. Незабаром було встановлено, що квазікристалічна фаза може бути отримана за допомогою поверхневого оплавлення [110], твердотільної інтердифузії в мікросхаруватих конденсатах [111], вибухового випаровування [112], магнетронного розпилення [113-114], лазерної абляції [115], відпалювання аморфних [116] і т.д. Після відкриття систем сплавів зі

стабільною квазікристалічною фазою була встановлена можливість отримання квазікристалічних матеріалів методом повільного охолодження розплаву [37], методом газоплазмового напилення [117] та ін.

Однією з головних проблем у розробці методів отримання квазікристалічних матеріалів є залежність властивостей цих матеріалів від хімічного складу та структурної досконалості, що висуває додаткові вимоги до їх формування. Серйозною перешкодою для таких матеріалів є також мала концентраційна область існування стабільних квазікристалічних фаз і перитектичний характер їх формування з рідкої фази [118]. Так, для квазікристалічної фази системи Al-Cu-Fe гранично допустиме відхилення від складу становить лише кілька атомних відсотків [119]. Крім того, у багатьох випадках невідомими залишаються механізми та оптимальні умови формування досконалої квазікристалічної фази [105].

Квазікристалічні матеріали одержують різними методами. Ці способи можуть бути об'єднані у трьох групах:

- кристалізація рідкої фази;
- отримання квазікристалів шляхом твердофазних реакцій;
- фізичне осадження з парової фази.

До способів виготовлення квазікристалічних матеріалів з рідкої фази можуть бути віднесені: звичайне лиття (у разі стабільних квазікристалічних фаз) [118], спінінг розплаву [108], електронно-променеве поверхнєве оплавлення [110], а також метод плазмового напилення [117]. Передбачається, що при охолодженні рідкої фази квазікристалічна структура формується в результаті «заморожування» наявних у рідкому стані кластерів із квазікристалічною структурою [117]. Методами лиття та спінінгування успішно отримують зливки та стрічки з квазікристалічною структурою. Однак практичне застосування квазікристалічних матеріалів у такому вигляді проблематично через їх високу крихкість. З іншого боку, частинки з СКБ фазою можуть бути ефективно застосовані для зміцнення алюмінієвих сплавів [120-124]. Передбачається, що нанорозмірні СКБ-частинки можуть ефективно

зміцнювати алюмінієву матрицю внаслідок того, що вони мають високу твердість і модуль пружності, а також коефіцієнт термічного розширення (КТР), близький до такого у металів. Такі композити характеризуються також високою адгезією між матрицею та включеннями. Наприклад, зміцнення алюмінієвої матриці квазікристалічними частинками Al-Cu-Fe дозволяє істотно підвищити міцність і межу плинності відповідних алюмінієвих сплавів [121]. Крім того, квазікристалічні частинки можуть бути успішно використані як донори міді при фазових перетвореннях для формування в матриці додаткових зміцнювальних інтерметалідів, що може приводити до підвищення рівня механічних властивостей алюмінієвих сплавів [125].

Для отримання однофазних квазікристалічних покриттів може бути застосована технологія плазмового напилення, яка дозволяє формувати покриття з товщинами від 50 мкм до декількох мм [117]. Застосування квазікристалів як покриттів практично усуває серйозний недолік квазікристалічних матеріалів - їх високу крихкість. При оптимальному виборі температури підкладки таким методом вдається отримати покриття зі значною часткою квазікристалічної фази без подальшого відпалу або з нетривалим відпалом [126]. Разом з тим, у роботі [127] відзначається низька якість покриттів (висока пористість і велика кількість дефектів), отриманих плазмовим методом.

Шляхом твердофазних реакцій вперше квазікристалічна фаза системи Al-Mn була отримана у роботі [128]. Потім даний метод був успішно використаний для виробництва метастабільних та стабільних квазікристалічних фаз різних систем при відпалі аморфних, кристалічних або мікрошаруватих конденсатів, отриманих, як правило, методами фізичного осадження у вакуумі [111]. При цьому товщини плівок не перевищували кількох мікронів.

Можливість отримання квазікристалічних матеріалів шляхом твердофазних реакцій дозволило авторам [78] припустити, що даний клас матеріалів є проміжним станом між кристалами та аморфними структурами,

що, проте, не підтвердилося подальшими дослідженнями структури цих матеріалів.

З огляду на високу крихкість матеріалів з квазікристалічною структурою найбільш перспективним є використання їх як покриттів на поверхні виробів функціонального призначення. В даний час встановлено, що за допомогою парового осадження у вакуумі можуть бути отримані покриття та тонкі плівки з квазікристалічною структурою. Формування тонких квазікристалічних плівок безпосередньо в процесі осадження на гарячу підкладку було реалізовано за допомогою іонного розпилення [113,114] та за допомогою вибухового випаровування [112]. В останній роботі було експериментально досліджено вплив швидкості осадження та температури підкладки на структуру плівки. Товщини отриманих плівок у разі іонного розпилення не перевищували 2 мкм, а у разі вибухового випаровування становили приблизно 80 нм.

З точки зору досконалості структури покриття та продуктивності методу перспективним виглядає отримання квазікристалічної фази методами фізичного осадження і, зокрема, методом електронно-променевого осадження, з допомогою якого в роботах [131-134] вперше було отримано квазікристалічну структуру системи Al-Cu-Fe безпосередньо осадженням із парової фази.

Створення пари різних матеріалів у вакуумі відбувається при нагріванні вихідного зливка (мішені) до температури плавлення та випаровування (сублімації). Електронно-променева технологія при невисоких швидкостях випаровування дозволяє створити паровий потік, який складається з окремих атомів. У разі високошвидкісного електронно-променевого випаровування щільність пари поблизу поверхні зливка, що випаровується, стає настільки велика, що може призвести до високої ймовірності атомних зіткнень у паровій фазі, перерозподілу парового потоку і, в деяких випадках, до формування кластерів [136]. Для опису процесу формування кластерів у паровій фазі використовуються термодинамічний [137] або кінетичний [138] підходи. Так,

наприклад, за допомогою кінетичного підходу в роботі [138] було розраховано ймовірність формування кластерів за різних умов процесу фізичного осадження. Наявність у паровій фазі атомних кластерів істотно впливає на мікроструктуру вакуумних конденсатів. Зокрема, утворення кластерів у паровій фазі призводить до формування пористої структури конденсатів, тоді як осадження окремих атомів за високої температури призводить до формування щільної мікроструктури (див. рис. 1.27).

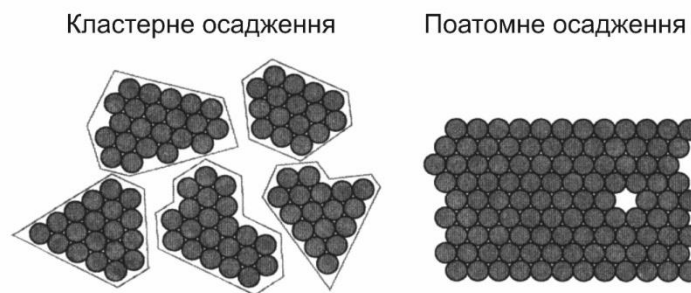


Рис.1.27. Вплив кластероутворення у паровій фазі на мікроструктуру вакуумних конденсатів.

Процес формування плівок при конденсації пари в загальному випадку залежить від багатьох параметрів [139]: 1) хімічного складу парового потоку, що осаджується; 2) температури підкладки; 3) матеріалу підкладки, її шорсткості, типу структури та орієнтації; 4) швидкості осадження; 5) кута падіння парового потоку; 6) тиску газу у вакуумній камері; 7) наявності атомних кластерів у паровому потоці.

Найбільш важливими для формування конденсатів за допомогою електронно-променевої технології є температура підкладки та швидкість осадження. Вперше аналіз впливу температури підкладки на мікроструктуру конденсатів, що формуються, був проведений в роботі [129]. Так було виявлено, що при зміні температури підкладки в структурі конденсату спостерігаються зміни, які характеризувалися трьома структурними зонами (рис. 1.28). При температурах нижче деякої T_1 (зазвичай поблизу $0,3T_{пл}$) поверхня конденсату має характерну куполоподібну структуру. Діаметр півсфер зростає із підвищенням температури. В околиці T_1 відбувається деяке огрубіння внутрішньої структури і здійснюється перехід до чітко вираженої стовпчастої структури, яка спостерігається до $T_2 \approx 0,5T_{пл}$. Вище T_2 стовпчасті кристаліти поступово переходять у рівноосні кристаліти у третій структурній зоні. У пізнішій роботі [139] було враховано вплив тиску газу в камері на мікроструктуру конденсатів. У міру збільшення тиску газу зростає ймовірність зіткнень атомів у паровому потоці, що призводить до зниження швидкості осаджених атомів та зменшення їх енергії та рухливості на поверхні конденсату [139]. Це призводить до формування менш щільної мікроструктури. Подібним чином пояснюється вплив на мікроструктуру конденсатів зниження температури підкладки. Так, при зниженні температури підкладки зменшується енергія, яку мають осаджені адатоми, що знижує їх

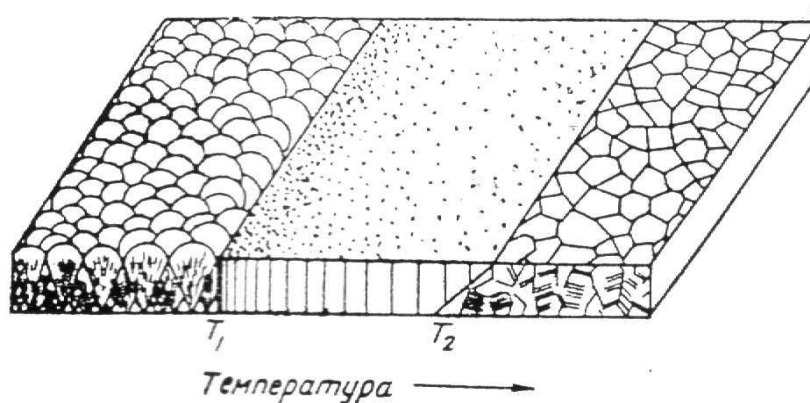


Рис.1.28. Структурні зони конденсатів залежно від температури підкладки [129].

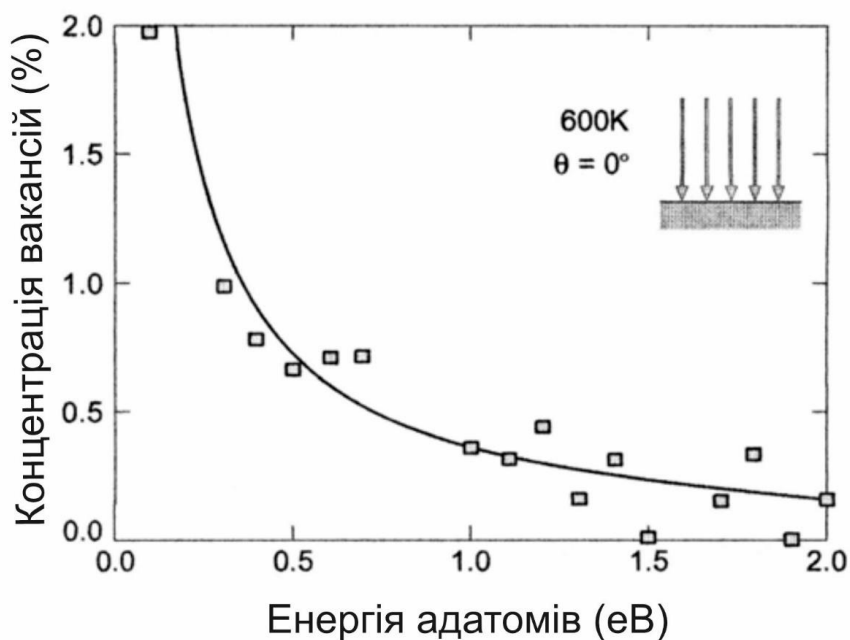


Рис. 1.29 Залежність концентрації вакансій у конденсаті від енергії адатомів [140].

здатність здійснювати стрибки від однієї позиції до іншої на поверхні конденсату. Це призводить до формування більш пористої структури. З іншого боку, як показано з допомогою моделювання методом молекулярної динаміки [140], зміна енергії адатомів призводить до зміни концентрації вакансій у конденсаті (див. рис. 1.29).

Після завершення формування суцільного першого шару закономірності подальшого зростання плівки визначаються не безпосередньо механізмом конденсації, а в основному структурою первинно сформованих шарів. Важливими параметрами процесу формування плівок та покриттів є матеріал та структура підкладки, її температура, хімічний склад і інтенсивність парового потоку.

Особливо актуальним є теоретичне та експериментальне дослідження процесів формування конденсатів багатокомпонентних систем сплавів та конденсатів зі складною кристалічною будовою. Так, зокрема, при випаровуванні та конденсації матеріалів зі складною кристалічною будовою недослідженим залишається вплив процесів утворення атомних кластерів у

паровому потоці, а також можливого формування проміжної рідкої фази на поверхні підкладки на субструктуру конденсату.

Таким чином, отримання конденсатів методами фізичного осадження у вакуумі є складним процесом, в якому істотну роль відіграють такі параметри, як хімічний склад осаджуваного матеріалу, інтенсивність парового потоку, швидкість осадження, температура підкладки, температура плавлення матеріалу, що осаджується, та ін. [129, 130].

Однією з головних проблем в розробці методів отримання СКБ сплавів є залежність властивостей цих матеріалів від хімічного складу і структурної досконалості, що висуває додаткові вимоги до процесу їх формування. Серйозною перешкодою для виробництва таких матеріалів також мала концентраційна область існування стабільних квазікристалічних та апроксимантних фаз і перитектичний характер їх формування з рідкої фази. Проте, раніше автором дисертації в роботах [131-134] було встановлено оптимальні умови для формування методом електронно-променевого осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe. Зокрема, було показано, що концентраційна область формування квазікристалічної фази системи Al-Cu-Fe в покриттях, отриманих електронно-променевим осадженням, перевищує рівноважну область існування (стехіометричний склад) у кілька разів. Формування нестехіометричної квазікристалічної фази Al-Cu-Fe в процесі конденсації парового потоку пов'язується з виникненням вакансій в ікосаедричній структурі, присутність яких забезпечує необхідну для формування ікосаедричної фази середню електронну концентрацію. Крім того, було встановлено, що в процесі осадження парової фази зі швидкістю 100 нм/с на підкладки, які знаходяться при температурі нижче 770 К, формується нанорозмірна фаза з квазікристалічною структурою (розміри кристалітів менше 100 нм), для якої характерна присутність фазонних спотворень квазікристалічної ґратки. Формування нанорозмірної квазікристалічної фази пов'язувалось із зміною механізму зародження та зростання кристалітів, обумовленою зменшенням пересичення парового потоку та дифузійної

рухливості атомів на поверхні покриття [133,134]. В той же час, для вакуумних покриттів системи Al-Cu-Fe на основі квазікристалічної фази не дослідженим залишався вплив наявності інших кристалічних фаз або легуючих елементів на їх механічні властивості. З точки зору практичного застосування покриттів на основі квазікристалічної фази важливим було також дослідити трибологічні і дисипативні властивості покриттів із різним фазовим складом та розміром зерен.

Актуальним залишалося і питання про можливість отримання за допомогою фізичного осадження покриттів на основі квазікристалічних або апроксиматних фаз інших систем сплавів та дослідження їх механічних та дисипативних властивостей. На основі аналізу раніше виконаних робіт зроблено припущення, що існують умови, при яких можливо утворення як стабільних, так і метастабільних СКБ фаз інших відомих систем (Al-Cr-Fe, Al-Co, Al-Cu) в процесі конденсації парової фази на підкладці та/або шляхом твердофазних реакцій. На момент початку даної роботи, в літературі практично були відсутні системні дослідження про комбінований вплив зміни фазового складу та мікроструктурних характеристик отриманих фізичним осадженням СКБ сплавів систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe та Al-Co на їх властивості. Була відсутня також інформація про стабільність СКБ фаз, отриманих із парової фази або шляхом твердофазних реакцій. Малодослідженими залишалися також властивості гетерофазних станів, які окрім квазікристалічної чи апроксимантної фази містили інші кристалічні фази. Також практично недослідженими залишалися дисипативні властивості квазікристалічних матеріалів, які є критично важливими для створення функціональних покриттів на лопатках газотурбінних двигунів. Принциповим моментом було дослідити вплив розміру структурних елементів та домішок на дисипативні властивості покриттів на основі СКБ фаз.

Внаслідок того, що функціональні покриття із СКБ фазами зазвичай осаджуються при підвищених температурах підкладки, після охолодження системи підкладка-покриття в покритті можуть виникати залишкові

напруження. На момент початку цієї роботи було відомо лише про одне дослідження [141], в якому за допомогою рентгенівської топографії було оцінено зміну макронапружень (від стискаючих порядку -500 МПа до розтягуючих напружень порядку 954 МПа) в процесі термообробки плівки Al-Cu-Fe, осадженої при кімнатній температурі на кремнієву підкладку. Одними із можливих механізмів релаксації таких напружень в покриттях є розтріскування або руйнування покриттів та/або їх відокремлення від підкладки. Слід зазначити, що для крихких покриттів із квазікристалічною або апроксимантною структурою такий механізм релаксації напружень є домінуючим. Тому важливою проблемою є контролювання рівня макронапружень в квазікристалічних покриттях і визначення умов процесу осадження, необхідних для їх мінімізації та формування бездефектних покриттів з СКБ сплавів, що мають гарну адгезію до підкладки. При цьому варто зазначити, що на момент початку роботи практично відсутня була інформація про закономірності розтріскування в квазікристалічних покриттях та умови, за яких можливо запобігти цього явища. Нерозробленими залишалися методики, за якими можливо оцінювання рівня макронапружень в квазікристалічних покриттях. Зокрема, можливість застосування рентгенівських методів дослідження макронапружень до квазікристалічних матеріалів ускладнювалась наявністю фазонних дефектів в квазікристалах, які додатково можуть впливати на положення дифракційних піків від квазікристалічної структури.

Незважаючи на те, що отримання СКБ фаз шляхом твердофазних перетворень в багатошарових конденсатах та фольгах інтенсивно досліджувалось у літературі, не було запропоновано жодного можливого застосування для таких матеріалів. В багатьох випадках це було пов'язане з розвитком великих напружень в структурі конденсатів в процесі перетворень, які призводили до появи великої кількості дефектів в їх структурі. Крім того, були відсутні фізичні уявлення про вплив хімічного складу та періоду модуляції багатошарових конденсатів на формування СКБ фаз та їх

властивості в таких системах, як Al-Cu. Наразі існує низка робіт, в яких досліджено використання квазікристалічних частинок як компонентів масивних композитних матеріалів або гетерофазних сплавів.

1.9. Висновки і постановка задач дослідження

На основі аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що на стабільність та властивості квазікристалічних та апроксимантних матеріалів впливає низка взаємопов'язаних структурних особливостей. Надзвичайно важливу роль відіграють хімічний склад, розмір структурних елементів, рівень макронапружень, наявність додаткових кристалічних фаз та домішок. Всі ці фактори на момент початку даної роботи були досліджені недостатньо.

Тому актуальними завданнями для даної роботи були наступні:

1. Встановлення закономірностей формування стабільних та метастабільних квазікристалічних та апроксимантних фаз в системах на основі алюмінію (Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Co, Al-Cu) при фізичному осадженні з парової фази та/або в результаті твердофазних реакцій.
2. Розробка методики вимірювання макронапружень в квазікристалічних матеріалах за допомогою рентгенівської дифракції та адаптації методу Стоні і визначення умов для мінімізації залишкових напружень. Встановлення необхідних умов для отримання бездефектних СКБ покриттів.
3. Дослідження впливу розміру структурних елементів в СКБ фазах на їх механічні і дисипативні властивості. Визначення впливу домішок, наявності інших кристалічних фаз на трибологічні, дисипативні та електрофізичні властивості покриттів на їх основі.
4. Встановлення фізичних закономірностей впливу хімічного складу та періоду модуляції багат шарових конденсатів на послідовність формування СКБ фаз в багат шарових фольгах Al-Cu. Визначення механічних характеристик багат шарових фольг Al-Cu після нагрівання.

РОЗДІЛ 2

УСТАТКУВАННЯ, ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ОТРИМАННЯ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ

Для отримання вихідних злитків систем сплавів Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Co в роботі використовували плавлення в індукційній печі в атомосфері аргону. Для нанесення тонкої плівки Al-Cu-Fe-V за допомогою магнетронного розпилення використовували мішень зі складом $\text{Al}_{58,4}\text{Cu}_{24,8}\text{Fe}_{12,1}\text{V}_{4,7}$, яка була виготовлена шляхом гарячого пресування квазікристалічних порошків при 810 °C в атмосфері Ar і тиску 30 МПа. Мішень мала діаметр 50 мм і товщину 3 мм. При виготовленні композитів, що містять вазікристалічні складові, використовували електропіч з електромагнітним перемішувачем [142]. Отриманий розплав розливали в металевий кокіль безпосередньо з тигля лабораторної печі.

Покриття з квазікристалічною та апроксимантною структурами отримували методами електронно-променевого осадження і магнетронного розпилення.

2.1. Метод електронно-променевого фізичного осадження у вакуумі

Експерименти з отримання покриттів із квазікристалічною та/або апроксимантною структурою в системах Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Co були проведені в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

2.1.1. Установка для електронно-променевого випаровування та конденсації пари. Принципова схема універсальної установки для електронно-променевого випаровування UE-204M представлена на рис. 2.1.

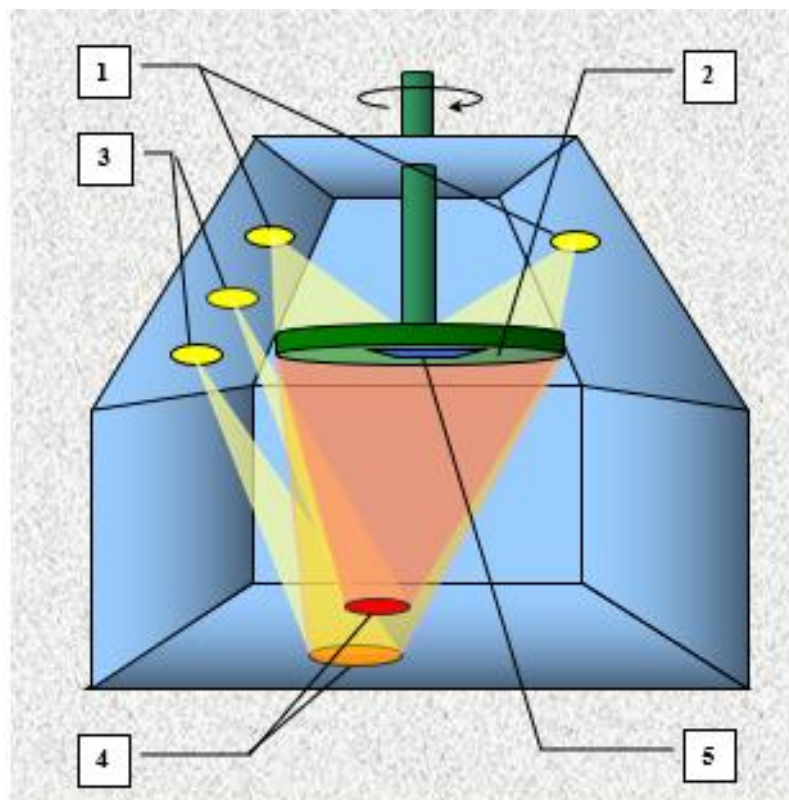


Рис. 2.1. Схема формування покриттів в універсальній електронно-променевій установці UE-204. 1- нагрівні електронно-променеві гармати; 2 утримувач підкладок; 3 – електронно-променеві гармати випаровувача; 4 – злитки для випаровування; 5 – підкладка.

Злиток, що випаровується, діаметром 70 мм був розміщений у водоохолоджуваному мідному тиглі.

При нагріванні катода гармати випаровувача струмом відбувається емісія електронів з його поверхні. Потік електронів із гармати потрапляє в злиток. Основна частка кінетичної енергії електронів перетворюється на теплову в тонкому приповерхневому шарі.

При прискорюючій напрузі 20 кВ глибина проникнення електронів в металеві матеріали становить 1-2 мкм. Таким чином, при нагріванні електронним променем джерело тепла знаходиться в тонкому поверхневому шарі зливка, в

результаті чого відбувається прогрів, плавлення (утворення рідкої ванни) та випаровування матеріалу. Паровий потік, що утворився в результаті такого випаровування, осаджується на розташовану над злитком підкладку з нержавіючої сталі, яку попередньо підігріли. Конденсація пари на підкладку відбувається при швидкостях осадження від 2 до 20 мкм/хв, що дозволяє сформувати покриття з високою структурною досконалістю за короткий час. Нагрівання підкладки та утримання її постійної температури під час процесу нанесення покриття здійснювалося за допомогою гармати нагрівача. Для контролю температури підкладки в процесі осадження в неї були вмонтовані хромель-алюмелеві термопари. У процесі випаровування здійснюється плавна подача зливка вгору з метою підживлення рідкої ванни на поверхні злитка, завдяки чому склад ванни та швидкість випаровування компонентів зливка залишаються незмінними. У той же час, зміною режиму випаровування та конденсації (потужність та режим розгортки електронного променя, швидкість подачі зливка тощо) можна досягти зміни швидкостей випаровування компонентів зливка, що дозволяє отримувати покриття з різними хімічними складами. Крім того, регулюючи швидкості випаровування та конденсації, а також температуру підкладки можна отримати покриття із заданою субструктурою (певним розміром зерен, текстурою тощо).

Таким чином, за допомогою методу електронно-променевого випаровування та конденсації пари вдається отримати покриття з необхідним хімічним складом, високою структурною досконалістю, необхідною товщиною (від кількох мкм до 1 мм) та регульованою субструктурою.

2.1.2. Особливості випаровування потрібних сплавів систем на основі алюмінію. У зв'язку з широким застосуванням вакуумних плівок і покриттів у різних галузях науки і техніки проблема випаровування сплаву з одного джерела представляє великий теоретичний і практичний інтерес. Серед методів отримання вакуумних покриттів зі сплавів метод рівноважного випаровування з одного джерела з підживленням є найбільш універсальним,

технологічним і менш чутливим щодо складу конденсату до можливих флуктуацій температури випаровування [143].

Метою методу рівноважного (стаціонарного) випаровування є отримання вакуумних конденсатів з хімічним складом, що відповідає складу зливка. Стаціонарний стан досягається, якщо при постійному об'ємі сплаву у випаровувачі та постійній температурі швидкість подачі кожного компонента дорівнює швидкості його випаровування.

Для отримання конденсату з концентраціями (мас. %) X_{Al} , X_{Cu} і X_{Fe} основних компонентів Al, Cu та Fe, відповідно ($X_{Al} + X_{Cu} + X_{Fe} = 100$) потрібно виконання наступних співвідношень між швидкостями випаровування компонентів сплаву:

$$\begin{cases} \frac{J_{Al}}{J_{Fe}} = \frac{X_{Al}}{100 - X_{Al} - X_{Cu}}, \\ \frac{J_{Cu}}{J_{Fe}} = \frac{X_{Cu}}{100 - X_{Al} - X_{Cu}}, \end{cases} \quad (2.1)$$

де J_{Al} , J_{Cu} , J_{Fe} – швидкості випаровування Al, Cu та Fe, відповідно.

Швидкість випаровування $\left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}\right)$ з одиниці поверхні від i -го компонента визначається рівнянням Ленгмюра:

$$J_i = 44.3 P_i, \quad (2.2)$$

де P_i – тиск насиченої пари i -го компонента при температурі T ;

A_i – атомна маса i -го компонента.

Тиск пари компонента розплаву пов'язаний з його концентрацією наступним рівнянням:

$$P_i = a_i P_i^0 = N_i \gamma_i P_i^0, \quad (2.3)$$

де a_i , N_i та γ_i – активність, атомна частка та коефіцієнт активності i -го компонента в рідкій ванні відповідно (за визначенням, $N_{Al} + N_{Cu} + N_{Fe} = 1$); P_i^0 – тиск насиченої пари «чистого» i -го компонента при температурі T .

Використовуючи формули (2.2) та (2.3), можна переписати співвідношення швидкостей випаровування компонентів у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{J_{Al}}{J_{Fe}} = \frac{N_{Al}}{1-N_{Al}-N_{Cu}} \frac{\gamma_{Al}P_{Al}^0}{\gamma_{Fe}P_{Fe}^0} \left(\frac{M_{Al}}{M_{Fe}}\right)^{1/2} \\ \frac{J_{Cu}}{J_{Fe}} = \frac{N_{Cu}}{1-N_{Al}-N_{Cu}} \frac{\gamma_{Cu}P_{Cu}^0}{\gamma_{Fe}P_{Fe}^0} \left(\frac{M_{Cu}}{M_{Fe}}\right)^{1/2}, \end{cases} \quad (2.4)$$

Атомні частки компонентів у злитку знаходяться за допомогою наступних співвідношень:

$$\begin{cases} N_{Al} = \frac{W_{Al}/M_{Al}}{W_{Al}/M_{Al}+W_{Cu}/M_{Cu}+W_{Fe}/M_{Fe}}, \\ N_{Cu} = \frac{W_{Cu}/M_{Cu}}{W_{Al}/M_{Al}+W_{Cu}/M_{Cu}+W_{Fe}/M_{Fe}}, \end{cases} \quad (2.5)$$

де W_{Al} , W_{Cu} и W_{Fe} - концентрації (мас. %) основних компонентів Al, Cu і Fe на поверхні рідкої ванни. За визначенням: $W_{Al} + W_{Cu} + W_{Fe} = 100$.

З урахуванням виразів (2.4), (2.5) можна написати співвідношення (2.1) у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{J_{Al}}{J_{Fe}} = \frac{X_{Al}}{100-X_{Al}-X_{Cu}} = \frac{W_{Al}}{100-W_{Al}-W_{Cu}} \frac{\gamma_{Al}P_{Al}^0}{\gamma_{Fe}P_{Fe}^0} \left(\frac{M_{Fe}}{M_{Al}}\right)^{1/2} \\ \frac{J_{Cu}}{J_{Fe}} = \frac{X_{Cu}}{100-X_{Al}-X_{Cu}} = \frac{W_{Cu}}{100-W_{Al}-W_{Cu}} \frac{\gamma_{Cu}P_{Cu}^0}{\gamma_{Fe}P_{Fe}^0} \left(\frac{M_{Fe}}{M_{Cu}}\right)^{1/2}, \end{cases} \quad (2.6)$$

З системи (2.6) видно, що співвідношення складів конденсату та рідкої ванни залежить від співвідношень пружностей парів чистих компонентів та їх активностей, а також їх атомної ваги (рис.2.2). Для отримання конденсатів з багатокомпонентного сплаву використовують метод рівноважного випаровування, при якому склад сплаву в рідкій ванні, а,

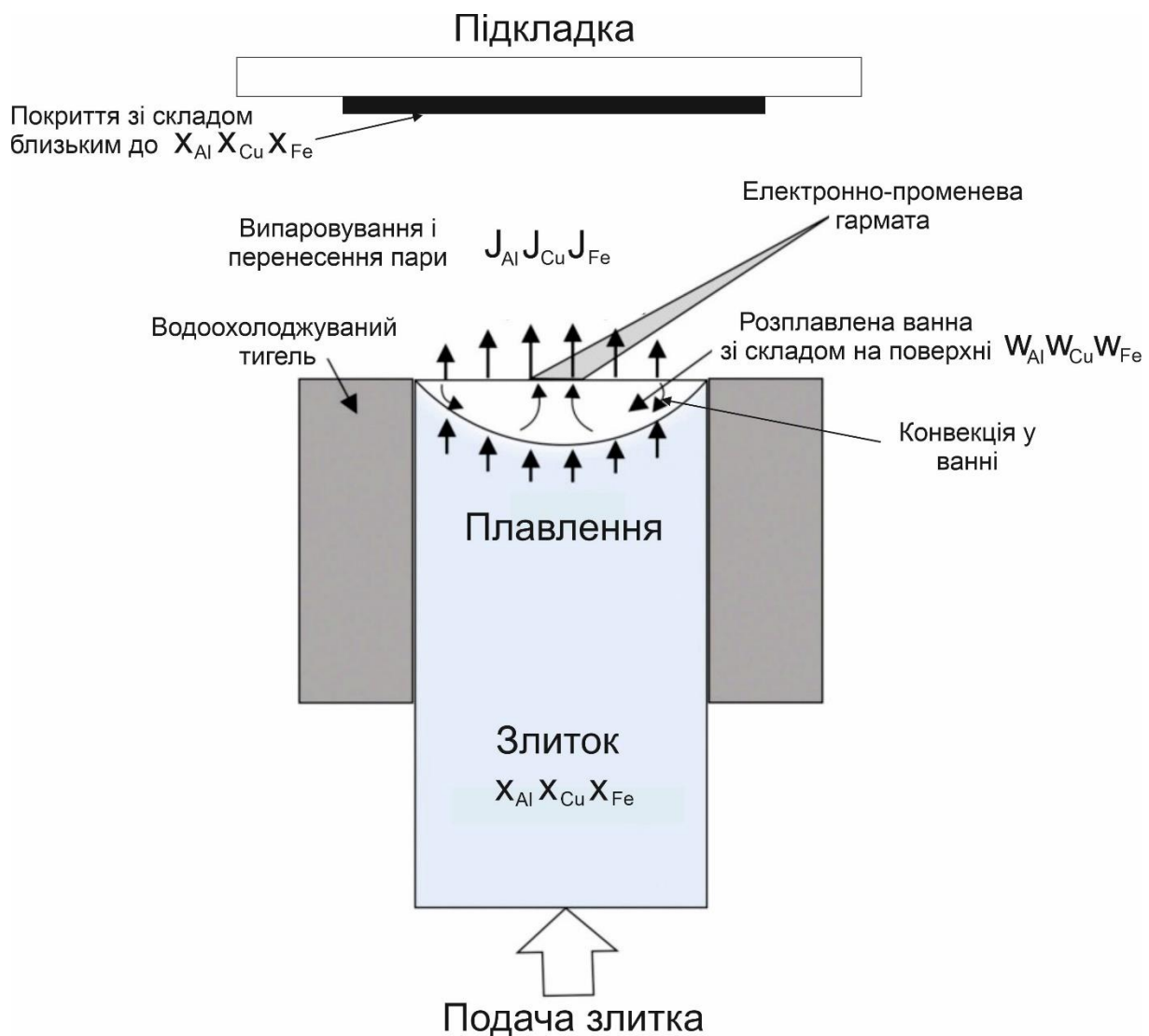


Рис.2.2 Схема рівноважного методу випаровування трикомпонентного сплаву Al-Cu-Fe. X_{Al} , X_{Cu} , X_{Fe} – масові відсотки компонентів зливка.

відповідно, склад пари над нею стабілізується за рахунок безперервної подачі у ванну компонентів сплаву.

2.1.3. Стаціонарне випаровування при підживленні рідкої ванни. Рівняння, що описує зміну маси кожного компонента на поверхні ванни при випаровуванні потрійного сплаву з підживленням має вигляд:

$$f \frac{X_i}{100} = S J_i + \frac{dW_i}{dt} \frac{V \rho}{100}, \quad (2.7)$$

де f - швидкість подачі зливка в рідку ванну;

t – час;

X_i - мас. % i -го компонента в злитку;

W_i - мас. % i -го компонента на поверхні ванни;

ρ , V и S – щільність, об'єм та площа поверхні ванни.

Доданок SJ_i у формулі (2.7), який визначає швидкість випаровування i -ого компонента сплаву з поверхні рідкої ванни, знаходиться за формулою:

$$SJ_i = SP_i^0 \gamma_i \left(\frac{M_i}{T} \right)^{1/2} \frac{\frac{W_i}{M_i}}{\left(\frac{W_{Al}}{M_{Al}} + \frac{W_{Cu}}{M_{Cu}} + \frac{100 - W_{Al} - W_{Cu}}{M_{Fe}} \right)}, \quad (2.8)$$

У випадку схеми з підживленням випаровування потрібного сплаву Al-Cu-Fe можна представити наступним чином. У початковий момент часу електронний промінь, зустрічаючись із злитком, що випаровується, утворює рідку ванну об'ємом V , поверхня якої приймає задану температуру. Починається інтенсивне випаровування компонентів із високими

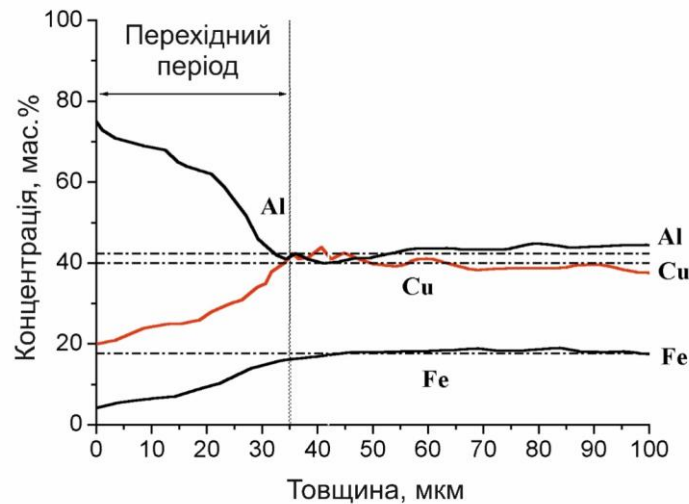


Рис.2.3. Зміна вмісту елементів сплаву в конденсаті при стаціонарному випаровуванні з підживленням рідкої ванни. Штрих-пунктиром позначені концентрації елементів сплаву (Al, Cu та Fe) у вихідному злитку.

пружностями парів.

Парова фаза збагачується алюмінієм. Конвекція, викликана горизонтальними тепловими потоками, через неоднакову температуру окремих ділянок поверхні, забезпечують досить інтенсивне перемішування рідкої ванни. Тому вважається, що в рідкій ванні відсутній градієнт концентрації. У міру випаровування відбувається зниження вмісту Al у рідкій ванні та в паровій фазі (рис.2.3) з одночасним надходженням у рідку ванну в результаті підживлення певних порцій вихідного сплаву. Через деякий час t_n – так званого перехідного періоду, концентрація алюмінію в рідкій ванні знижується, а заліза – підвищується таким чином, що вміст Al, Cu і Fe в паровій фазі стає рівним їх вмісту у вихідному зливку. Перехідний період визначається, як час необхідний для того, щоб змінити склад ванни від X_{Al}, X_{Cu}, X_{Fe} до W_{Al}, W_{Cu}, W_{Fe} , що задовольняє умові (2.6). Подальше випаровування здійснюється в стаціонарному режимі, що встановився: склад пари, і отже, склад конденсату дорівнює складу вихідного сплаву (рис.2.3).

Для визначення перехідного періоду (у годинах) можна використовувати таке співвідношення [143]:

$$t_n = \tau \log_{10} \left[\frac{X_{Al}}{W_{Al}} \right], \quad (2.9)$$

де X_{Al} і W_{Al} - масові відсотки найбільш летючого компонента сплаву (Al) в рідкій ванні в початковий момент і в кінці перехідного періоду t_n ;

$$\tau = 1,44V\rho(M_{Al}/M_{Fe}) \quad (2.10)$$

Таким чином, величину t_n для даного сплаву можна обчислити, знаючи термодинамічні параметри: P^0 та коефіцієнти активності γ компонентів.

Осадження однорідного покриття, відповідного за складом вихідному сплаву, на задану поверхню здійснюють після досягнення стаціонарної стадії, що встановилася. У перехідний період поверхня, на яку наноситься покриття, зазвичай закрита екраном, що забирається після виходу на стаціонарний

режим. На практиці з метою скорочення перехідного періоду часто застосовують методику, яка полягає в наступному: перед початком випаровування на поверхні злитка у водоохолоджуваному тиглі поміщають лігатуру з металу основи сплаву. Склад і масу лігатури вибирають так, щоб у початковий момент розплавлення та утворення рідкої ванни об'ємом V сталося зниження концентрації компонента Al до значення W_{Al} , що відповідає кінцю перехідного періоду. Слід зазначити, що температура поверхні та об'єм рідкої ванни підтримувалися постійними для формування однорідного за складом покриття.

2.2. Метод магнетронного розпилення

Мішень багатоконпонентного сплаву $Al_{58,4}Cu_{24,8}Fe_{12,1}B_{4,7}$ виготовляли методом гарячого пресування квазікристалічних порошків при $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері Ar і тиску 30 МПа. Мішень мала діаметр 50 мм і товщину 3 мм. Усі плівки Al–Cu–Fe–B виготовляли магнетронним розпиленням мішені на кремнієві підкладки, що підтримувалися при температурі $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Базовий тиск становив 10^{-4} Па при кімнатній температурі та до 10^{-3} Па при температурі підкладки $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плівки осаджувалися при тиску 1 Па робочого газу, що містить 90 ат.% Ar–10 ат.% H_2 . Система напилення оснащена трьома магнетронами, сфокусованими в центр тримача підкладки під кутом 30° відносно нормалі до поверхні підкладки [144]. Відстань між підкладкою та мішенню становила 10 см, а зразок обертався зі швидкістю 30 об/хв під час осадження для забезпечення однорідності. Підкладки попередньо були очищені ацетоном і метанолом перед завантаженням в установку.

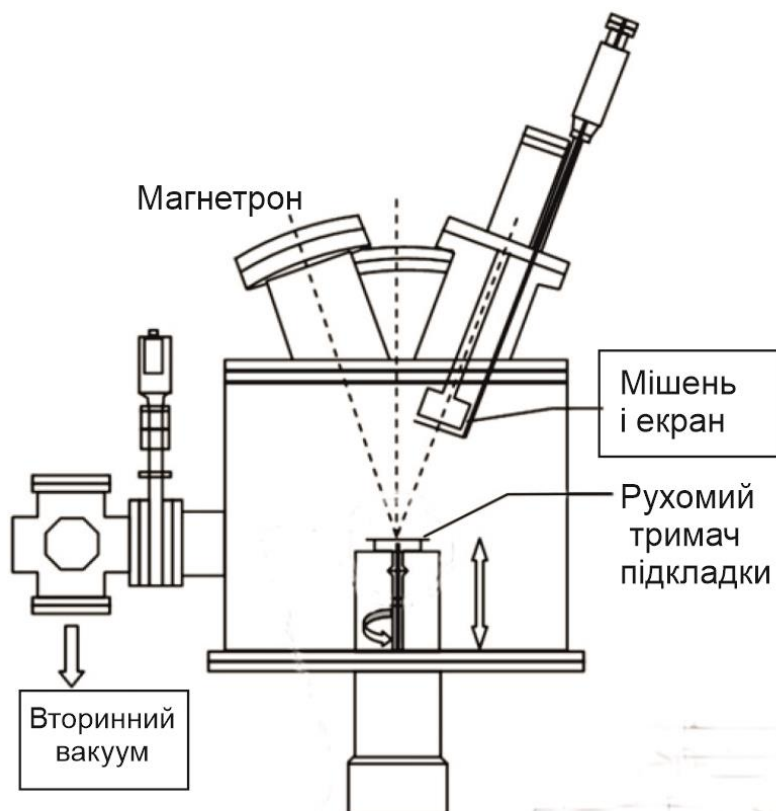


Рис. 2.4. Принципова схема установки для магнетронного напыления плівок.

Для очищення мішені використовували попереднє її розпилення протягом 5 хв під заслінку. Потужність розпилення становила 80 Вт. Швидкість осадження для всіх плівок становила близько 14 нм/хв.

Основними параметрами процесу магнетронного розпилення, які впливають на хімічний і фазовий склад плівок зі складною кристалічною будовою є наступні:

- 1) склад вихідної мішені;
- 2) температура підкладки;
- 3) відстань між підкладкою і мішенню;
- 4) потужність магнетрона;
- 5) тиск робочого газу;
- 6) залишковий тиск у камері.

2.3. Методика дослідження хімічного складу та структури покриттів

Хімічний склад покриттів, отриманих за різних умов, були досліджені методом рентгенофлуоресцентного аналізу на установці X Unique II. Розподіл хімічних елементів по товщині покриття визначали за допомогою мікроаналізатора Energy-200, встановленому в електронному мікроскопі CamScan4. Електронні мікродифракційні картини від деяких зразків були отримані на трансмісійному електронному мікроскопі JEOL JEM2000FXII. Контроль хімічного складу покриття у кожному експерименті дозволяв встановити кореляцію між хімічним складом та структурою покриття. Для проведення фазового аналізу покриттів, що мають складну багатокомпонентну структуру та товщину близько 50-150 мкм, використовувався метод пошарового рентгеноструктурного фазового аналізу. Для рентгеноструктурного аналізу використовували дифрактометр загального призначення ДРОН-4М у випромінюванні мідного або кобальтового аноду при геометрії зйомки Бреґґа-Брентано. Для визначення інструментальної функції приладу використовували еталонний зразок полікристалічного SiO_2 . Для визначення параметрів мікроструктури зразків із аналізу фізичного розширення профілів рентгенівських піків застосовували метод апроксимації за допомогою функції Фойгта, що є згортою функцій Коші та Гауса [145]. В результаті аналізу дифрактограм за допомогою класичного методу Вільямсона-Холла або інших методів визначали розміри області когерентного розсіювання та рівень мікроспотворень ґрат у зразках.

2.3.1. Дослідження фазових перетворень у покриттях при нагріванні. Дослідження термічної стабільності фазового складу в вакуумних конденсатах проводились методом високотемпературної *in-situ* рентгенівської дифрактометрії в випромінюванні кобальтового аноду на установці УРВТ.

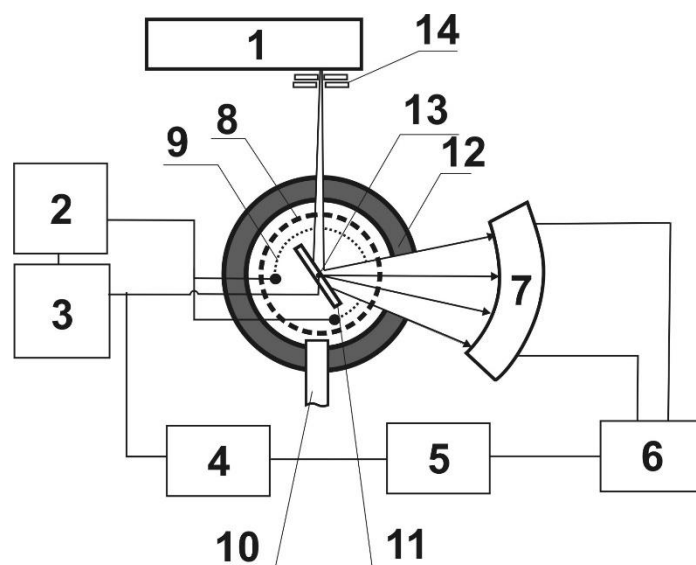


Рис. 2.5. Принципова схема високотемпературного дифрактометра УРВТ з використанням лінійного позиційно-чутливого детектора для реєстрації дифрагованого випромінювання. 1-рентгенівська трубка; 2-блок живлення нагрівача, 3-високоточний регулятор температури; 4-комп'ютер; 5-багатоканальний аналізатор; 6-перетворювач сигналів; 7-лінійний позиційно-чутливий детектор (ЛПЧД); 8-радіатор для забезпечення рівномірності нагріву зразка; 9-нагрівач; 10-вихід на дифузійний насос; 11-зразок; 12-камера; 13-термопара; 14-вертикальна та горизонтальна щілини.

Максимальна можлива температура нагріву 1100°C . Тиск в камері складав 10^{-2} Па. Реєстрація дифрактограм здійснювалась за допомогою вигнутого лінійного позиційно-чутливого детектора (ЛПЧД) проточного типу, який працює на газовій ксенон-метановій суміші (рис. 2.5). Апертура ЛПЧД забезпечувала одночасну реєстрацію дифрагованого випромінювання в кутовому діапазоні 40° , радіус фокусування камери детектора складає 200 мм, кутова роздільна здатність – $0,03^{\circ}$. Для визначення координати зареєстрованого кванта в ЛПЧД використана часова схема декодування позиційної інформації, яка враховує різницю руху заряду вздовж лінії затримки від місця збору до опору навантаження лінії.

Інформація про координату реєстрації та інтенсивності дифрагованого випромінювання передавалась через багатоканальний аналізатор на вхід комп'ютера, де вона фіксувалась одночасно з даними про температуру зразка, яка надходила на вхід комп'ютера через АЦП безпосередньо з термопари. Безперервний нагрів зразка забезпечувався за допомогою високоточного регулятора температури, який регулює потужність нагрівача в залежності від сигналу, що надходить з термопари.

2.3.2. Аналіз кристалографічної текстури. Для дослідження текстури покриттів використовувався рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 з текстурною приставкою, що допускає обертання зразка навколо двох взаємно перпендикулярних осей (кути обертання - α і β , де α - кут між площиною розсіювання та площиною зразка, β - кут обертання навколо нормалі (рис.2.6). Вимірювання проводилися в діапазоні α від 0° до 80° та зміні β від 0° до 360° при використанні фільтрованого $K\alpha_{1,2}$ -випромінювання мідного або залізного анода.

Для зменшення впливу розбіжності падаючих променів перед зразком розташовувався конусоподібний коліматор (з діаметром вихідного отвору 2 мм), встановлений максимально близько до зразка. Для зменшення ефекту дефокусування поверхні, що опромінюється при збільшенні кута α в експерименті використовувалася широка щілина (шириною 4 мм) перед лічильником. Крім того, для зменшення впливу вертикальної розбіжності дифрагованих променів їх колімація здійснювалася за допомогою вертикальної щілини Соллера (з кутовою розбіжністю порядку 2°), розташованої перед детектором. В отримані розподіли інтенсивності вводилася поправка на поглинання та дефокусування за зміни α . Дані, отримані на безтекстурному зразку $BaTiO_3$, були використані для врахування ефекту дефокусування. Аналіз кристалографічної текстури було проведено шляхом побудови прямих (ППФ) і обернених (ОПФ) полюсних фігур з використанням пакету програм MTEX Matlab [146].

2.4. Визначення параметрів мікроструктури рентгенівським методом

Фізичне розширення дифракційних ліній та/або зміщення положень дифракційних піків можуть бути обумовлені відразу декількома причинами: механічними (залишковими) напруженнями кристалічної ґратки, варіацією концентрації складових елементів, дислокаціями, дисперсністю кристалітів, планарними дефектами та ін. [148]. Для оцінки вкладу кожного з цих факторів необхідно в загальному випадку провести аналіз великої кількості незалежних дифракційних даних. Наприклад, мають бути використані параметри форми кількох профілів дифракційних ліній, або використана комбінація даних щодо положення дифракційних піків та за формою їх профілів.

У відсутності попередніх даних про можливі типи дефектів, присутніх у матеріалі, для аналізу профілів дифракційних піків може бути застосований метод Уоррена-Авербаха [149]. Цей метод вимагає, як мінімум, двох профілів ліній і дозволяє розділити незалежні та залежні від порядку відбиття вклади у розширення дифракційних піків. Ці вклади традиційно приписують ефектам дисперсності кристалітів та мікроспотворення кристалічної ґратки.

У той самий час, практично не завжди вдається визначати профілі піків кількох порядків від одного відбиття. У випадках, коли це неможливо, використовують методи однопрофільного аналізу.

В однопрофільному методі Кайзера [147, 148] всі профілі описуються функціями Фойгта, які є згорткою функцій Коші та Гауса:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I_C(u) I_G(x-u) du, \quad (2.11)$$

де $I_C(x) = I_C(0) \frac{w_C^2}{w_C^2 + x^2}$ - функція Коші з інтегральною шириною β_C та напівшириною $2w_C$, пов'язаними співвідношенням: $\beta_C = \pi w_C$; $I_G(x) =$

$I(0)\exp(-\pi x^2/\beta_G^2)$ - функція Гауса з інтегральною шириною β_G та напівшириною $2w_G$, пов'язаними співвідношенням: $\beta_G^2 = \frac{\pi}{4\ln 2}$.

У роботі [150] показано, що величини інтегральної ширини та напівширини профілю, описаного функцією Фойгта, можуть бути апроксимовані формулою:

$$\beta^2 \approx \beta_c \beta + \beta_G^2, \quad (2.12)$$

Інтегральна ширина компонентів Коші та Гауса фізичного профілю визначається із співвідношень:

$$\beta_c^f = \beta_c^h - \beta_{c,0}^g, \quad (\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_{G,0}^g)^2, \quad (2.13)$$

де індексом f позначений фізичний профіль, h – експериментальний профіль дослідженого зразка та g – профіль, що відповідає ідеальному еталонному зразку (індекс 0).

Якщо зразок має недосконалу кристалічну структуру, тобто, розмір кристалітів не є нескінченно великим та/або мікрспотворення не дорівнюють нулю, то розширення профілю визначатиметься такими формулами:

$$\beta_{c,m}^f = \beta_c^h - \beta_{c,m}^g, \quad (\beta_{G,m}^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_{G,m}^g)^2, \quad (2.14)$$

де індекс m означає дані, отримані з вимірювань, в яких використовувалися неідеальні еталони. Вводячи символи $\beta_{c,0}^f = \beta_{c,m}^f - \beta_{c,0}^g$ та $\beta_{G,0}^f = \sqrt{(\beta_{G,m}^f)^2 - (\beta_{G,0}^g)^2}$, що представляють структурне розширення еталонного зразка, можна переписати рівняння (2.14) у вигляді:

$$\begin{aligned} \beta_{c,m}^f &= \beta_c^f + \beta_{c,0}^g - \beta_{c,0}^f - \beta_{c,0}^g = \beta_c^f - \beta_{c,0}^f, \\ (\beta_{G,m}^f)^2 &= (\beta_G^f)^2 + (\beta_{G,0}^g)^2 - (\beta_{G,0}^f)^2 - (\beta_{G,0}^g)^2 = (\beta_G^f)^2 - (\beta_{G,0}^f)^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

У окремому випадку розширення профілю дифракційної лінії за рахунок ефекту кінцевого розміру кристалітів, ширина профілю змінюється обернено пропорційно $\cos\theta$, де θ - бреггівський кут. У разі розширення за рахунок мікрспотворень ґратки, ширина профілю змінюється пропорційно $\tan\theta$. Таким чином, перетин залежності від функції на осі ординат дає Коші-компоненту, обумовлену розміром кристалітів, а нахил дає компоненту, що відповідає за мікрспотворення ґратки. Подібним чином, залежність $\beta_g^2 \cos^2\theta$ від $\sin^2\theta$ дає

відповідну гаусову компоненту. Це дозволяє знайти середні розміри кристалітів та мікроспотворень із ширини профілю одного дифракційного піку. В однопрофільному підході передбачається, що Коші-компонента фізичного профілю обумовлена лише ефектом кінцевого розміру кристалітів, а гаусова компонента – лише мікроспотворенням ґратки:

$$\langle D \rangle_V = \frac{\lambda \cos \theta}{\beta_C^f}, \quad e = \frac{\beta_G^f}{4tg\theta}, \quad (2.16)$$

де λ – довжина хвилі використовуваного випромінювання, θ - бреггівський кут, індекс v - означає усереднення за об'ємом, і e - міра мікроспотворення ґратки.

Ці параметри розміру кристалітів та мікроспотворення відрізняються від тих, що використовуються у методі Уорена-Авербаха. З рівнянь (2.14)-(2.16) випливає, що:

$$\langle D \rangle_{V,m}^{-1} = \langle D \rangle_V^{-1} - \langle D \rangle_{V,0}^{-1}, \quad e_m^2 = e^2 - e_0^2 \quad (2.17)$$

Як показують експериментальні роботи (напр., [148]), даний метод дає задовільну інформацію про відносну зміну величин розміру кристалітів та мікроспотворень у реальних кристалах.

2.5. Аналіз фізичного розширення дифракційних піків квазікристалічної структури

У загальному випадку, фізичне розширення дифракційних піків від квазікристалічної структури може бути обумовлене ефектом дисперсності частинок квазікристалітів, а також «трансляційними» і фазонними спотворення ґратки [151,152]. Існують кілька моделей, що описують вплив розмірів квазікристалітів та спотворень квазікристалічних ґраток на ширину дифракційних піків [152]:

(1) Ефект дисперсності квазікристалітів.

Дисперсність квазікристалів істотно впливає на ширину піків при розмірі квазікристалів порядку $\pi/(0.01\text{\AA}^{-1}) \approx 300\text{\AA}$. У той же час не може бути єдиною причиною розширення профілю дифракційних ліній для зразків, ширини піків яких корелюють з величиною вектора оберненої ґратки в перпендикулярному просторі G_{\perp} .

(2) Гартувальні спотворення.

Наявність трансляційних і фазонних ступенів свободи у квазікристалічній ґратки обумовлює можливість спотворень такої ґратки відповідно «трансляційного» і фазонного характеру. Спотворення «трансляційного» характеру є спотворення форми структурних одиниць квазікристалічної ґратки, а фазонні спотворення - порушення правил локального укладання структурних одиниць ґратки. Для даної моделі залежність ширини дифракційного піку від векторів оберненої ґратки у фізичному та перпендикулярному просторах (і відповідно) (див. п. 1.2) має вигляд:

$$\beta = (aG_{//}^2 + bG_{\perp}^2)^{1/2}, \quad (2.18)$$

де $a, b = \text{const.}$

(3) Модель дислокацій у квазікристалах.

Дислокації в квазікристалах характеризуються «трансляційною» (або фононною) та фазонною компонентами вектора Бюргерса [152] і фізичне уширення дифракційних ліній, що виникає внаслідок спотворення квазікристалічної ґратки дислокаціями, визначатиметься за такою формулою:

$$\beta = (K_w / \mu)^{(1/4)} \frac{2\pi}{G_0 R_d} \left(G_{//}^2 + \left(\frac{\mu}{K_w} \right)^{1/2} G_{\perp}^2 \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

де K_w -пружна постійна для фазонного поля w ; μ – модуль зсуву; R_d - середня відстань між дислокаційними лініями; G_0 – масштабний фактор.

(4) Модель ікосаедричного скла.

Передбачається, що ікосаедричний квазікристал складається з ікосаедричних кластерів, пов'язаних випадковим чином. Ширина дифракційного піку в такому разі залежить тільки від G_{\perp} :

$$\beta = G_{\perp}^{2/y}, \quad (2.20)$$

де $y = 1, 2$.

Крім того, відомо, що фазонні спотворення квазікристалічної ґратки можуть призводити до зміщення дифракційних піків з бреггівських позицій, відповідних ідеальної квазікристалічної ґратці. Так, у випадку лінійного фазонного спотворення [29,151], спостерігається зсув бреггівського рефлексу квазікристалу від положення з вектором оберненої ґратки G до положення з вектором $G + G_{\perp}M$. Тут M -тензор другого рангу, що характеризує лінійне фазонне спотворення [89]. Слід особливо відзначити, що розширення дифракційних піків квазікристалу у разі присутності лінійного фазонного спотворення не буде пропорційним G_{\perp} як у випадку випадкового фазонного спотворення.

2.6. Вимірювання залишкових напружень у тонких плівках

Залишкові напруження відіграють важливу роль у матеріалознавстві тонких плівок. Для вимірювання залишкових напружень в тонких плівках можуть бути використані дві неруйнівні методики, одна з яких вимірює радіус вигину підкладки, а інша використовує рентгенівську дифракцію. Перша методика спирається на вимірювання кривизни підкладки, перед і після нанесення плівки, що дозволяє розрахувати залишкові напруження використовуючи рівняння Стоні [153]. Це вимагає використання відносно великої площі зразка і тонкої підкладки. При цьому неможливо визначити локалізований розподіл напружень в площині тонкоплівкового зразка внаслідок поганої просторової роздільної здатності.

Традиційний рентгенівський метод для вимірювання залишкових

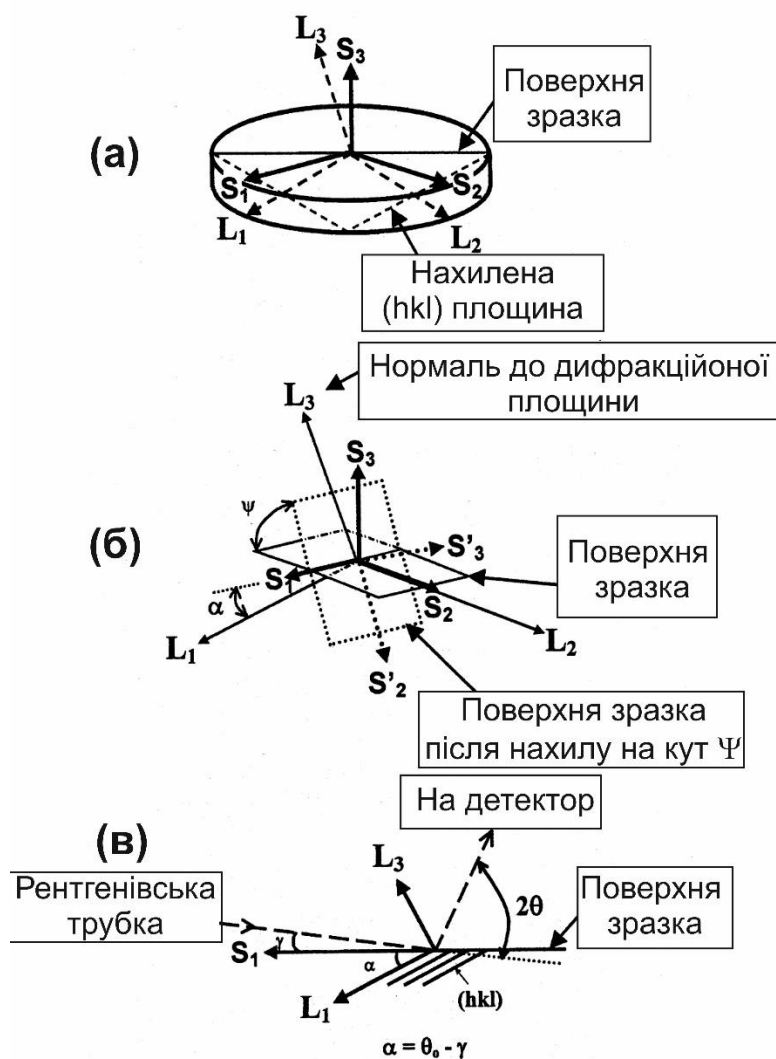


Рис. 2.7. (а) Визначення лабораторної системи координат L_i і системи координат зразка S_i ; (б) Визначення лабораторної системи L_i , системи координат зразка S_i і кутів α і ψ ; (в) Лабораторна система L_3 , кут падіння рентгенівського променя γ , напрямок дифракції і кут α [154].

напружень, відомий як метод $\sin^2\psi$, який базується на вимірюванні зсуву положення, дифракційного піку записаного для різних кутів ψ . У цьому підході вибирається конкретна дифракційна площина та вимірюється міжплощинна відстань під різним кутом нахилу зразка ψ — кутом між нормаллю до площини дифракції та нормаллю до поверхні зразка. Таким чином, із лінійної апроксимації залежності міжплощинної відстані від $\sin^2\psi$ можна знайти залишкову деформацію. Для розрахунку залишкових напружень

із значень деформації у більшості випадків використовується біаксіальна модель напружень.

В той же час, для плівок і покриттів із гострою аксіальною текстурою метод $\sin^2\psi$ не завжди може бути застосований при використанні геометрії Брегга-Брентано. Крім того, для дуже тонких плівок при такій геометрії зйомки рентгенівські піки можуть бути занадто слабкими, що викликає великі проблеми із застосуванням традиційного $\sin^2\psi$ методу для текстурованих тонких плівок. Для подолання таких проблем в роботі [154] було запропоновано модифікований $\sin^2\psi$ метод, адаптований під геометрію ковзаючого пучка. На відміну від традиційного методу $\sin^2\psi$, запропонований метод використовує асиметричну геометрію Брегга-Брентано, при якій падаючий промінь рентгенівського випромінювання утворює кут ковзання γ відносно осі нахилу поверхні зразка S_1 (рис. 2.7). На рис. 2.7а показано ортогональні системи координат, які використовуються в наступному обговоренні. Осі S_i задають систему координат, пов'язану із тонкоплівковим зразком, причому S_1 і S_2 містяться в площині поверхні зразка, а S_3 є нормаллю до поверхні зразка. Лабораторна система L_i визначається таким чином, щоб L_3 співпадала з нормаллю до площин дифракції (hkl), для яких вимірюється міжплощинна відстань. При цьому, L_1 і L_2 є двома ортогональними осями, що належать площині (hkl). S_1, S_2', S_3' - нові осі системи, пов'язаної із зразком після повороту навколо осі S_1 на кут ψ .

Як видно із рис. 2.7б, вісь L_2 утворює кут ψ по відношенню до S_2' після нахилу. В той же час, L_1 продовжує утворювати постійний кут α по відношенню до S_1 , де α визначається співвідношенням:

$\alpha = \theta_0 - \gamma$. Деформація від залишкових напружень вздовж напрямку L_3 буде визначатися із значень міжплощинних відстаней для заданого дифракційного рефлексу:

$$(\varepsilon_{33}')_{\alpha\psi} = \frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} \quad (2.21)$$

де d_0 - вихідна міжплощинна відстань при $\psi = 0$.

Деформація $(\varepsilon'_{33})_{\alpha\psi}$ може бути визначена в термінах деформації ε_{ij} в системі координат плівки через відповідне тензорне перетворення:

$$(\varepsilon'_{33})_{\alpha\psi} = a_{3k} a_{3l} \varepsilon_{kl} \quad (2.22)$$

де a_{3k}, a_{3l} - направляючі косинуси між напрямками L_3 і S_k, S_l , відповідно.

В загальному випадку:

$$\begin{aligned} (\varepsilon'_{33})_{\alpha\psi} = \frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} = & \sin^2 \alpha \cos^2 \psi \varepsilon_{11} - \sin \alpha \sin 2\psi \varepsilon_{12} + \sin 2\alpha \cos^2 \psi \varepsilon_{13} + \\ & + \sin^2 \psi \varepsilon_{22} - \sin 2\psi \cos \alpha \varepsilon_{23} + \cos^2 \alpha \cos^2 \psi \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Для ізотропного матеріалу (тобто $\nu^{hkl} = \nu$, $E^{hkl} = E$) деформація визначається із наступного виразу:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \quad (2.24)$$

Таким чином, рівняння (2.24) може бути переписано у вигляді:

$$\begin{aligned} (\varepsilon'_{33})_{\alpha\psi} = \frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} = & \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{22} - \sigma_{11} \sin^2 \alpha - \sigma_{33} \cos^2 \alpha) \sin^2 \psi + \\ & + \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \sin^2 \alpha + \sigma_{33} \cos^2 \alpha) - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) - \\ & - \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{12} \sin \alpha + \sigma_{23} \cos \alpha) \sin 2\psi \end{aligned} \quad (2.25)$$

Для випадку біаксіальної моделі напружень у тонкій плівці вираз (2.25)

спрощується до наступного:

$$\begin{aligned} \frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} = & \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{22} - \sigma_{11} \sin^2 \alpha) \sin^2 \psi + \\ & + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{11} \sin^2 \alpha - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \frac{1+\nu}{E} \sigma_{12} \sin \alpha \sin 2\psi \end{aligned} \quad (2.26)$$

Припускаючи, що $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ і $\sigma_{12} = 0$, вираз (2.25) можна записати у вигляді:

$$\frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \cos^2 \alpha \sin^2 \psi + \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \alpha - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad (2.27)$$

Таким чином, як і у звичайному методі $\sin^2 \psi$ значення напружень у плівці можна знайти із лінійної апроксимації залежності $(d_{\alpha\psi} - d_0) / d_0$ від

$\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$. Слід окремо зазначити, що в загальному вигляді вираз (2.27) неможливо застосувати до квазікристалів, у яких відсутнє поняття міжплощинної відстані.

Однак, для квазікристалів можна оперувати термінами зміни параметра ґратки квазікристала a_{6D} (див. п.1.2) і тоді рівняння (2.27) буде мати наступний вигляд:

$$(\varepsilon_{33}')_{\alpha\psi} = \frac{a_{6D}(HKL, \alpha, \psi) - a_{6D0}(HKL, \alpha, \psi)}{a_{6D0}(HKL, \alpha, \psi)} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \cos^2 \alpha \sin^2 \psi + \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \alpha - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad (2.28)$$

де $a_{6D} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \sqrt{\frac{N+M\tau}{2(2+\tau)}}$, λ – довжина хвилі, Θ - брегівський кут для (N,M) рефлексу ікосаедричної структури згідно з системою індексації Кана та інш. [36].

Крім того, як відмічалось у п. 2.4, на положення дифракційних піків квазікристалів може впливати наявність фазонних дефектів. Зокрема, згідно теорії [29], внаслідок дії лінійної фазонної деформації в квазікристалах, пік, що відповідає вектору оберненої ґратки G буде зміщений у положення $G + MG_{\perp}$.

Таким чином, величина зміщення вектору оберненої ґратки квазікристала під дією лінійного фазонного поля визначається виразом [155]:

$$\delta G_{//} = MG_{\perp}, \quad (2.29)$$

де M -тензор другого рангу, що характеризує лінійне фазонне спотворення; $G_{//}$ і G_{\perp} - вектори оберненої ґратки квазікристала у фізичному просторі та псевдопросторі, відповідно.

Отже, найбільшому впливу будуть піддані піки з великими значеннями вектора оберненої ґратки у перпендикулярному просторі (див. табл.1.1. у п.1.2). З іншого боку, положення найбільш інтенсивних піків (211111) та (221001) у позначенні Елзера (або піків (18,29) та (20,32) у позначенні Кана та інш [36]) будуть набагато менше залежити від фазонних дефектів. З

практичної точки зору це означає, що саме піки (18,29) та (20,32) найкраще підходять для оцінки макронапружень у ікосаедричних квазікристалах.

2.7. Вимірювання механічних характеристик матеріалу покриттів

Зважаючи на товщину покриттів (50-100 мкм) дослідження їх механічних властивостей здійснювалося шляхом вимірювання мікротвердості та визначення характеристики пластичності, що визначає здатність матеріалу до зміни форми в процесі деформації [156, 157]. Крім того, методом мікроіндентування тригранними інденторами з різними кутами заточування були побудовані деформаційні криві для матеріалу покриттів. Для визначення такого параметру пружної деформації як модуль Юнга, ми використовували метод наноіндентування.

Вимірювання значень мікротвердості проводилися на поверхні покриттів і на торцевих шліфах на приладі Polyvar-met з таким навантаженням, щоб глибина відбитка була не більше 1/3 товщини покриття. Через велику неоднорідність значень мікротвердості проводилася статистична обробка результатів з 10-30 вимірювань відбитків правильної форми. Крім середніх значень, враховувалися максимальні та мінімальні значення мікротвердості.

2.7.1. Методика визначення механічних властивостей матеріалів методом індентування. Для побудови кривої деформації для квазікристалічних покриттів використовувалася методика, розвинена в роботах [156, 157]. В основі цієї методики лежить той факт, що середня пластична деформація матеріалу під індентером визначається величиною кута при вершині індентера і може бути оцінена відповідно до [156] з виразу:

$$\varepsilon_p = -\ln(\sin \gamma_2) \quad (2.30)$$

$$\operatorname{ctg} \gamma_2 = \operatorname{ctg} \gamma_1 - 1.77HM/E_{ef},$$

де НМ-твердість по Мейеру, γ_2 - кут між поверхнями відбитку після розвантаження, γ_1 - кут при вершині індентора, E_{ef} - ефективний модуль пружності, який визначається із співвідношення:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}, \quad (2.31)$$

де E_1, ν_1, E_2, ν_2 - модулі пружності та коефіцієнти Пуассона для матеріалу зразка та індентера, відповідно.

Характеристика пластичності ε_p може бути визначена і при різних методах механічних випробувань, наприклад, при випробуванні на розтягування і є пластичністю в широкому сенсі цього слова, так як характеризує здатність матеріалу до залишкової (пластичної) деформації. Це поняття є ширшим, ніж, наприклад, пластичність до руйнування.

Для побудови кривих деформації в координатах "НМ (середній контактний тиск) - деформація ε " було використано 9 алмазних тригранних індентерів з різними кутами γ_1 . Навантаження на індентер становило 2 Н. Побудова таких кривих деформацій відкриває суттєві нові можливості методу індентування [158].

2.7.2. Вимірювання механічних характеристик на індентометрі «Мікрон-Гамма». Оцінку мікромеханічних властивостей об'єктів дослідження проводили методом автоматичного індентування алмазною пірамідою Берковича ($\alpha=65^\circ$) з використанням індентометра «Мікрон-гамма». Принцип роботи та конструкція індентометра описана в роботі [159]. Технічні характеристики обладнання наведено в таблиці 2.1. Вимірювання проводились при навантаженні 0,4 Н та швидкості навантаження 0,04 Н/сек, в автоматичному режимі навантаження- розвантаження із записом експериментальних точок у вигляді діаграми в координатах «Р(навантаження) – h (глибина проникнення індентера)».

Таблиця 2.1.

Технічні характеристики приладу "Мікрон-гама"

Найменування параметру	Значення
Діапазон навантажень, Н	0,01 ...5
Вимірювана глибина впровадження індентора, мкм	0,01...200
Роздільна здатність по глибині, нм	0,3
Роздільна здатність по силі, мкН	15
Швидкість навантаження, Н/с	0,01...100
Час витримки під навантаженням, хв	0 ...10
Робоча ділянка дряпання, мм	30
Швидкість дряпання мкм/с	20 ...60

Показники діаграми P_{\max} , h_{\max} та інші фіксувались автоматично по даним двох тисяч точок на діаграмі індентування. Програмне забезпечення приладу забезпечує визначення величин мікротвердості (H_{μ}), модуля Юнга (E) та коефіцієнта пластичності (δ_H) за експериментально отриманими діаграмами [160].

2.8. Дослідження трибологічних властивостей і фретингу

Трибологічні властивості визначали за допомогою звичайної системи «штифт на диску» («pin-on-disk»), але розміщеної у вакуумній камері, яку можна відкачати до залишкового тиску 10^{-4} Па [161]. При такому залишковому тиску, присутність кисню у камері може призводити до росту одного атомарного шару оксиду алюмінію за секунду на поверхні чистого алюмінію. Лінійну швидкість диска по відношенню до контртіла можна регулювати таким чином, щоб час між двома послідовними проходами індентора був порівнянний або менший того, який необхідний для росту повного моношару оксиду алюмінію. У даному експерименті використовувалися такі параметри: лінійна швидкість (контртіло проти диску) - 0,05 м/с; діаметр треку (10–

$12) \cdot 10^{-3}$ м; навантаження 2 Н; базовий залишковий тиск 10^{-4} Па або менше. Індентором завжди свіжа тверда сталева кулька діаметром 6 мм. Після кожного експерименту, зношування, яке відчувають індентор і відповідна плоска поверхня досліджено за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії.

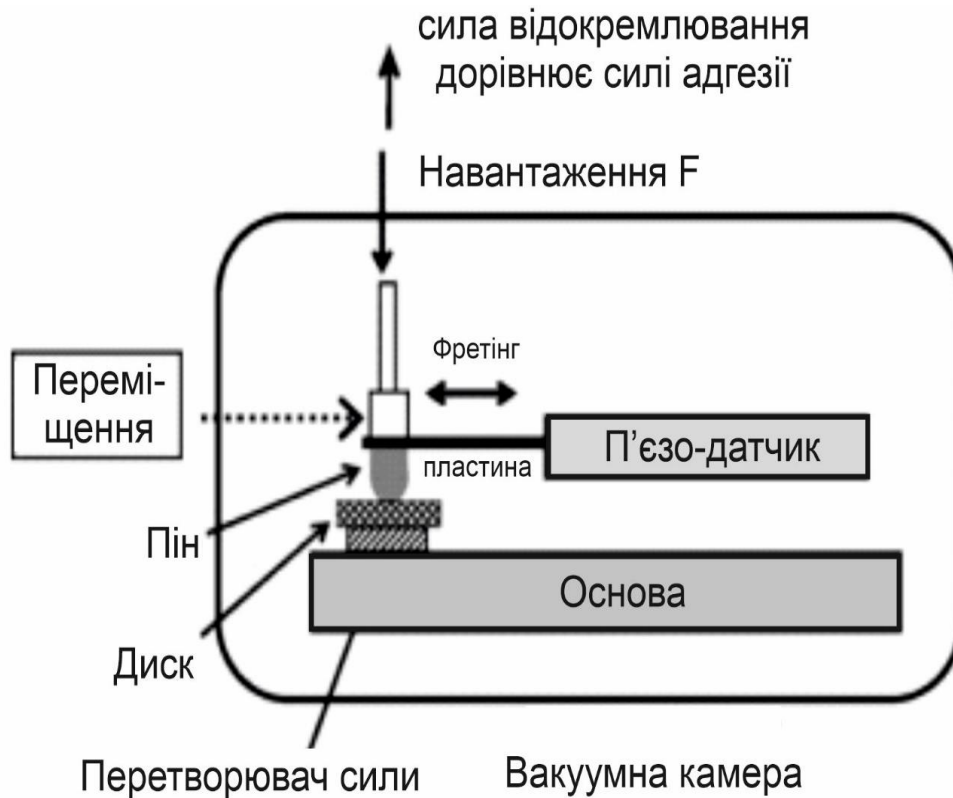


Рис. 2.8. Установка для вимірювання фретингу [162]

Установка для дослідження явища фретингу [162] містила механізм випробування, також розміщений у вакуумній камері, яку можна відкачати до залишкового тиску 10^{-4} Па. До індентора застосовують фретинговий рух п'єзоелектричним приводом паралельно досліджуваній плоскій поверхні. Типовий тест складається з знакозмінних рухів амплітудою 30 мкм з частотою 200 Гц протягом 10 с. Сила, яка протистоїть відкриттю зазору між штифтом і зразком, вимірюється після кожного циклу. Вона називається силою адгезії. Значення сили адгезії, визначені в результаті тестів, є середніми за кілька

сотень прогонів. Принципіальна схема установки для дослідження фретингу приведена на рис. 2.8.

2.9. Методика дослідження дисипативних властивостей вакуумних покриттів

Дисипативні властивості покриттів досліджували на установці, описаній у [163, 164]. Підкладки консольного типу у вигляді плоских стрижнів (рис. 2.9) виготовляли з листового промислового титанового сплаву ВТ1-0 товщиною 1,8 мм і попередньо відпалювали при температурі 900 К протягом 20 хвилин для усунення залишкових макронапружень. Досліджувані покриття товщиною 30-40 мкм осаджувались на частину плоскої трапецієподібної підкладки (див. рис. 2.9). Трапеціїдну форму зразка враховували при розрахунку величини деформації кожної ділянки зразка відповідно до формули (8), наведеної в роботі [165]. Вихідні експериментальні амплітудні залежності ЛД для системи «підкладка-покриття» при згинальних коливаннях на частоті першої моди (130-150 Гц) в діапазоні амплітуд деформації $\varepsilon = 5 \cdot (10^{-5} - 10^{-3})$. Для дослідження дисипативних характеристик СКБ сплавів на основі алюмінію в інтервалі температур 290–620 К використовували піч, яка дозволяє нагрівати (на повітрі) покриту частину підкладки до заданої температури. В умовах нагріву відхилення температури вздовж частини зразка, що знаходилася в печі, становило не більше $\pm 8\%$. Максимальна амплітуда деформації системи «покриття-підкладка» $\varepsilon_{\max} = 10^{-3}$.

Попередньо зразки з покриттями піддавалися циклічній деформації протягом $5 \cdot 10^4$ циклів з початковою амплітудою коливань 10^{-3} . Цю процедуру проводили з метою усунення впливу механічного зміцнення підкладки в точках її затиску на амплітудні залежності ЛД системи «підкладка-покриття». Таким чином, для подальших розрахунків ЛД покриття використовували амплітудні залежності ЛД для підкладки після $5 \cdot 10^4$ циклів. Внесок підкладки в загальну дисипацію енергії в системі «підкладка-покриття» вважався

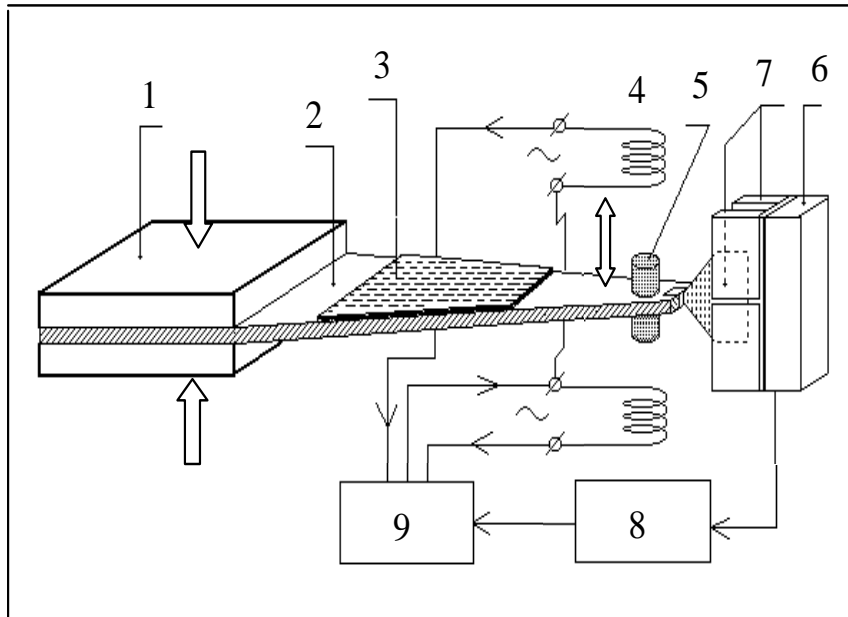


Рис. 2.9. Схема установки для дослідження дисипативних властивостей покриттів: 1 - лещата; 2 - підкладка; 3 - покриття; 4 - магнітні котушки; 5 – феромагнітний навіс; 6 - ємнісний перетворювач з обкладками ємності 7; 8 - ПК з платами АЦП і ЦПА; 9 – підсилювач потужності.

незмінним і використовувався для розрахунків характеристик дисипації енергії покриття.

Як характеристику демпфуючої здатності матеріалу покриття використовували амплітудні залежності логарифмічного декременту (LD) $\delta(\epsilon)$, де ϵ – розрахункова амплітуда деформації покриття, що відповідає його чистому вигину. Як вихідні дані для розрахунку значень $\delta(\epsilon)$ використовували амплітудні залежності логарифмічного декременту системи підкладки з покриттям. Значення були визначені з наступного виразу:

$$\delta(A_j) = \frac{1}{n} \ln \frac{A_j}{A_{j+n}}, \quad (2.32)$$

де A_j – амплітуда коливань вільного кінця зразка з покриттям; n – кількість циклів між амплітудами коливань вільного кінця зразка A_j та A_{j+n} . Порядок визначення амплітудних залежностей LD для матеріалу покриття детально описаний в роботах [163, 165].

Методика базується на визначенні коефіцієнтів втрат енергії для рівномірно деформованого двошарового композиту за один цикл коливань:

$$\delta_{\text{calc.}}(A_j) = \frac{1}{2} \times \left[\frac{\Delta W_s + \Delta W_c}{W_s + W_c} \right]_{A_j}, \quad (2.33)$$

де $W_s = 0.5 \cdot E_s \int_{v_s} \varepsilon^2 dv_s$ і $W_c = 0.5 \cdot E_c \int_{v_c} \varepsilon^2 dv_c$ – пружна енергія підкладки та покриття відповідно; $\Delta W_s = E_s \int_{v_s} \delta_s \varepsilon^2 dv_s$ і $\Delta W_c = E_c \int_{v_c} \delta_c \varepsilon^2 dv_c$ – втрати енергії в підкладці та покритті, E_s і E_c – модулі пружності матеріалу підкладки та покриття, v_s і v_c – об’єми матеріалу підкладки та покриття, відповідно.

Значення $\delta_{\text{calc.}}(A_j)$ були розраховані методом скінченних елементів в наближенні квазіпружної статичної деформації чистого згину для кожної малої ділянки вздовж зразка. По-перше, залежність покриття LD представлено за допомогою полінома $\delta_c(\varepsilon) = \sum a_n \varepsilon^{n-1}$. Потім визначаються коефіцієнти a_n , що забезпечують мінімальну розбіжність розрахункової $\delta_{\text{calc.}}(A)$ та експериментальної $\delta_1(A)$ кривих. Результиуюча амплітудна залежність LD $\delta_c(\varepsilon)$, яка далі називатиметься $\delta(\varepsilon)$, не залежить від співвідношення товщин покриття та підкладки та різниці їх модулів пружності, що відповідає умові рівномірного деформування покриття розтягом-стиском.

Похибка розрахункових залежностей визначається коефіцієнтом розбіжності R . Він фактично є мірою узгодження експериментальних і розрахункових кривих, оскільки є відносним середнім у всьому діапазоні амплітуд деформації з урахуванням експериментальних значень декременту коливань від теоретично розрахованих:

$$\frac{1}{N} \sum_j \frac{|\delta_{\text{calc.}}(A_j) - \delta_{\text{exp.}}(A_j)|}{\delta_{\text{exp.}}(A_j)} = \frac{1}{N} \sum_j |R_j| = R \quad (2.34)$$

де N є кількістю точок на експериментально виміряній кривій; $j = 1, 2, \dots, N$.

2.10. Методика дослідження електрофізичних характеристик покриттів

Дослідження електрофізичних властивостей покриттів у мікрохвильовому діапазоні проводилися на вимірювальному комплексі Р2-52/3 [166, 167], робота якого заснована на принципі рефлектометра – роздільного виділення сигналів, пропорційних потужності падаючої від генератора та відбитої від вимірюваного об'єкта електромагнітної хвилі. Відмінності в електрофізичних характеристиках об'єктів, що досліджуються, визначають відмінності в вимірюваних характеристиках сигналів, відображених від цих об'єктів [166, 167].

Загасання сигналу A (за інших рівних умов) пов'язане з поверхневим опором досліджуваного об'єкта наступною залежністю: $A \propto R_s / \pi f \mu = (1 / \pi f \mu \sigma)^{1/2} = (\rho / \pi f \mu)^{1/2}$ [166, 167]. У разі багатошарової структури, що складається з покриття на провідній підкладці, результуючий поверхневий опір R_s такої структури залежатиме від співвідношення електрофізичних характеристик і глибини проникнення електромагнітної хвилі в матеріали покриття та підкладки, а також товщини покриття, і з достатньою точністю буде визначатися виразом:

$$R_s = R_{s1} \frac{\left[1 + \frac{R_{s2}}{R_{s1}}\right]^2 \exp(4t/\delta_1) + 2 \left[\left(\frac{R_{s2}}{R_{s1}}\right)^2 - 1\right] \sin(2t/\delta_1) - \left[\frac{R_{s2}}{R_{s1}} - 1\right]^2}{\left[1 + \frac{R_{s2}}{R_{s1}}\right]^2 \exp(4t/\delta_1) - 2 \left[\left(\frac{R_{s2}}{R_{s1}}\right)^2 - 1\right] \sin(2t/\delta_1) + \left[\frac{R_{s2}}{R_{s1}} - 1\right]^2} \quad (2.35)$$

$$R_{s1} = \rho_1 / \delta_1 = \sqrt{\pi f \mu_1 \rho_1},$$

$$R_{s2} = \sqrt{\pi f \mu_2 \rho_2}, \quad (2.36)$$

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{\rho_1}{\pi f \mu_1}} \quad (2.37)$$

де: R_{s1} і ρ_1 – відповідно, поверхневий та питомий опір покриття; R_{s2} і ρ_2 – відповідно, поверхневий та питомий опір підкладки; t – товщина покриття; δ_1 – товщина скін-шару покриття; f – частота зондувального сигналу; μ_1, μ_2 – абсолютна магнітна проникність для матеріалу покриття та підкладки, відповідно. На частотах вище 100 МГц для абсолютної більшості металів приймають [167] $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9}$ Гс/см.

Вимірювання проводилися в діапазоні температур від 110 К до 293 К на частоті $f=1,8$ ГГц. Вибір частоти вимірювання визначався орієнтовною глибиною проникнення електромагнітної хвилі в досліджувані квазікристалічні покриття. Для підвищення ефективності вимірювання електрофізичних характеристик покриттів проводилися при низьких температурах, так як для більшості металів і напівпровідників при зниженні температури T значення $d\rho/dT$ істотно зростає.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТІВ НА ОСНОВІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ТА АПРОКСИМАНТНИХ ФАЗ

Раніше автором дисертації в роботах [131-134] було встановлено оптимальні умови для формування методами електронно-променевого фізичного осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe. Зокрема, було показано, що концентраційна область формування квазікристалічної фази системи Al-Cu-Fe в покриттях, отриманих електронно-променевим осадженням, перевищує рівноважну область існування (стехіометричний склад) у кілька разів. Формування нестехіометричної квазікристалічної фази Al-Cu-Fe в процесі конденсації парового потоку пов'язується з виникненням вакансій в ікосаедричній структурі, присутність яких забезпечує необхідну для формування ікосаедричної фази середню електронну концентрацію. Крім того, було встановлено, що в процесі осадження парової фази зі швидкістю 100 нм/с на підкладки, які знаходяться при температурі нижче 770 К, формується нанорозмірна фаза з квазікристалічною структурою (розміри кристалітів менше 100 нм), для якої характерна присутність фазонних спотворень квазікристалічної ґратки. Формування нанорозмірної квазікристалічної фази пов'язувалось із зміною механізму зародження та зростання кристалітів, обумовленою зменшенням пересичення парового потоку та дифузійної рухливості атомів на поверхні покриття [133,134]. Крім того, зниження температури підкладки призводить до формування покриттів з гетерфазною структурою, яка, окрім квазікристалічної фази, містить β -кубічну фазу, вплив якої на механічні властивості залишався недослідженим. З точки зору практичного застосування покриттів на основі квазікристалічної фази важливим було також дослідити трибологічні і дисипативні властивості покриттів із різним фазовим складом та розміром зерен.

Актуальним залишалося і питання про можливість отримання за допомогою фізичного осадження покриттів на основі квазікристалічних або

апроксимантних фаз для інших систем сплавів та дослідження їх механічних та дисипативних властивостей.

На основі аналізу раніше виконаних робіт зроблено припущення, що існують умови, при яких можливо утворення як стабільних, так і метастабільних СКБ фаз інших відомих систем (Al-Cr-Fe, Al-Co, Al-Cu) в процесі конденсації парової фази на підкладці та/або шляхом твердофазних реакцій. На момент початку даної роботи, в літературі практично були відсутні які-небудь системні дослідження про комбінований вплив зміни фазового складу та мікроструктурних характеристик отриманих фізичним осадженням СКБ сплавів систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe та Al-Co на їх властивості. Була відсутня також інформація про стабільність СКБ фаз, отриманих із парової фази або шляхом твердофазних реакцій. Малодослідженими залишалися також властивості гетерофазних станів, які окрім квазікристалічної чи апроксимантної фази містили інші кристалічні фази. На момент початку даної роботи практично недослідженими залишалися дисипативні властивості квазікристалічних матеріалів, які є критично важливими для створення функціональних покриттів на лопатках газотурбінних двигунів. Принциповим моментом було також дослідити вплив розміру структурних елементів та домішок на дисипативні властивості покриттів на основі СКБ фаз.

Перераховані вище питання обумовили проведення досліджень можливості формування СКБ фаз в системах на основі алюмінію при високошвидкісному фізичному осадженні, визначення функціональних властивостей покриттів різних систем, що містять СКБ фази, а також розробку фізичних засад отримання покриттів функціонального призначення, що містять СКБ фази.

3.1. Вплив температури осадження та хімічного складу на структурні характеристики конденсатів

3.1.1. Система Al-Cu-Fe. Ікосаедрична фаза Al-Cu-Fe, яка історично була першою відкритою майже 35 років тому термодинамічно стабільною

квазікристалічною фазою [170], і досі залишається предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень. Зокрема, дотепер відкритими залишаються питання про положення атомів в такій квазікристалічній структурі і про механізм її стабілізації [179]. Одна з можливих причин полягає в тому, що квазікристали є структурами, які формуються внаслідок специфічної міжатомної взаємодії, максимізації щільності сприятливих структурних мотивів (кластерів) або створення глибокої псевдощільності в електронній густині станів. Інша можливість полягає в тому, що структурна неоднозначність є внутрішньою характеристикою квазікристалів. В цьому випадку ентропія, отримана від хімічних або позиційних флуктуацій, знижує вільну енергію у порівнянні з конкуруючими кристалічними фазами, чия енергія (без ентропії) є нижчою. В такому разі, квазіперіодичність може виникати спонтанно, оскільки вона дозволяє існування ікосаедричної симетрії, яка характеризується максимальною ентропією [180].

В найбільш сучасному дослідженні квазікристалічної структури системи Al-Cu-Fe М. Михайлович і М. Відом [180] виділяють кластери трьох типів (рис. 3.1):

- 1) 13-атомний ікосаедричний кластер I – $(Al_{12-x}Cu_x)Cu$;
- 2) псевдоікосаедр Маккея (ПІМ) з внутрішньою частково заповненою оболонкою $Al_{12-x}Fe$ ($x \sim 1-3$), другої оболонкою із ікосаедра $(Cu,Fe)_{12}$ та третьою оболонкою із ікосододекаедра $(Al,Cu)_{30}$ на основі алюмінію;
- 3) збільшений у τ разів псевдоікосаедр Маккея, який складається із внутрішньої оболонки $Al_{12-x}Fe$, псевдоікосаедра Маккея на основі міді $(Al,Cu)_{42}$ і зовнішньої оболонки $Al_{60}Cu_{12}(Fe,Cu)_{30}$.

Оскільки квазікристал є аперіодичним, його неможливо точно представити в системі кінцевого розміру, і важливими елементами опису є раціональні апроксиманти до квазікристалів, які мають локальну атомну структуру, близьку до квазікристалічної. Апроксиманти зазвичай класифікують за

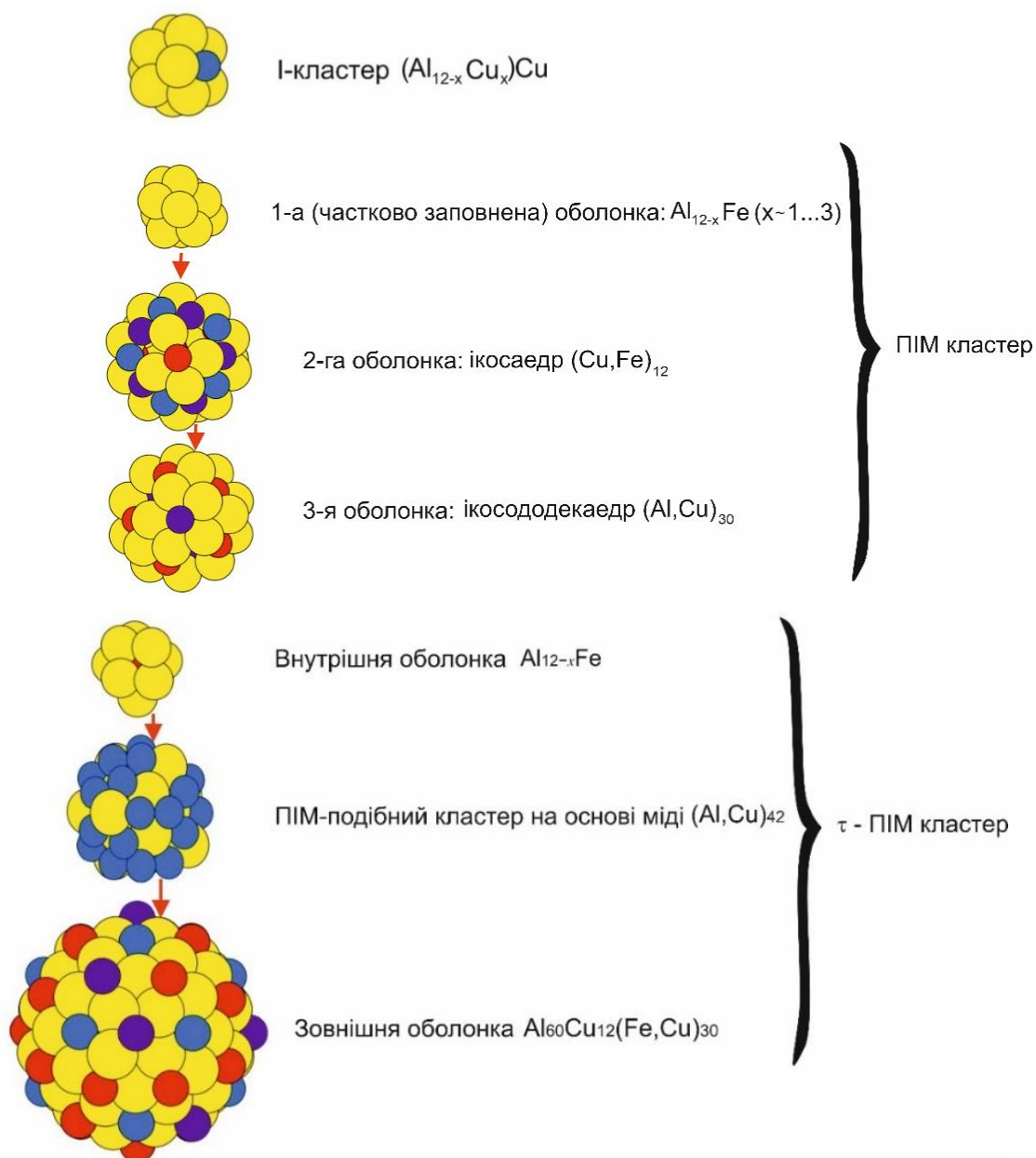


Рис. 3.1. Характерні три типи кластерів в структурі Al-Cu-Fe [180]

допомогою співвідношення двох послідовних членів послідовності Фібоначчі. Враховуючи ієрархічний характер квазіперіодичного порядку, параметри ґратки і кількість атомів в елементарній комірці для апроксимантів зростають при збільшенні порядку апроксиманта. Кількість атомів в елементарній комірці для апроксиманта $2/1$ складає 128 атомів, а для апроксимантів $3/2$, $5/3$ та $8/5$ становить 552, 2342 та 9846 атомів, відповідно.

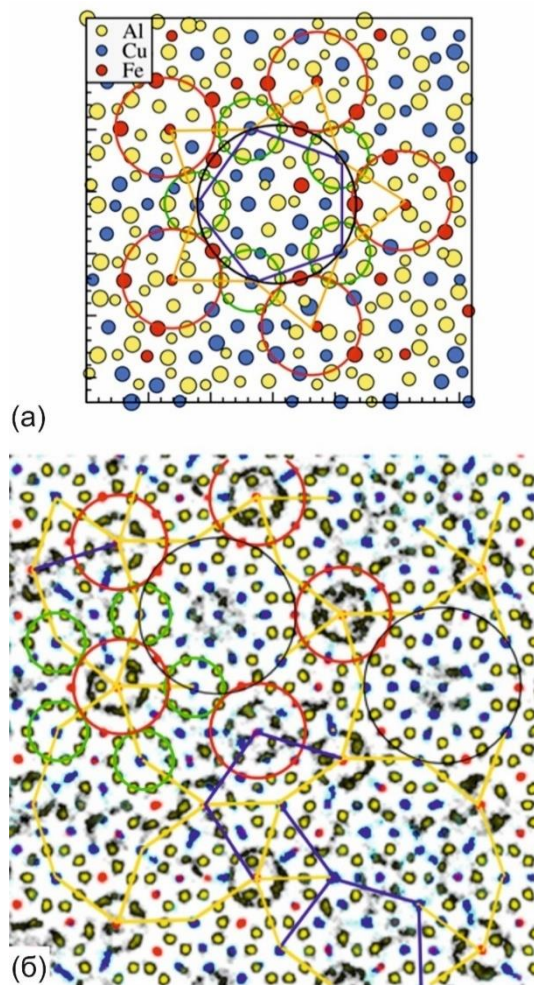
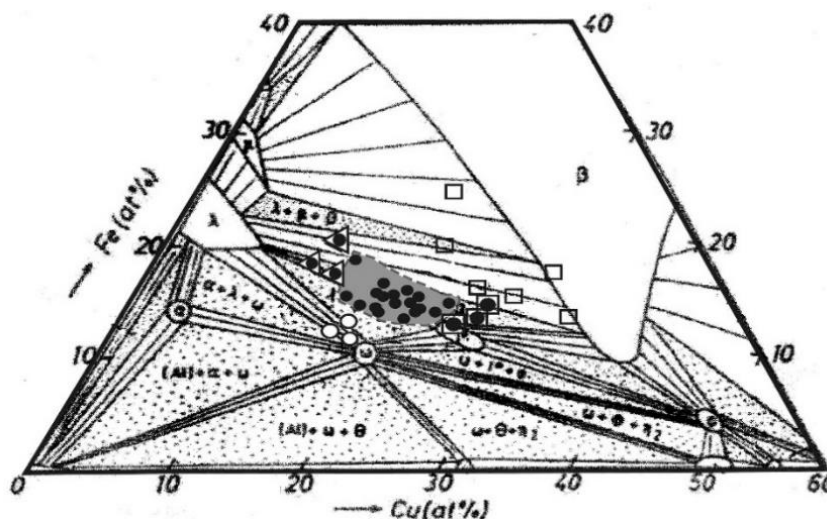


Рис. 3.2. Типова структура близького до квазікристалу апроксиманта $5/3$ (а) та фрагмент квазікристалічної структури (б) [180]. Малі І кластери позначено зеленими колами, псевдоікосаедр Маккея – червоним, збільшений у τ - разів ПММ – чорним кольором. Зв'язки, що з'єднують кластери показано жовтими відрізками. Такі зв'язки утворюють шестикутники, човни, зірки та десятикутники, аналогічні локальному розташуванню атомів в структурі декагональних фаз. В процесі росту можуть виникати і дефектні конфігурації, які відхиляються від квазікристалічного порядку.

Типова структура близького до квазікристалу апроксиманта $5/3$ показана на рис. 3.2а. Малі І-кластери позначено зеленими колами, псевдоікосаедр Маккея – червоним, збільшений у τ - разів ПММ – чорним кольором. Зв'язки між

Метою даної частини роботи було з'ясування впливу температури осадження на структурні і мікроструктурні характеристики квазікристалічної фази у вакуумних конденсатах. При використанні вихідного сплаву із складом, близьким до $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Fe}_{15}$, що відповідає області існування стабільної квазікристалічної фази (рис. 3.3), були отримані однорідні покриття зі складом близьким до складу вихідного злитку, які характеризуються наявністю квазікристалічної фази [177].



143

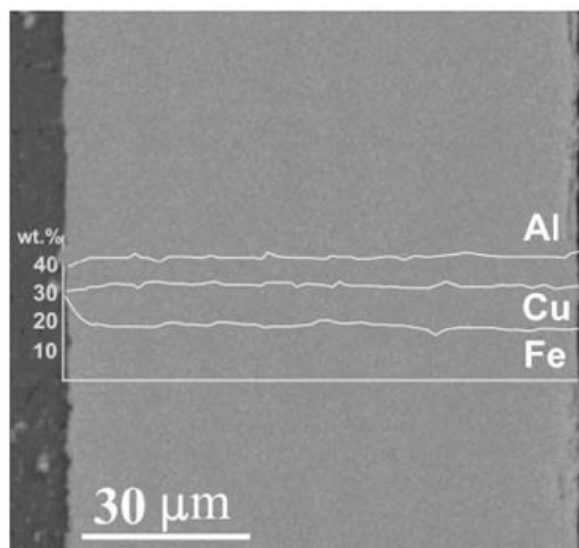


Рис. 3.4. Поперечний переріз покриття зі складом, близьким до $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Fe}_{15}$. Показано розподіл хімічних елементів вздовж товщини покриття.

Мікроструктура покриттів характеризується рівномірним розподілом хімічних елементів вздовж товщини покриття (рис.3.4). Дослідження осаджених покриттів за допомогою рентгенівської дифракції і електронної мікроскопії свідчать про наявність ікосаедричної фази в покриттях.

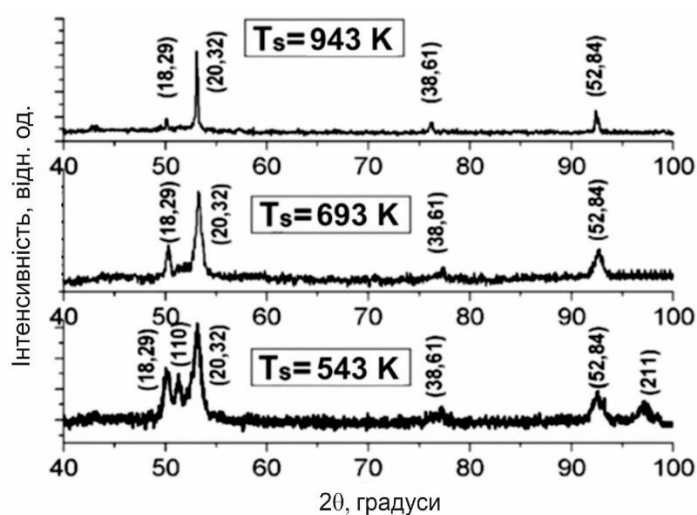


Рис 3.5. Дифрактограми від квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe, осаджених при температурах підкладки 943 K, 693 K і 543 K. Рефлекси, що відповідають квазікристалічній структурі, позначено за допомогою індексів (N,M), згідно [36].

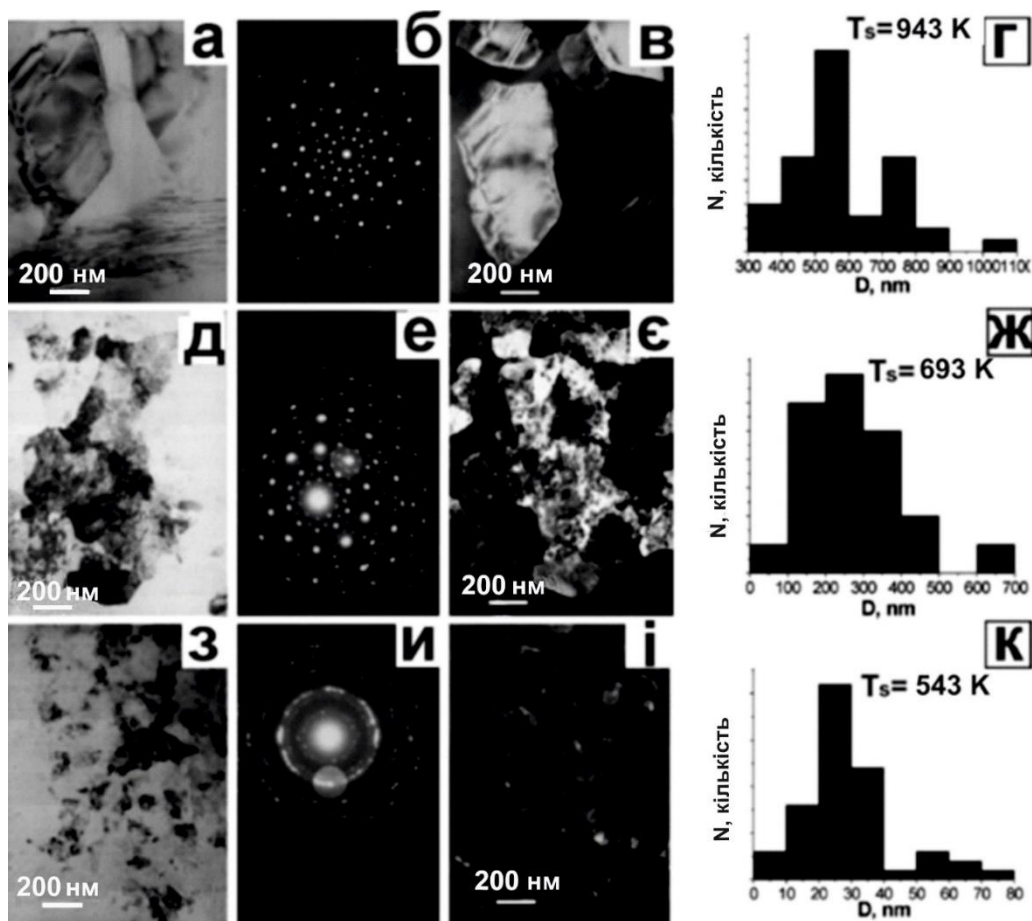


Рис. 3.6. Світлопольне зображення (а,д,з), електронна дифракційна картина (б,е,и), темнопольне зображення (в,с,і) та розподіли зерен в покриттях по розміру (г, ж, к) для покриттів, осаджених при температурах підкладки 943 К, 693 К та 543 К.

Всі рефлекси на дифрактограмах (рис.3.5) і електронограмах (рис.3.6-3.7) від покриттів, осаджених при температурі вище 673 К, можуть бути проіндексовані за допомогою (N, M) індексів для квазікристалічної структури [36]. Співвідношення інтенсивностей піків квазікристалічної фази на рентгенівських дифракційних картинах від покриттів свідчать про наявність кристалографічної текстури в їх структурі [132]. Дифракційна картина покриття, осадженого при температурі підкладки 923 К, відповідає ікосаедричній квазікристалічній структурі з параметром ґратки, $a_{0D}=0.6317$ нм. Зниження температури підкладки призводить до утворення кристалічної кубічної B2 фази (окрім квазікристалічної фази), що

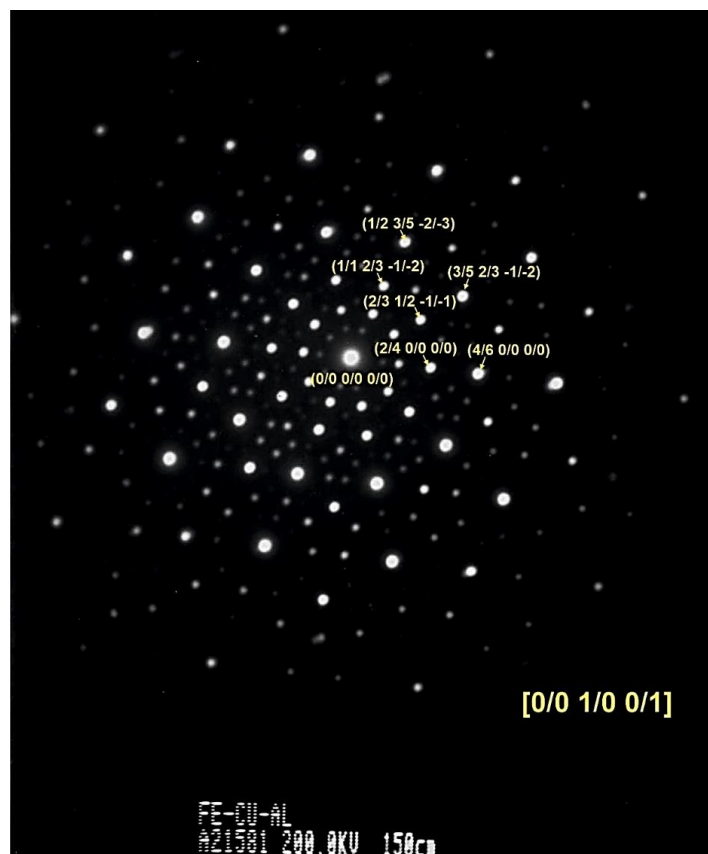


Рис. 3.7. Електронна дифракційна картина вздовж осі зони $[0/0, 1/0, 0/1]$ ікосаедричної структури від зерна квазікристалічної фази в покритті, осадженого при температурі підкладки 943 К. Позначення рефлексів ікосаедричної фази наведено згідно системи індексації Кана [36].

підтверджується появою слабких піків від кубічної фази на дифрактограмі покриття, осадженого при 543 К, а також до збільшення фазонного безладу у квазікристалічній структурі, що проявляється у зміщенні дифракційних піків [181].

Крім того, аналіз дифракційних картин свідчить також про те, що зниження температури підкладки призводить до розширення дифракційних піків квазікристалічної фази, що може бути викликано переважно зменшенням розміру кристалітів в покриттях і збільшенням фазонного безладу квазікристалічної структури. В той же час, варто відзначити, що фазонні спотворення меншою мірою позначаються на інтегральній ширині інтенсивних дифракційних піків [181]. Ця обставина обумовлена тим, що

інтенсивні піки відповідають малим величинам вектора G_{\perp} (див. п. 1.3 та п. 2.5). Отже, можна припустити, що розширення інтенсивних дифракційних піків ікосаедричної фази у покриттях в основному обумовлене зменшенням розміру зерен квазікристалічної фази, що підтверджується і результатами електронно-мікроскопічних досліджень покриттів, осаджених при різних температурах (рис. 3.5).

Таким чином, за допомогою електронної мікроскопії встановлено, що зменшення температури осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe від 943 К до 543 К приводить до зменшення середнього розміру зерен квазікристалічної фази від субмікронного 500-600 нм до наномасштабного 30-40 нм. При цьому показано, що зниження температури осадження до 570 К приводить до формування гетерофазних структур, які містять наноструктуровані квазікристалічну фазу та кубічну β -фазу. Наноструктурована квазікристалічна фаза в покриттях характеризується високим рівнем фазонного безладу, який проявляється в зміщеннях рентгенівських піків відносно їх «ідеальних» положень для квазікристалічної структури.

3.1.2. Система Al-Cr-Fe. Характерною особливістю системи Al-Cr-Fe є наявність, окрім ікосаедричної та декагональних фаз у збагаченому алюмінієм куту фазової діаграми, великої кількості стабільних апроксимантних фаз при менших концентраціях алюмінію [182], серед яких можна відмітити апроксиманти з орторомбічною (O, O1-, O2-, O3-AlCrFe) [76, 183-185],

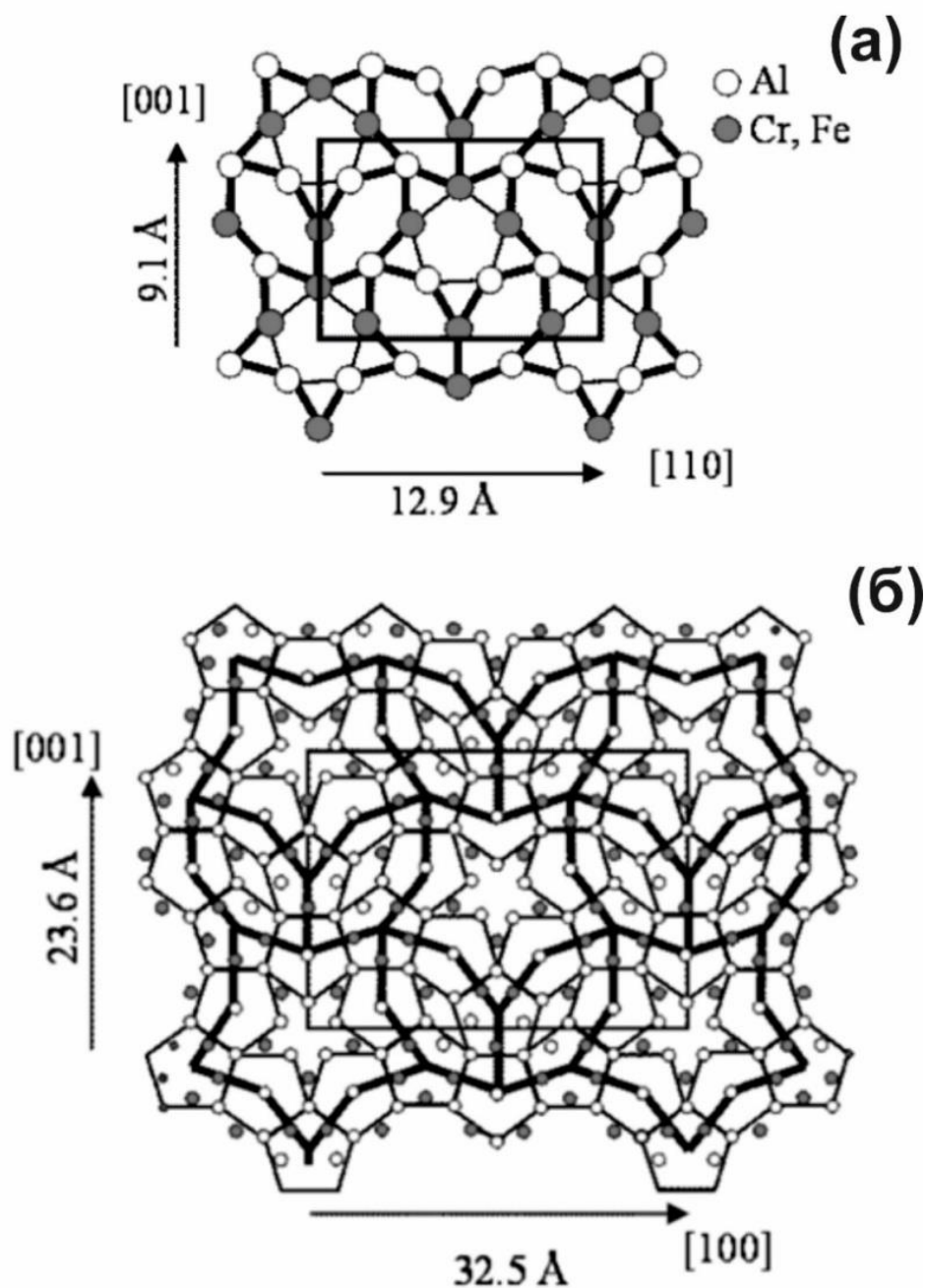


Рис.3.8 (а) Структурні моделі апроксимантних фаз γ - $\text{Al}_9(\text{Cr,Fe})_4$ вздовж напрямку $[-110]$ (а) та O_1 - AlCrFe фази вздовж напрямку $[010]$ (б). Показаний один атомний шар [185].

моноклінною (λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [186], θ - $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ [187], M1, M2- AlCrFe [188]), гексагональною (ν - $\text{Al}_{81}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_8$ [189]) та кубічною (γ - $\text{Al}_9(\text{Cr,Fe})_4$ [86, 190]) структурами.

Слід зазначити, що на відміну від інших апроксимантних фаз, кубічні γ -латунні $\text{Al}_9(\text{Cr,Fe})_4$ структури не є «класичними» апроксимантами до квазікристалів, тобто їх структура не може бути описана за допомогою високорозмірної кристалографії. Зокрема, γ -латунні фази існують в деяких подвійних, потрійних і четвертих системах, і, в тому числі, в таких як: Al–Cu, Al–Fe–Si, Al–Cr, Al–Cu–Cr, Al–Fe–Cr [86,190]. Їх структура містить 26-атомний кластер, який складається з чотирьох атомних оболонок: внутрішній тетраедр, оточений другим тетраедром, октаедр (6 атомів) і, нарешті, кубоктаедр (12 атомів). Проте, в роботах С. Dong et al. [86,87] запропоновано вважати їх апроксимантами і показано, що такі структури містять набір плоских і

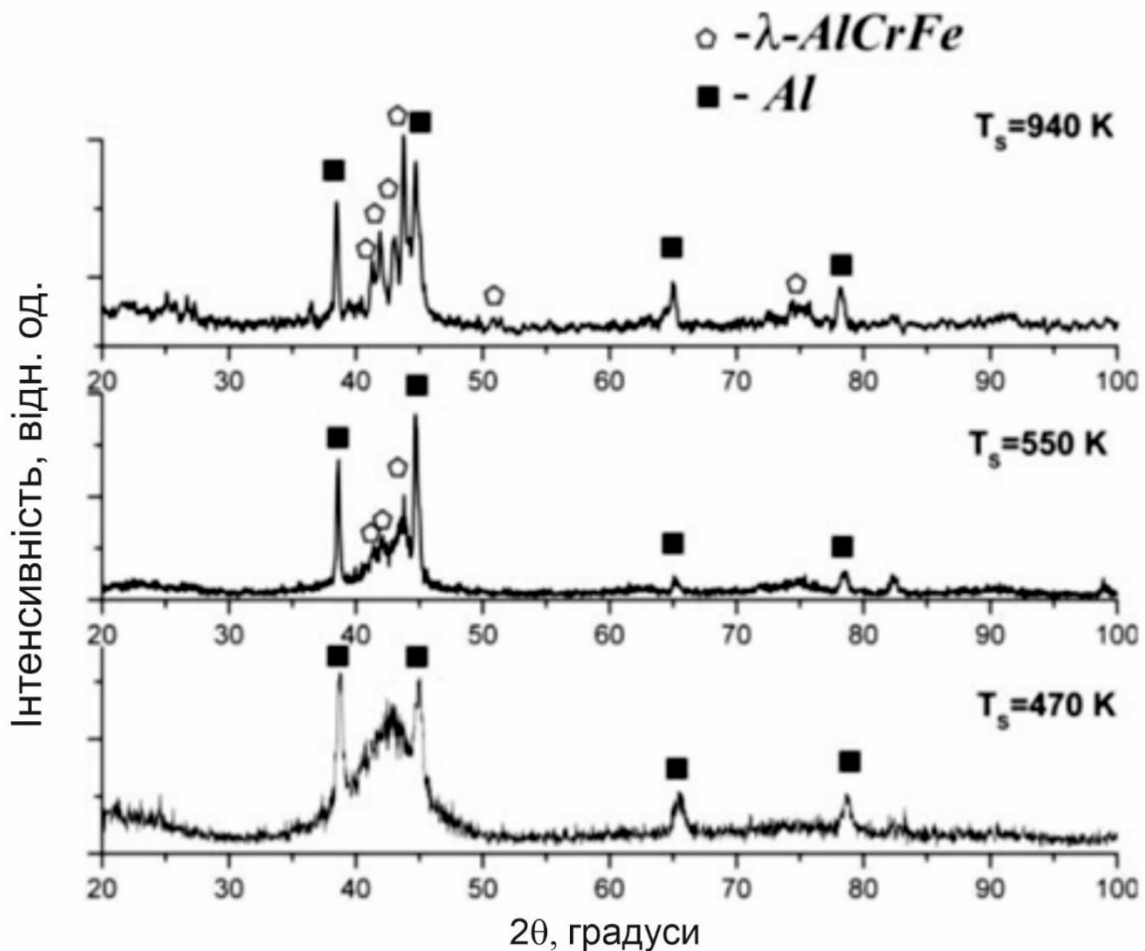


Рис. 3.9. Рентгенівські дифракційні картини покриттів $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$, осаджених при різних температурах підкладки.
гофрованих атомних шарів (вздовж напрямку $[-110]$ кубічної фази), при якому

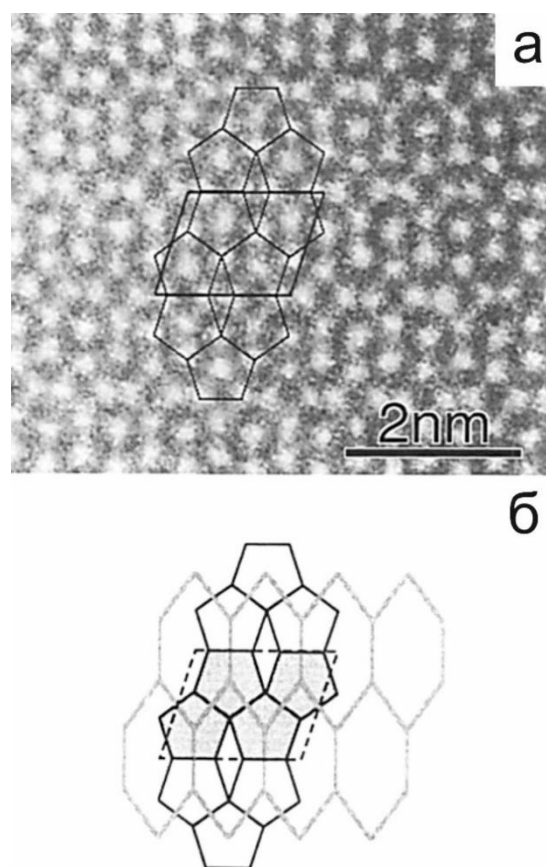


Рис. 3.10 (а) Візуалізація зображення моноклінної структури $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ фази вздовж напрямку осі b за допомогою ширококутової кругового детектора темного поля (high-angle annular dark-field, HAADF) [186]. Світлі точки відповідають атомам заліза, П'ятикутні кластери з довжиною ребра 0,47 нм позначені п'ятикутниками. Кожен п'ятикутник має світлі точки у центрі та в п'яти вершинах. Елементарна комірка, позначена паралелограмом, що містить чотири п'ятикутні кластера, (b) схематичний малюнок розташування п'ятикутних кластерів в структурі $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$. П'ятикутники утворюють видовжені шестикутні плитки.

в кожному атомному шарі кілька атомів утворюють спотворені пентагони, що дозволяє описувати цю структуру як набір пентагональних антипризм (вздовж напрямку $[-110]$ для кубічної фази) (рис.3.8). Крім того, ікосаедри в цій структурі утворюють ланцюжки вздовж напрямку $[-110]$ та, як показано в

[191], електронограми від γ -латунних фаз схожі на такі від квазікристалів. Також, відомо, що γ -латунні фази з точки зору їх електронної структури є фазами Юм–Розері з концентрацією валентних електронів близькою до тієї у квазікристалах [87]. У даній частині представлено результати досліджень структури покриттів на основі γ -фази зі складом близьким до $\text{Al}_{56,3}\text{Cr}_{31,2}\text{Fe}_{12,4}$ та $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, а також гетерофазного покриття $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$, що містить алюмінієву матрицю та апроксимантну моноклінну фазу.

При використанні вихідного сплаву із складом $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$ (що близько до складу $\text{Al}_{81,4}\text{Cr}_{3,3}\text{Fe}_{15,3}$, в якому раніше [86] спостерігали формування апроксиманта декагональної фази) були отримані двофазні покриття, що містять алюміній та СКБ фазу (рис. 3.9). Встановлено [192], що покриття, осаджене при температурі підкладки 940 К має гетерофазну структуру, що складається із алюмінієвої матриці і зерен моноклінної (апроксимантної) λ - AlCrFe фази з параметрами ґратки: $C2/m$, $a=15.49 \text{ \AA}$, $b=8.09 \text{ \AA}$, $c=12.35 \text{ \AA}$, $(b=107.7^\circ)$ [186]. Із візуалізації зображення моноклінної структури (рис.3.10) даної фази видно, що вона містить пентагональні кластери, характерні для декагональної фази системи Al-Cr-Fe . Електронна дифракція від зерна такої фази вздовж осі зони $[010]$ демонструє псевдо-вісь 10-го порядку (рис.3.11-3.12). Рентгенівські дослідження отриманих покриттів показали, що зниження температури підкладки призводить до розширення дифракційних піків апроксимантної λ -фази (рис.3.9). Розширення дифракційних піків моноклінної фази, як і у випадку квазікристалічної фази системи AlCuFe , також може бути пов'язано із зменшенням розміру зерен фази апроксимантної фази в покриттях.

Порівняння профілів дифракційних ліній Al-Cu-Fe і покриття Al-Cr-Fe

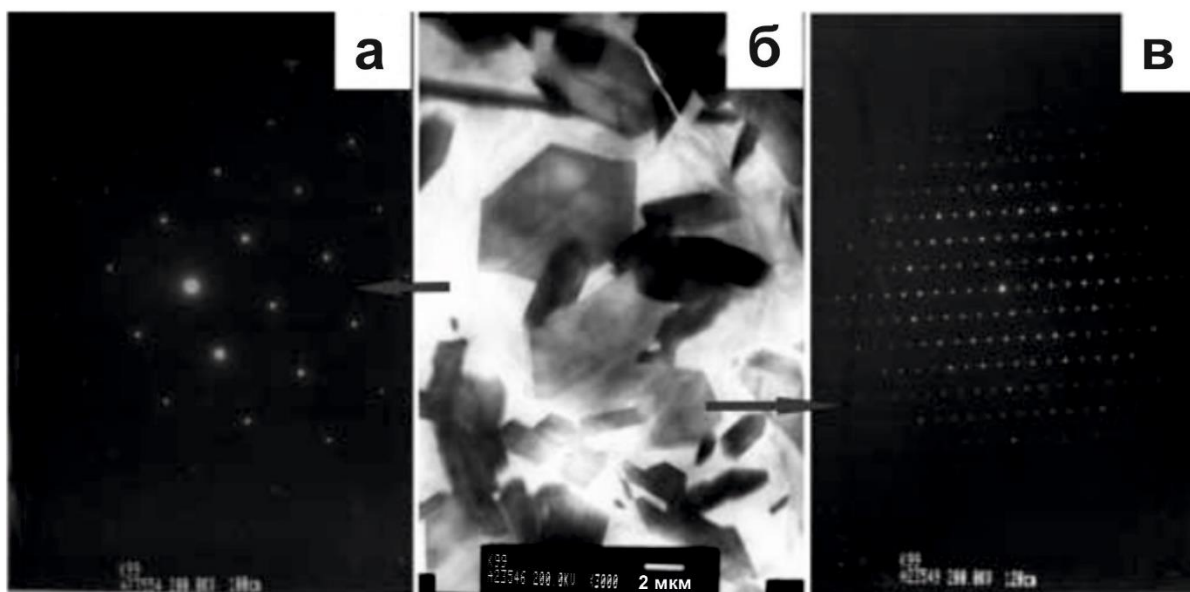


Рис. 3.11. Мікроструктура та електронні дифракційні картини покриття $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$, осадженого при температурі підкладки 940 К. Світлопольне зображення (b) та електронна дифракційна картина вздовж осі зони [111] алюмінію (a) та вздовж осі [010] апроксимантної λ -AlCrFe фази ($C2/m$: $a=15.49 \text{ \AA}$, $b=8.09 \text{ \AA}$, $c=12.35 \text{ \AA}$, $\beta=107.7^\circ$) (c).

дозволяє припустити, що розмір області когерентного розсіяння апроксимантної фази також знижується до наномасштабних величин при температурі підкладки нижче 543 К. В той же час, напівширини дифракційних піків алюмінію майже не змінюються при зменшенні температури підкладки. Це може бути обумовлено тим, що температура підкладки, необхідна для утворення наноструктурованого алюмінію в покриттях, є нижчою ніж 200°C

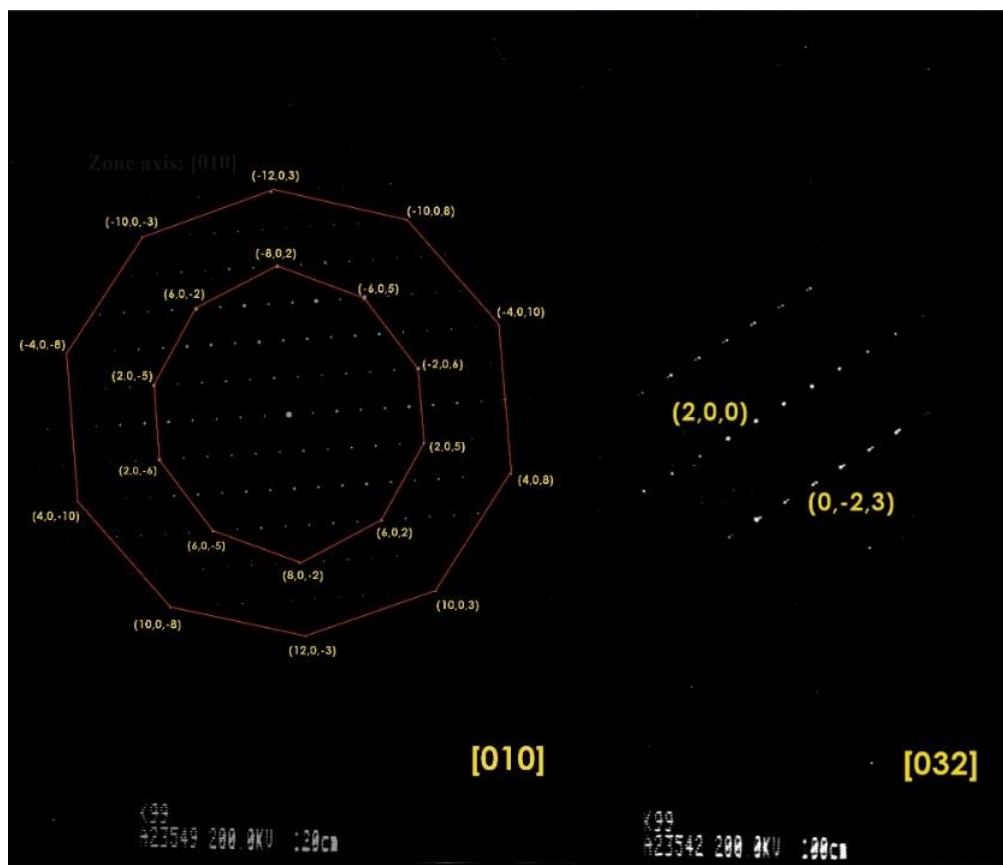


Рис. 3.12. Електронна дифракційна картина від апроксимантної моноклінної фази λ -AlCrFe фази ($C2/m$: $a=15,49$ А, $b=8,09$ А, $c=12,35$ А, $b=107,7^\circ$) вздовж осі зони $[010]$ (а) та вздовж осі зони $[032]$.

внаслідок низької температури плавлення Al (відповідно до моделі Мовчана-Демчишина [129]). Тому зниження температури підкладки призводить до зменшення розміру зерна фази апроксимантної фази, яка має більш високу температури плавлення, ніж алюміній.

Таким чином, встановлено можливість формування композитних покриттів Al-Cr-Fe, що містять алюмінієву матрицю і СКБ (апроксимантну) λ -AlCrFe фази. Передбачається, що така композитна структура сприятиме підвищенню в'язкості руйнування цих покриттів, що важливо для запобігання їх розтріскування та відокремлення від підкладки, внаслідок наявності залишкових макронапружень у покритті.

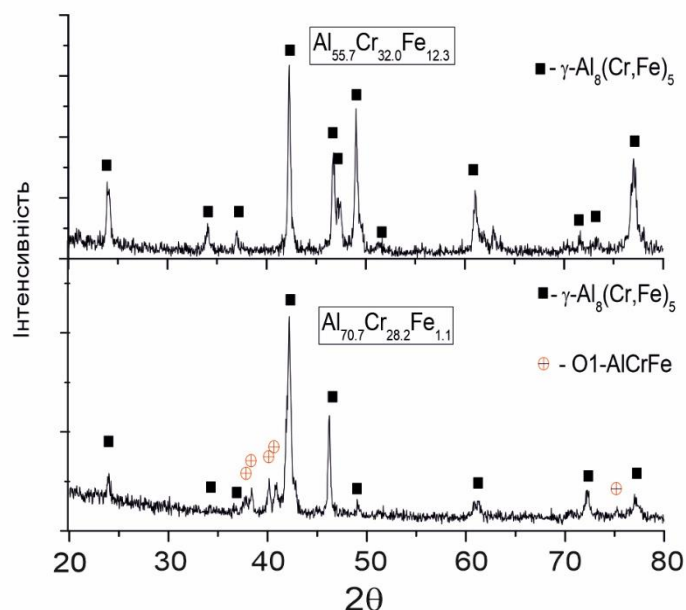


Рис. 3.13. Дифрактограми від покриттів $\text{Al}_{55.7}\text{Cr}_{32.0}\text{Fe}_{12.3}$ та $\text{Al}_{70.7}\text{Cr}_{28.2}\text{Fe}_{1.1}$

Із рентгенівських дифрактограм осаджених покриттів $\text{Al}_{55.7}\text{Cr}_{32.0}\text{Fe}_{12.3}$ та $\text{Al}_{70.7}\text{Cr}_{28.2}\text{Fe}_{1.1}$ (Рис.3.13) видно, що піки на рентгенограмі від покриття $\text{Al}_{55.7}\text{Cr}_{32.0}\text{Fe}_{12.3}$ відповідають суміші кубічної (I-43m, $a=0.909$ нм) і ромбоєдричної (R3m, $a = 0.78984$ нм і $\alpha = 109.62^\circ$) модифікації $\gamma\text{-Al}_8(\text{Cr,Fe})_5$ фази [18]. Слід зазначити, що існує декілька модифікацій γ -латунних фаз: кубічна структура $\gamma_1\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ є високотемпературною фазою, $\gamma_2\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ – ромбоєдрична структура того ж хімічного складу, $\gamma_3\text{-Al}_9\text{Cr}_4$ і $\gamma_4\text{-Al}_9\text{Cr}_4$ – оцк фази, які відрізняються між собою ступенем впорядкованості.

Важливо відмітити, що ромбоєдрична $\gamma_2\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ фаза (примітивна комірка просторової групи R3m з параметрами $a=0.7805$ нм, $\alpha=109.7^\circ$, або псевдо-кубічна комірка з 52 атомами і параметрами $a= 0.9051$ нм, $\alpha =89.16^\circ$) є ромбоєдричним спотворенням кубічної $\gamma_4\text{-Al}_9\text{Cr}_4$ фази (52 атома, $a=0.9123$ нм, просторова група I-43m). Крім того, γ -латунні фази можна розглядати як надструктури фаз типу CsCl з параметром ґратки ≈ 0.3 нм [190].

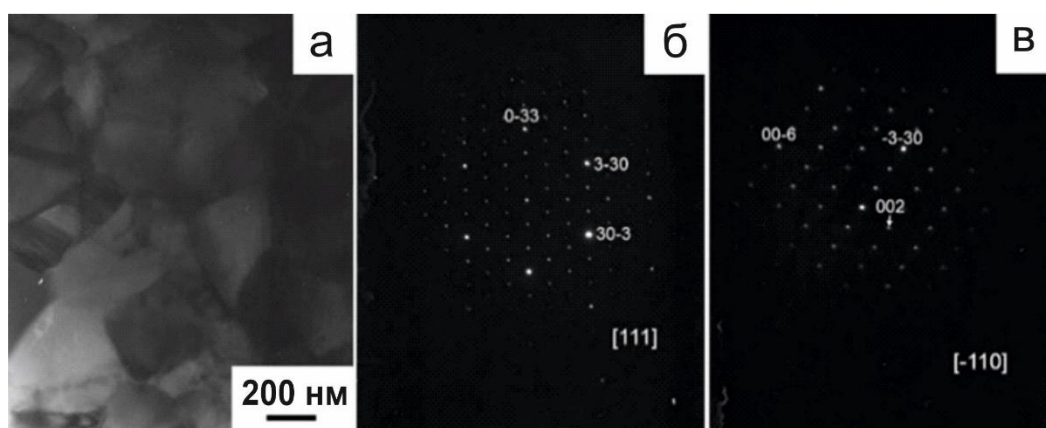


Рис. 3.14 Світлопольне зображення (а) і електронна дифракція вздовж напрямків осі зон [111] (б) і [-110] (с) γ -фази Al-Cr-Fe для покриття $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$.

Дифрактограма від покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ свідчить про те, що його структура містить, окрім γ -фази, ще орторомбічну апроксимантну O_1 фазу (Imm2, $a=2.36$ нм, $b=1.22$ нм, $c=3.25$ нм). Об'ємна доля орторомбічної фази складає приблизно 20%.

Результати дослідження отриманих покриттів за допомогою електронної мікроскопії показали також, що розмір кристалітів γ -фази у однофазному покритті $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$ складає 150-350 нм (рис.3.14). Із рис.3.15 видно, що гетерофазне покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ містить субмікронні зерна кубічної γ -фази розміром 500-900 нм, на границях яких розташовані зерна орторомбічної фази розміром 200-400 нм.

Таким чином, встановлено умови формування із парової фази апроксимантних моноклінної λ -фази, кубічної γ -фази і орторомбічної O -фази, та визначено структурні характеристики апроксимантних фаз. Зокрема, встановлені умови формування гетерофазних покриттів із м'якою

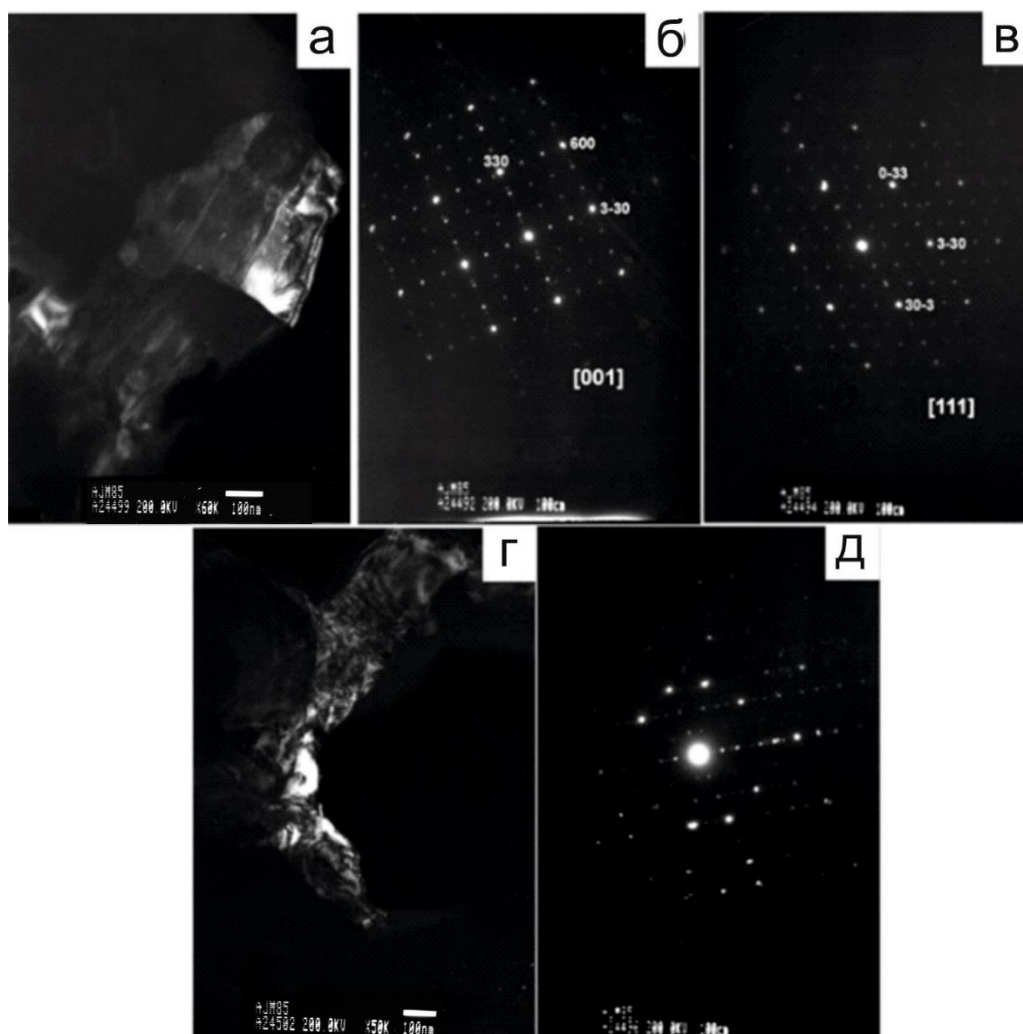


Рис. 3.15 Темнопольне зображення в рефлексі від γ -фази (а) для покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, електронна дифракція вздовж напрямків осі зон $[001]$ (б) і $[111]$ (в) від γ -фази, темнопольне зображення в рефлексі орторомбічної фази (г) і електронна дифракція вздовж напрямку осі зони $[010]$ орторомбічної фази (д).

алюмінієвою матрицею і апроксимантною λ -фазою, а також покриттів із жорсткою матрицею із γ -фази і включеннями орторомбічної О- фази.

3.1.3. Система Al-Co. Відомо, що у подвійній системі Al-Co існує метастабільна декагональна квазікристалічна d-Al-Co фаза зі складом, проміжним між складами, що відповідають сполукам Al_3Co та Al_5Co_2 [194].

Практично однофазний стан декагональної d-фази може бути отриманий швидким охолодженням з розплаву сплаву $\text{Al}_{73}\text{Co}_{27}$ [195]. Отримані так само сплави $\text{Al}_{71.4}\text{Co}_{28.6}$ містять квазикристалічну d-фазу і гексагональну h- Al_5Co_2 фазу, а сплави $\text{Al}_{75.1}\text{Co}_{24.9}$ - d-фазу і моноклінну m- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ фазу [194]. Слід зазначити, що швидке охолодження було необхідно, щоб запобігти перетворенню d-фази в кристалічні фази. Крім того, в системі Al-Co існують також кристалічні апроксиманти декагональної фази [196] (моноклінна m- Al_3Co , гексагональна h- Al_5Co_2 , моноклінна m- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, орторомбічна o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) та інші кристалічні фази зі складною (моноклінна m- Al_9Co_2) або відносно простою структурою (кубічна AlCo). Більшість апроксимантних фаз даної системи має хімічний склад близький до складу декагональної фази, причому ці фази зберігають стабільність аж до високих температур. Із літератури відомо, що фази в системі Al-Co зі складною кристалічною будовою можуть бути отримані металургійним шляхом [197], швидким охолодженням розплаву [198] або шляхом твердофазних реакцій у мікросферних плівках [199].

Метою цієї частини роботи було дослідження умов, необхідних для формування фаз зі складною кристалічною структурою у системі Al-Co при високошвидкісному осадженні з парової фази. Для дослідження були обрані склади, в яких раніше спостерігали формування складних кристалічних фаз при швидкому охолодженні з розплаву [200]: $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{28.5}$, $\text{Al}_{73.2}\text{Co}_{26.8}$, $\text{Al}_{75.3}\text{Co}_{24.7}$ (зразки А, В і Е, відповідно, на рис. 3.16).

Для того, щоб досліджувати вплив температури підкладки на фазоутворення в покриттях проведено процеси конденсації пари з складом близьким $\text{Al}_{73}\text{Co}_{27}$ при різних температурах підкладки (зразки В, С, і D на рис.3.15) [201]. Досліджено залежність мікротвердості отриманих Al-Co покриттів від їх фазового складу.

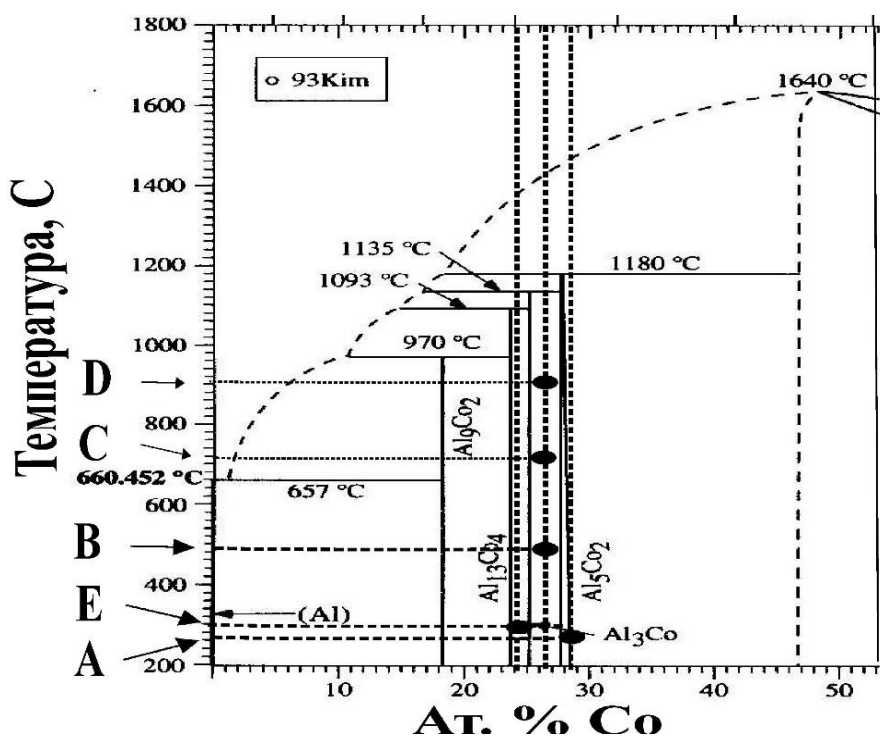


Рис. 3.16. Фрагмент фазової діаграми системи Al-Co. Позначено склади і відповідні температури осадження для отриманих покриттів А, В, С, D та Е.

Покриття Al-Co отримували за схемою однотопкового електронно-променевого випаровування з постійною швидкістю підживлення рідкої ванни сплавом заданого складу (див. п. 2.1). Покриття осаджували на титанові підкладки із швидкістю 100 нм/с. Температуру підкладок варіювали від 270°C до 880°C для різних процесів. Зміна режимів випаровування дозволяла контролювано варіювати склад покриттів. Покриття А, В і Е відпалювали у вакуумній печі при залишковому тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па при температурі 700°C протягом 1 години, а покриття С і D - при температурі 800°C протягом 30 хв.

Отримані покриття характеризувалися достатньо однорідною мікроструктурою і рівномірним розподілом хімічних елементів по товщині покриття. Хімічні склади покриттів приведені в таблиці 3.1.

Показано, що покриття А із складом $Al_{71.5}Co_{28.5}$ містить дві фази: кубічну с-AlCo (Pm3m, $a=0,2862$ нм) і декагональну фазу квазікристала d-Al-Co

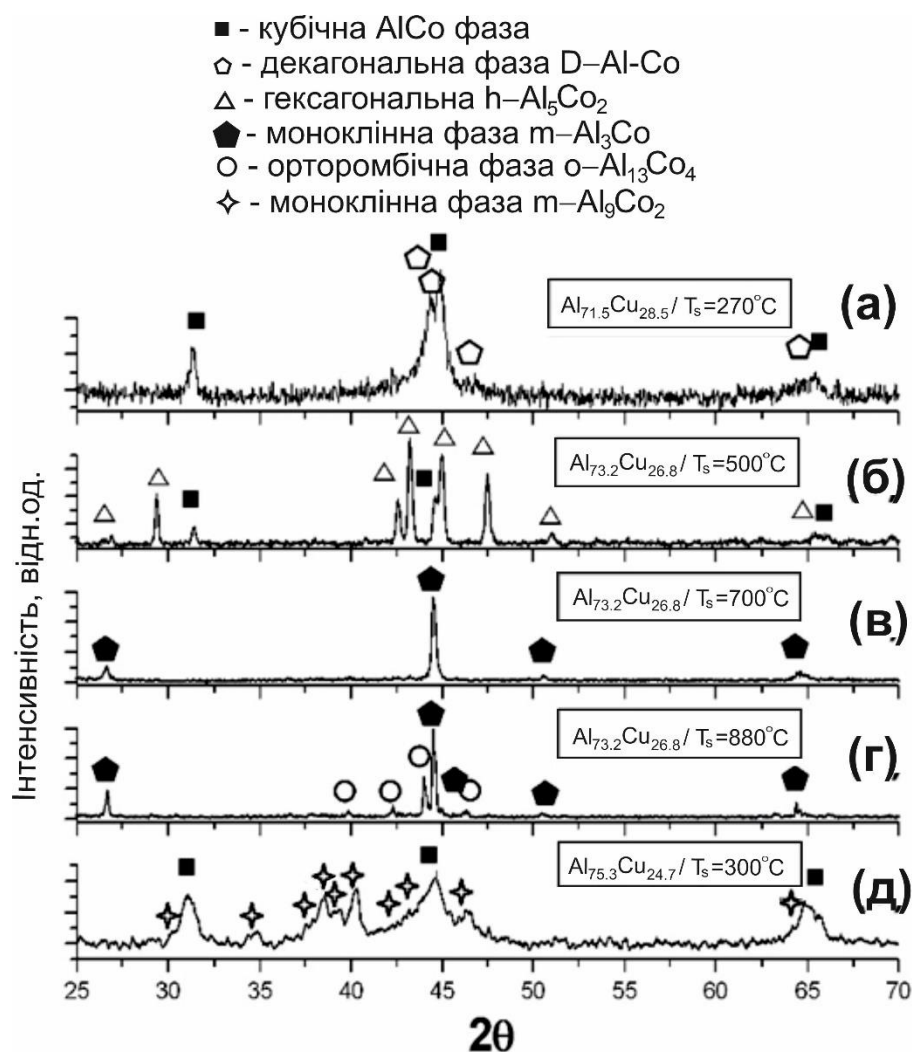


Рис. 3.17 Дифрактограми покриттів $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{28.5}$, $\text{Al}_{73.2}\text{Co}_{26.8}$ та $\text{Al}_{73.3}\text{Co}_{26.7}$, осаджених при різних температурах підкладки. Випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$.

($a=0.398$ нм, $c=0.815$ нм) (рис. 3.17). Існування декагональної фази в покритті А підтверджується даними електронної мікроскопії (рис.3.18). Так, електронограма від покриття А (рис.3.18б) містить рефлекси декагональної і кубічної фаз. Наявність декагональної фази в покритті підтверджується також картиною мікродифракції від зерна цієї фази, що містить вісь 10-порядку (рис.3.18г). Крім декагональної фази в покритті А, спостерігається кубічна структура s-AlCo , мікродифракційна картина від зерна якої представлена на рис. 3.18д. На основі аналізу темнопольних зображень (рис.3.18в) показано, що середній розмір зерен в покритті Al-Co , осадженому при температурі 270°C , складає 40 нм.

Таблиця 3.1. Хімічний і фазовий склади покриттів Al-Co, отриманих електронно-променевим випаровуванням

Зразок	A	B	C	D	E
Склад	Al _{71,5} Co _{28,5}	Al _{73,2} Co _{26,8}			Al _{75,3} Co _{24,7}
T _s , °C	270	500	700	880	300
Рівноважний фазовий склад	Al ₅ Co ₂ + AlCo	Al ₅ Co ₂ + Al ₃ Co	Al ₅ Co ₂ + Al ₃ Co	Al ₅ Co ₂ + Al ₃ Co	Al ₃ Co+ Al ₁₃ Co ₄
Фазовий склад в покриттях після осадження	d-Al-Co + c-AlCo	h-Al ₅ Co ₂ + c-AlCo	m-Al ₃ Co	m-Al ₃ Co+ O-Al ₁₃ Co ₄	m-Al ₉ Co ₂ + c-AlCo
Фазовий склад в покритті після відпалу	h-Al ₅ Co ₂ + c-AlCo	h-Al ₅ Co ₂ + c-AlCo	h-Al ₅ Co ₂ + c-AlCo	h-Al ₅ Co ₂ + m-Al ₃ Co	m-Al ₃ Co+ O-Al ₁₃ Co ₄
Твердість покриттів після осадження, ГПа	11	10,4	9,3	8,8	7,7

При збільшенні концентрації алюмінію з 71,5 до 75,3 ат.%, у покриттях, осаджених при температурах підкладки від 270 до 500°C спостерігається зміна фазового складу покриття від c-AlCo + d-Al-Co (покриття А) до c-AlCo+h-Al₅Co₂ (P63mmc: a=0,7671 нм, c=0,7608 нм) (покриття В) і, потім, до c-AlCo+m-Al₉Co₂ (P21/a: a=0,8557 нм, b=0,6290 нм, c=0,6213 нм, β=94,76°) (покриття Е). Слід зазначити, що всі покриття А, В і Е містять нерівноважні при даному складі фази: d-Al-Co і c-AlCo в покриттях А і В, відповідно, і обидві фази m-Al₉Co₂ і c-AlCo в покритті Е.

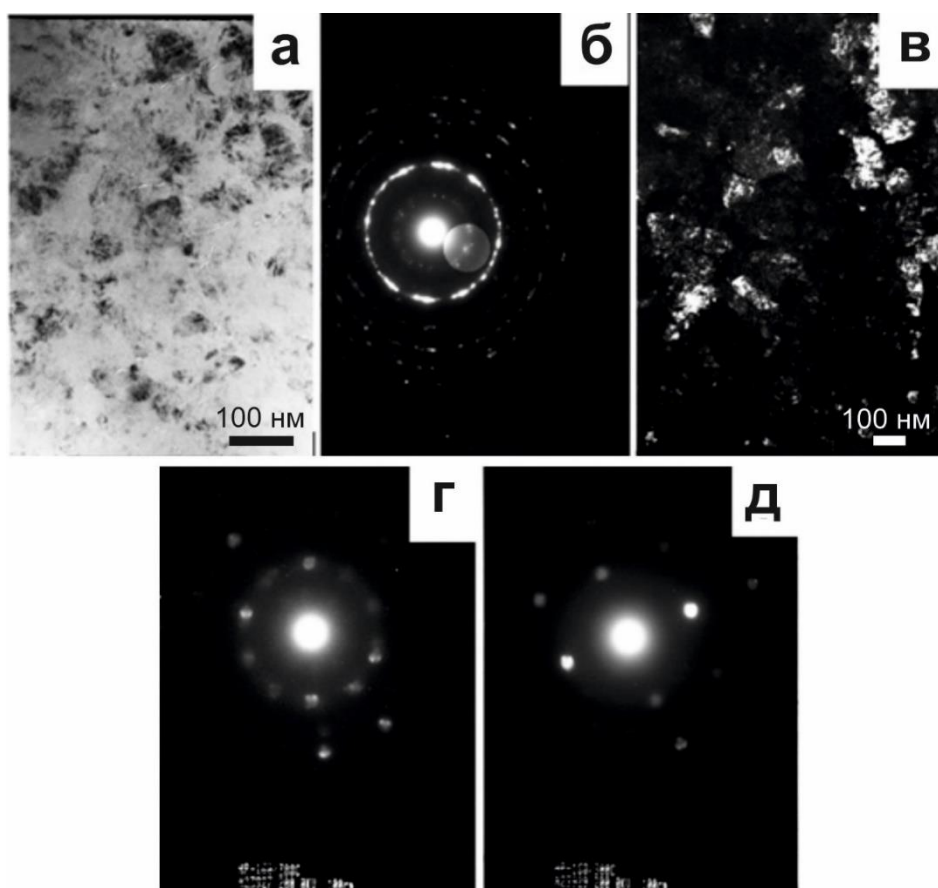


Рис. 3.18. Світлопольне зображення (а), електронна дифракційна картина (б), темне поле (в) покриття А після осадження. Темнопольне зображення представлено у рефлексі декагональної D-Al-Co фази. Мікродифракційні картини від зерен декагональної (г) та кубічної (д) фаз.

Слід особливо відзначити, що гексагональна $h\text{-Al}_5\text{Co}_2$ структура є апроксимантом декагональної структури [202] (табл. 3.1).

Встановлено також, що фазовий склад покриттів $\text{Al}_{73}\text{Co}_{27}$ змінюється при підвищенні температури осадження від двофазного стану $h\text{-Al}_5\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$ для зразка В (осадженого при температурі підкладки $T_s = 500$ C) до моноклінної $m\text{-Al}_3\text{Co}$ фази ($P2/m$: $a = 0,9874$ нм, $b = 0,8159$ нм, $c = 3,2226$ нм $\beta = 108^\circ$) для зразка 3 ($T_s = 700$ C). Слід особливо відзначити, що моноклінна $m\text{-Al}_3\text{Co}$ фаза є апроксимантом високого порядку декагональної структури ($\langle 6,5 \rangle$ -апроксимант у позначенні [196]). Дифракційна картина від цієї структури, при відносно малому розмірі областей когерентного розсіяння в

покриттях, близька до такої від декагональної структури, що дозволяє припустити можливу наявність декагональної фази в покритті замість або окрім моноклінної $m\text{-Al}_3\text{Co}$ фази. Подальше підвищення температури осадження приводить до формування двофазного стану $m\text{-Al}_3\text{Co} + \text{O-Al}_{13}\text{Co}_4$ (Pmn21: $a=0.8158$ нм, $b=1.2342$ нм, $c=1.4452$ нм - $\langle 3,4 \rangle$ апроксимант декагональної фази [196]) для покриття D.

Показано, що фазовий склад всіх покриттів (за винятком покриття B) після відпалу відрізняється від складу цих покриттів після осадження (рис. 3.19). Так, двофазний стан покриття A (кубічна AlCo + декагональна квазікристалічна $d\text{-Al-Co}$ фази) в результаті відпалу трансформувався в двофазний стан, що містить кубічну AlCo і гексагональну $h\text{-Al}_5\text{Co}_2$ фази. Аналогічним чином, двофазний стан $m\text{-Al}_9\text{Co}_2 + c\text{-AlCo}$ у покритті E перетворився в $m\text{-Al}_3\text{Co} + \text{O-Al}_{13}\text{Co}_4$. Варто відзначити, що фазовий склад даних покриттів після відпалу відповідає рівноважній фазовій діаграмі (див. рис. 3.16). Фазовий склад покриття B залишився незмінним після відпалу (рис. 3.17b і 3.19b), оскільки в даному покритті після осадження гексагональна $h\text{-Al}_5\text{Co}_2$ фаза мала склад, близький до рівноважного (рис.3.16). Фазовий склад покриттів C і D змінився після відпалу. У обох випадках спостерігається розпад моноклінної фази $m\text{-Al}_3\text{Co}$ і формування гетерофазних станів, що містять гексагональну структуру $h\text{-Al}_5\text{Co}_2$. У таблиці 3.1 наведено хімічні і фазові склади покриттів після осадження і після відпалу. Також вказано величини мікротвердості покриттів після осадження. Видно, що найбільшою твердістю характеризуються двофазні покриття, що містять кубічну і квазікристалічну $d\text{-AlCo}$ або апроксимантну $h\text{-Al}_5\text{Co}_2$ фази.

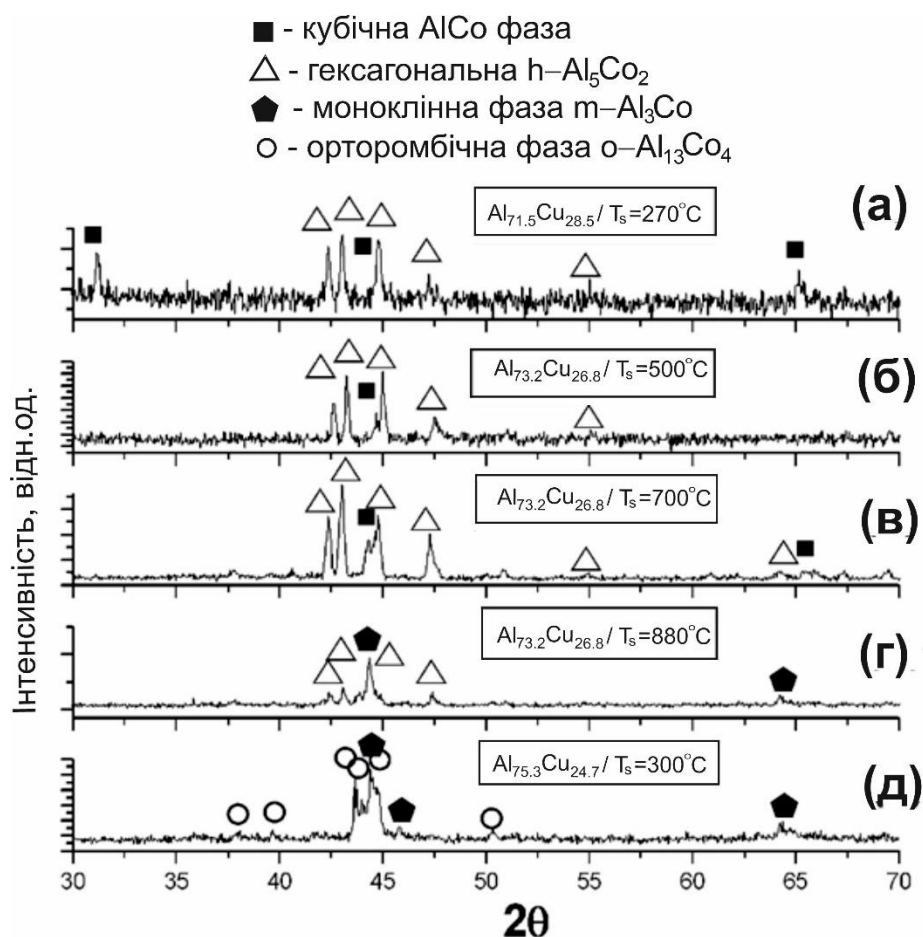


Рис. 3.19. Дифрактограми покриттів $\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$, $\text{Al}_{73,2}\text{Co}_{26,8}$, $\text{Al}_{73,3}\text{Co}_{26,7}$, після відпалу при температурі 800°C протягом 30 хв.

Таким чином, встановлено, що при електронно-променевому осадженні пари в діапазоні концентрацій від $\text{Al}_{75,3}\text{Co}_{24,7}$ до $\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$, структура конденсатів має двофазний склад, що містить декагональну фазу (яка відсутня на рівноважній діаграмі) Al-Co та/або апроксимантні фази. Температура осадження істотно впливає на структуру і мікроструктуру покриттів: при зниженні температури підкладки розміри зерен зменшуються до наномасштабного рівня. При відпалі конденсатів фази, що не відповідають рівноважній діаграмі станів, розпадаються з утворенням рівноважних фаз при даному співвідношенні елементів. Показано, що апроксимантна фаза Al_3Co може бути отримана в результаті відпалу покриттів з складом $\text{Al}_{75,3}\text{Co}_{24,7}$.

3.2. Вплив домішок бору та кремнію на структуру вакуумних покриттів на основі Al-Cu-Fe

Відомо, що в ряді систем легування або часткова заміна існуючих елементів іншими елементами дозволяє покращити деякі властивості квазікристалічних матеріалів. Так, наприклад, як було показано в [202], легування бором квазікристалічного сплаву Al-Cu-Fe приводить до формування додаткових кристалічних фаз, розташованих в α -AlCuFe матриці. Ці додаткові фази підвищують межу міцності квазікристалічних сплавів [202], а також приводять до зниження коефіцієнта тертя. Також, як повідомлялось в [203], межа плинності квазікристалічного сплаву $\text{Al}_{59}\text{B}_3\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ в три рази вища, ніж у сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$.

Разом з тим, введення бору в квазікристалічний сплав може мати комплексніший вплив на його механічну поведінку при навантаженні. Відомо, що введення бору в невеликих кількостях (мікролегування) істотно впливає на пластичність інтерметалевих сполук. Так, наприклад, введення 0,1% бору у сплав Ni_3Al значно підвищило його пластичність [204]. Такий вплив мікролегування бором пов'язують із підвищенням міцності границь зерен інтерметалевих сполук, у результаті чого спостерігається перехід від внутрикристалітного до інтеркристалітного характеру руйнування [205].

Отже, ґрунтуючись на результатах раніше проведених досліджень, можна припустити, що введення бору в квазікристалічний сплав Al-Cu-Fe викликає не тільки утворення дисперсних включень борвмісних сполук в квазікристалічній матриці, що впливає на властивості міцності сплаву, але також модифікує межі до підвищення їхньої міцності. Це, у свою чергу, може призвести до зміни рівня дисипації енергії таких сплавів порівняно з квазікристалічним сплавом, що не містить бору.

Тому було проведено дослідження впливу введення бору на мікроструктурні та механічні характеристики покриттів Al-Cu-Fe-B.

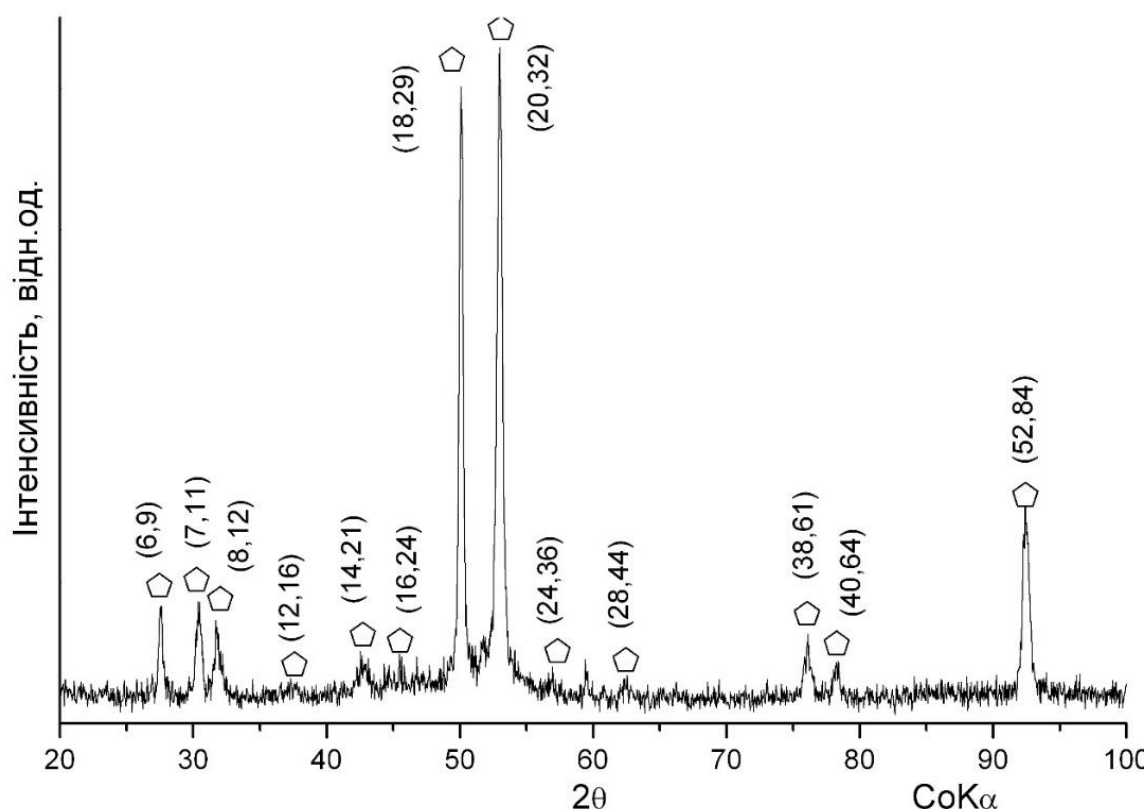


Рис. 3.20. Дифрактограма, знята з поверхні покриття Al-Cu-Fe-B, осадженого при температурі підкладки 923 К.

Мікроструктура квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe, отриманих при температурі осадження 923 К характеризується рівноосними зернами з середнім розміром порядку 270 нм (див. п. 3.1.1). Додавання бору до конденсатів, отриманих при температурі 923 К приводить до якісної зміни структури.

Дані рентгенографічних досліджень показали присутність тільки ікосаедричної фази в покриттях системи Al-Cu-Fe-B (рис. 3.20). Піків від інших фаз на дифрактограмі не виявлено.

Електронномікроскопічні зображення мікроструктури покриття Al-Cu-Fe-B наведені на рис. 3.21. Структура характеризується наявністю нанозерен з середнім розміром зерен порядку 200 нм. Зерна видовжені вздовж напрямку паралельному нормалі до фронту кристалізації.

Однак в структурі покриття було виявлено виділення голчатої форми (рис. 3.21б, в, д). Середній розмір таких частинок складає приблизно 50 нм в

довжину і 10 нм в ширину. Слід відмітити, що такі голки, розташовані в основному біля границь зерен в положенні, перпендикулярному до них. Як видно, голки ростуть всередину зерен, ніби “зшиваючи” зерна між собою. Із темнопольного

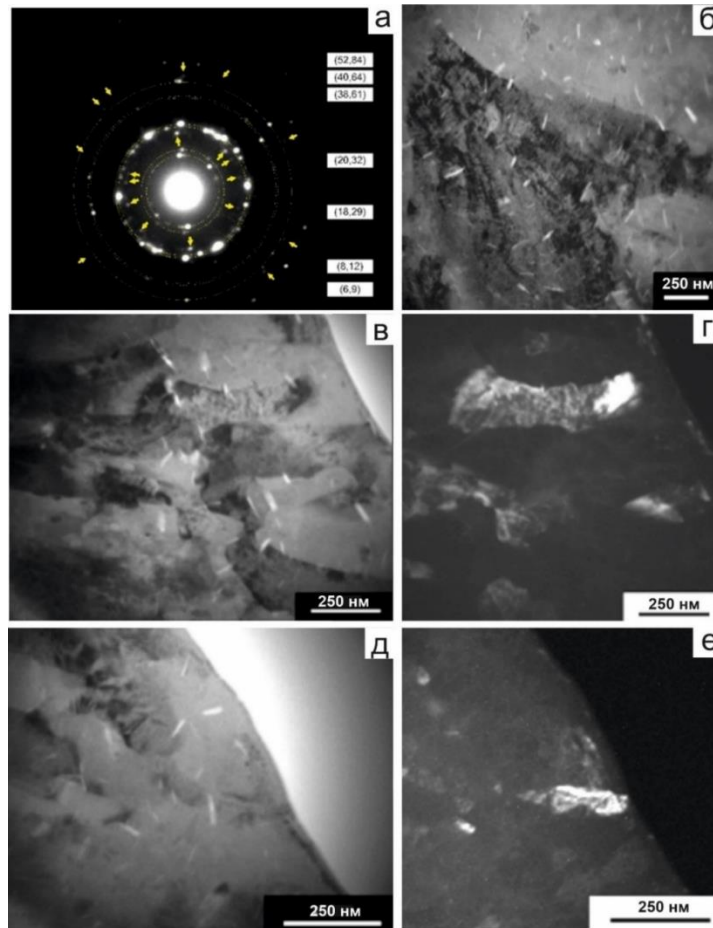


Рис. 3.21. Електронна мікродифракція (а), світлопольне зображення (б, в, д), темнопольне зображення (г, е) мікроструктури покриття Al-Cu-Fe-B.

зображення мікроструктури покриття (рис. 3.21, г, е) видно, що голки та зерна знаходяться в різних відбиваючих положеннях. Це свідчить про відсутність кореляції у взаємному розташуванні квазікристалічних зерен та голок, оскільки їх границі кристалографічно некогерентні.

Аналіз електроннограми (рис. 3.21а) такої структури окрім рефлексів ікосаедричної фази (позначених індексами (N, M) згідно [36]) показав

наявність додаткових дифракційних максимумів (позначених стрілками) в положеннях, що відповідають найбільш інтенсивним рефлексам орторомбічної фази Fe_2AlB_2 ($Cmmm$, $a=0,292\text{нм}$, $b=1,103\text{нм}$, $c=0,287\text{нм}$). Слід зазначити, що положення інших найбільш інтенсивних рефлексів фази Fe_2AlB_2 співпадають з положенням найінтенсивніших рефлексів ікосаедричної фази (18,29), (20,32) і (52,84) і на електронограмі не позначені.

Подібна структура спостерігалась в квазікристалах з додаванням бору від 0 до 5 ат.%, які отримували методом спікання [206]. Автори [206] спостерігали виділення інших фаз в структурі: AlB_{12} у вигляді глобулярних включень і Fe_2AlB_2 у вигляді голок. Розмір глобул та голок був порядку 10 мкм, що на порядок більше, ніж в нашому дослідженні.

Таким чином, встановлено, що при введенні бору в паровий потік суміші компонентів, які відповідають складу стехіометричної квазікристалічної фази системи Al-Cu-Fe, формуються покриття з гетерофазною структурою, що складається з зерен ікосаедричної та Al_2FeB фаз. Електронно-мікроскопічними дослідженнями показано, що кристали бориду Fe_2AlB_2 мають форму голок і розташовані, головним чином, на границях зерен. Припускається, що ця фаза формується в процесі твердофазних реакцій.

3.3. Формування фаз зі складною кристалічною будовою шляхом твердофазних реакцій в системі Al-Cu-Fe

При дослідженні впливу температури підкладки на структуру покриттів зі складною кристалічною будовою було показано, що зниження температури підкладки супроводжується зменшенням розміру зерна (див. п. 3.1). Також було встановлено, що при осадженні парової фази заданого хімічного складу на підкладки при температурі нижче $0,4...0,45T_{\text{пл}}$ відбувається формування гетерофазних покриттів з нанозеренною структурою, що підтверджується даними рентгенографічних і електронно-мікроскопічних досліджень. Для встановлення можливості отримання СКБ-фаз шляхом твердофазних реакцій

в наноструктурованих покриттях були проведені in-situ рентгенографічні дослідження в процесі безперервного нагріву. Для досліджень були відібрані наноструктуровані зразки покриттів системи Al-Cu-Fe, які мають хімічний склад близький до області формування СКБ-фаз. Відібрані зразки у вихідному стані характеризувались наявністю гало на дифрактограмі.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що конденсати мають нанозеренну структуру; присутності аморфної фази не виявлено.

Для досліджень був вибраний зразок покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ товщиною приблизно 50 мкм, осаджений на підкладку, яка знаходилась при температурі порядку 220°C [208,209]. Як видно з фотографії (рис. 3.22), покриття має достатньо щільну структуру без помітних пор і включень з рівномірним розподілом хімічних елементів по товщині.

Як видно, дифракційна картина отриманого покриття (рис. 3.23а) у вихідному стані характеризується одним широким піком в інтервалі кутів $2\theta=40\dots60$ градусів.

Такі картини характерні, в основному, для аморфних структур. Однак в даному кутовому діапазоні знаходяться найінтенсивніші дифракційні піки від фаз, формування яких спостерігали раніше в покриттях подібного хімічного

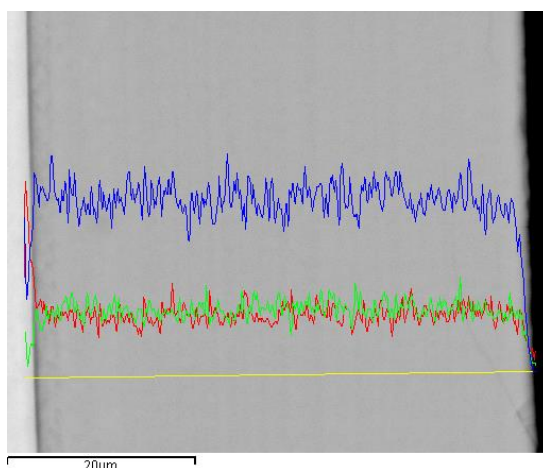


Рис. 3.22. Поперечний переріз покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ складу (квазікристалічної і-фази та кубічної β -фази) і формування подібної дифракційної картини могло бути спричинене уширенням піків внаслідок

зменшення розміру зерна. Для з'ясування причини формування подібної рентгенівської дифракційної картини були проведені електронно-мікроскопічні дослідження поперечного перерізу покриття на просвіт

Із електронно-мікроскопічних зображень мікроструктури характерних ділянок видно (рис. 3.23б), що покриття у вихідному стані має “наношарувату” структуру (з товщиною шарів порядку 30-50 нм), в якій формуються нанорозмірні частинки переважно сферичної форми. Зроблене припущення, що така наношарувата структура формується в результаті локальної флуктуації хімічного складу парового потоку внаслідок нерівноважності процесу випаровування і слабкої дифузійної рухливості

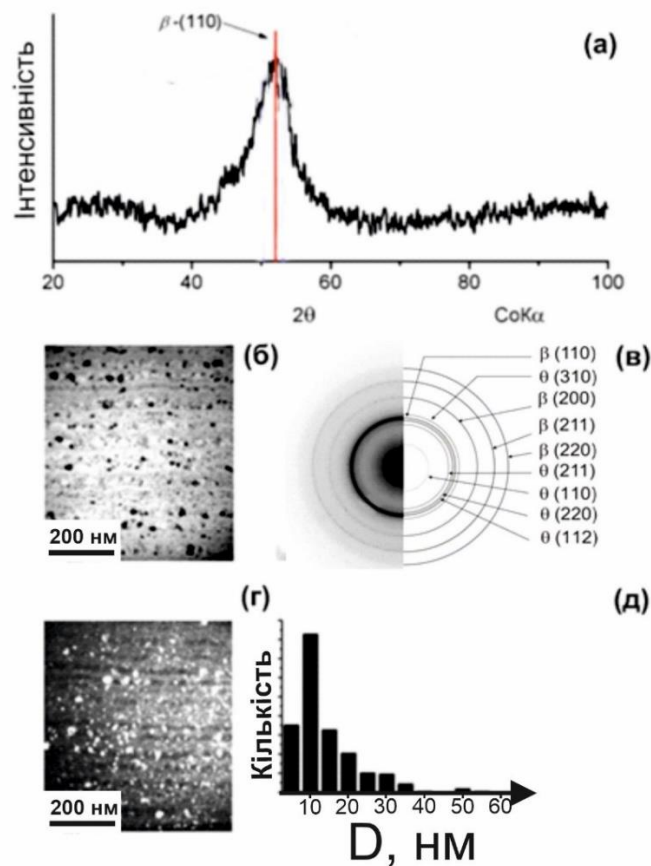


Рис. 3.23 Дифрактограма (а), світлопольне зображення (б), електронна мікродифракція (в), темнопольне зображення, зняте в найінтенсивнішому рефлексі (г) і розподіл зерен за розміром (д), отримані від Al-Cu-Fe покриття, осажденного при температурі підкладки 220°C.

атомів в твердій фазі при даній температурі осадження. Імовірно, подібні процеси флуктуації хімічного складу реалізуються в покриттях і при більш високих температурах осадження, однак внаслідок активного протікання дифузійних процесів в твердій фазі концентрація атомів стає більш рівномірною і формування наношаруватої структури не спостерігається.

Наявність суцільних дифракційних кілець і відсутність дифузного гало на електронограмі (рис. 3.23, в) свідчить про формування у покритті у вихідному стані нанорозмірної кристалічної структури. Аналіз кільцевої електронограми присутності квазікристалічної фази не виявив, натомість було встановлено, що фазовий склад вакуумних конденсатів визначається, в основному, двома кристалічними фазами: кубічною β -Al(Cu,Fe) і тетрагональною θ -Al₂Cu фазами.

Шляхом обробки темнопольних зображень (Рис. 3.23г), знятих в найінтенсивнішому рефлексі β -Al(Cu,Fe)-фази, був отриманий розподіл зерен за розміром. Встановлено, що їх розміри знаходяться переважно в діапазоні від 5 до 15 нм (рис. 3.23д).

Результати дифракційних *in-situ* досліджень структури покриттів Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ в процесі їх нагрівання при деяких характерних температурах представлені у вигляді фрагменту дифрактограми в інтервалі кутів $2\theta=45\dots60^\circ$ на рис. 3.24. Даний кутовий діапазон був вибраний як найбільш інформативний. З представлених дифрактограм видно, що вихідний стан покриття аж до 200°C не зазнає суттєвих змін – розподіл інтенсивності в кутовому інтервалі, що досліджувався залишається практично незмінним. При нагріванні вище 200°C на фоні одного широкого піку формується більш вузький дифракційний пік в положенні характерному для піку (110) β -фази. Подальше підвищення температури зразка аж до 400°C супроводжується збільшенням інтенсивності цього дифракційного піку. При температурі біля 450°C поряд з дифракційним піком β -фази стає видно додаткові дифракційні піки, в положеннях, що відповідають ω -Al₇Cu₂Fe-фазі.

При температурах 510...520°C, разом із зменшенням інтенсивності дифракційного піку β -фази, з'являються дифракційні піки, що належать

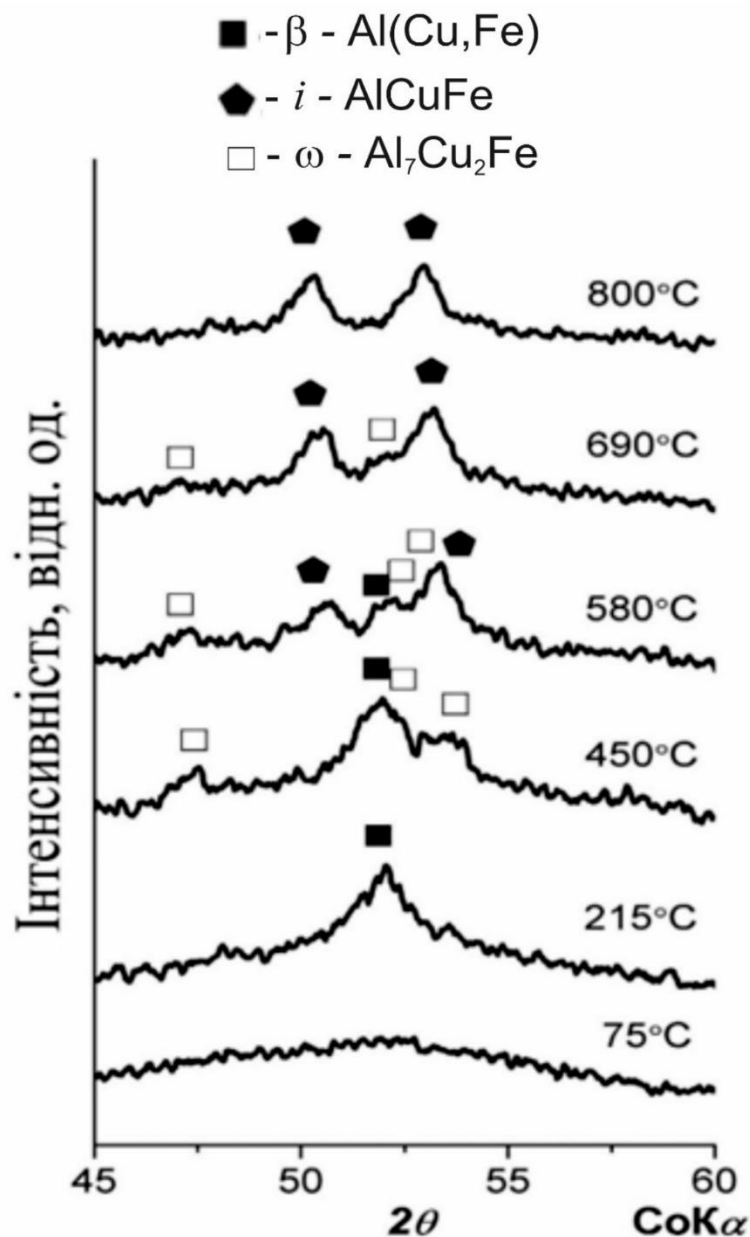


Рис. 3.24. Рентгенівські дифрактограми, зняті в процесі безперервного нагріву $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ покриття, осадженого при температурі підкладки 220°C.

квазікристалічній i -(AlCuFe)-фазі. В результаті в покритті формується гетерофазний стан із ω -, β - та i -фаз. Подальше підвищення температури супроводжується зменшенням об'ємної частки β -фази і збільшенням вмісту i - та ω -фаз. Цей процес відбувається в інтервалі температур 520 - 580°C. В

результаті дифракційний пік від β -фази повністю зникає. При нагріванні покриття вище 590-600°C спостерігається зменшення об'ємної частки ω -фази з одночасним ростом об'ємної частки i -фази аж до формування однофазного квазікристалічного стану при температурі вище 710°C. Наступне підвищення температури до 810°C включно, суттєвих змін на дифракційній картині покриття не виявило. Подібну послідовність фазових перетворень спостерігали в [209-211].

Після охолодження до кімнатної температури квазікристалічна структура покриття залишається практично незмінною (рис. 3.25). Із представленого фрагменту дифрактограми видно, що всі дифракційні піки можуть бути про ідентифіковані за допомогою індексів (N, M) згідно [36] як піки квазікристалічної фази.

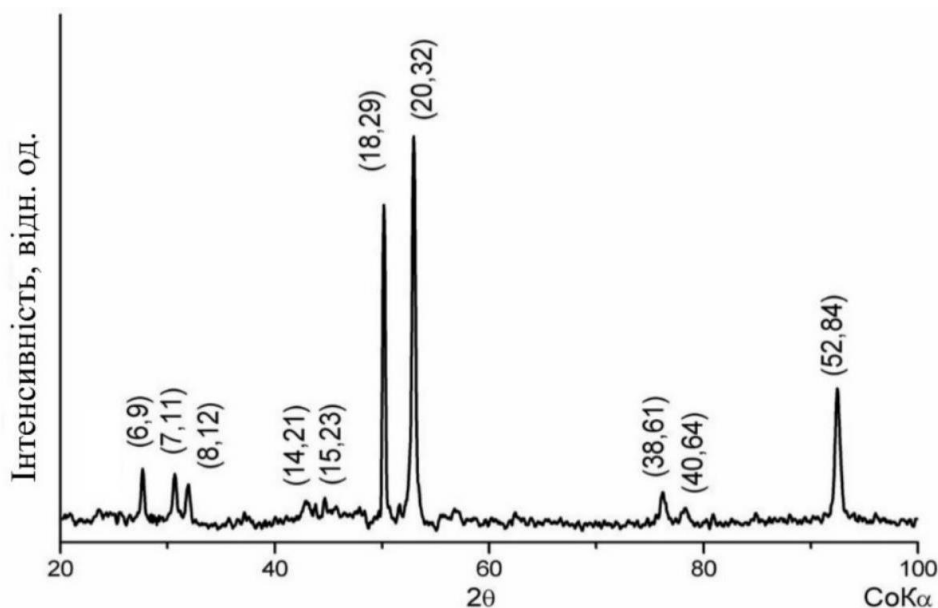
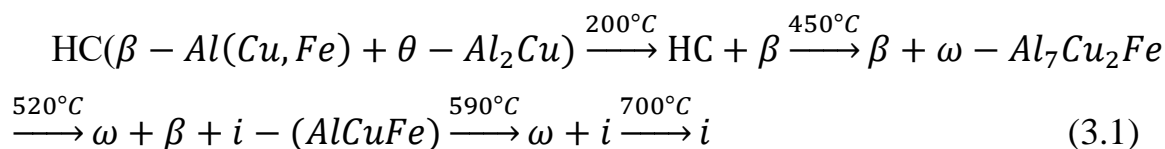


Рис. 3.25. Дифрактограма $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ покриття, отримана при кімнатній температурі після його нагріву до 810°C.

Таким чином, було встановлено, що при температурі підкладки нижче $0,45T_{\text{пл}}$ в покритті формується гетерофазна нанозеренна структура, що містить кубічну $\beta\text{-Al}(\text{Cu}/\text{Fe})$ та тетрагональну $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ фази. Встановлена можливість

формування квазікристалічної i -(AlCuFe) фази шляхом наступних твердофазних реакцій в процесі відпалу наноструктурованого покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$:



Таким чином, вакуумні конденсати $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ близькі за хімічним складом до рівноважної ікосаедричної фази, отримані електронно-променевим осадженням при температурах підкладки нижче 300°C , мають гетерофазний стан, сформований нанорозмірними частинками кубічної β -Al(Cu,Fe) та тетрагональної θ -Al₂Cu фаз. Наноструктурний стан гетерофазних вакуумних конденсатів термічно нестійкий і при наступному нагріванні трансформується в стабільну ікосаедричну структуру через проміжну тетрагональну ω -Al₇Cu₂Fe фазу.

3.4. Висновки до розділу 3

На прикладі систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe та Al-Co вперше показано, що в інтервалі температур осадження 0.5...0.7 від температури плавлення сплаву формування квазікристалічної або кристалічної апроксимантної структури вакуумного конденсату відбувається безпосередньо при осадженні суміші парових фаз компонентів у відповідних співвідношеннях.

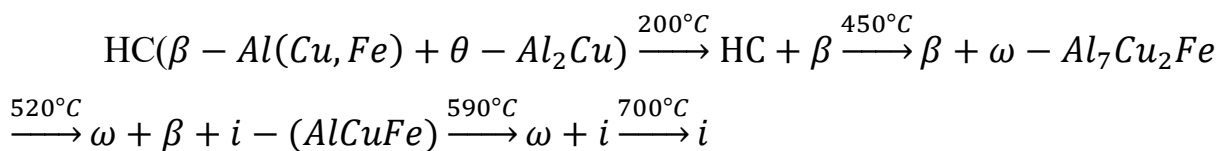
Визначено характерні розміри зерен квазікристалічної і апроксимантної фаз у вакуумних покриттях систем Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, осаджених при різних температурах підкладки, і показано, що зниження температури осадження до 570 К приводить до формування гетерофазних структур, які містять наноструктуровані квазікристалічну та апроксимантну фази.

Встановлено умови формування із парової фази апроксимантних моноклінної λ -фази, кубічної γ -фази і орторомбічної O-фази системи Al-Cr-Fe

та визначено структурні характеристики апроксимантних фаз. Зокрема, встановлені умови формування гетерофазних покриттів із м'якою алюмінієвою матрицею і апроксимантною λ -фазою, а також покриттів із жорсткою матрицею із γ -фази і включеннями орторомбічної O- фази.

На прикладі СКБ-сплаву Al-Co, співвідношення компонент в якому близьке до апроксиматної Al_3Co фази, вперше встановлено, що при електронно-променевому осадженні суміші парових фаз алюмінію і кобальту структура вакуумних конденсатів має двофазний склад, що містить декагональну фазу (яка відсутня на рівноважній діаграмі) Al-Co та/або апроксимантні фази. Температура осадження істотно впливає на структуру і мікроструктуру покриттів: при зниженні температури підкладки, розміри зерен зменшуються до наномасштабного рівня. При відпалі конденсатів, фази, які не відповідають рівноважній діаграмі станів, розпадаються з утворенням рівноважних фаз при даному співвідношенні компонентів. Показано, що апроксимантна СКБ-фаза Al_3Co може бути отримана в результаті відпалу покриттів зі складом $Al_{75.3}Co_{24.7}$.

Визначено, що вакуумні конденсати $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, близькі за хімічним складом до рівноважної ікосаедричної фази і отримані електронно-променевим осадженням при температурах підкладки нижче $300^\circ C$, мають гетерофазний стан, що містить нанорозмірні частинки кубічної β -Al(Cu, Fe) та тетрагональної θ - Al_2Cu фаз. Встановлена послідовність твердофазних реакцій в процесі відпалу наноструктурованого покриття $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$, в результаті яких формується квазікристалічна i -(AlCuFe) фаза:



РОЗДІЛ 4

ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ В КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТЯХ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe

Алюмінієві сплави з квазікристалічною структурою мають унікальне поєднання таких властивостей, як: високі твердість (7-10 ГПа) та модуль пружності (120-200 ГПа), відносно низький коефіцієнт тертя (по сталі: 0.19), низька теплопровідність (0,8-2 Вт/(м·К)), низька поверхнева енергія (28-30 мДж/м²), близький до металевих сплавів коефіцієнт термічного розширення (12-17)·10⁻⁶ К⁻¹, висока корозійна стійкість та ін. [212]. Такі властивості, а також відносно невисока вартість металів, що містяться в цих сплавах, дозволяють розглядати їх як основу нового класу функціональних покриттів (зносостійких, термобар'єрних, антифрикційних, антипригарних тощо) [213].

Одним із можливих способів виготовлення покриттів є методи фізичного осадження у вакуумі. Такі методи забезпечують формування квазікристалічної структури безпосередньо з парової фази при температурах підкладки в діапазоні 500...600°C [134,163,176]. В той же час, охолодження таких покриттів до кімнатної температури може призвести до виникнення в них високих залишкових напружень, які можуть викликати їх розтріскування та/або відокремлення, що негативно позначається на їх функціональних властивостях. З практичної точки зору важливо, щоб покриття витримувало залишкові напруження без появи тріщин або порушення його адгезії з підкладкою.

Таким чином, метою даного розділу роботи є визначення умов, необхідних для формування бездефектного квазікристалічного покриття, що має задовільну адгезію до підкладок різного типу. Для вирішення даної задачі за допомогою рентгенодифракційного методу було досліджено рівень залишкових напружень в осаджених Al-Cu-Fe-(B) покриттях. Із залежності термічних напружень у покриттях від температури їх осадження було визначено ЛКТР матеріалу покриття та в'язкість його руйнування. Це дало

можливість визначити критичну товщину покриттів, нижче за якої в покритті не розповсюджуються тріщини.

4.1. Аналіз і моделювання залишкових напружень в покриттях, сформованих на різних підкладках

Згідно [214] умови і процеси, що призводять до виникнення внутрішніх (залишкових) напружень в покритті, можуть бути класифіковані наступним чином:

- 1) різниці в коефіцієнтах термічного розширення покриття і підкладки;
- 2) втілення домішкових осаджених атомів в структуру покриття (наприклад, залишкові гази) або хімічні реакції;
- 3) неспівпадіння кристалічних ґраток покриття та підкладки в процесі епітаксiального росту;
- 4) варіація міжатомних відстаней при зміні розміру кристалітів;
- 5) процеси рекристалізації;
- 6) мікроскопічні дефекти та перерозподіл дислокацій;
- 7) фазові перетворення.

Відомо, що основним чинником для виникнення залишкових напружень в товстих покриттях є різниця в коефіцієнтах термічного розширення між підкладкою і покриттям (так звані термічні напруження). Це обумовлено тим фактом, що формування квазікристалічної структури із парової фази вимагає, зазвичай, попереднього нагрівання підкладки до температур 500..600°C. Після охолодження системи підкладка-покриття в покритті можуть виникнути або розтягуючі, або стискаючі напруження в залежності від співвідношення коефіцієнтів термічного розширення між підкладкою та покриттям.

Для аналізу напружень в покриттях може бути використана модель Тсуї і Клайна [215]. Внаслідок низької рухливості дислокацій в квазікристалічних матеріалах при низьких температурах, ми можемо знехтувати непружними

процесами в покритті. Крім того, ми можемо знехтувати і нерівномірністю теплових потоків в процесі осадження тощо.

Для врахування напружень, пов'язаних з процесом осадження, використовується наступна процедура. Розглянемо осадження першого шару товщиною w (рис. 4.1). Деформація місфіту (невідповідності) у такому випадку задається наступним чином [215]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_q}{E_C} = \varepsilon_C - \varepsilon_S = \frac{F_1}{bwE_C} + \frac{F_1}{bwE_S} \quad (4.1)$$

де σ_q – внутрішнє напруження у шарі покриття, $\varepsilon_C, \varepsilon_S$ та E_C, E_S – деформація та модуль Юнга покриття і підкладки, відповідно, F_1 – пара рівних, але протилежно направлених сил, що виникають в результаті місфіту у покритті та підкладці, відповідно.

Величина F_1 визначається із співвідношення:

$$F_1 = \sigma_q bw \left(\frac{HE_S}{HE_S + wE_C} \right) \quad (4.2)$$

Розтягуюча сила величиною F_1 діє на шар покриття, в той час як стискаюча сила тієї ж величини діє на підкладку. Ця пара рівних, але протилежних сил генерує згинальний момент M_1 , який визначається із співвідношення:

$$M_1 = F_1 \left(\frac{H+w}{2} \right) \quad (4.3)$$

Положення нейтральної осі та жорсткість композитної балки визначається за допомогою наступних виразів:

$$\delta_1 = \frac{w^2 E_d - H^2 E_s}{2(wE_d + HE_s)} \quad (4.4)$$

$$\Sigma_1 = b \int_{-H-\delta_1}^{w-\delta_1} E(y_c) y_c^2 dy = E_d bw \left(\frac{w^2}{3} - w\delta_1 + \delta_1^2 \right) + E_s bH \left(\frac{H^2}{3} + H\delta_1 + \delta_1^2 \right) \quad (4.5)$$

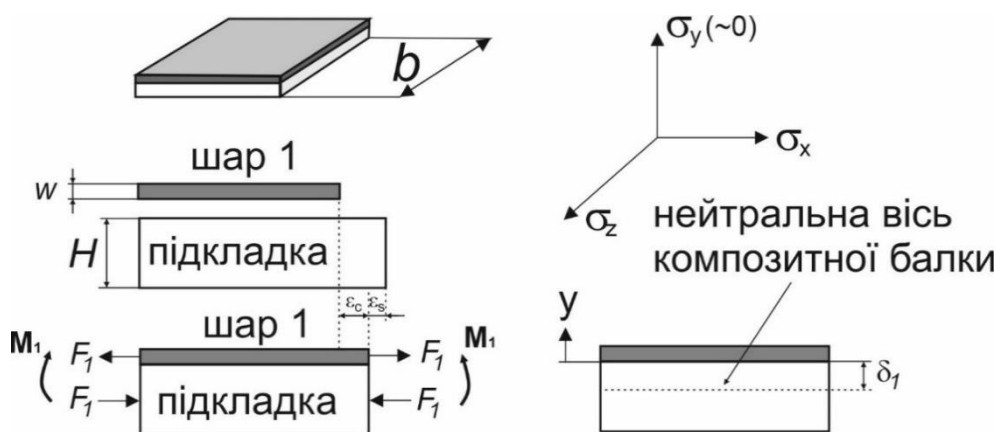


Рис.4.1. Схематичне зображення утворення пари рівних і протилежних сил та незбалансованого моменту завдяки осадженню першого шару покриття на поверхні підкладки в рамках моделі Y.C.Tsui & T.W.Clyne [215].

Результуючий момент M_1 викликає зміну кривизни композитної балки:

$$k_1 - k_0 = \frac{M_1}{S_1} = \frac{(w+H)F_1}{2E_1} \quad (4.6)$$

Для плоскої вихідної підкладки вважаємо $k_0 = 0$. Кривизна вважається позитивною у випадку, коли покриття осаджується на вигнуту поверхню.

В рамках наближення планарного напруженого стану у покриттях ($\sigma_x = \sigma_z$), вважаємо, що компонента $\sigma_y = 0$ (див. рис. 4.1). Напруження σ_z викликає деформацію у напрямку x завдяки ефекту Пуассона. Отже, деформація у напрямку x може бути записана наступним чином:

$$\varepsilon_x E = \sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z) = \sigma_x(1 - \nu) \quad (4.7)$$

Таким чином, співвідношення між напруженням та деформацією у напрямку x може бути визначне наступним чином:

$$\frac{\sigma_x}{\varepsilon} = \frac{E}{(1-\nu)} = E' \quad (4.8)$$

Значення цього ефективного модуля пружності використовуються для всіх наступних рівнянь.

Оскільки в металевих підкладках при низьких температурах пластичною деформацією можна знехтувати, то зміна напружень вздовж товщини

підкладки буде лінійною і для визначення їх розподілу достатньо визначити значення напружень з двох боків підкладки.

Так, напруження у нижні точці підкладки:

$$\sigma_{sb1} = \sigma_s|_{y=-H} = \frac{-F_1}{bH} + E_s k_1 (H + \delta_1) \quad (4.9)$$

Напруження у верхній точці підкладки (зі сторони покриття):

$$\sigma_{st1} = \sigma_s|_{y=0} = \frac{-F_1}{bH} + E_s k_1 \delta_1 \quad (4.10)$$

Напруження в середині першого шару покриття:

$$\sigma_{d1} = \sigma_d|_{y=-w/2} = \frac{F_1}{bw} - E_d k_1 \left(\frac{w}{2} - \delta_1 \right) \quad (4.11)$$

Якщо розглянути нанесення наступного шару покриття на підкладку (рис. 4.2), то деформація невідповідності буде мати вигляд:

$$\Delta \varepsilon = \frac{F_2}{b}, \quad (4.12)$$

де F_2 діє на композитну балку із підкладки і першого шару покриття, що має нейтральну вісь при δ_1 (рис. 4.1). Ця підкладка та перший шар покриття підлягають тієї ж деформації, а E_{2e} є еквівалентом модуля Юнга для цієї композитної балки, який визначається за допомогою виразу:

$$E_{2e} = \frac{E_s H + E_d w}{H + w} \quad (4.13)$$

Відповідно, сила F_2 визначається наступним чином:

$$F_2 = \sigma_q b w \frac{E_s H + E_d w}{E_s H + E_d 2w} \quad (4.14)$$

Сила F_2 , що діє на підкладку, дорівнює:

$$F_{2s} = \frac{F_2 H E_s}{E_s H + w E_d} \quad (4.15)$$

Сила F_2 , що діє на перший шар покриття, дорівнює:

$$F_{2w} = \frac{F_2 w E_d}{E_s H + w E_d} \quad (4.16)$$

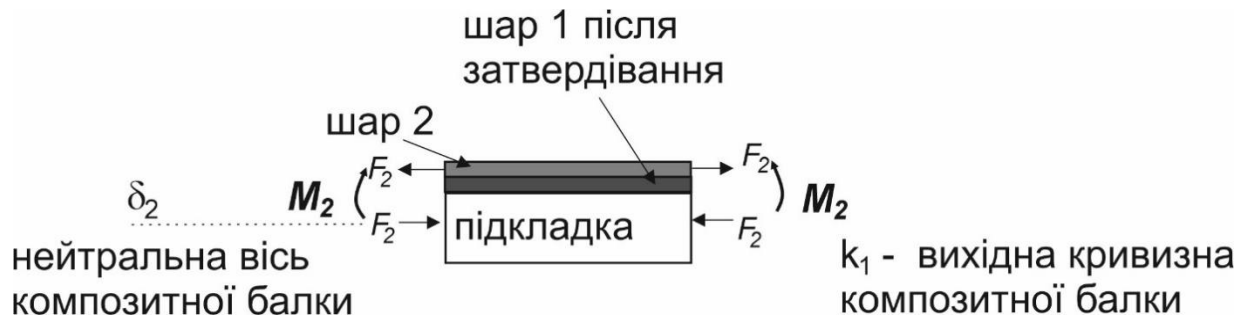


Рис. 4.2. Схематичне зображення утворення пари рівних і протилежних сил та незбалансованого моменту завдяки осадженню другого шару покриття на підкладці.

Обидві сили F_{2s} та F_{2w} – стискаючі, а сила F_2 , що діє на другий шар покриття – розтягуюча. Ця пара однакових і протилежно направлених сил утворюють момент, що задається виразом:

$$M_2 = F_2 \left(\frac{3}{2}w - \delta_1 \right) \quad (4.17)$$

Момент M_2 викликає зміни кривизни системи, що визначається за допомогою виразу:

$$k_2 - k_1 = \frac{F_2 \left(\frac{3}{2}w - \delta_1 \right)}{\Sigma_2}, \quad (4.18)$$

де жорсткість Σ_2 визначається за формулою:

$$\Sigma_2 = E_d b (2w) E_d b w \left(\frac{(2w)^2}{3} - (2w)\delta_2 + \delta_2^2 \right) + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} + H\delta_2 + \delta_2^2 \right) \quad (4.19)$$

Положення нової нейтральної осі δ_2 визначається наступним чином:

$$\delta_2 = \frac{(2w)^2 E_d - H^2 E_s}{2((2w)E_d + H E_s)} \quad (4.20)$$

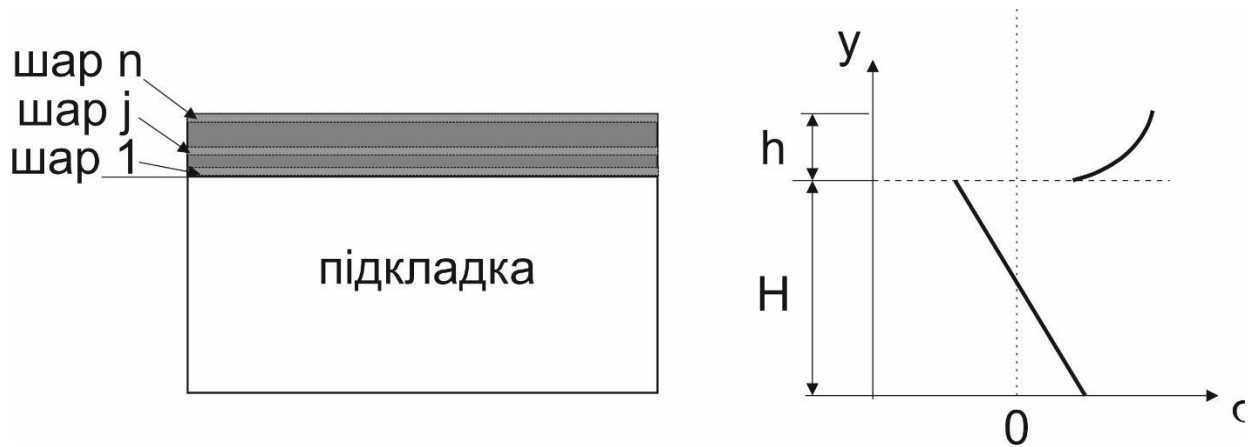


Рис. 4.3. Схематичне зображення розподілу напружень після осадження n шарів.

Відповідні значення напружень у нижній та верхній частині підкладки визначаються за допомогою виразів:

$$\sigma_{sb2} = \sigma_{s|y=-H} = \frac{-F_1}{bH} + E_s k_1 (H + \delta_1) - \frac{E_s F_2}{b(E_s H + w E_d)} + E_s (k|2 - k_1) (H + \delta_2) \quad (4.21)$$

$$\sigma_{st2} = \sigma_{s|y=0} = \frac{-F_1}{bH} + E_s k_1 \delta_1 - \frac{E_s F_2}{b(E_s H + w E_d)} + E_s (k|2 - k_1) \delta_2 \quad (4.22)$$

Напруження в середині першого та другого шару покриття визначаються за наступними формулами:

$$\sigma_{d1} = \sigma_{d|y=-w/2} = \frac{-F_1}{bw} - E_d k_1 \left(\frac{w}{2} - \delta_1 \right) - \frac{E_d F_2}{b(E_s H + w E_d)} - E_d (k|2 - k_1) \left(\frac{w}{2} - \delta_2 \right) \quad (4.23)$$

$$\sigma_{d2} = \sigma_{d|y=-3w/2} = \frac{-F_2}{bw} - E_d (k|2 - k_1) \left(\frac{3w}{2} - \delta_2 \right) \quad (4.24)$$

Аналогічні міркування дозволяють визначити напруження в середині j-го шару

$$\sigma_{dj} = \sigma_{d|y=-(j-\frac{1}{2})w} = \frac{F_1}{bw} - E_d (k|j - k_{j-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_j \right) + \Sigma_{i=j+1}^n - E_d (k|i - k_{i-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_i \right), \quad (4.25)$$

де $1 \leq j \leq n$.

Типовий розподіл результуючих напружень представлений на рис. 4.3.

Для врахування напружень, що виникають при охолодженні системи підкладка-покриття до кімнатною температури внаслідок різниці КТР між

підкладкою та покриттям, використовується аналогічний підхід. Розглядається система підкладка-покриття при охолодженні з високої температури осадження до кімнатної (рис. 4.4). Деформація невідповідності, що виникає на інтерфейсі, визначається наступним виразом:

$$\Delta\varepsilon = (\alpha_s - \alpha_d)\Delta T, \quad (4.26)$$

де α_d, α_s - КТР матеріалу покриття та підкладки, відповідно.

Внаслідок цієї деформації невідповідності виникають рівні і протилежно направлені сили $F_{(КТР)}$, що діють на покриття та підкладку.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_d - \varepsilon_s = \frac{F_{(КТР)}}{bhE_d} + \frac{F_{(КТР)}}{bhE_s} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_s(T) - \alpha_d(T))dT \quad (4.27)$$

Таким чином,

$$F_{(КТР)} = \Delta\varepsilon b \left(\frac{H+h}{E_d h + E_s H} \right) \quad (4.28)$$

Ці дві сили створюють незбалансований момент $M_{(КТР)}$.

$$M_{(КТР)} = F_{(КТР)} \left(\frac{H+h}{2} \right) \quad (4.29)$$

Цей момент викликає зміну радіусу вигинання двошарової системи:

$$k_c - k_n = \frac{M_{(КТР)}}{\Sigma_c}, \quad (4.30)$$

де жорсткість двошарової системи, Σ_c , визначається наступним чином:

$$\Sigma_c = bE_d h \left(\frac{h^2}{3} - h\delta + \delta^2 \right) + bE_s H \left(\frac{H^2}{3} - H\delta + \delta^2 \right), \quad (4.31)$$

де δ – положення нейтральної осі.

$$\delta = \frac{E_d h^2 - E_s H^2}{2(E_d h + E_s H)} \quad (4.32)$$

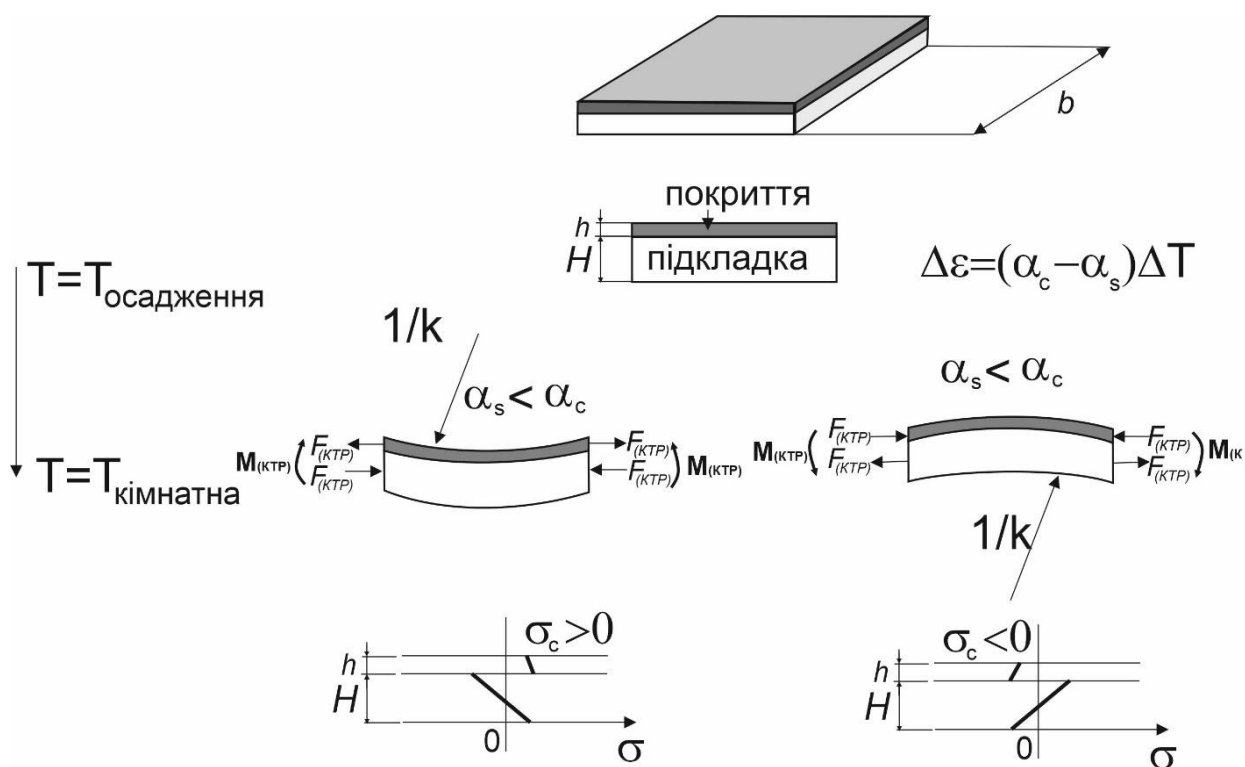


Рис. 4.4. Схематичне зображення виникнення кривизни двошарової системи підкладка-покриття після охолодження від температури осадження до кімнатної температури. Схематично показано розподіли напружень в покритті та підкладці у випадку $\alpha_c > \alpha_s$ та $\alpha_c < \alpha_s$, де α_c і α_s - КТР матеріалу покриття та підкладки, відповідно.

Таким чином, величини кінцевої кривизни системи після охолодження k_c та після осадження останнього шару k_n визначається наступним виразом:

$$k_c - k_n = \frac{6E_d E_s h H (h + H) \Delta \varepsilon}{E_d^2 h^4 + 4E_d E_s h^3 H + 6E_d E_s h^2 H^2 + 4E_d E_s h H^3 + E_s^2 H^4} \quad (4.33)$$

Сумарні напруження в середині j-го шару покриття визначаються наступним чином:

$$\sigma_{dj} = \sigma_d|_{y=-(j-\frac{1}{2})w} = \frac{F_1}{bw} - E_d(k|j - k_{j-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_j \right) + \sum_{i=j+1}^n E_d(k|i - k_{i-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_i \right) + \frac{F_{(КТР)}}{bh} - E_d(k|c - k_n) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_n \right) \quad (4.34)$$

А сумарні напруження у підкладці визначаються за допомогою наступних виразів:

$$\sigma_{sb} = \sigma_s|_{y=-H} = \sum_{i=1}^n + E_s(k|c - k_n)(H + \delta_n) \quad (4.35)$$

$$\sigma_{st} = \sigma_s|_{y=0} = \sum_{i=1}^n + E_s(k|c - k_n)\delta_n \quad (4.36)$$

Приклади таких розподілів напружень в квазікристалічних покриттях AlCuFe, осаджених на підкладки із різних матеріалів при температурі 550°C, після охолодження до кімнатної температури показано на рис. 4.5.

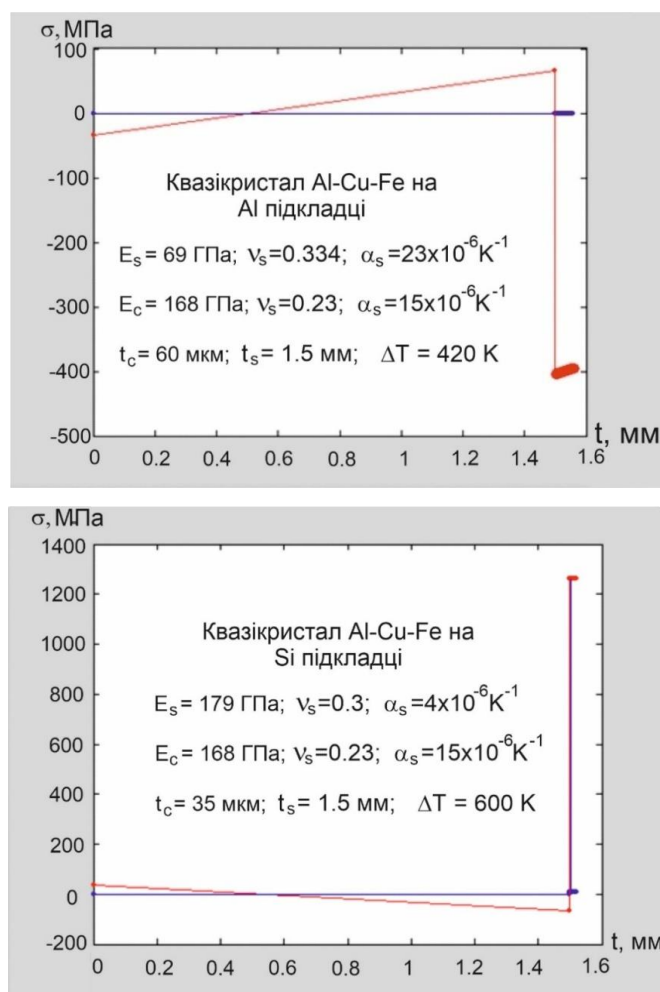


Рис. 4.5. Розподіл напружень у покритті AlCuFe, осадженому на підкладку із Al (a) та Si (b) після охолодження до кімнатної температури.

4.2. Вплив умов осадження на рівень макронапружень в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe

Добре відомо, що залишкові напруження в плівках та покриттях можуть сильно вплинути на їхні фізичні властивості та механічну поведінку. Залишкові напруження в плівках, отриманих за допомогою фізичного осадження, можуть бути розтягуючими або стискаючими, що може спричинити розтріскування плівки та/або підкладки, відокремлення плівки, вигин, відшарування, тощо.

Основні джерела виникнення залишкових напружень - термічні напруження внаслідок різниці КТР покриття та підкладки та внутрішні напруження, пов'язані з нерівноважними умовами росту плівки. Останні часто є результатом накопичення кристалографічних дефектів у покритті, включення надлишкових вакансій або домішок. Залишкові напруження також можуть бути наслідком зовнішніх факторів, таких як бомбардування енергетичними частинками. Також слід зазначити, що величини напружень у вакуумних плівках можуть бути пов'язані з їхньою мікроструктурою, текстурою та розміром зерен, як це визначається у моделях структурних зон вакуумних конденсатів [129, 139] (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Модель структурних зон згідно Торнтону [139]

Таблиця 4.1. Характеристики плівок Al-Cu-Fe-B, осаджених на кремнієву підкладку товщиною 180 мкм.

	Хімічний склад плівок, визначений за допомогою EDS	Фазовий склад плівок	Товщина плівки, нм	Радіус кривизни, мм	Напруження, МПа
1.	$\text{Al}_{63,8}\text{Cu}_{23,4}\text{Fe}_{12,8}$	$i (+\beta)$	550	2420 ± 90	1067 ± 24
2.	$\text{Al}_{64,9}\text{Cu}_{23,1}\text{Fe}_{12,1}$	i	1200	1091 ± 14	1085 ± 9
3.	$\text{Al}_{63,4}\text{Cu}_{25,0}\text{Fe}_{11,6}$	i	1950	641 ± 31	1135 ± 34
4.	$\text{Al}_{64,5}\text{Cu}_{23,6}\text{Fe}_{11,8}$	$i (+\beta)$	2600	2500 ± 420	218 ± 26

У випадку квазікристалічних плівок системи Al-Cu-Fe, нанесених при температурі осадження $T_s = 560^\circ\text{C}$, відношення $T_s/T_m = 0,7$ (T_m - температура плавлення матеріалу) відповідає так званій структурній зоні 2, для якої зазвичай спостерігається колоноподібна структура. Вважається, що така мікроструктура є результатом росту, контрольованого поверхневою дифузією.

Далі у цьому розділі представлено дослідження залишкових напружень у осаджених квазікристалічних плівках Al-Cu-Fe-B та проаналізовано можливі наслідки напруженого стану плівок в покриттях. Для цього було використано два взаємодоповнюючі експериментальні підходи. Один з них ґрунтується на аналізі зміщень рентгенівських піків від квазікристалічної структури за допомогою модифікованого методу $\sin^2\psi$. У випадку квазікристалічної структури використання рентгенівських методів може бути дещо ускладнене через можливу наявність апроксимантних фаз поряд з (або навіть замість) квазікристалічною фазою. Ці апроксимантні фази, які характеризуються великими параметрами елементарної комірки і близькою до квазікристалів локальною укладкою атомів, мають дифракційні картини подібні таким від квазікристалів. Такий чинник може істотно ускладнити

інтерпретацію зсувів дифракційних піків. Отже, ми використали і другий метод для вимірювання залишкових напружень - метод Стоні. Крім того, ми використовували квазікристалічні плівки різної товщини (а саме 550, 1200, 1950 і 2600 нм) для уточнення залежності величини напружень від товщини плівки.

Мішень складу $\text{Al}_{58,4}\text{Cu}_{24,8}\text{Fe}_{12,1}\text{B}_{4,7}$ виготовлено методом гарячого пресування квазікристалічних порошків при 810°C в атмосфері Ar і тиску 30 МПа. Мішень мала діаметр 50 мм і товщину 3 мм. Усі плівки Al–Cu–Fe–B були виготовлені за допомогою магнетронного розпилення мішені на підкладки Si(100), що підтримувались при температурі 560°C . Базовий тиск становив 10^{-4} Па при кімнатній температурі та до 10^{-3} Па при температурі підкладки 560°C .

Плівки осаджувалися при тиску 1 Па робочого газу з вмістом 90 ат.% Ar–10 ат.% H_2 . Відстань між підкладкою та мішенню становила 10 см, а зразок обертався зі швидкістю 30 об/хв під час осадження для забезпечення однорідності плівки. Підкладки були очищені ацетоном і метанолом перед завантаженням в установку для розпилення. Попереднє розпилення із закритим затвором для очищення мішені перед осадженням було проведено протягом 5 хв. Потужність розпилення становила 80 Вт. Швидкість осадження для всіх плівок становила близько 14 нм/хв. Плівки Al–Cu–Fe–B різної товщини були нанесені на кремнієві підкладки товщиною 180 мкм (табл. 4.1).

Хімічний склад вихідної мішені та осаджених плівок визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектrometerії (EDS) у скануючому електронному мікроскопі Philips XL30 (SEM; Ейндховен, Нідерланди) та мас-спектrometerії вторинних іонів (SIMS). Номінальний хімічний склад вихідної мішені використовувався як стандарт для калібрування SIMS і визначення вмісту і розподілу Al, Cu, Fe і B у плівках.

Фазовий склад отриманих плівок визначався за допомогою рентгенівського дифрактометру Inel, обладнаного позиційно-чутливим детектором. Кут падіння для всіх зразків становив 5° , крок становив $0,029^\circ$, а

загальний час збору становив 60 хвилин для кожного спектру. Мікроструктура і товщина плівки визначалися за допомогою СЕМ. Залишкові напруження визначали за допомогою модифікованого рентгенівського $\sin^2\Psi$ методу, адаптованого під геометрію ковзаючого пучка для підвищення поверхневої чутливості (див. розд. 2.6).

Усі рентгенівські дослідження напружень були виконані за допомогою дифрактометру D8 Discover (Bruker AXS GmbH, Карлсруе, Німеччина). Діаметр колімуючої щілини становив 1 мм. Зразки монтували на чотирикруговому гоніометрі, де кут Ψ міг змінюватися від 0° до 80° , а обертовий пристрій дозволяв зразку обертатися навколо нормалі поверхні під час вимірювань. Для всіх експериментів кут падіння γ становив 5° . Детектор сканував за 2 год діапазон від 47° до 55° до положення піків (18,29) і (20,32) ікосаедричної фази. Профілі брегівських піків і їх положення визначалися за допомогою функції Фойгта. При визначенні положення рефлексів брався до уваги ефект дефокусування, який визначався шляхом вимірювання на порошковому безтекстурному зразку ікосаедричної фази (Cristome F1 з Saint-Gobain, Cavaillon, France).

Залишкові напруження були додатково досліджені за допомогою методу кривизни (рис. 4.7), який спирається на існуюче співвідношення між зміною радіуса кривизни R підкладки до і після осадження тонкої плівки та середнім напруженням у плівці (див. співвідношення (4.33)). За умови $h \ll H$ формула (4.33) перетворюється у формулу Стоні:

$$\sigma_0 = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{H^2}{h^2} \frac{1}{R} \quad (4.38)$$

де E_s , ν_s – модуль Юнга і коефіцієнт Пуасона матеріалу підкладки, H і h – товщина підкладки і плівки, відповідно. Радіус кривизни двошарової системи підкладка- плівка визначався за допомогою вимірювання відстані до поверхні зразка вздовж лінії, яка паралельна його довжині (Рис. 4.7). Радіус R був отриманий методом найменших квадратів із записаних значень довжин.

Зразки підкладки, що використовувалися для цих вимірювань мали прямокутну форму приблизно 30×8 мм², тобто мали відносно невелику ширину для уникнення можливих нелінійних ефектів.

Нарешті, коефіцієнт теплового розширення вимірювали за допомогою дилатометра Netzsch DIL 402C (роздільна здатність 0.125 мм; Selb, Німеччина). Полікристалічний зразок ($14 \times 3 \times 3$ мм³) зі складом $\text{Al}_{59,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$ нагрівався у атмосфері аргону зі швидкістю 5 град/хв в діапазоні 25–700°C. Усі вимірювання виконувались при постійній силі навантаження 0,45 Н і були скориговані за допомогою стандартних процедур.

Хімічний склад плівок, визначений за допомогою енергодисперсійного аналізу, наведено в табл. 4.1. Всі плівки мали склад дуже близький до $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ - вихідного канонічного складу ікосаедричної фази. Вміст бору

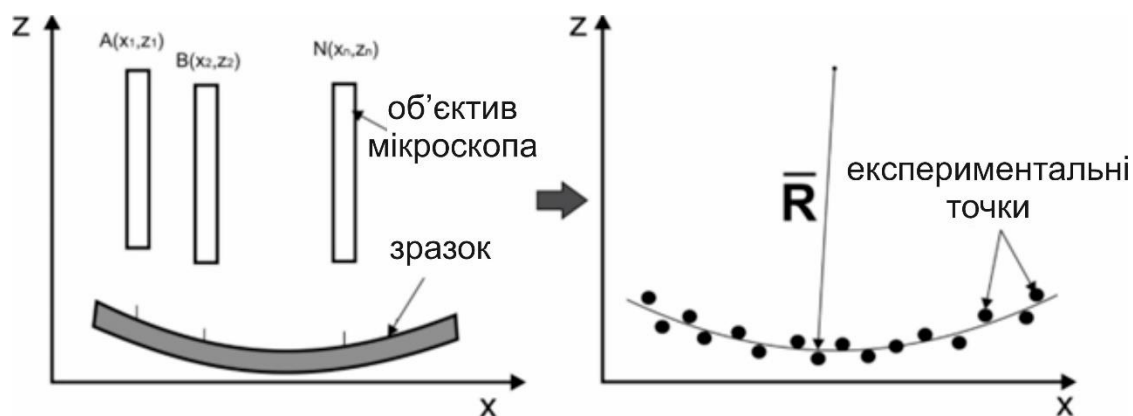


Рис. 4.7. Схема вимірювання радіуса кривизни двошарової системи кремнієва підкладка- квазікристалічне покриття.

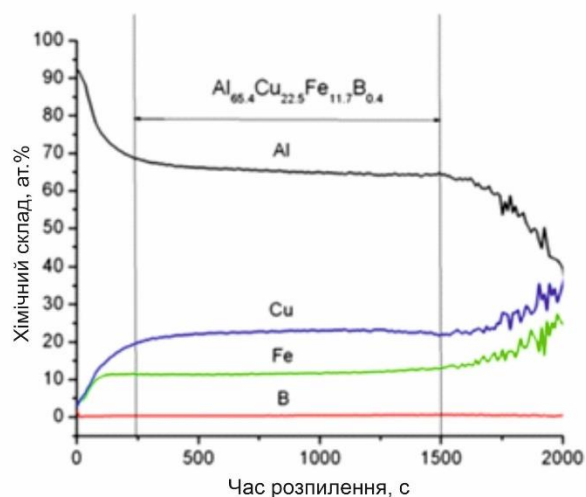


Рис. 4.8. Розподіл концентрації елементів (ат.%) по глибині як функція часу розпилення плівки Al–Cu–Fe–B (зразок 1, табл. 4.1), отриманий за допомогою мас-спектрометрії вторинних іонів.

за допомогою енергодисперсійної спектроскопії було неможливо визначити через слабку чутливість даного методу до легких елементів. Типові розподіли хімічних елементів по товщині плівки, визначені за допомогою мас-спектрометрії вторинних іонів, показані на рис. 4.8.

Можна виділити три різні зони. Перша зона відповідає приповерхневому шару, збагаченому алюмінієм. Формування тонкого аморфного шару оксиду алюмінію на поверхні квазікристалічної фази на основі Al добре задокументовано в роботах [216, 217], отже, ми припускаємо, що перша зона відповідає поверхневому шару оксиду алюмінію. Друга зона відповідає основній частині плівки. Профілі концентрації в цій зоні майже однорідні.

Середній склад покриття ($\text{Al}_{65.4}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{11.7}\text{B}_{0.4}$) близький до виміряного за допомогою енергодисперсійної спектроскопії. Низький вміст бору порівняно з цільовим номінальним складом, ймовірно, пов'язаний із підвищеним розсіюванням легких атомів бору під час транспортування атомів від мішені до підкладки. Третя зона, в якій концентрація Al знижена, а Fe і Cu – збільшена відповідає дифузійному шару між плівкою і підкладкою.

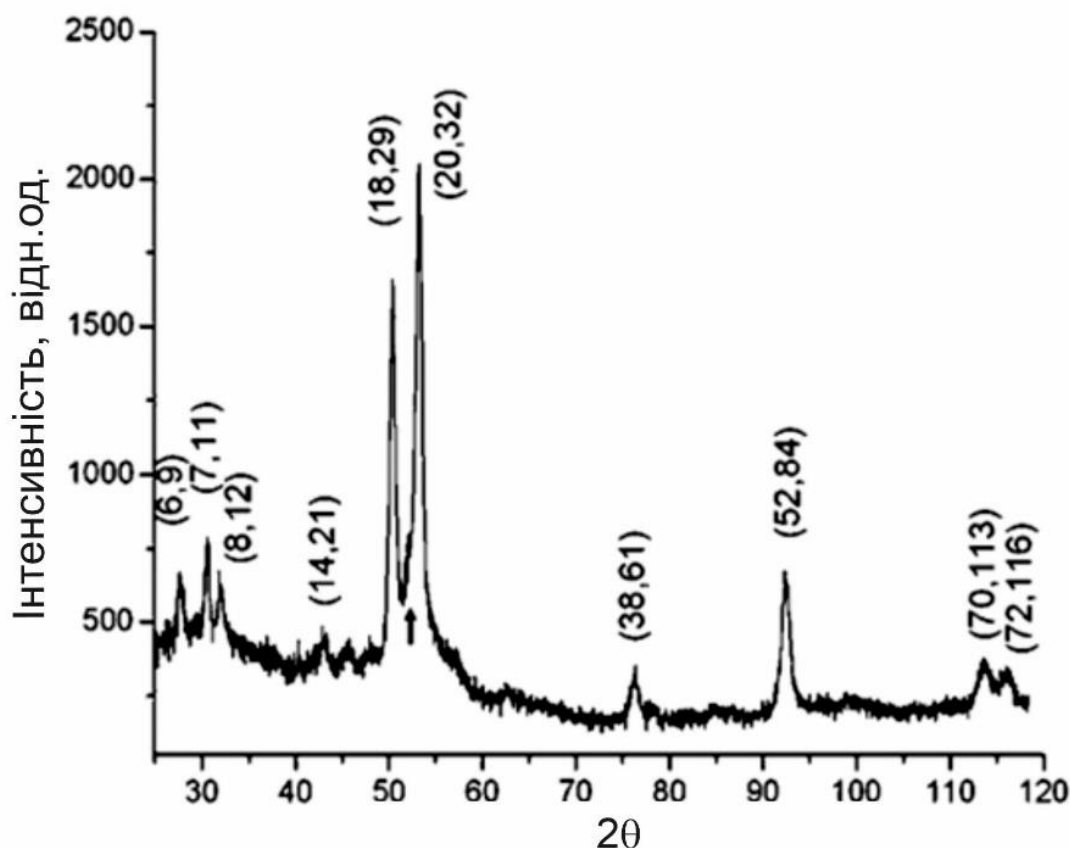


Рис. 4.9. Рентгенівська дифракційна картина від плівки Al-Cu-Fe-B, осадженої при температурі 560°C. Піки ікосаедричної фази проідентифіковано за допомогою системи індексації Кана та інш. [36]. Довжина хвилі $\lambda_{CoK\alpha} = 0,179021$ нм.

Дослідження концентрації кисню в плівках за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (після кількох розпилень і циклічних відпалів) показало, що основні частини плівок містять менше 2 ат.% кисню. Це значення відповідає вмісту кисню у вихідній мішені.

На рис. 4.9 показано типову рентгенівську дифракційну картину від плівки, осадженої при температурі 560 °C. Більшість дифракційних піків належать до ікосаедричної фази. Невеликі додаткові піки свідчать про наявність β -фази, об'ємна доля якої становить 5–10 об.%. Із фізичного

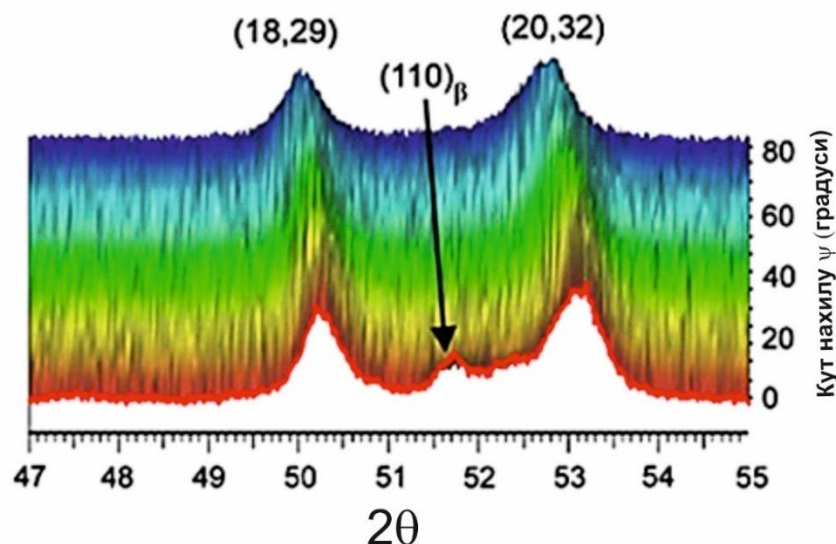


Рис. 4.10 Зміна положень піків (18,29) та (20, 32) ікосаедричної фази, як функція кута нахилу зразка №2 (табл. 4.1). Довжина хвилі $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,179021$ нм.

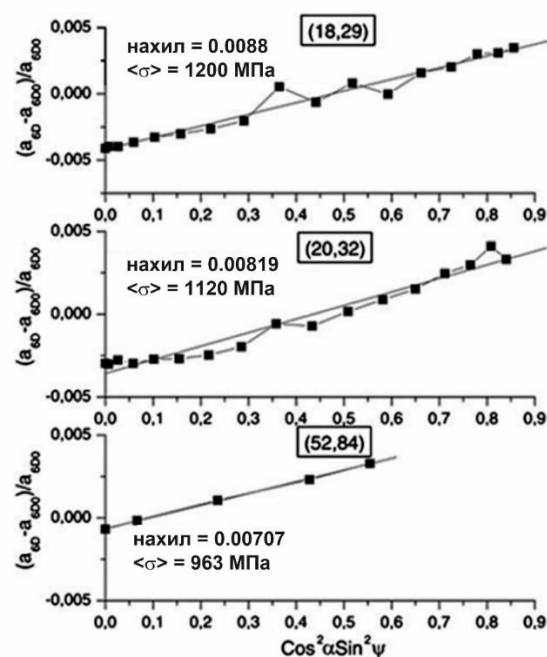


Рис. 4.11. Зміни параметрів 6D квазікристалічної ґратки, визначених із положень найбільш інтенсивних піків (18,29), (20,32) і (52,84) квазікристалічної фази, для плівки товщиною 0,55 нм (зразок №1, табл. 4.1) як функція $\cos^2\alpha \sin^2\psi$.

уширення піків величина розміру зерна в плівці може бути оцінена (нехтуючи іншими внесками мікронапружень та макронапружень фазонного безладу), як 50-60 нм.

Таким чином, розподіл хімічних елементів, і дифрактограма від плівки свідчать про те, що основною складовою плівки є квазікристалічна фаза.

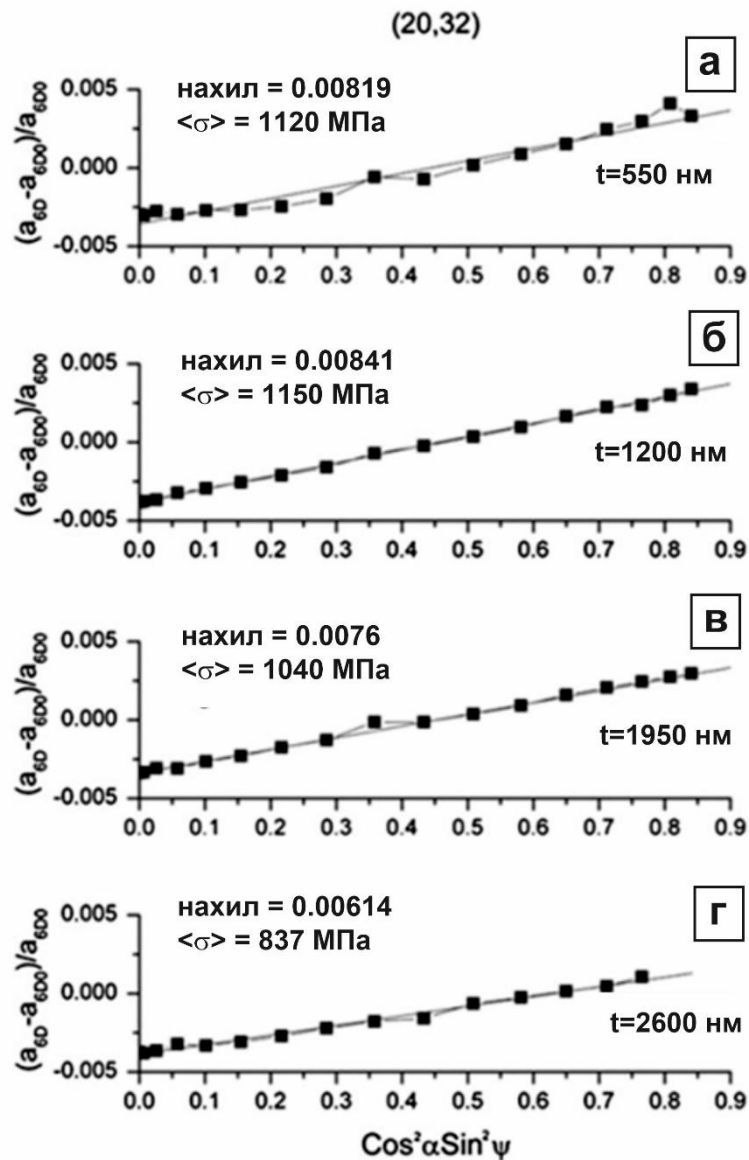


Рис. 4.12. Залежність відносної зміни параметра квазікристалічної ґратки 6D від величини $\cos^2\alpha \sin^2\psi$ для плівок різної товщини: 550 нм (а), 1200 нм (б), 1950 нм (в) і 2600 нм (г). Параметри квазікристалічної ґратки 6D визначалися із положень рефлексу (20,32).

На рис. 4.10 показана зміна положень дифракційних піків (18,29) і (20,32) при зміні кута нахилу ψ зразка. Видно, що при збільшенні кута нахилу спостерігається зміщення дифракційних піків у бік менших кутів. Подібна поведінка спостерігається для всіх досліджених плівок. На рис. 4.11 представлені зміни параметрів 6D квазікристалічної ґратки, визначених із положень найбільш інтенсивних піків (18,29), (20,32), (52,84) квазікристалічної фази для плівки товщиною 0,55 нм (зразок №1, табл. 4.1) як функція $\cos^2\alpha \sin^2\psi$. Кожна така залежність може бути підігнана за допомогою лінійної функції з хорошим коефіцієнтом кореляції. Всі криві демонструють таку саму тенденцію: мікрореформації зростають лінійно із ростом $\cos^2\alpha \sin^2\psi$, що відповідає розтягуючим напруженням у плівці.

Для оцінки рівня напружень в плівках використовували наступні пружні константи: $E_{AlCuFe} = 168$ ГПа, $\nu_{AlCuFe} = 0,23$. Значення напружень, визначених з використанням положень піків (18,29), (20,32) і (52,84), становлять 1.2 ± 0.15 , 1.12 ± 0.15 і 0.96 ± 0.12 ГПа, відповідно.

Ці величини близькі одна одній, і певна розбіжність між ними може бути обумовлена деякою анізотропією пружних констант квазікристалічної фази в плівках, пов'язаною з наявністю малої кількості домішкових фаз (бориди Al(Fe), оксиди, апроксимантні фази, β -фаза) або з текстурою плівки, а також з впливом на положення піків фазонних спотворень квазікристалічної ґратки.

Середні значення залишкових напружень у плівці становлять $1,09 \pm 0,12$ ГПа, тобто близьке до значення, отриманого з положення піку (20,32), і в подальшому залежності макронапружень в квазікристалічних плівках було проаналізовано з використанням лише цього піку.

На рис. 4.12 представлено залежність відносної зміни параметра квазікристалічної ґратки 6D від величини $\cos^2\alpha \sin^2\psi$ для плівок різної товщини. Видно, що значення напружень залишаються майже постійними для товщин плівок до 1.2 мкм, а для товстішої плівки починають зменшуватися.

Значення виміряного радіусу кривизни двошарових систем підкладка-плівка і розраховані значення залишкових напружень в плівці наведено в таблиці 4.1. При розрахунках були використані наступні пружні константи для підкладки Si(100): $E_{Si}=179,4$ ГПа та $\nu_{Si}=0,28$ [218]. Радіус кривизни кремнієвої підкладки без плівки, виміряний після нагрівання до 560°C з подальшим охолодженням до кімнатної температури, становив 22 м, що принаймні на порядок більше, ніж радіус кривизни, виміряний після осадження тонкої плівки. Таким чином, можна зробити висновок, що вихідною кривизною підкладки можна нехтувати. Видно, що плівки при товщині до 1,95 мкм демонструють приблизно однаковий рівень напружень: 1,0 ГПа. Виявлено, що напруження в плівці товщиною 2600 нм суттєво зменшуються до ≈ 200 МПа. Цей результат корелює із змінами в мікроструктурі поверхні плівок (рис. 4.13). Так, плівки товщиною 0,55 і 1,2 мкм мають однорідну мікроструктуру поверхні, в той час як на поверхні плівки товщиною 1,95 мкм з'являються тріщини. У випадку плівки товщиною 2,6 мкм спостерігається значне

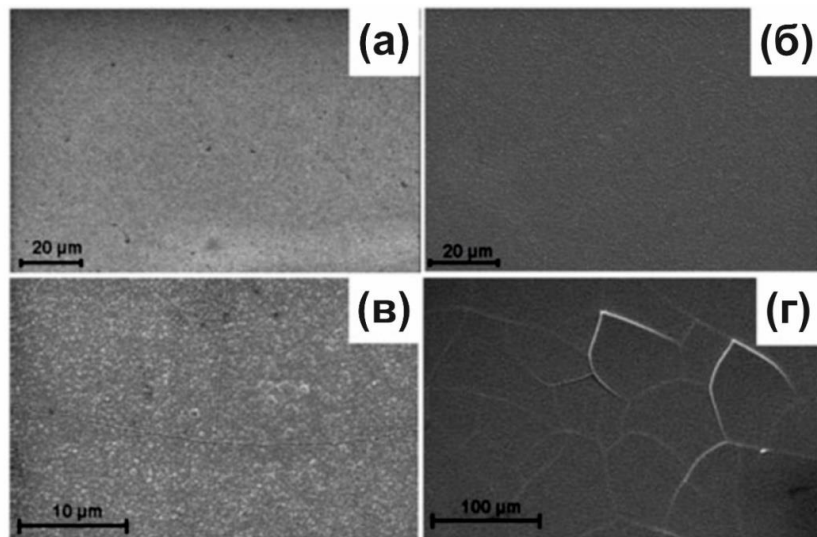


Рис. 4.13. Мікроструктура поверхні плівок Al-Cu-Fe-B різної товщини: 550 нм (а), 1200 нм (б), 1950 нм (в) і 2600 нм (г). Поява тріщин спостерігається при товщині плівки 1950 нм (в), а частково відокремлення – при товщині 2600 нм (г).

збільшення щільності тріщин разом із частковим відшаруванням окремих ділянок плівки.

Як було показано у розділі 4.1, одним з найважливіших джерел залишкових напружень в тонких плівках є різниця КТР матеріалів підкладки і плівки. Із рис. 4.5 видно, що у плівці виникають значні за величиною термічні напруження. З формули (4.26) очевидно, що термічні напруження визначаються наступним чином:

$$\sigma_f(T) = \frac{E_d}{1-\nu_d} (\alpha_s - \alpha_d) \Delta T, \quad (4.39)$$

де α_d і α_s - КТР матеріалу плівки та підкладки, відповідно, E_d і ν_d -модуль Юнга і коефіцієнт Пуасона матеріалу плівки, відповідно, ΔT – різниця температури між температурою осадження (560°C) і кімнатною температурою. Для розрахунку були використані наступні дані: $\alpha_{Si} = 4 \cdot 10^{-6}$ К, $E_{AlCuFe} = 168$ ГПа, $\nu_{AlCuFe} = 0,23$. Для визначення КТР матеріалу плівки ми дослідили лінійне розширення dL/L_0 подібного зразка $Al_{59,5}Cu_{25,5}Fe_{12}B_3$ під час нагрівання (рис. 4.14). Видно, що теплове розширення не містить гістерезису. Перша похідна від лінійного розширення по відношенню до температури дає значення КТР як функції T (в одиницях $10^{-6} K^{-1}$), що показано на рис. 4.15б. КТР зростає майже лінійно від значення $10^{-5} K^{-1}$ при 20°C до $2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ при 560°C.

Таким чином, середнє значення $\alpha_{AlCuFeB} = 15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ було використане для розрахунку термічних напружень в квазікристалічній плівці. Так, для плівок Al–Cu–Fe–B, нанесених на кремнієву підкладку при 560 °C термічне напруження є розтягуючим і дорівнює приблизно 1,3 ГПа згідно з рівнянням (4.39). Зазначимо, що значення напруження у плівці може відрізнятись від розрахункового через наявність зони дифузії на межі розділу плівка/підкладка (з імовірно іншим хімічним складом і коефіцієнтом термічного розширення) та можливі механізми релаксації напружень.

Рис. 4.15 підсумовує залежність залишкових напружень в плівках Al–Cu–Fe–B від товщини плівки, визначеною як модифікованим $\sin^2\psi$ методом,

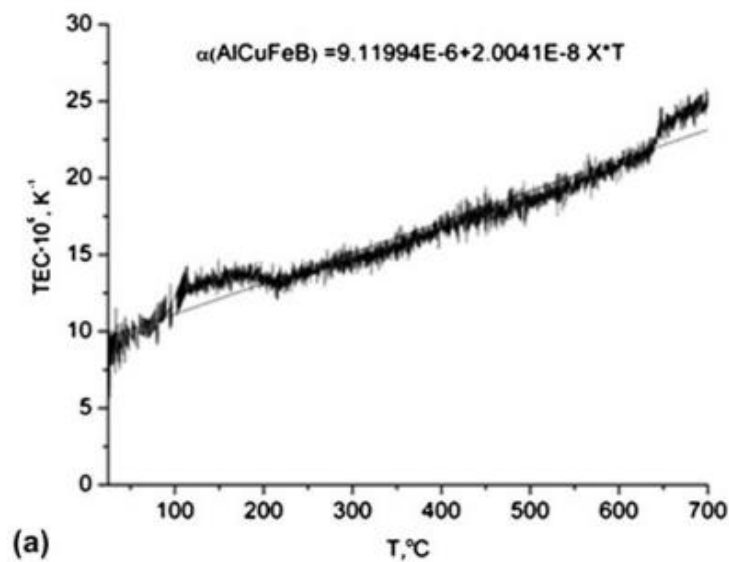
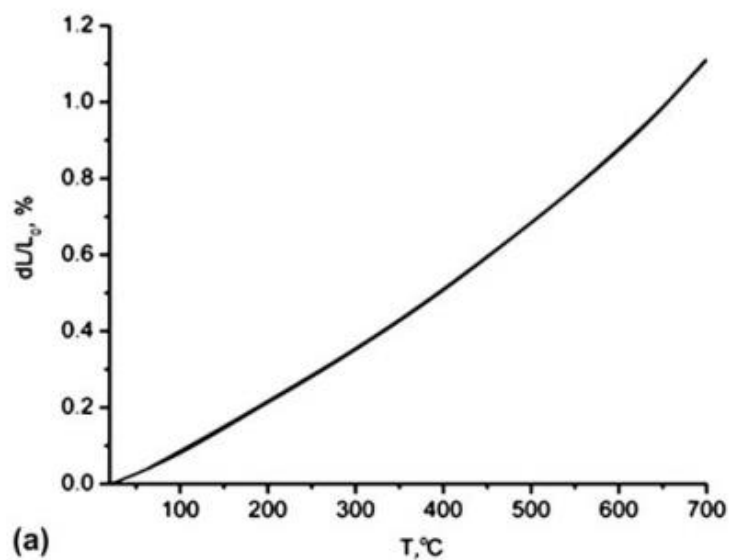


Рис. 4.14. Відносне розширення і лінійний температурний коефіцієнт розширення квазікристалічного матеріалу $\text{Al}_{59,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$ як функція температури.

так і методом вимірювання кривизни двошарової системи. Видно, що для обох плівок товщиною 0,55 та 1,2 мкм напруження, визначені рентгенівським методом, виявились близькими до 1,1 ГПа. Подальше збільшення товщини плівки призводить до повільного зниження напружень. Така тенденція стає ще більше явною для плівки товщиною 2,6 мкм, що може бути пов'язано з

частковою релаксацією напружень в результаті утворення тріщин у плівці. В той же час, метод вимірювання кривизни здається менш чутливим до розвитку тріщин у діапазоні товщин від 1,2 до 1,95 мкм. Це може бути обумовлено відносно низькою щільністю тріщин у цьому діапазоні товщин та відсутністю відшарування плівки. Крім того, рентгенівський метод надає інформацію про

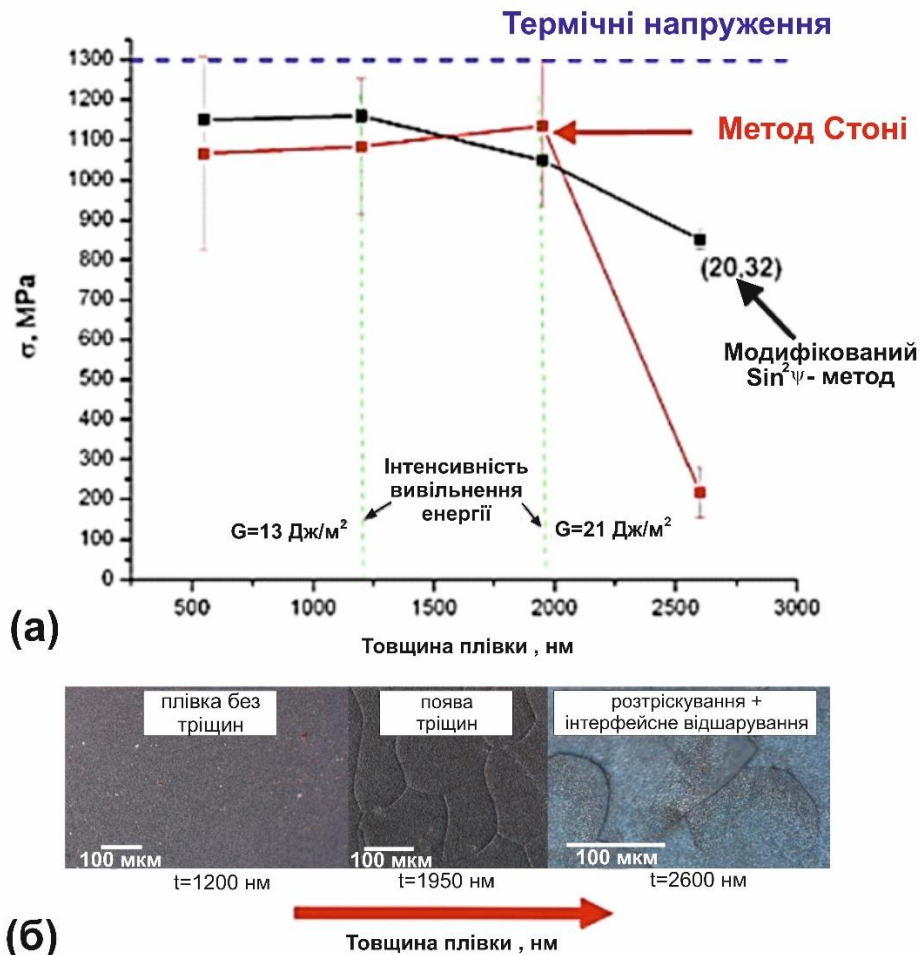


Рис. 4.15. (а) Залишкові напруження у тонких квазікристалічних плівках Al-Cu-Fe-V різної товщини, визначені рентгенівським методом та методом вимірювання кривизни двошарової системи. Горизонтальна пунктирна лінія показує максимальну величину термічних напружень у плівці. Додатково показані граничні величини інтенсивності вивільнення енергії, необхідної для розтріскування плівки. (б) Зміна мікроструктури поверхні плівок при збільшенні товщини.

напруження всередині кристалітів, тоді як метод вимірювання кривизни

усереднює внески як кристалітів, так і границь зерен. Для плівок товщиною 1,95 мкм значення розтягуючих напружень, визначених методом вимірювання кривизни, близькі до виміряних модифікованим методом $\sin^2\psi$ і становлять приблизно 1,1 ГПа, тобто близькі до термічних напружень, що оцінені за допомогою рівняння (4.39) (1,3 ГПа). Це свідчить про те, що основним джерелом залишкових напружень є невідповідність ЛКТР плівки та підкладки.

Варто також згадати, що розрахункове значення термічних напружень у тонких плівках більше, ніж межа плинності масивних квазікристалічних матеріалів системи Al-Cu-Fe. Однак механічна поведінка тонких плівок може значно відрізнятися від об'ємних матеріалів через менший розмір зерен, підвищену концентрацію вакансій, тощо. Наприклад, в роботі [141] повідомлялося, що значення межі міцності для плівки Al-Cu-Fe товщиною 2,55 мкм на підкладці Si становить 954 МПа. Подальше збільшення товщини приводить до різкого зменшення напружень, виміряних методом кривизни, що корелює з частковим відшаровуванням плівки.

На рис. 4.15б показано мікроструктуру поверхонь плівок різної товщини. Як уже згадувалося, перші тріщини утворюються в діапазоні товщин 1,2-1,95 мкм. Відомо, що наскрізне розтріскування зазвичай є первинним способом руйнування крихких плівок під дією розтягуючих напружень.

У випадку низької інтерфейсної адгезії, модифікація напруженого стану, що виникає у результаті утворення наскрізної тріщини, може призвести до подальшого поширення також інтерфейсної тріщини. Інтенсивність вивільнення енергії G , пов'язана з наскрізним розтріскуванням (енергія, необхідна для розповсюдження розтріскування), задається наступним чином [231]:

$$G = g(\alpha, \beta) \frac{\pi \sigma^2 h}{2 \bar{E}_d} \quad (4.40)$$

$$\bar{E}_d = E_d / (1 - \nu_d^2) \quad (4.41)$$

$$\bar{E}_s = E_s / (1 - \nu_s^2) \quad (4.42)$$

$$\alpha = \frac{\bar{E}_d - \bar{E}_s}{\bar{E}_d + \bar{E}_s}; \beta = \frac{\mu_d(k_s - 1) - \mu_s(k_d - 1)}{\mu_d(k_s + 1) + \mu_s(k_d + 1)} \quad (4.43)$$

де σ - напруження у плівці, h – товщина плівки, E_d, ν_d і E_s, ν_s - модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалів плівки та підкладки, відповідно; $g(\alpha, \beta)$ - безрозмірний параметр, який залежить від параметрів α і β [17]; μ_d і μ_s - модулі зсуву для матеріалу плівки і покриття; $k_d = 3 - 4\nu_d$; $k_s = 3 - 4\nu_s$. Розтріскування відбувається, коли $G > \Gamma$, де Γ - в'язкість руйнування або критична величина інтенсивності вивільнення енергії, необхідна для розповсюдження тріщини у плівці.

Як було показано для плівок системи Al-Cu-Fe [219], $g(\alpha, \beta) \approx 1$. Таким чином, для товщини $1,2 \text{ мкм} < h < 1,95 \text{ мкм}$, значення критичної інтенсивності вивільнення енергії обмежено наступними величинами: $G_{1,2\text{мкм}} = 13 \pm 3 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} < G_c = \Gamma < G_{1,95\text{мкм}} = 21 \pm 4 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$.

Беручи до уваги той факт, що Γ пов'язана з критичним коефіцієнтом інтенсивності напружень матеріалу плівки, K_{IC} , через наступне співвідношення: $\Gamma = K_{IC}^2 / E$, цей результат може бути переписаний у вигляді:

$$1,5 \pm 0,2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}} < K_{IC} < 1,9 \pm 0,2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}} \quad (4.44)$$

Варто зазначити, що цей діапазон значень для K_{IC} узгоджується з даними, отриманими для масивних квазікристалічних матеріалів $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ($K_{IC} = 1,64 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$), а також для тонких плівок Al-Cu-Fe, нанесених на кремнієву підкладку при кімнатній температурі, після чого відпалених при 600°C ($K_{IC} = 1,9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$). Крім того можна відмітити, що значення K_{IC} для квазікристалічної плівки можуть бути співставленні з аналогічними даними для кераміки (приблизно $2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$) [220] та інтерметалідів NiAl ($2,2\text{--}2,9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$) [221], що свідчить про суттєву крихкість квазікристалічної плівки при низьких температурах.

Таким чином, шляхом дослідження рентгенівським методом і методом Стоні залишкових напружень у квазікристалічних Al-Cu-Fe-B тонких плівках, отриманих фізичним осадженням у вакуумі на кремнієву підкладку при температурі 560°C , встановлено, що в результаті осадження і подальшого охолодження до кімнатної температури в плівках розвиваються розтягуючі напруження, які можуть призвести до утворення наскрізних тріщин в плівках

та їх часткового відшарування при збільшенні товщини. Величини залишкових напружень, визначені методом Стоні, для плівок, що не містять тріщин, близькі до таких, отриманих за допомогою модифікованого $\sin^2\psi$ методу, і складають приблизно 1100 МПа. Аналіз залишкових напружень у квазікристалічній плівці Al-Cu-Fe-B свідчить про домінуючу роль термічних напружень, які виникають внаслідок різниці між КТР підкладки і плівки. Нарешті, інтенсивність вивільнення енергії при наскрізному розтріскуванні відповідає величині в'язкості руйнування плівки $K_{IC} \approx 1,7 \pm 0,4 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$.

4.3. Оптимізація умов осадження товстих квазікристалічних покриттів

В роботах [176,177,192] було показано, що метод електронно-променевого осадження (ЕПО) покриттів може забезпечити формування квазікристалічної структури безпосередньо в процесі конденсації парової фази на підкладці, яка знаходиться при температурі 570 ... 870 К. Якщо лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР) матеріалу підкладки менше, ніж у квазікристалічного сплаву Al-Cu-Fe, то при охолодженні системи підкладка-покриття від температур осадження до кімнатної температури в покритті виникнуть розтягуючі напруження. Виникнення залишкових розтягуючих напружень може призвести до їх розтріскування [222] і відшарування від підкладок [223], що, зрештою, позначається на зносостійкості та втомної міцності цих покриттів. У той же час, з практичної точки зору, важливо, щоб покриття витримувало залишкові напруження без появи тріщин або порушення його адгезії з підкладкою.

Таким чином, метою даного розділу роботи є визначення умов, необхідних для формування бездефектного квазікристалічного покриття з задовільною адгезією до підкладок різного типу. Для вирішення цього завдання за допомогою рентгенодифракційного методу досліджували рівень залишкових напружень в осаджених покриттях Al-Cu-Fe. Із залежності термічних напружень у покриттях від температури їх осадження визначили

ЛКТР матеріалу покриття та в'язкість його руйнування. Це дало можливість встановити для заданого матеріалу підкладки та температури осадження покриттів значення критичної товщини, нижче якої тріщини у покритті не утворюються. Розраховані значення критичної товщини задовільно узгоджуються з експериментальними дослідженнями структури поверхні покриттів, осаджених на підкладки з різних матеріалів.

Покриття отримували в режимі одностигельного електронно-променевого стаціонарного випаровування, при якому до рідкої ванни на торцевій поверхні подається злиток з постійною швидкістю (див. розд. 2.1.3). Покриття завтовшки від 10 до 70 мкм отримували на підкладках із різних сталей фірми BOHLER (табл. 4.2) при температурі від 570 до 870 К при швидкості осадження 50 нм/с. Для забезпечення хорошої адгезії покриття та підкладки на її поверхню попередньо осаджували тонкий шар (товщиною 1...2 мкм) нікелю.

Таблиця 4.2. Хімічний склад матеріалів підкладок (середні значення), мас.%

Марка сталі	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Co	Вітчизняні аналоги
BOHLER K600	0,45	0,25	0,4	1,3	0,25	4,0	-	-	-	38ХНЗМА
BOHLER K110	1,55	0,25	0,35	11,8	0,8	-	0,9 5	-	-	X12МФ X12Ф1
BOHLER K890	0,85	0,55	-	4,35	2,8	-	2,1	2,55	4,5	-

Як було показано у розділі 2.6, для вимірювання макронапружень у квазікристалічних матеріалах можна використовувати рентгенодифракційний модифікований метод $\sin^2\psi$ [219]. У припущенні біаксиальності залишкових напружень у покритті ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{||}$ та $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{12} = 0$) деформація у заданому напрямку визначається рівнянням, наведеним у роботі [224]:

$$\varepsilon(\text{HKL}, \psi) = \left[\frac{1}{2} s_2(\text{HKL}) \sin^2 \psi + 2s_1(\text{HKL}) \right] \sigma_{//} \quad (4.45)$$

$$s_1(\text{hkl}) = -\frac{\nu(\text{HKL})}{E(\text{HKL})}; \quad (4.46)$$

$$\frac{s_2(\text{hkl})}{2} = \frac{1+\nu(\text{HKL})}{E(\text{HKL})} \quad (4.47)$$

де ε - деформація, σ - напруження, s_1 і $\frac{1}{2}s_2$ - дифракційні пружні сталі, $\nu(\text{HKL})$ и $E(\text{HKL})$ – коефіцієнт Пуассона і модуль Юнга для кристалографічного напрямку $[\text{HKL}]$, відповідно, ψ - кут нахилу зразка навколо осі А-А на рис. 1. У випадку ізотропного матеріалу: $\nu(\text{HKL})=\nu$ і $E(\text{HKL})=E$. Напруження визначалося із нахилу лінійної інтерполяції залежності $\varepsilon(\text{HKL}, \psi)$ від $\sin^2 \Psi$.

У разі квазікристалічного матеріалу деформація $\varepsilon(\text{HKL}, \psi)$ вздовж напрямку $[\text{HKL}]$ визначалася із експериментально визначених значень параметра ґратки квазікристалу a_{6D} відповідно до виразу:

$$\varepsilon(\text{HKL}, \Psi) = (a_{6D}(\text{HKL}, \Psi) - a_{6D0}(\text{HKL})) / a_{6D0}(\text{HKL}), \quad (4.48)$$

де a_{6D} і a_{6D0} – параметри ґратки квазікристалу (див. рівняння (4.37)) відповідно за наявності та відсутності напружень.

Слід зазначити, що у випадку двофазного покриття (квазікристалічна ісо- та кубічна β -фази) середні значення напружень для кожної з фаз $\langle \sigma_{//} \rangle_{\text{ico}}$ та $\langle \sigma_{//} \rangle_{\beta}$ можуть бути визначені наступним чином [225]:

$$\langle \sigma_{//} \rangle_{\text{ico}} = \sigma_{//}^m + \langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\text{ico}} \quad (4.49)$$

$$\langle \sigma_{//} \rangle_{\beta} = \sigma_{//}^m + \langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\beta} \quad (4.50)$$

$$(1 - f) \langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\text{ico}} + f \langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\beta} = 0 \quad (4.51)$$

де $\sigma_{//}^m$ – макронапруження (однакові в обох фазах); $\langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\text{ico}}$ та $\langle \sigma_{//}^{pm} \rangle_{\beta}$ – псевдомакронапруження відповідно в ікосаедричній- та β -кубічній фазах; f – об'ємна частка кубічної β -фази у двофазному покритті. Псевдомакронапруження [226] виникають внаслідок мікроскопічної неоднорідності зерен у полікристалі, а також різниці коефіцієнтів термічного

розширення, межі плинності, пружних модулів зерен двох фаз. Вимірювання середніх напружень для квазікристалічної та кубічної фаз дозволяє визначати значення макронапружень (що виникають внаслідок різниці ЛКТР підкладки та покриття), а також псевдомакронапружень (внаслідок різних ЛКТР та пружних властивостей зерен двох фаз).

Як було показано у розділі 4.2, основним чинником для виникнення залишкових напружень в товстих покриттях є різниця в коефіцієнтах термічного розширення між підкладкою і покриттям. Це обумовлено тим фактом, що формування квазікристалічної структури із парової фази вимагає, зазвичай, попереднього нагрівання підкладки до температур 500..600°C. Після охолодження системи підкладка-покриття в покритті можуть виникнути або розтягуючі, або стискаючі напруження в залежності від співвідношення коефіцієнтів термічного розширення між підкладкою та покриттям. Розподіл термічних напружень може бути розрахований за допомогою моделі Y.C. Tsui & T.W. Clyne [215]. При цьому, нехтувалося непружними процесами в підкладці та покритті, нерівномірністю теплових потоків в процесі осадження, напруженнями, властивими процесу осадження, тощо. Варіанти таких розподілів напружень в квазікристалічних покриттях AlCuFeB, осаджених на підкладки із різних матеріалів при температурі 550°C, наведені на рис. 4.16.

Як матеріали підкладки було обрано чотири типи сталей, а також сплав WC-Co, які можуть бути використані для виробництва інструментів. Показано, що у всіх цих випадках після охолодження від температури осадження до кімнатної температури в покриттях виникають розтягуючі напруження. По мірі зростання рівня розтягуючих напружень в покриттях матеріали підкладки можуть бути розташовані в наступній послідовності: K600 → W300 → K890 → K110 → WC-Co → Si. Таким чином, найвищий рівень напружень спостерігається в покриттях, осаджених на підкладки із Si або WC-Co.

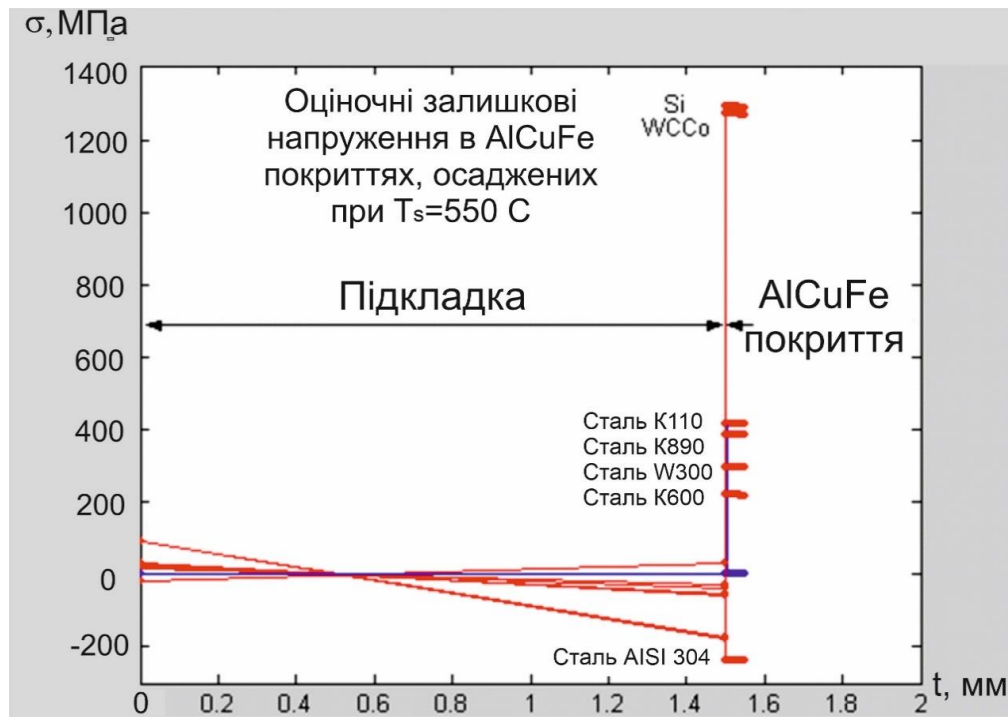
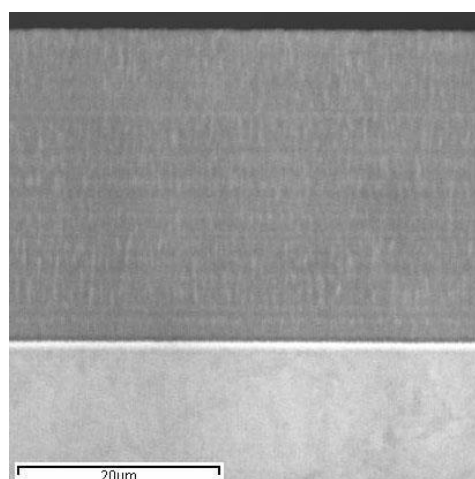
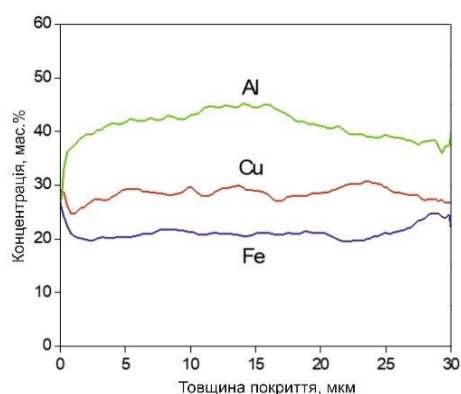


Рис. 4.16. Розрахований розподіл напружень в AlCuFe покриттях, осаджених на підкладки із різних матеріалів, згідно з моделлю [215].

4.3.1. Структура товстих покриттів Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічну фазу. Типова мікроструктура поперечного перерізу покриття Al-Cu-Fe на підкладці з нержавіючої сталі представлена на рис. 4.17а. Видно, що в покритті відсутні макropори, а на межі розділу підкладка-покриття - дефекти, зумовлені відшаровуванням покриття від підкладки. Розподіл концентрації елементів вздовж поперечного перерізу покриттів свідчить про його однорідність за товщиною (рис. 4.17б). Хімічний склад покриттів, визначений методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії представлений в табл. 4.3.



(a)



(б)

Рис. 4.17. Мікроструктура поперечного перерізу покриття на основі сплава AlCuFe (а), розподіл Al, Cu і Fe по товщині покриття (б).

Таблиця 4.3. Матеріал і температура підкладки, фазовий склад покриття і отримані величини залишкових напружень

Зразок	Підкладка	Ts, °C	ЛКТР матеріалу підкладки, 10 ⁻⁶ /K	Хімічний склад	Фазовий склад	Макро-напруження, МПа
1	K110	300	11,0	Al _{64,0} Cu _{25,1} Fe _{10,9}	100 об.% ico	360
2	K110	575	12	Al _{64,0} Cu _{25,1} Fe _{10,9}	100 об.% ico	600
3	K110	450	11,7	Al _{60,1} Cu _{25,6} Fe _{14,2}	50 об.% ico+ 50 об.% β	555
4	K890	420	11,9	Al _{57,9} Cu _{28,2} Fe _{13,9}	60 об.% ico+ 40 об.% β	390
5	K890	500	12,1	Al ₅₆ Cu _{31,2} Fe _{12,8}	60 об.% ico+ 40 об.% β	440
6	K890	540	12,2	Al _{58,1} Cu _{29,2} Fe _{12,7}	60 об.% ico+ 40 об.% β	500
7	K600	620	14,5	Al _{56,0} Cu _{23,4} Fe _{20,6}	50 об.% ico+ 50 об.% β	370

Рентгенівські дослідження структури отриманих покриттів Al-Cu-Fe показали, що залежно від хімічного складу вони можуть мати однофазну квазікристалічну ікосаедричну (ісо) або гетерофазну структуру, що містить ісо-фазу та кубічну β -фазу (рис. 4.18).

Оцінку об'ємних часток квазікристалічної фази та кубічної β -фази в покриттях Al-Cu-Fe за даними рентгенівської дифрактометрії наведено у табл. 4.3.

При дослідженні мікроструктури поверхні покриттів різної товщини, осаджених на підкладки з різних матеріалів (марок сталей), встановлено, що в одних випадках покриття не містять тріщин (рис. 4.19, а), а в інших спостерігається поява сітки тріщин (рис. 4.19, б). Видно, що тріщини рівномірно розподілені по всій поверхні покриття. Детальний аналіз взаємного

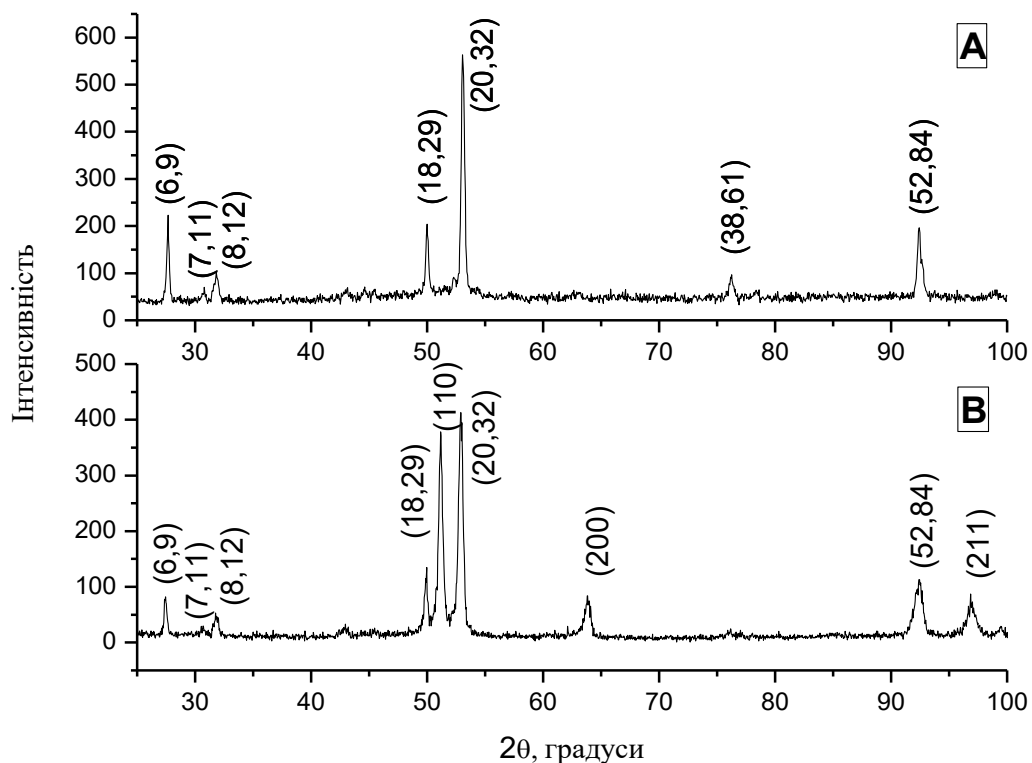


Рис. 4.18. Дифрактограми однофазного квазікристалічного покриття AlCuFe і двофазного ($i+\beta$) покриття.

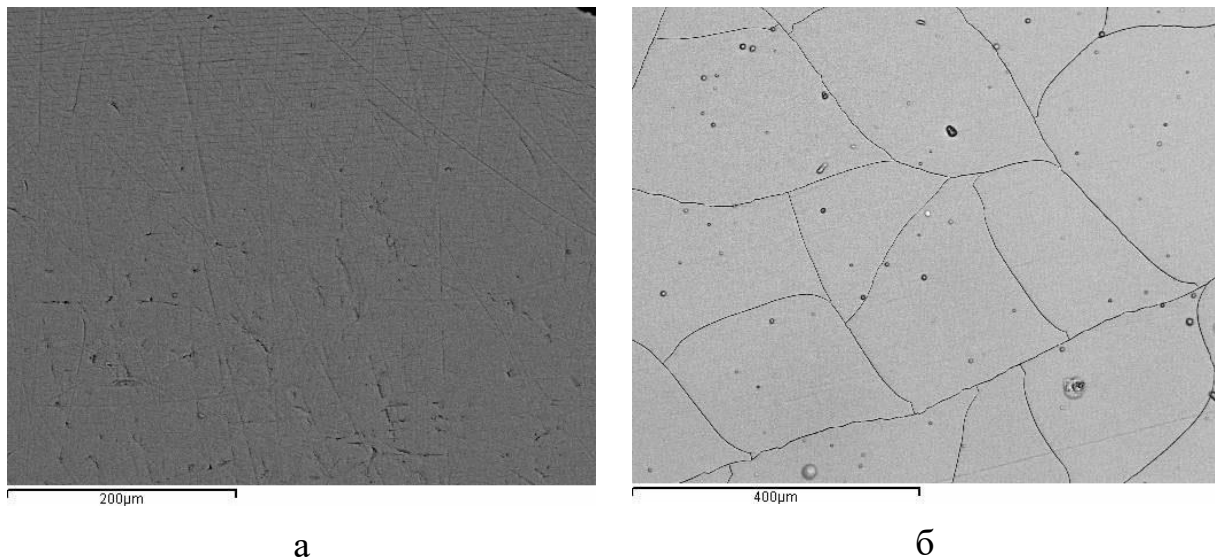


Рис.4.19. Характерна мікроструктура покриттів Al-Cu-Fe без дефектів (а) та з тріщинами (б).

розподілу тріщин та інших дефектів (застиглі краплі, шорсткість та ін.) на поверхні покриттів свідчить про відсутність кореляції між ними. На цій підставі можна припустити, що утворення тріщин є наслідком релаксації напружень, які утворюються в покриттях Al-Cu-Fe внаслідок швидкісного осадження пари, а також відмінності ЛКТР підкладки та покриття

4.3.2 Умови утворення тріщин у товстих покриттях Al-Cu-Fe

Напружений стан в покриттях є нестабільним внаслідок таких релаксаційних процесів, як мікророзтріскування, плинність, повзучість, тощо. Для крихких покриттів найбільш поширеною є релаксація напружень внаслідок мікророзтріскування. Сучасні моделі механіки руйнування у випадку крихких покриттів базуються на простому аналізі, запропонованому ще в 1920-х роках Гріфітсом для розрахунку розтріскування в крихких матеріалах. В цьому підході передбачається, що існування тріщин або інших дефектів в матеріалах відіграє вирішальну роль у визначенні їх міцності. Умова механічної стабільності за Гріфітсом передбачає, що в'язкість

руйнування матеріалу із попередньо існуючими тріщинами має бути вищою, ніж інтенсивність вивільнення енергії G , тобто $G < \Gamma$ [222].

Інтенсивність вивільнення енергії G , що пов'язана із розтріскуванням, визначається наступним співвідношенням:

$$G = Z\sigma^2 h/\bar{E}_f, \quad (4.52)$$

де Z - універсальний безрозмірний параметр, який залежить від конкретного механізму розтріскування та пружного неспівпадіння між підкладкою та покриттям (рис. 4.20); σ - напруження в покритті, h - товщина покриття і $\bar{E}_f = E_f/(1 - \nu_f^2)$, де E_f та ν_f - модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона для матеріалу покриття, відповідно.



Рис. 4.20. Найбільш поширені механізми релаксації макронапружень (із роботи [222]). Наведено величини безрозмірного параметра Z для кожного механізму в рамках припущення про пружну однорідність системи підкладка-покриття і безкінечну товщину підкладки.

Щоб визначити тип розтріскування в термінах, відповідних рис. 4.20, було проаналізовано поверхню та поперечний переріз покриттів Al-Cu-Fe-B, осаджених на сталеву підкладку. Типовий вид поверхні та поперечного перерізу покриттів представлено на рис. 4.21. Видно, що тріщини розповсюджуються крізь всю товщину покриття та формують замкнену сітку на поверхні. Встановлено, що тріщини розповсюджуються перпендикулярно до поверхні підкладки. Крім того, орієнтація тріщин не корелює з характеристиками мікроструктури, такими як границі стовпчастих зерен, дефекти, тощо (рис. 4.22).

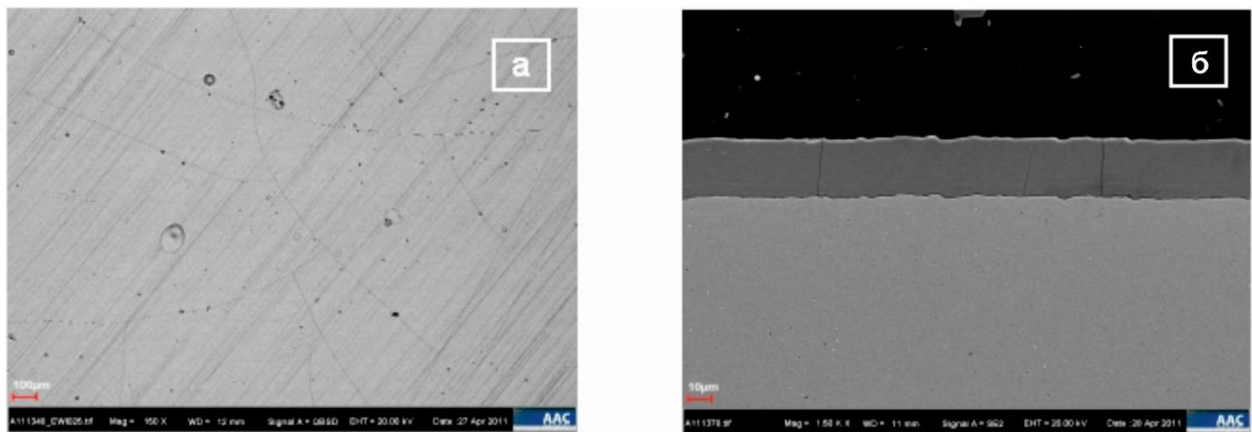


Рис. 4.21. Мікроструктура поверхні (а) та поперечного перерізу (б) покриття Al-Cu-Fe-B, осадженого при температурі підкладки 550°C.

Оскільки тріщини поширюються тільки в квазікристалічному шарі покриття і не проникають у проміжний шар на основі нікелю, можна зробити висновок про те, що проміжні шари не тільки забезпечують хорошу адгезію підкладки та покриття, але і запобігають проникненню тріщин з покриття до підкладки. Стійкість проміжного шару проти проникнення тріщини може бути пов'язана з реалізацією в ньому інших механізмів релаксації напружень, властивих пластичним матеріалам, тоді як матеріали з квазікристалічною структурою при температурах нижче 870 K не здатні до релаксації напружень за рахунок пластичної деформації.

Таким чином, можна припустити, що основним механізмом релаксації напружень в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe-B є наскрізне розтріскування, подібне тому, що розглядалося у розділі 4.2.

Як було показано у розд. 4.2, інтенсивність вивільнення енергії G , пов'язаної з наскрізним розтріскуванням (енергія, необхідна для процесу розтріскування), визначається рівняннями (4.40-4.43).

Мінімальну товщину покриття (далі критична товщина h_c), при якій можливе утворення тріщини, можна оцінити, виходячи із співвідношення $\Gamma \approx G$. Тоді, скориставшись виразом (4.40), критичну товщину покриття можна оцінити з рівняння:

$$h_c = \frac{2\Gamma\bar{E}_1}{\pi\sigma^2g(\alpha,\beta)} \quad (4.53)$$

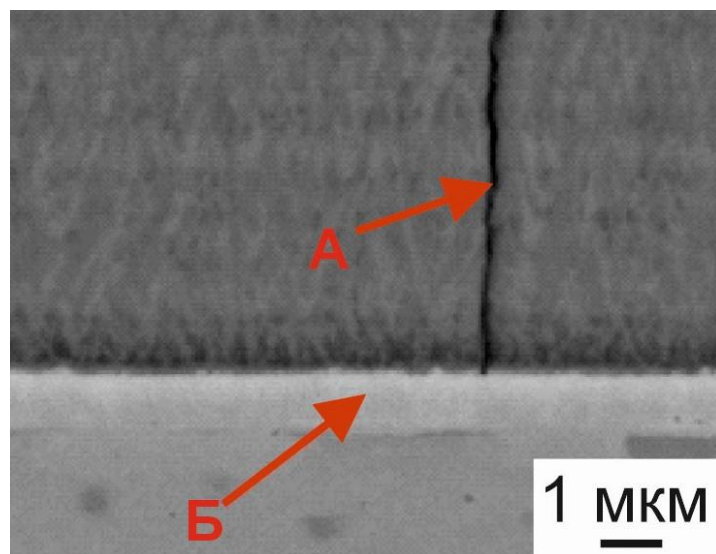


Рис. 4.22. Мікроструктура поперечного перерізу покриття Al-Cu-Fe, осадженого на сталеву підкладку К890. Стрілкою показано тріщину, що розповсюджується перпендикулярно інтерфейсу (а) і нікелевий проміжний шар товщиною 1 мкм (б).

Таким чином, визначивши величини, що входять у вираз (4.53), можна розрахувати критичну товщину, нижче якої у покритті тріщини не утворюються. Для цього необхідно експериментально оцінити рівень

напружень, що виникають в покритті, і в'язкість руйнування матеріалу покриття.

4.3.3. Оцінка залишкових напружень в товстих покриттях Al-Cu-Fe. Експериментальну оцінку залишкових макронапружень проводили в покриттях товщиною 10-30 мкм, в яких не спостерігалось розтріскування. В роботі використовувалися наступні величини модуля пружності для квазікристалічної та кубічної фаз покриттів AlCuFe, раніше визначені за допомогою наноіндентування: $E_{ico} = 171$ ГПа, $E_{\beta} = 162 \pm 4$ ГПа [227]. Слід зауважити, що величина модуля пружності для квазікристалічних покриттів майже збігається з таким у масивного квазікристалічного матеріалу, визначеного резонансним методом [228]: $E = 168$ ГПа. Ми також використовували коефіцієнт Пуассона $\nu_{ico} = 0.232$ для квазікристалічної фази визначений у роботі [229]. Для кубічної фази припускали, що $\nu_{\beta} = 0.3$.

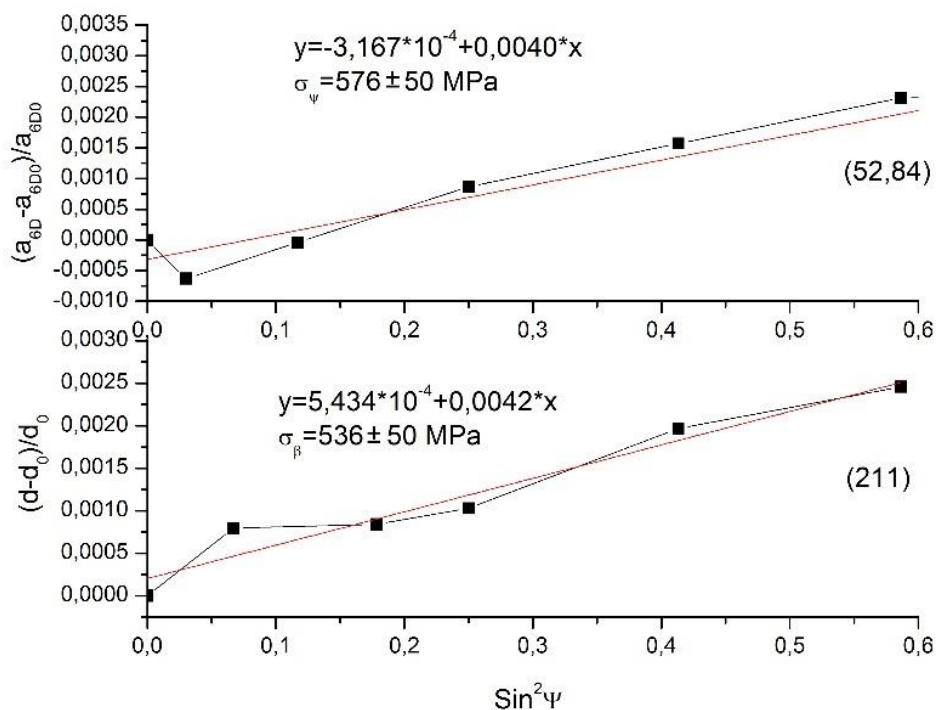


Рис. 4.23 Залежності $(a_{\psi} - a_0)/a_0$ від $\sin^2 \psi$ для квазікристалічної i -фази та кубічної β -фази у покритті Al-Cu-Fe, відповідно.

У разі гетерофазних покриттів макронапруження визначали з положень піків (52,84) та (211), для квазікристалічної та кубічної фаз, відповідно. На рис. 4.21 представлені залежності $(a_{6D} - a_{6D0})/a_{6D0}$ і $(d - d_0)/d_0$ від $\sin^2\psi$ для квазікристалічної ісо-фази та кубічної β -фази, відповідно, в двофазному покритті Al-Cu-Fe.

Квазікристалічна та кубічна фази у цьому покритті становлять приблизно однакову об'ємну частку - 50% (зразок 3, табл. 4.3). Видно, що обидві залежності можуть бути описані лінійною функцією з хорошим кореляційним фактором. Середні значення напружень для обох фаз,

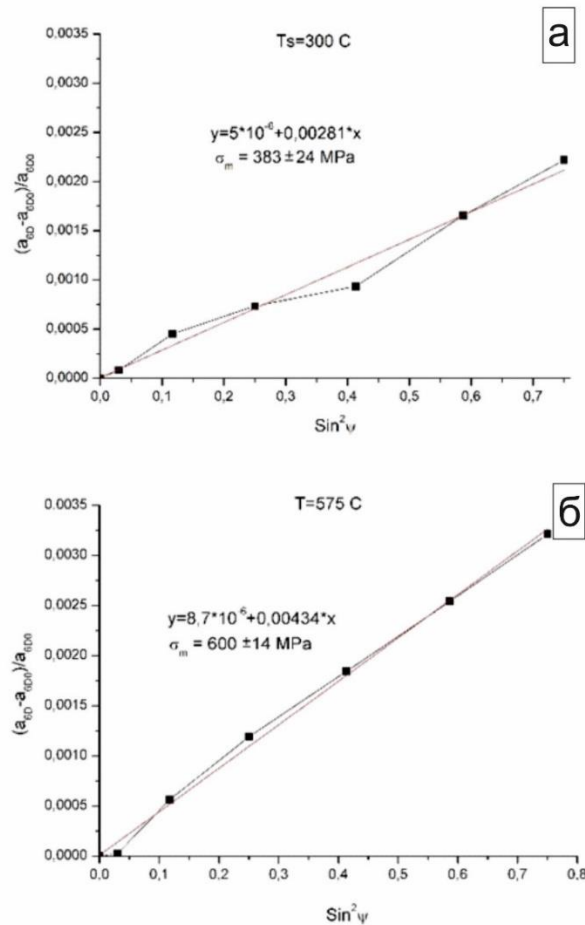


Рис. 4.24. Залежність від $\sin^2\psi$, побудована із положень рефлексу (20,32) квазікристалічної фази покриття Al-Cu-Fe, осадженого на сталеву (сталь K110) підкладку при різних температурах.

розраховані з використанням рівняння (4.45), показано на рис. 4.23. Значення середніх

напружень для квазікристалічної та кубічної фаз близькі: $\sigma_{ico}=(576\pm50)$ МПа та $\sigma_{\beta}=(536\pm50)$ МПа. Це може бути обумовлено тим, що квазікристалічна та кубічна фази мають близькі значення ЛКТР. Виникаючі у обох фазах мікронапруження (псевдомакронапруження), в основному пов'язані з мікроскопічною неоднорідністю зерен, різницею в межах плинності зерен квазікристалічної та кубічної фаз і мають відносно невелике значення (± 20 МПа). Рівень макронапружень у двофазних покриттях обчислювали за допомогою системи рівнянь (4.49 - 4.51). У тих випадках, коли через гостру текстуру кубічної β -фази при деяких положеннях кута ψ пік (211) мав недостатню інтенсивність, оцінку макронапружень $\sigma_{//}^m$ проводили у припущенні $\sigma_{//}^m \cong \sigma_{//}^{ico}$.

На рис. 4.24 представлено залежності від $\sin^2\psi$ для однофазного квазікристалічного покриття, осадженого на сталеву підкладку із сталі К110, нагріту до різних значень температури. Видно, що рівень макронапружень у покритті залежить від температури підкладки.

У табл. 4.3 представлені результати вимірювань залишкових напружень у покриттях Al-Cu-Fe, осаджених на різні підкладки (сталі марок К110, К890, К600). Рівень макронапружень в покритті залежить як від температури, так і від ЛКТР матеріалу підкладки.

4.3.4. Оцінка ЛКТР товстих покриттів Al-Cu-Fe. Залишкові напруження у вакуумних покриттях складаються з термічних і ростових напружень. Термічні напруження обумовлені різницею у значеннях ЛКТР матеріалів покриття та підкладки, а ростові напруження виникають внаслідок акумулюючого ефекту кристалографічних дефектів, які вбудовуються в покриття у процесі його осадження. Таким чином, загальні залишкові напруження в покритті можуть бути представлені наступним чином:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} = \sigma_i + (\alpha_c - \alpha_s) \Delta T \frac{E_c}{1-\nu_c} \quad (4.54)$$

де σ_i - внутрішні напруження в покритті, α_c, E_c, ν_c - ЛКТР, модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу покриття, відповідно, α_s - ЛКТР матеріалу підкладки, ΔT - різниця між температурою осадження і кімнатною температурою (20 °C).

Внутрішні напруження σ_i істотно залежать від умов осадження та, зокрема, від параметра T/T_m (T – температура підкладки; T_m – температура плавлення матеріалу покриття). У цьому дослідженні проаналізовані покриття, осаджені при значеннях температури підкладки в діапазоні від 570 до 870 К, що відповідає T/T_m від 0,50 до 0,77 (температура плавлення ікосаедричної фази в системі Al-Cu-Fe, $T_m \cong 1140$ К [170]). Вважається, що при температурах підкладки, що відповідають $T/T_m \gg 0,2$, внутрішні напруження, що виникають у процесі зростання покриття, релаксують внаслідок явищ повернення та рекристалізації [230]. Таким чином, ми можемо знехтувати значенням внутрішніх напружень σ_i у виразі (4.54).

На рис. 4.25 представлено залежність величини $\left(\sigma + \alpha_s \frac{E_c}{1-\nu_c} \Delta T\right)$ від різниці між температурою осадження та кімнатною температурою ΔT . Лінійна апроксимація даної залежності дає наступні значення коефіцієнта термічного розширення: $\alpha_c = (17.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

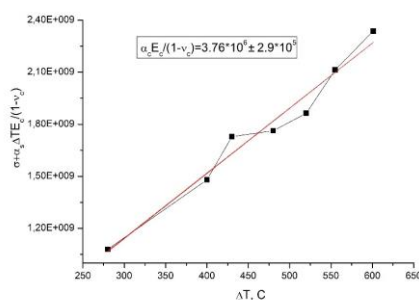


Рис. 4.25. Залежність $\left(\sigma + \alpha_s \frac{E_c}{1-\nu_c} \Delta T\right)$ від різниці між температурою осадження і кімнатною температурою, ΔT . Лінійна інтерполяція даної залежності дозволяє оцінити величину лінійного коефіцієнта термічного розширення, як: $\alpha_c = (17.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

4.3.5. Оцінка в'язкості руйнування товстих покриттів системи Al-Cu-Fe. Для оцінки в'язкості руйнування квазікристалічних покриттів скористаємося співвідношенням $\Gamma \approx G$, яке виконується за умови $h \approx h_c$ (див. формулу (4.53)). У випадку квазікристалічного покриття на сталевій підкладці підстановка $E_1 = 168$ ГПа, $\nu_1 = 0,232$, $\mu_1 = 68$ ГПа [14] та $E_2 = 210$ ГПа, $\nu_2 = 0,29$, $\mu_2 = 79,3$ ГПа у вираз (4.43) дає $\alpha \approx -0,1$ і $\beta \approx -0,06$, що відповідає значенню безрозмірного параметра $g(\alpha, \beta) = 1,184$ [231].

Тоді в'язкість руйнування покриття при даній критичній товщині з урахуванням виразу (4.53) визначається співвідношенням:

$$\Gamma = 1,859((\alpha_c - \alpha_s)\Delta T)^2 E_c h_c \frac{1+\nu_c}{1-\nu_c} \quad (4.55)$$

Для визначення критичної товщини покриття на підкладку із сталі К110, на якій попередньо створили градієнт температур від 570 до 870 К вздовж підкладки, осадили покриття завтовшки 10 мкм. На рис. 4.26 представлені поверхні покриттів Al-Cu-Fe, осаджених за різних температур підкладки. Видно, що тріщини у покритті з'являються при його осадженні на підкладку за

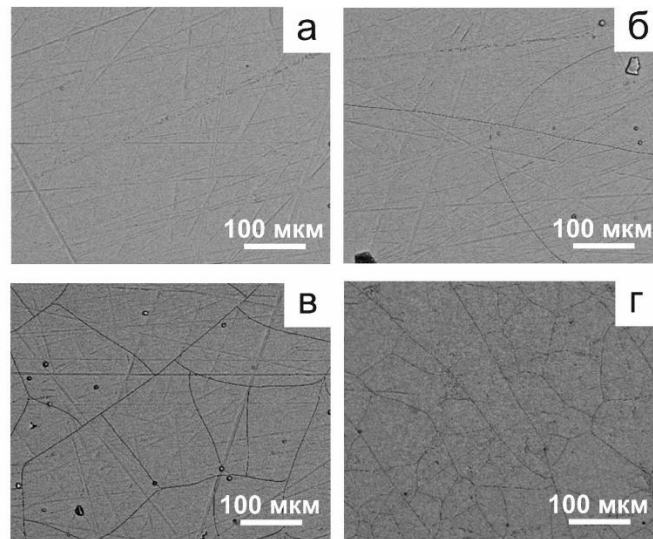


Рис. 4.26. Поверхня покриттів Al-Cu-Fe, осаджених на сталеву підкладку (сталі К110), при температурі 600 К (а); 620 К (б); 720 К (в) і 870 К (г).

температури T_s між 600 і 620 К, що відповідає термічним напруженням в діапазоні від 375 до 400 МПа. Крім того, помітно, що з підвищенням температури осадження зменшується відстань між тріщинами (рис. 4.26 в, г),

що, як показано в роботах [222,232], також пов'язано зі збільшенням рівня напружень у цих покриттях.

За допомогою співвідношення (4.55) в'язкість руйнування покриття Al-Cu-Fe може бути оцінена як 14.7-16.8 Дж/м² або в термінах критичного коефіцієнта інтенсивності напружень 1-ої моди деформації K_{Ic} як 1,57-1,68 МПа·м^{1/2}. Результати аналогічного експерименту з покриттям Al-Cu-Fe завтовшки 8,5 мкм представлені в табл. 4.5. Слід зазначити, що отримана величина K_{Ic} досить близька до в'язкості руйнування масивних зразків Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ з квазікристалічної структурою ($K_{Ic} = 1,64 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ [233]).

4.3.6. Визначення умови отримання бездефектних квазікристалічних покриттів. З урахуванням отриманих значень в'язкості руйнування квазікристалічного покриття, його ЛКТР та модуля пружності були розраховані критичні значення товщини покриттів, осаджених при температурах від 520 до 920 К на підкладки зі сталей з різними значеннями ЛКТР (рис. 4.27). Як впливає з рисунка, критична товщина покриття монотонно зменшується із зростанням температури осадження. Оскільки значення ЛКТР сталей змінюються у діапазоні від $11 \cdot 10^{-6}$ (сталь K110) до $15 \cdot 10^{-6}$ (сталь 30), критична товщина покриття може варіюватись, наприклад при температурі осадження 770 К, від 20 до 5 мкм.

Таблиця 4.5 Оцінка в'язкості руйнування в Al-Cu-Fe покриттях

Покриття	Товщина, мкм	Температура підкладки, T_{sc} , при якій в покритті після охолодження, з'являються тріщини, °C	Термічні напруження, що відповідають T_{sc} , МПа	В'язкість руйнування, K_{Ic} , МПа $\sqrt{\text{м}}$
A	10	325..350	375..400	1,57..1,68
B	8,5	350..375	430..465	1,67..1,79

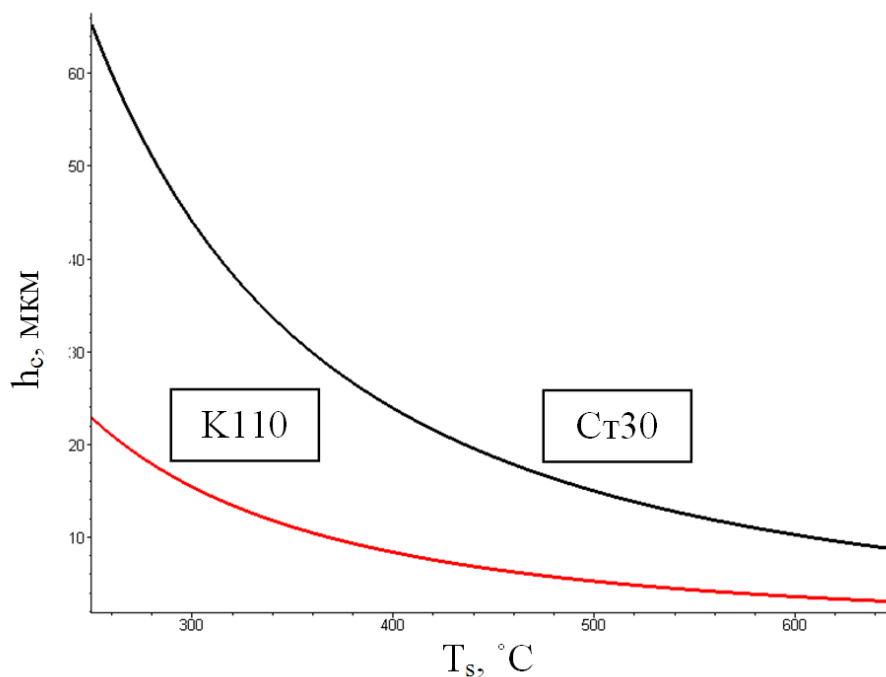


Рис. 4.27. Залежність критичної товщини покриття, розрахованої для підкладки з ЛКТР $\alpha_c = (12,1 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (сталь К110) і $\alpha_c = (15,1 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (сталь Ст30) від температури осадження.

Для експериментальної перевірки методики визначення умов отримання бездефектних квазікристалічних покриттів, в роботі були проаналізовані мікроструктури поверхонь покриттів Al-Cu-Fe, осаджених за різних температур на підкладки з різних сталей. Порівняння оцінених значень критичної товщини для покриттів, осаджених на різні підкладки, з результатами дослідження поверхонь покриттів представлено в табл. 4.6. Встановлено, що для всіх випадків, окрім зразка EWI_028, істотне розтріскування покриттів спостерігається в тих випадках, коли товщина покриття перевищувала критичну товщину для даного матеріалу підкладки і температури осадження. Це підтверджує правомірність припущень відносно механізму розтріскування покриттів. В той же час, відсутність інтенсивного розтріскування зразка EWI_028 пояснюється тим, що релаксація напружень в

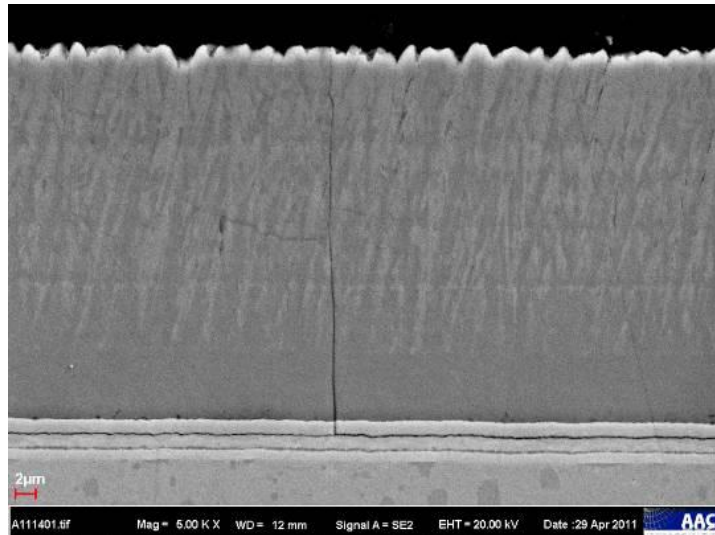


Рис. 4.28. Мікроструктура поперечного перерізу покриття EWI-028 (див. табл. 4.6).

даному випадку здійснювалась через відокремлення проміжного шару міді від прошарку нікелю, осадженого на підкладку (рис. 4.28).

Щоб оцінити можливу роль прошарку для зниження рівня макронапружень в покриттях Al-Cu-Fe-B, можна розрахувати розподіл напружень в системі підкладка-покриття, використовуючи модель Тсуї і Клайна для тришарової системи [234]. Розрахунковий розподіл напружень у разі використання підкладки WC-Co, нікелевого прошарку та покриття Al-Cu-Fe-B представлено на рис. 4.29. Видно, що тонкий прошарок майже не впливає на рівень напружень в покритті. В той же час, дуже товсті проміжні шари, можуть знизити напруження в покритті з 1.3 ГПа до приблизно 700 МПа. Проте, критична товщина для наскрізного розтріскування в навіть даному випадку становить тільки 3 мкм. Отже, на основі даного розрахунку, можна припустити, що прошарок скоріше не в змозі знизити рівень напружень в покриттях настільки, щоб уникнути розтріскування у разі підкладки із WC-Co або кремнію. В той же час, використання прошарку може істотно покращити інтерфейсну в'язкість, що призводить до зменшення імовірності відокремлення покриття від підкладки.

Таким чином, визначено умови, необхідні для формування бездефектних квазікристалічних покриттів. Визначено розподіл термічних

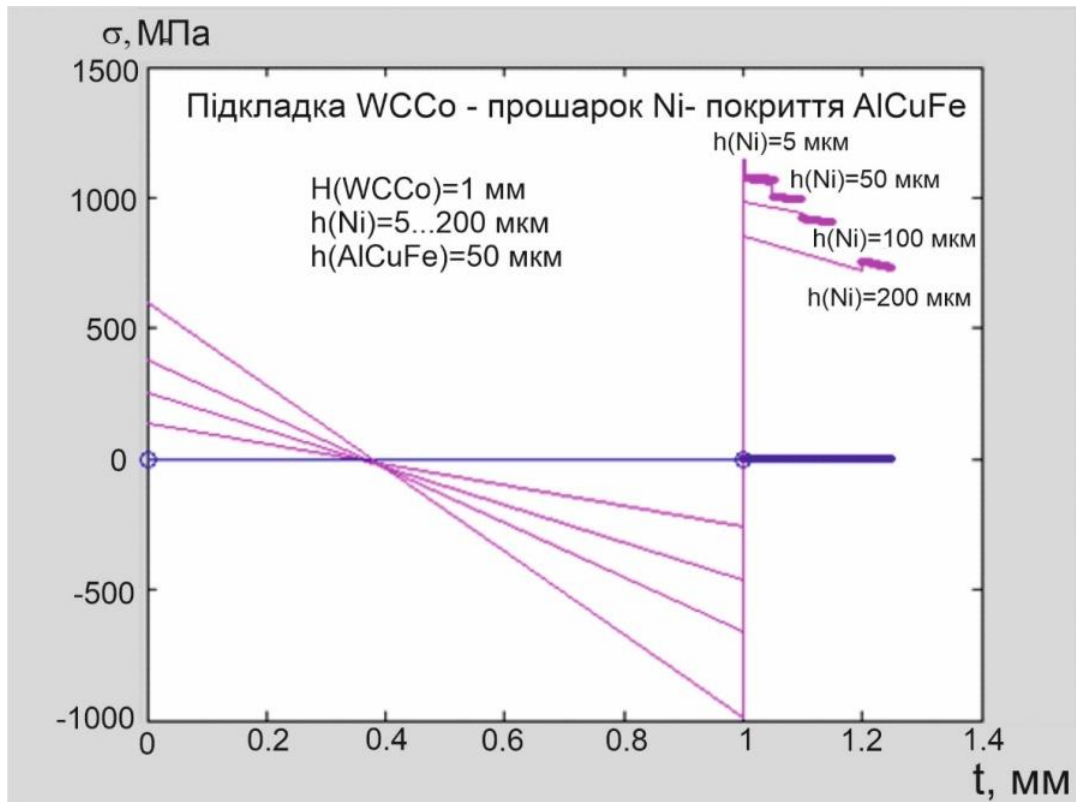


Рис. 4.29 – Розподіл термічних напружень в системі підкладка-прошарок-покриття з використанням моделі Y.C. Tsui & T.W. Clyne [234].

напружень в покриттях Al-Cu-Fe-B, осаджених на різні підкладки. Показано, що основним механізмом релаксації напружень в покриттях є наскрізне розтріскування. Визначено значення критичної товщини в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe-B, осаджених на підкладки із різних матеріалів (сталь K600, K890, W300, K110, WC-Co, Si), вище якої спостерігається наскрізне розтріскування покриттів. Розраховані значення критичної товщини задовільно узгоджуються з експериментальними дослідженнями структури поверхні покриттів, осаджених на підкладки з різних матеріалів. Проаналізовано роль проміжного шару між підкладкою та покриттям для запобігання розтріскування та відокремлення покриття.

4.4. Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що в результаті осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe при високих температурах на кремнієві підкладки і подальшого охолодження до кімнатної температури в покриттях розвиваються розтягуючі напруження, які можуть призвести до їх розтріскування або відшарування.

Розроблено методику вимірювання залишкових напружень в квазікристалічних покриттях за допомогою модифікованого $\sin^2\psi$ методу. Встановлено, що основний внесок у залишкові напруження в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe-B та Al-Cu-Fe дають термічні напруження, які виникають внаслідок різниці між КТР підкладки і покриття.

2. З температурної залежності залишкових напружень у відносно тонких покриттях Al-Cu-Fe, де релаксація напружень внаслідок мікророзтріскування мала, ЛКТР матеріалу покриття може бути оцінений як $\alpha_c = (17,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3. Показано, що основним механізмом релаксації напружень у покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування. Оцінка критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу покриття показала, що це значення знаходиться на рівні $(1,6 \pm 0,1) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

4. На основі експериментально отриманих значень ЛКТР та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe визначено значення їх критичної товщини в залежності від ЛКТР підкладки та температури осадження, вище якої стає ймовірним їх наскрізне розтріскування.

5. Аналіз поверхонь квазікристалічних покриттів, осаджених при різних температурах на підкладки з різних матеріалів (сплав K10, сталь K600, K890 і K110), показав, що інтенсивне розтріскування покриття спостерігається у випадку, коли товщина покриття стає більшою за критичну.

РОЗДІЛ 5

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ КВАЗІКРИСТАЛІЧНУ АБО АПРОКСИМАНТНУ ФАЗУ

Механічна поведінка матеріалів із квазікристалічною структурою, значною мірою обумовлена особливостями їх дислокаційної структури [235]. На відміну від дислокацій в кристалах, дислокації в квазікристалах створюють навкруги не тільки пружні спотворення, але і не властиві кристалам фазонні дефекти, які є локальними порушеннями квазіперіодичного порядку. У найпростішому випадку фазонний дефект відповідає атомному стрибку з однієї атомної позиції до іншої прилеглої, що має подібне локальне оточення. Фазонний безлад відповідає суперпозиції довгохвильових флуктуацій (в межах від 1 до 15 нм) у структурі, що і веде до скорельованих фазонних стрибків [27, 31].

Еволюція дислокацій при механічному навантаженні квазікристалів повинна показувати зміни при зменшенні розміру зерен. Так, з одного боку, зменшення розміру зерна квазікристала повинно полегшити утворення дислокацій, а з іншого – полегшити вихід дислокацій і фазонних дефектів на границі зерен у разі реалізації механізму їх переповзання [236].

На підставі цього, можна допустити, що при зменшенні розміру зерна в матеріалі із квазікристалічною структурою спостерігатимуться зміни його механічних властивостей під дією навантаження.

5.1. Механічні властивості покриттів Al-Cu-Fe

5.1.1. Вплив розміру зерна на механічні властивості покриттів Al-Cu-Fe. Зменшення розміру зерна квазікристалічної фази в покриттях при зниженні температури підкладки приводить до зміни мікротвердості покриттів [176]. Як видно з рис. 5.1, мікротвердість зростає допоки розмір кристалітів не зменшиться приблизно до 40-50 нм, після чого починається знеміцнення

покриття. Відомо, що таке відхилення від закону Холла–Петча може бути пов'язане зі зміною механізму пластичної деформації [237]. Теоретично [236] при подрібненні зерен квазікристалічної фази в умовах підвищеної концентрації дефектів вакансійного типу в покриттях, отриманих високошвидкісним осадженням у вакуумі [177], має спостерігатися зниження швидкості накопичення фазонних дефектів в ікосаедричній структурі. Наразі вважається, що накопичення фазонних дефектів викликає знеміцнення у квазікристалах. Тому можна вважати, що при зниженні розміру зерен квазікристалічної фази критична концентрація фазонних дефектів у структурі вакуумного покриття досягається при більш високому рівню деформації. Крім того, зменшення розміру зерен, а також наявність дефектів вакансійного типу сприятиме реалізації процесів зерногранічної релаксації [238].

Підвищення мікротвердості квазікристалічного покриття спостерігається аж до зниження розміру зерен до рівня 40-50 нм, після чого, внаслідок суттєвого підвищення рівня фазонних дефектів в структурі наноквазікристалічної фази і появи в покритті деякої кількості більш пластичної кубічної фази відбувається знеміцнення покриття (див. розд 3.1.1).

Грунтуючись на теоретичних уявленнях [235,236] про механічну поведінку квазікристалів при зовнішньому навантаженні, можна допустити, що зменшення розміру зерен в покритті також істотно впливає на деформаційні криві цих матеріалів. З метою дослідження цього питання методом індентування алмазними пірамідами з різними кутами заточування вістря було побудовано криві напруження-деформація для наноквазікристалічного покриття (з розміром зерен до 400 нм) і масивного зразка (розмір зерен близько 40 мкм) [176].

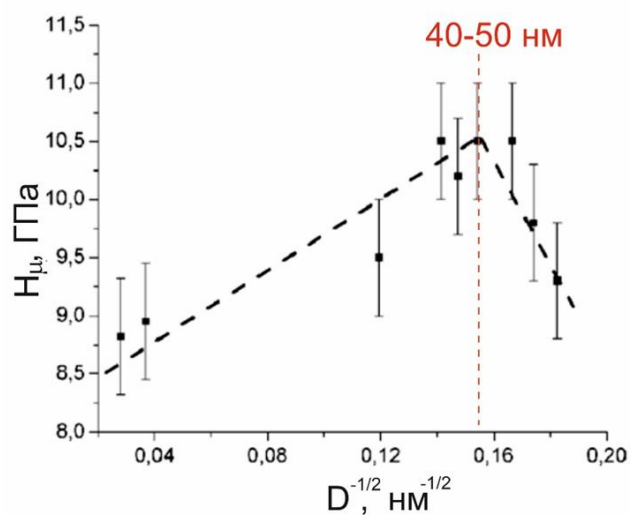


Рис. 5.1 Залежність мікротвердості квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe від розміру кристалітів.

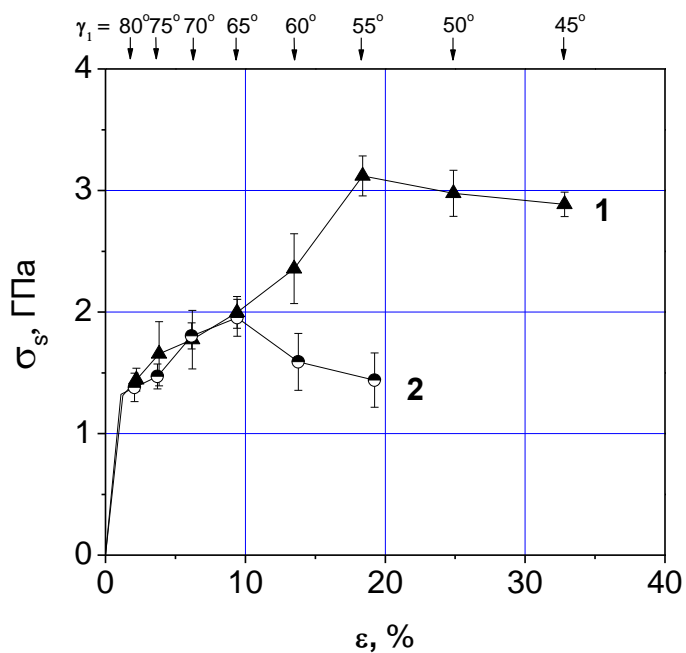


Рис. 5.2. Деформаційні криві, отримані методом індентування, для квазікристалічних зразків: 1-покриття, 2- злиток.

Встановлено, що у покриттях із субмікронним розміром зерен, область деформаційного зміцнення є в два рази довшою, порівняно з аналогічною

областю для масивного матеріалу (рис. 5.2). Одержані дані про механічну поведінку цих матеріалів указують на те, що механізм пластичної деформації в квазікристалічному покритті і масивному зразку квазікристала якісно відрізняються один від одного. Передбачається, що це може бути обумовлено як відмінностями дислокаційних механізмів деформації зерен з істотно різними розмірами, так і присутністю в структурі ікосаедричної фази покриттів великої концентрації дефектів вакансійного типу [177]. З теоретичної точки зору [236], малий розмір зерен і наявність вакансій сприятимуть зниженню швидкості накопичення фазонних дефектів в ікосаедричній структурі, які приводять до її знеміцнення. Це дозволяє допустити що для досягнення деякої критичної концентрації фазонних дефектів, потрібен вищий ступінь деформації матеріалу покриття. Малий розмір зерен і наявність дефектів вакансійного типу сприятимуть створенню умов, при яких стає можливим протікання процесів, пов'язаних із зернограничною релаксацією. Певною мірою про це свідчать дані про підвищений рівень дисипації енергії (внутрішнє розсіювання механічної енергії коливань) в покриттях з нанорозмірною квазікристалічною фазою при знакозмінних навантаженнях [163].

5.1.2. Вплив хімічного складу покриттів Al-Cu-Fe на їх структуру і мікротвердість. Відомо, що однофазні квазікристалічні покриття Al-Cu-Fe характеризуються низькою в'язкістю руйнування і низькою абразивною зносостійкістю [239]. В той же час, виявилось [239], що невеликі домішки фази FeAl зі структурою B2 до квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe можуть покращити в'язкість руйнування цих матеріалів, а також збільшити їх зносостійкість. Так само двофазні Al-Cu-Fe сплави, які складаються з ікосаедричної і β -фази (ізоструктурною з B2-(FeAl)) [240], мають кращу пластичність, ніж однофазний квазікристалічний сплав і вищу міцність, ніж сплав із β -фазою. В той же час відомо [241, 242], що у випадку двофазної структури сплави Al-Cu-Fe мають низький коефіцієнт тертя. Оскільки за

допомогою високошвидкісного електронно-променевого методу [134, 176] можуть бути отримані товсті покриття як з однофазною, так і гетерофазною структурою, а параметри процесу осадження можуть істотно впливати на трибологічні властивості квазікристалічних покриттів [243], метою даної частини роботи було з'ясувати вплив мікроструктури двофазних покриттів системи Al-Cu-Fe, отриманих методом EB-PVD, на їх коефіцієнт тертя і стійкість до фретингу [244]. Для того, щоб виключити вплив окислювальних ефектів, дослідження коефіцієнтів тертя та фретингу проводились у вакуумній камері із залишковим тиском 10^{-4} Па. Такий тиск є достатнім для уникнення утворення повного шару оксиду протягом інтервалу часу між двома послідовними проходженнями індентора [245].

Покриття А і Б зі складом близьким до $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ і $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, відповідно, були отримані електронно-променевим осадженням на підкладки із нержавіючої сталі при заданій температурі. Покриття були отримані при швидкості конденсації ≈ 100 нм/с і температурі підкладки 650°C .

Поверхні покриттів полірувалися для того, щоб одержати зовнішню шорсткість меншу, ніж 0,3 мкм перед тестуванням. Фрикційні властивості було визначено, використовуючи схему індентор-диск, розміщену в вакуумній камері, в якій створювали розрідження на рівні $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Вимірювання проводили при наступних параметрах: нормальне навантаження 2Н, відносна швидкість 0,05 м/с. У якості індентора було використано кулі діаметром 6 мм зі сталі AISI 52100, твердість якої була близькою до твердості досліджуваних матеріалів ($\text{HV} \sim 8,0$ ГПа).

Випробувальна апаратура [246] для вимірювання фретингу також була розміщена у вакуумній камері із залишковим тиском 10^{-5} Па. Рух контртіла, виготовленого із сталі A286, проводили паралельно до плоскої поверхні досліджуваного зразка за допомогою п'єзоелектричного актуатора. Типовий цикл складався із знакозмінного фретинг-руху протягом 10 с з амплітудою 50 мкм при частоті 210 Гц. Сила, яка виникає між контртілом і зразком, вимірюється після кожного циклу [245]. Поверхнева шорсткість та треки

зношування були досліджені за допомогою профілометра або 3D топографії. Об'єми зношування дисків було розраховано як добуток довжини на величину поперечного перерізу треку. Морфологія поверхні була досліджена за допомогою растрового електронного мікроскопу.

Мікроструктури поперечного перерізу покриттів, осаджених методом EB-PVD на підкладки із неіржавіючої сталі, представлено на рис. 5.3. Товщина

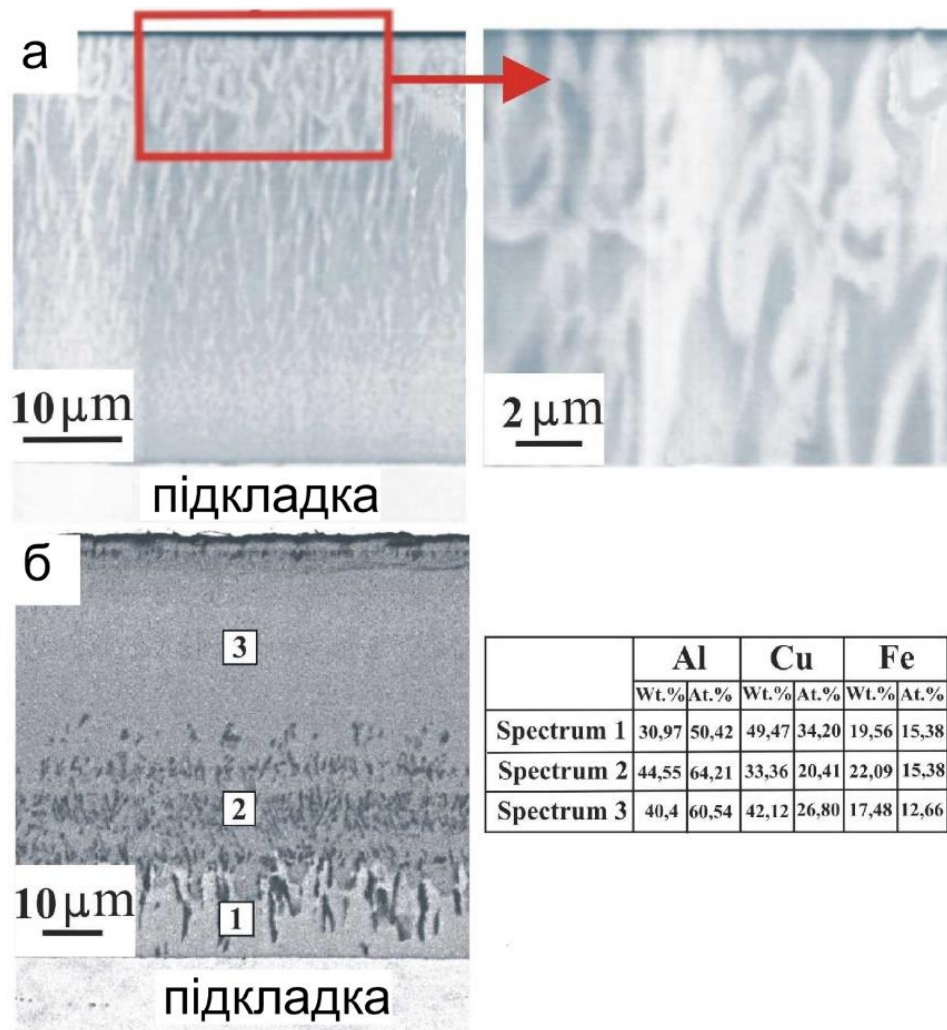


Рис. 5.3. Мікроструктура поперечного перерізу покриттів: (а) $\text{Al}_{58,5}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{15,5}$ (зразок А) і (б) $\text{Al}_{60,5}\text{Cu}_{26,8}\text{Fe}_{12,7}$ (зразок Б). Квазікристалічна та кубічна фази позначено символами ψ та β , відповідно.

покриттів складала 45 мкм і 65 мкм. Хімічний склад покриттів А і Б, визначений за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу, складає $\text{Al}_{58,5}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{15,5}$ і $\text{Al}_{60,5}\text{Cu}_{26,8}\text{Fe}_{12,7}$, відповідно. Дифрактограми від покриття А свідчать про

наявність двох фаз (ікосаедричної i - та кубічної β), в той час як покриття Б містить лише ікосаедричну фазу (рис. 5.4). Ці ікосаедрична та кристалічна фази відповідають темному (або сірому) та світлому кольору на фотографіях мікроструктури покриттів (рис. 5.3). Із даних рентгенівського аналізу встановлено, що об'ємні частки i -квазікристалічної та β -кристалічної фаз для покриття А складають 25-30 та 70-75%, відповідно. В той же час, верхня частина (≈ 30 мкм) покриття Б містить тільки ікосаедричну фазу (рис. 5.3б).

Середня частина покриття Б містить також двофазну область, що має склад $\text{Al}_{64,2}\text{Cu}_{20,4}\text{Fe}_{15,4}$ (рис. 5.3б). Це може свідчити про те, що покриття має двофазний склад, що містить ікосаедричну і моноклінну λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ фази [247]. Нижня частина покриття містить прошарок кубічної фази (світлий контраст) і має склад $\text{Al}_{50,4}\text{Cu}_{34,2}\text{Fe}_{15,4}$. Встановлено, що значення мікротвердості у верхній частині покриттів А ($\beta + \psi$ двофазна зона), і Б (ψ -фаза), є $8,6 \pm 0,3$ і $9,4 \pm 0,3$ ГПа, відповідно.

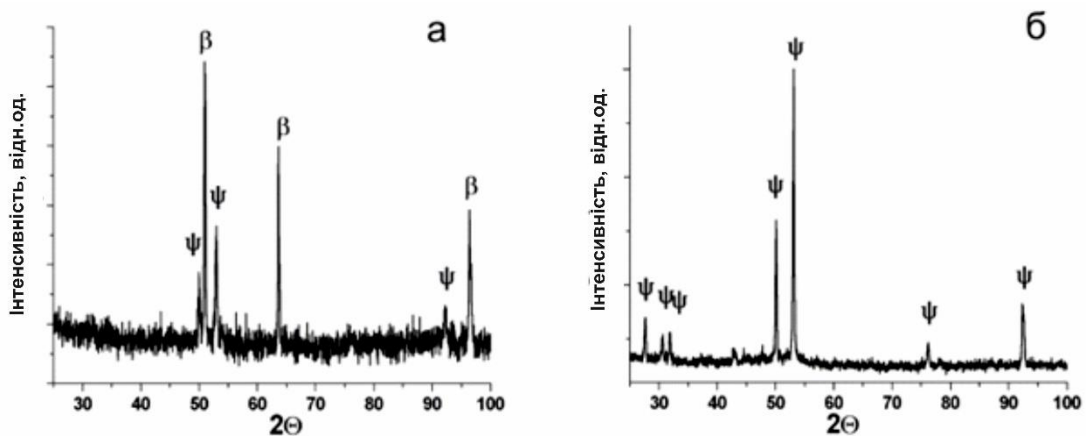


Рис. 5.4. Дифрактограми покриттів А (а) і Б (б). Брегівські рефлекси від квазікристалічної та кубічної фаз позначено символами ψ та β , відповідно. Випромінювання- $\text{Co-K}\alpha$.

5.1.3. Трибологічні властивості квазікристалічних покриттів на основі Al-Cu-Fe. Відомо, що квазікристалічні матеріали характеризуються поєднанням таких властивостей, як низьке тертя, висока твердість, низька поверхнева енергія, і коефіцієнт термічного розширення, близький до такого у металів

[104]. Ці властивості дозволяють використовувати квазікристалічні матеріали як зносостійкі покриття із зниженою адгезією до рідини та твердого тіла [213]. Крім того, завдяки їх низькій поверхневій енергії такі матеріали можуть запобігати холодному зварюванню контактуючих поверхонь [249], тобто квазікристалічні покриття можуть бути придатними до антифретингових застосувань [162] особливо для механічних з'єднань, які функціонують в вакуумі (космічна техніка). Фретингом називають специфічний тип зношування, який зустрічається між щільно стиснутими поверхнями, що піддаються дії циклічного відносного руху надзвичайно малої амплітуди. Зазвичай стирання супроводжується корозією, особливо найменших уламків зношування.

5.1.3.1. Вплив структурного стану покриттів на коефіцієнт тертя. На рис. 5.5 представлено залежність коефіцієнту тертя від пройденої дистанції для двофазного покриття А і квазікристалічного покриття Б. Дистанція фрикційного випробування для зразка А проти сталевого AISI52100 індентора склала 2827 м. (рис. 5.5а).

Видно, що коефіцієнт тертя є майже сталим із величиною ≈ 0.26 протягом всього тесту. Треки зношування на цьому покритті гладкі і не мають характерних рис крихкого руйнування або адгезивного зношування (рис. 5.6а). Профільний аналіз свідчить про те, що глибина треку після випробування складає тільки 4 мкм. (рис. 5.6б). Встановлено, що швидкість зношування повного треку після фрикційного тесту складає $8.8 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. На рис. 5а показано, що тільки верхня частина покриття була зруйнована протягом тесту. Більш того, локальний енергодисперсійний аналіз треків після випробування свідчить про наявність лише Al, Cu та Fe (без Cr, який міститься в сталевій підкладці). Тобто, це покриття не було зруйновано після фрикційного тесту, і витривалість цього покриття склала принаймні 2827 м з малим та сталим коефіцієнтом тертя – 0,26. Також було встановлено, що поверхня сталевого індентора після тесту була вкрита перенесеною плівкою,

що складається із Al, Cu та Fe. Найбільша товщина цієї плівки складала $\approx 2,5$ мкм.

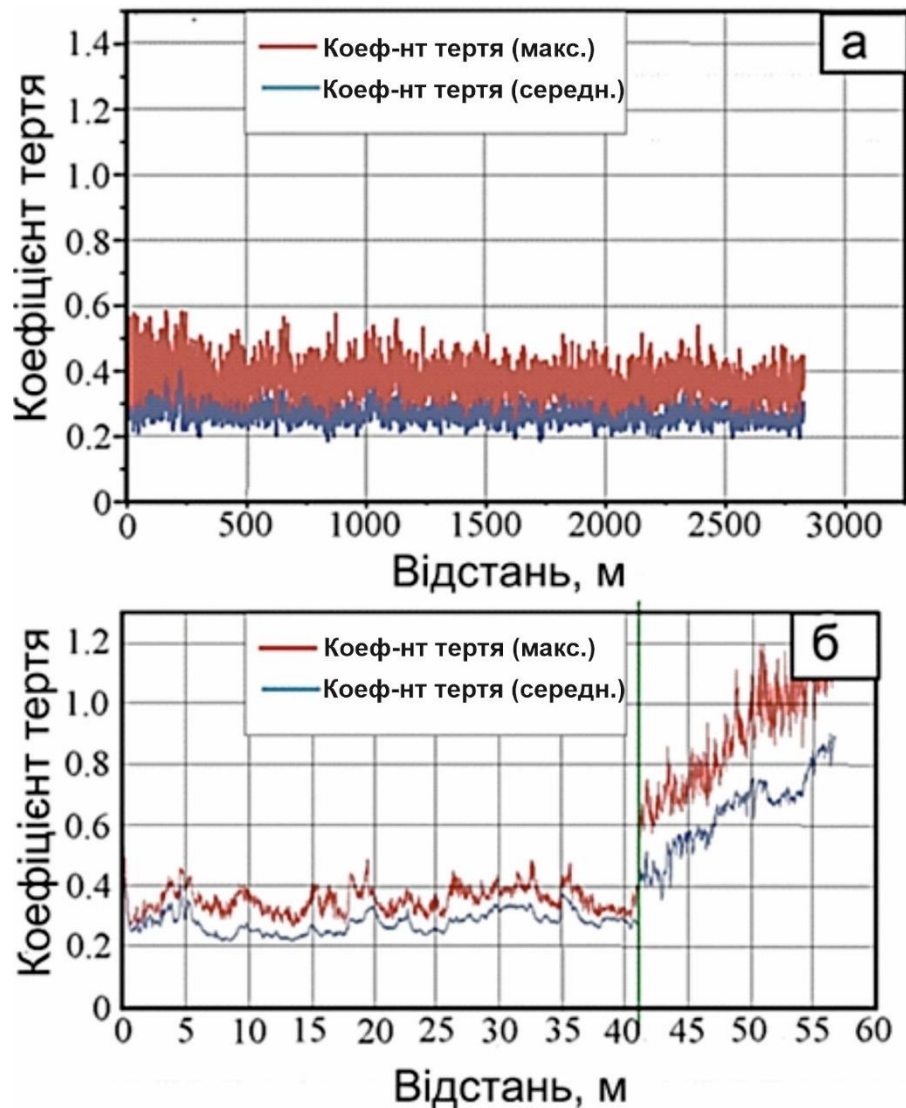


Рис. 5.5. Коефіцієнти тертя між сталеву кулею (AISI 52100) діаметром 6 мм та плоскою поверхнею покриттів (а) $\text{Al}_{58,5}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{15,5}$ (А) і (б) $\text{Al}_{60,5}\text{Cu}_{26,8}\text{Fe}_{12,7}$ (Б).

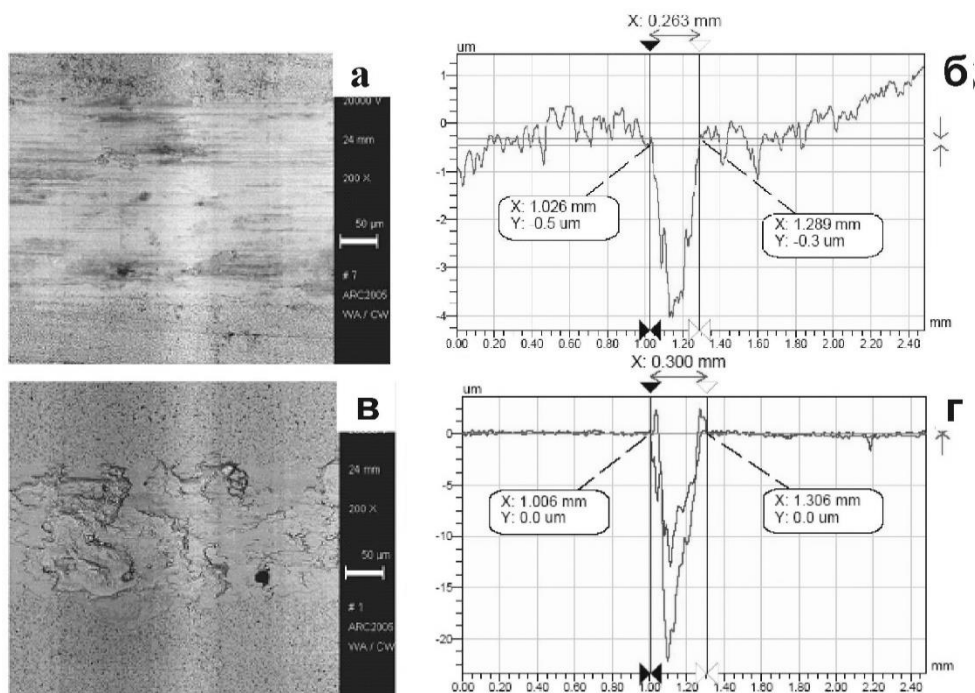


Рис. 5.6. Мікроструктура треків зношування на покриттях А (а) та Б (в), сформованих сталевим індентером AISI 52100 при навантаженні 2Н. Профілі треків на зразках А (б) та Б (г) після тестування. Трек після тестування для покриття Б має різні глибини, в залежності від областей. Середня глибина складає 12 мкм, максимальна -23 мкм (виділена лінія на поз. г).

Повна дистанція фрикційного тесту для покриття Б проти сталевого AISI 52100 індентора складала 56,8 м (Табл. 5.1). Коефіцієнт тертя для цього покриття протягом перших 41 м складав 0,28 (рис.5.5б). Мікроснімок треку зношування, отриманий за допомогою СЕМ на цьому покритті (рис. 5.6в), свідчить про наявність пластично деформованої перенесеної плівки, що вкриває поверхню покриття. Трек після фрикційного тесту має різні глибини (рис. 5.6г). Найбільша глибина треку – 23 мкм, решта – 12 мкм. Швидкість зношування складала $2,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м. Крім того, для дистанції більше 41 м спостерігається збільшення коефіцієнта тертя (рис. 5.5б). В той же час, як видно з рис. 5.7, б, це покриття не було зруйновано в процесі тесту. Локальний енергодисперсійний аналіз хімічного складу треку після фрикційного тесту

також показує відсутність Cr і Ni (від підкладки) в контактній області, що підтверджує цілісність покриття. Товщина трансферної плівки на поверхні індентору після тесту виявилась більшою, ніж у попередньому тесті. Найбільша товщина плівки на інденторі складала 6,5 мкм.

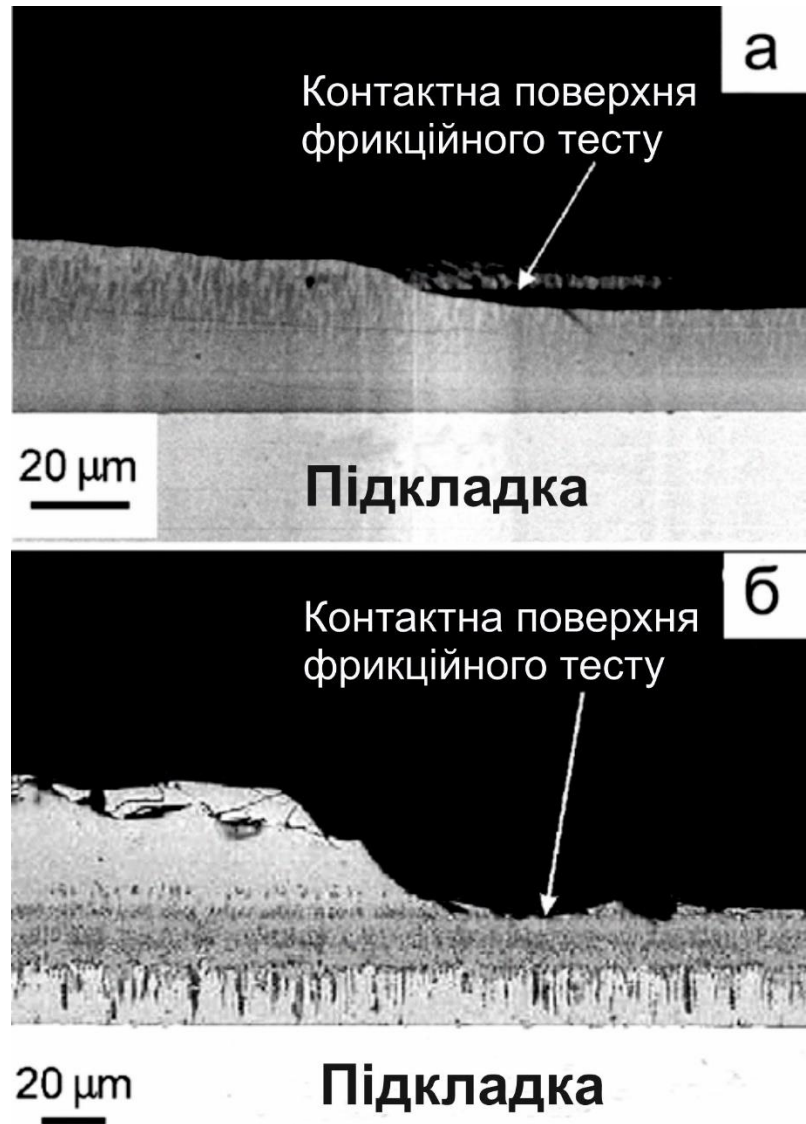


Рис. 5.7. Мікроструктура контактної області після фрикційного випробування для покриттів А (а) і Б (б).

5.1.3.2. Стійкість покриттів до холодного зварювання у вакуумі. Тривалість фретинг-тесту на гетерофазному зразку А проти сталевого А286 піну складала 7882 цикла. Встановлено, що витривалість цього покриття

Таблиця 5.1. Результати досліджень трибологічних характеристик.

Покриття		А	Б
Хімічний склад		Al _{58,5} Cu ₂₆ Fe _{15,5}	Al _{60,5} Cu _{26,8} Fe _{12,7}
Структура		β+ ψ фаза	ψ фаза
Товщина, мкм		45	65
Фрикційні тести (проти сталевого індентора AISI 52100)	Коеф-нт тертя	0,26	0,38
	Швидкість зношування, мм ³ /Нм	8,8·10 ⁻⁷	2,3·10 ⁻⁴
	Дистанція тесту, м	>2827	41
	Стійкість, м	Без руйнування покриття	Руйнування покриття
Тести на фретинг	Тривалість тесту, цикли	7882	7554
	Максимум адгезійної сили, мН	320 (низька адгезія)	205 (без адгезії)

складала 5030 циклів, після чого спостерігалась поява адгезійної сили величиною до 320 мН. Глибина отвору, сформованого після тесту, складала 40 мкм (рис. 5.8а), тоді як номінальна товщина покриття складала 42 мкм. Повна форма і глибина контактної області після фретинг-тесту свідчить про те, що покриття є зруйнованим. Більше того, локальний енергодисперсійний аналіз свідчить про наявність в контактній зоні Cr та Ni із підкладки, що також підтверджує той факт, що покриття А принаймні частково зруйновано після фретинг тесту.

Фретинг-тест на квазікристалічному покритті Б проти сталевого A286 штифту тривав 7554 цикли (випробування було зупинено на циклі 7554) (Табл. 5.1). Було встановлено, що покриття витримало весь тест без адгезії (максимум: 205 мН). Контактна область після фретинг-випробування (рис. 5.8) містила отвори з двома різними глибинами: 27 мкм та 14 мкм. Товщина

покриття Б складала 65 мкм, що дозволяє припустити, що покриття не було зруйновано в процесі тестування. Це підтверджується тим фактом, що локальний енергодисперсійний аналіз не виявив присутності елементів підкладки в контактній області.

Відомо, що є декілька можливих пояснень низького коефіцієнту тертя квазікристалів [249]: висока твердість та/або особливості хімічних зв'язків окисної поверхні [250], неспівмірність кристалічних ґраток квазікристалічних та кристалічних матеріалів [251], низька густина електронних станів на рівні Фермі в квазікристалах [245]. Імовірно, що саме останнє є поясненням низьких адгезійних сил між квазікристалом та твердою сталлю в процесі фретинг-тесту у високому вакуумі [249, 245].

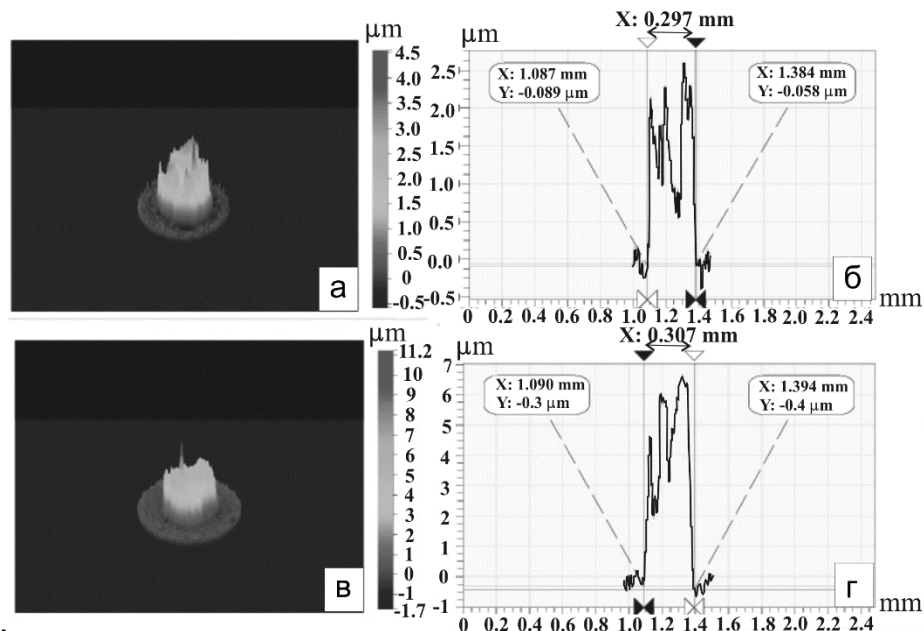


Рис. 5.8. 3D-топографія (а, в) і профілі (б, г) поверхні після фрикційних випробувань для покриттів А і Б, відповідно.

Квазікристалічні та гетерофазні покриття системи Al-Cu-Fe, осаджені за допомогою електронно-променевого методу, характеризуються відносно досконалою структурою (дрібне зерно, відсутність оксидних включень, низька пористість) [244]. У випадку гетерофазних покриттів, їх структура, загалом, містить квазікристалічну матрицю та стовпчасті зерна β -фази (рис. 5.3а). Відомо також, що в багатьох випадках в подібних покриттях спостерігається

наявність аксіальної текстури як в кубічній, так і в ікосаедричній фазах [132]. Особливості такої структури гетерофазних покриттів дозволяють розглядати їх як композити, що містять тверду квазікристалічну матрицю та стовпчасті зерна більш пластичної β -фази.

Встановлено, що особливості структури покриттів суттєво впливають на їх трибологічні властивості. Коефіцієнти тертя для двофазного $\beta+\psi$ і квазікристалічного покриття на початковій стадії тесту (декілька циклів знакозмінного руху індентора на зразках) близькі за значенням. Слід зазначити також, що коефіцієнт тертя двофазного покриття є близьким до типових значень коефіцієнтів тертя для квазікристалічних матеріалів, виміряних за тих же умов (тобто, з 0,2 до 0,3) [248].

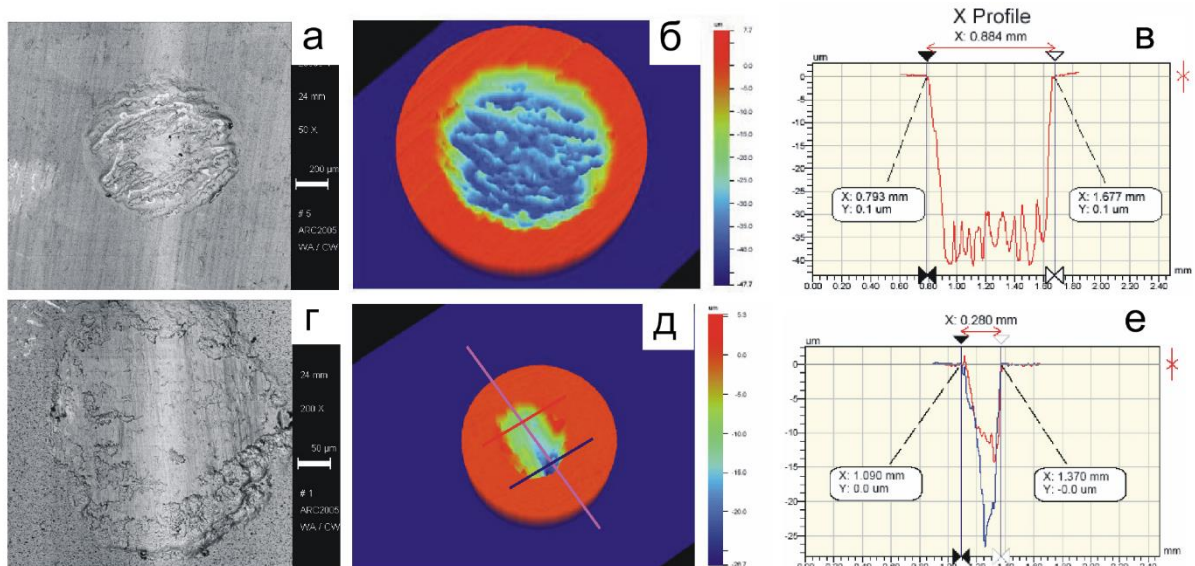


Рис. 5.9. Мікроструктура (а, г), 3D-топографія (б, д) і профілі (в, е) контактної області після фретинг-тесту для покриттів А і Б, відповідно.

В той же час, більш пластичне двофазне покриття А характеризується меншим зношуванням у порівнянні із квазікристалічним покриттям Б. Більш високе зношування квазікристалічного покриття може бути пов'язане з його розтріскуванням під дією індентора. Ці процеси можуть викликати також формування та перебудову трансферного шару на поверхні квазікристалічного покриття Б (рис. 5.5б). В той же час, наявність більш пластичної кубічної фази в двофазному покритті А запобігає процесам розтріскування під дією

індентора та подовжує витривалість покриття. Імовірно, що збільшення коефіцієнту тертя після відстані 41 м обумовлено проникненням індентора в двофазну область (рис. 5.5б). Ця двофазна область, що має хімічний склад близький до $\text{Al}_{64.2}\text{Cu}_{20.4}\text{Fe}_{15.4}$ (рис. 5.3б), може містити ікосаедричну та моноклінну фази [249]. Відомо [245], що моноклінна фаза має високий коефіцієнт тертя.

Крім того, було показано, що швидкість росту трансферного шару на інденторі у випадку квазікристалічного покриття Б є значно більшою, ніж у випадку двофазного покриття А. Цей чинник також може призводити до збільшення коефіцієнта тертя покриття Б [252]. Таким чином, можна припустити, що підвищення коефіцієнта тертя покриття Б після проходження дистанції 41 м обумовлено наявністю моноклінної фази в контактній області та/або формуванням трансферного шару на контртілі.

Результати фретинг-тесту свідчать про те, що однофазне квазікристалічне покриття Б має кращу здатність запобігати холодному зварюванню з контртілом та адгезії у порівнянні із двофазним покриттям А. Так, показано, що квазікристалічне покриття Б запобігає адгезії та холодному зварюванню з контртілом протягом, принаймні, 7564 циклів без руйнування, що набагато більше ніж у покриттів MoS_2 або TiC . Двофазне покриття показує появу слабкої адгезії, яка може бути обумовлена більш високою поверхневою енергією, ніж у випадку однофазного квазікристалічного покриття.

Таким чином, результати дослідження тертя та фретингу свідчать про те, що композитне покриття Al-Cu-Fe , що містить ікосаедричну квазікристалічну фазу та кубічну β -фазу, показує коефіцієнт тертя, близький до такого у гомогенного квазікристалічного покриття, в той час як його зносостійкість є значно вищою. Встановлено, що однофазові квазікристалічні покриття є більш придатними для застосування в умовах вакууму для запобігання холодного зварювання з контртілом у порівнянні із композитним покриттям Al-Cu-Fe .

5.1.4. Дисипативні властивості квазікристалічних покриттів. Ще одним можливим застосуванням квазікристалічних матеріалів є використання їх як основи для твердих високодемпфуючих покриттів на елементах конструкцій, що працюють в умовах вібраційних навантажень, що дозволяє істотно збільшити термін експлуатації цих конструкцій [253]. Так, в роботах [134,163,192] було показано, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних матеріалах призводить до зміни їх механічних властивостей. Зокрема, спостерігається немонотонна залежність мікротвердості від розміру зерен, а також збільшення стадії зміцнення на деформаційній кривій при зменшенні розміру зерен цих матеріалів. Крім того, зменшення розміру зерен в квазікристалічних матеріалах до наномасштабних величин приводить до помітного збільшення їх власної демпфуючої здатності. Останнє явище пов'язується із збільшенням ролі зернограничних процесів в дисипації механічної енергії при знакозмінній деформації [163].

Дисипативні властивості вакуумних конденсатів досліджували в температурному інтервалі 20...350 °С. Амплітудні залежності логарифмічного декременту коливань (ЛДК) для зразків з покриттями $\delta_1(A)$ вимірювались на механодинамічному аналізаторі, обладнаним нагрівачем (див. розд. 2.9) Вимірювання проводили на консольних зразках в режимі затухання згинних коливань частотою 130...150 Гц.

5.1.4.1. Вплив розміру зерен на демпфуючу здатність покриттів на основі Al-Cu-Fe. Аналіз амплітудної залежності логарифмічного декременту коливань $\delta(A_j)$ системи підкладка-покриття [163] показав, що наноквазікристалічні покриття мають рівень демпфування системи підкладка-покриття значно вищий, ніж у разі підкладки без покриття (рис. 5.10). Враховуючи співвідношення товщини підкладки і покриття, можна припустити, що декремент коливань матеріалу покриття значно вище декременту підкладки. Особливої уваги заслуговує той факт, що демпфуюча здатність покриття залишається майже незмінною після довготривалих

циклічних навантажень при підвищених температурах та багатократних циклах нагріву-охолодження. Значення модулів Юнга для квазікристалічних матеріалів, що мають розміри зерен 30 нм, 270 нм, і 580 нм, визначені методом наноіндентування, склали 177 ± 6 ГПа, 210 ± 3 ГПа і 207 ± 5 ГПа, відповідно.

Використовуючи значення модулів Юнга, із експериментальних даних, виміряних для системи підкладка-покриття, було визначено амплітудні залежності власної демпфуючої здатності матеріалу покриття [163,192]. На рис. 5.11 представлено залежності величин власної демпфуючої здатності для

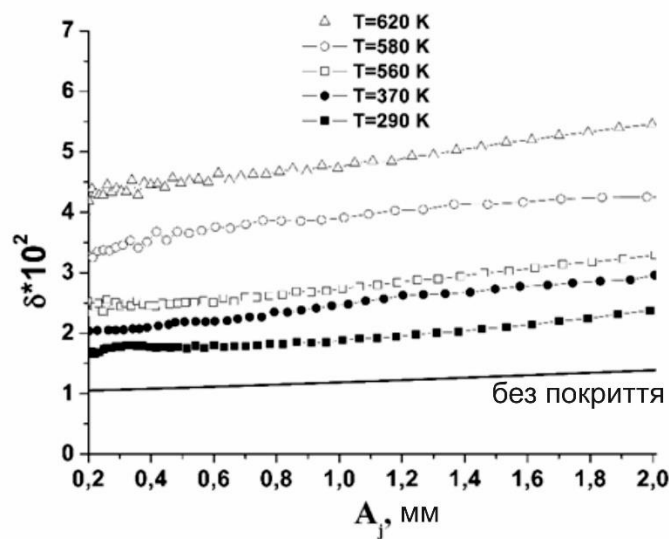


Рис. 5.10. Амплітудна залежність логарифмічного декременту коливань для титанової підкладки товщиною 1.8 мм без покриття та з квазікристалічним покриттям товщиною 60 мкм при різних температурах.

квазікристалічних Al-Cu-Fe покриттів із різним розміром зерен в температурному діапазоні 290..630 К. Слабка залежність демпфуючої

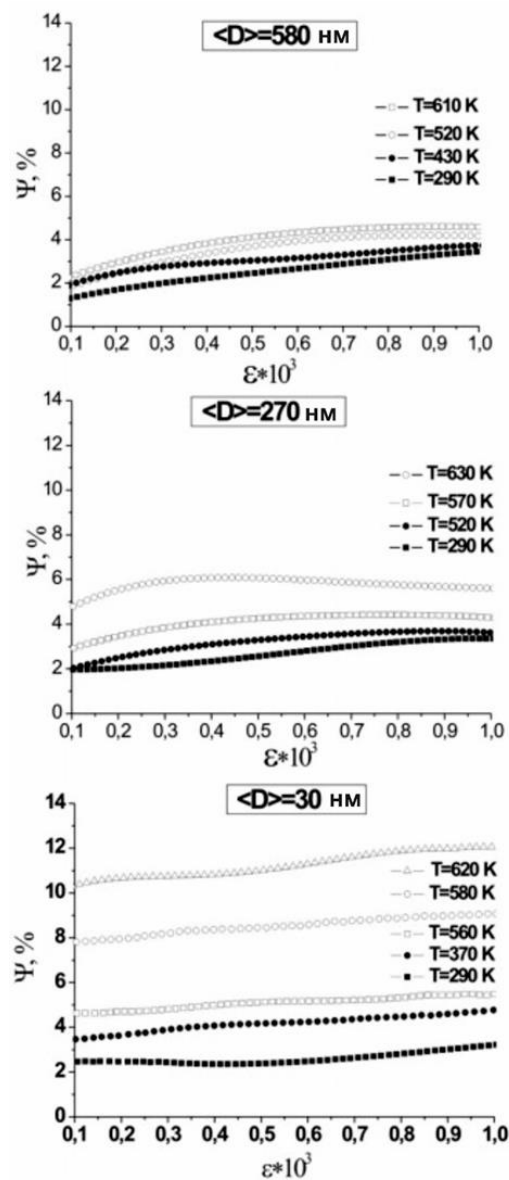


Рис. 5.11. Залежність власної демпфуючої здатності матеріалу Al-Cu-Fe з різним середнім розміром зерен $\langle D \rangle$ від амплітуди деформації.

здатності від амплітуди коливань є типовою для матеріалів, що мають високі значення напруження мікроплинності, тобто низьку мобільність дислокацій. Власна демпфуюча здатність матеріалу покриттів також слабо залежить від амплітуди деформації при підвищенні температури. Проте зміна рівня демпфування стає більш помітною при зниженні розміру зерен (рис. 5.11). Встановлено, що власна демпфуюча здатність покриттів, які мають субмікронні розміри зерен, лінійно зростає при підвищенні температури. В той же час покриття, що мають нанорозмірні зерна (менше ніж 100 нм), мають

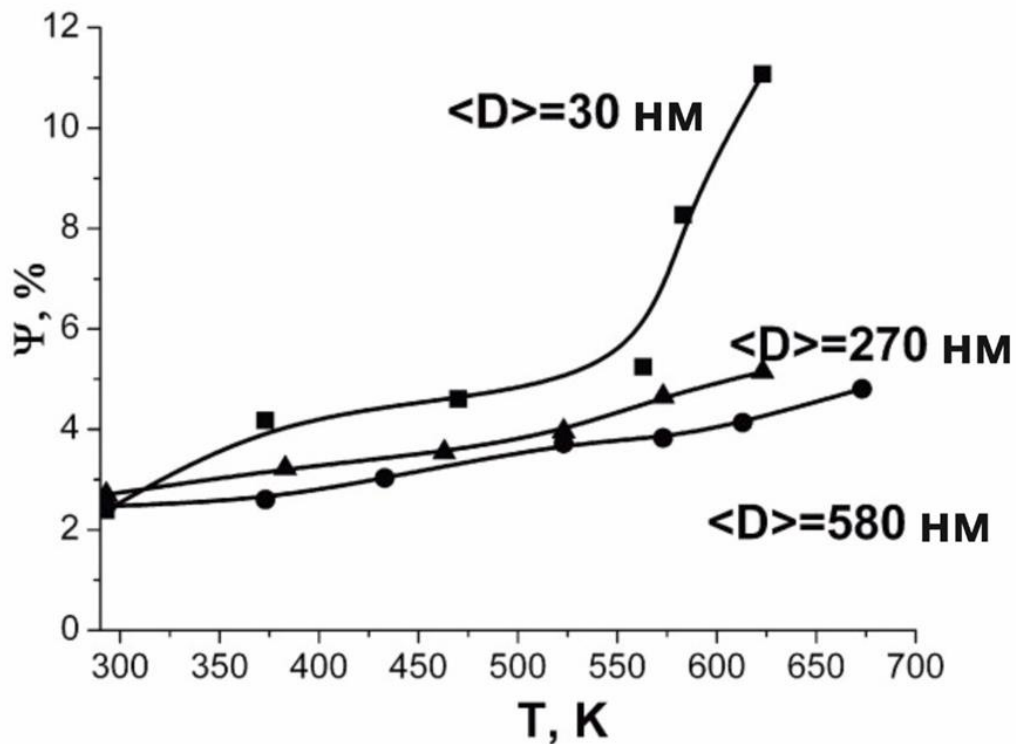


Рис. 5.12. Температурна залежність демпфуючої здатності матеріалу Al-Cu-Fe з різним розміром зерен при амплітуді деформації $\varepsilon=5 \cdot 10^{-4}$.

суттєво нелінійну залежність власної демпфуючої здатності від температури: демпфування експоненціально зростає при температурах вищих за 523 K (рис. 5.12). Слід зазначити, що такий характер залежності демпфуючої здатності спостерігається у всьому діапазоні амплітуд деформацій. Така поведінка свідчить про те, що механізм мікропластичної плинності і демпфування в квазікристалах змінюється при зменшенні розміру зерен. Враховуючи той факт, що зниження розміру зерен в матеріалах приводить до збільшення щільності границь зерен, можна припустити, що зернограничні процеси відіграють домінуючу роль у розсіянні енергії в наноквазікристалічних матеріалах (наприклад, генерація та пересування зернограничних дислокацій, накопичення фазонних дефектів на границях зерен, та ін.). Припущення про домінуючу роль зернограничних процесів в дисипації енергії в наноквазікристалічних матеріалах підтверджується тим фактом, що цей процес потребує термічної активації і спостерігається тільки при досягненні

певної температури (порогова температурна залежність демпфування). Крім того, величина власної демпфуючої здатності матеріалу покриття має слабку залежність від амплітуди деформації, в той час як досить високий рівень демпфування спостерігається навіть при малих амплітудах деформації. Такий тип залежності не є типовим для дислокаційного механізму розсіяння енергії (наприклад, модель Гранато-Люка [254, 255]), де демпфування зростає із збільшенням амплітуди деформації.

Подібні особливості амплітудної залежності демпфування спостерігалися також у разі металокерамічних покриттів, що мають нанорозмірні зерна [256]: слабка амплітудна залежність власної демпфуючої здатності, порогове зростання рівня демпфування з температурою у всьому діапазоні амплітуд деформацій. Беручи до уваги те, що матеріали покриття мають різну кристалічну структуру, можна припустити, що подібність їх демпфуючих властивостей обумовлено, головним чином, домінуючою роллю зернограничних процесів в дисипації механічної енергії.

Враховуючи високий рівень демпфування консолідованих матеріалів на основі наноквазікристалічної фази в широкому діапазоні амплітуд деформації, а також високий рівень механічних та хімічних властивостей (висока твердість, гарна корозійна стійкість та ін.), можна припустити, що такі матеріали є перспективними для застосування в якості захисних покриттів, що підлягають циклічній деформації при підвищених температурах та/або в умовах агресивного середовища.

Таким чином, встановлено, що зниження розміру зерен в квазікристалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Така поведінка пов'язується із зміною механізму дисипації енергії в цих матеріалах. Встановлено, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноквазікристалічних матеріалах має пороговий характер: демпфуюча здатність експоненціально зростає при температурах, вищих 523 К. В той же час показано, що демпфуюча здатність наноквазікристалічного матеріалу має

слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 293..623 К.

5.1.4.2. Вплив бору на дисипативні властивості покриттів на основі Al-Cu-Fe. Як вже згадувалося в розд. 3.2, введення бору в квазікристалічний сплав Al-Cu-Fe приводить до формування додаткових кристалічних фаз, розміщених в α -AlCuFe матриці, що сприяє підвищенню міцності та зниженню коефіцієнта тертя даного сплаву.

Разом з тим, введення бору в квазікристалічний сплав може мати більш комплексний вплив на його механічну поведінку при навантаженні. Як було показано в розд. 1.5, при введенні атомів бору в паровий потік суміші компонентів, які відповідають СКБ-сплаву Al-Cu-Fe стехіометричного складу, формується покриття з гетерофазною структурою, що складається з зерен ікосаедричної та Fe_2AlB_2 фаз. Електронно-мікроскопічними дослідженнями показано, що кристали бориду Fe_2AlB_2 мають форму голок і розташовані, головним чином, на границях зерен. Це, у свою чергу, може привести до зміни рівня дисипації енергії таких сплавів в порівнянні із квазікристалічним сплавом, що не містить бору.

У роботі досліджено вплив бору на механічну поведінку конденсатів Al-Cu-Fe в умовах статичних і динамічних навантажень. Для цього методом електронно-променевого осадження в ідентичних умовах були одержані покриття Al-Cu-Fe і Al-Cu-Fe-B із квазікристалічною структурою і досліджені їх механічні властивості.

Покриття системи Al-Cu-Fe-B одержували методом електронно-променевого випаровування з двох злитків: Al-Cu-Fe і В. Злитки сплаву $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ були виготовлені шляхом плавлення в індукційній печі хімічно чистих компонентів з подальшим виливанням у виливницю циліндричної форми. Випаровування злитків (діаметром 70 мм для Al-Cu-Fe і 50 мм для бору) проводили з мідних водоохолоджуваних тиглів у вакуумній камері за допомогою електронно-променевих гармат. Швидкість випаровування злитків

і геометрія розташування тиглів підбиралися так, щоб хімічний склад покриття відповідав сполуці $\text{Al}_{59}\text{V}_3\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$.

Осаджене покриття характеризується достатньо однорідною структурою і рівномірним розподілом основних елементів по товщині покриття. Детальний аналіз структури покриття представлено в розд. 3.2. Твердість по Віккерсу при навантаженні 20 г для покриття Al-Cu-Fe-V складала 10,5 ГПа, що близько до значення твердості квазікристалічного покриття Al-Cu-Fe, осадженого за тих же умов. В той же час, критичний коефіцієнт інтенсивності напружень 1-го роду K_{Ic} для покриття Al-Cu-Fe-V виявився дещо вищим ($1,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) у порівнянні з K_{Ic} для квазікристалічного покриття Al-Cu-Fe ($0,7\text{--}1,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

На рис. 5.13 представлено амплітудну залежність логарифмічного декременту коливань для осадженого при температурі підкладки 300°C покриття Al-Cu-Fe-V в діапазоні температур від 293 К до 673 К. Видно, що

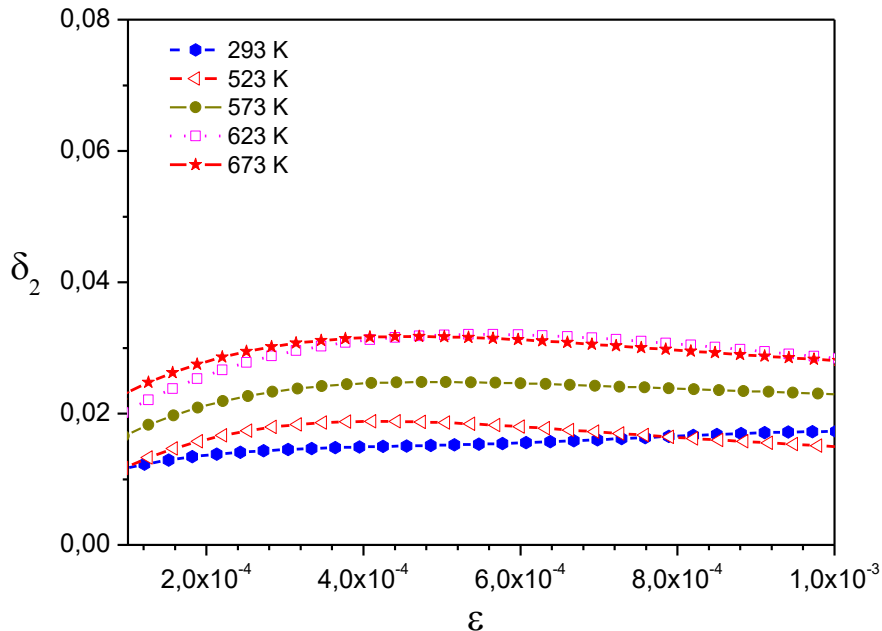


Рис. 5.13. Залежність власного логарифмічного декременту квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe-V, осаджених при температурі підкладки 300°C , від амплітуди деформації.

декремент коливань слабо залежить від амплітуди деформації у всьому дослідженому температурному діапазоні. Крім того, збільшення рівня дисипації механічної енергії в покриттях Al-Cu-Fe-B при підвищенні температури помітно нижче в порівнянні з покриттями Al-Cu-Fe (рис.5.13). Так, при збільшенні температури вище 523 К декремент коливання Al-Cu-Fe квазікристалічного матеріалу з різним розміром зерен зростає за експоненціальним законом, тоді як декремент Al-Cu-Fe-B матеріалу росте менш інтенсивно. При цьому слід зазначити, що подібна закономірність спостерігається у всьому дослідженому діапазоні амплітуд деформації.

У роботі [163] була висловлена гіпотеза, що істотне зростання рівня демпфування в наноквазікристалічних Al-Cu-Fe зразках пов'язане з домінуючою роллю зернограничних процесів в дисипації енергії. На користь цього припущення свідчить те, що ці процеси вимагають термічної активації і реалізуються тільки після досягнення певної температури (порогова

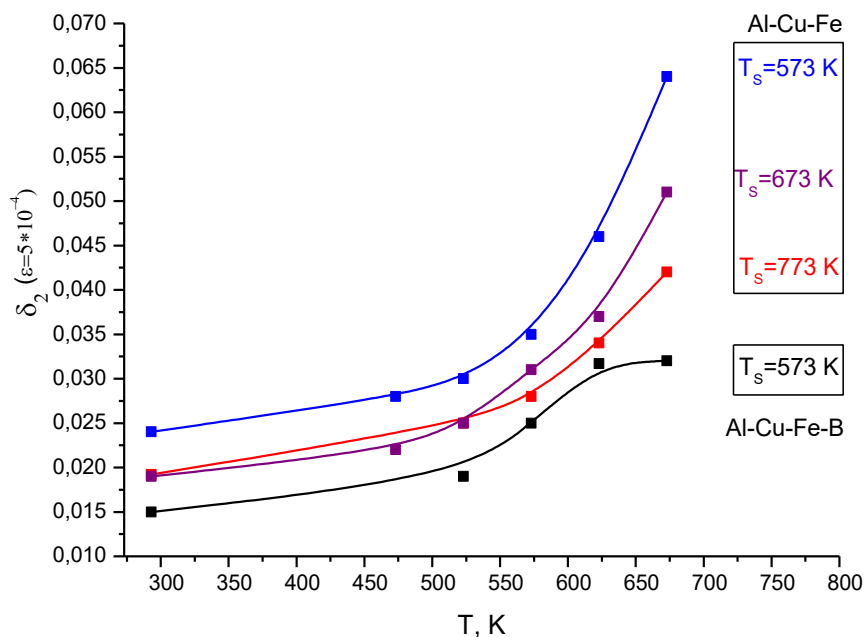


Рис. 5.14. Температурна залежність власного ЛД при амплітуді деформації $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ для квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe-B та Al-Cu-Fe, осаджених при різних температурах підкладки.

залежність демпфування від температури) (рис. 5.14). Ця гіпотеза також пояснює слабку залежність декременту коливань від амплітуди для квазікристалічних матеріалів, що є не характерною для дислокаційного механізму дисипації механічної енергії (модель Гранато-Люка).

Таким чином, зменшення значень власного декременту коливань для матеріалу Al-Cu-Fe-B у порівнянні з Al-Cu-Fe у всьому температурному діапазоні і при всіх досліджених амплітудах деформації може бути обумовлено зменшенням внеску зернограничних процесів в демпфування. На цій підставі можна припустити, що введення бору в квазікристалічний сплав Al-Cu-Fe не тільки супроводжується утворенням зміцнюючих виділень на основі сполук, що містять бор, але і приводить до зміцнення границь зерен, що ускладнює протікання процесів зернограничної релаксації при знакозмінному навантаженні таких сплавів.

5.2. Механічні властивості покриттів Al-Cr-Fe

5.2.1. Вплив хімічного складу покриттів Al-Cr-Fe на їх структуру і мікротвердість. Як було показано в розд. 3.1.2, характерною особливістю системи Al-Cr-Fe є наявність великої кількості апроксимантних фаз. У даному розділі буде проаналізовано механічну поведінку однофазного покриття $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$ із γ -фазою Al-Cr-Fe, а також гетерофазних покриттів із м'якою алюмінієвою матрицею і апроксимантною λ -фазою ($\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$), а також покриттів із жорсткою матрицею із γ -фази і включеннями орторомбічної O-фази ($\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$).

Механічні властивості отриманих покриттів на основі апроксимантних фаз дослідили методом індентування з побудовою кривих деформації за методикою, розробленою в [156, 157] (див. розд. 2.7). Отримані криві деформації для покриттів $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$, $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ і $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$ показані на рис. 5.15. Видно, що крива деформації однофазного покриття $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$ на основі γ -латунної фази містять тільки протяжну стадію

зміцнення (близько 30%), що є типовим для металевих матеріалів. Варто зазначити, що вид кривої деформації для сплаву на основі γ -латунної фази в системі Al-Cr-Fe скоріше ближче до поведінки простих кристалічних матеріалів, ніж до апроксимантних або квазікристалічних матеріалів, що може бути обумовлено їх відносно простою кристалічною будовою. Високе значення напруження початку пластичної деформації в покриттях зі складною

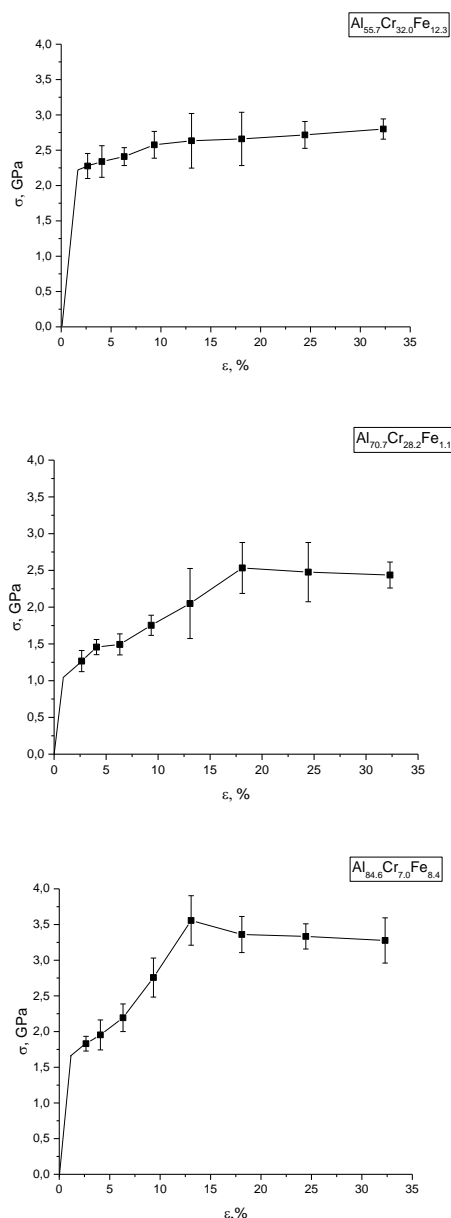


Рис. 5.15. Криві деформації, отримані методом індентування покриттів $\text{Al}_{55.7}\text{Cr}_{32.0}\text{Fe}_{12.3}$, $\text{Al}_{70.7}\text{Cr}_{28.2}\text{Fe}_{1.1}$ і $\text{Al}_{85}\text{Cr}_5\text{Fe}_{10}$.

кристалічною будовою обумовлено великою величиною напружень для термічно активованого подолання бар'єрів Пайєрлса.

Для гетерофазного покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, яке містить γ -латунну і орторомбічну фази, на кривій деформації спостерігається як стадія зміцнення до величини деформації $\varepsilon=18\%$, так і наступна за нею стадія знеміцнення, яка типова для квазікристалів і апроксимантів. Значення напруження початку пластичної деформації в цьому випадку менші, ніж у випадку покриття $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$, що може бути обумовлено більшим розміром зерен в покритті $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ (див. розд. 3.1.2) і, відповідно, меншою щільністю дислокацій на границях зерен і меншою величиною напруження зсуву, необхідного для пластичної деформації зерен [257]. Слід також зазначити, що деформаційна крива від даного покриття близька до такої від квазікристалічного покриття Al-Cu-Fe [227]. На стадії зміцнення визначальним є збільшення щільності дислокацій, тобто зростання внутрішніх напружень, пов'язаних з подоланням інших дислокацій. Значення напружень для термічно активованого подолання бар'єрів Пайєрлса при цьому суттєво не змінюється, проте при значній концентрації дефектів відбувається локальне зниження висоти бар'єрів Пайєрлса та збільшення їх ширини, що приводить до полегшення подолання цих бар'єрів ковзною дислокацією, в результаті чого настає стадія знеміцнення. Можна припустити, що наявність в покритті додаткової апроксимантної орторомбічної фази сприяє накопиченню дефектів на стадії зміцнення і в подальшому приводить до знеміцнення покриття.

Для іншого гетерофазного покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$, що містить алюмінієву матрицю і орторомбічну апроксимантну фазу на кривій деформації також спостерігається як стадія зміцнення до величини деформації $\varepsilon=13\%$, так і наступна за нею стадія знеміцнення, яка характерна для апроксимантів. Значення напруження початку пластичної деформації в цьому випадку дещо вищі, ніж у випадку покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, що може бути обумовлено більшим вмістом апроксимантної фази в ньому. Знеміцнення даного покриття, імовірно, пов'язане з тими ж причинами, що і для покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, та

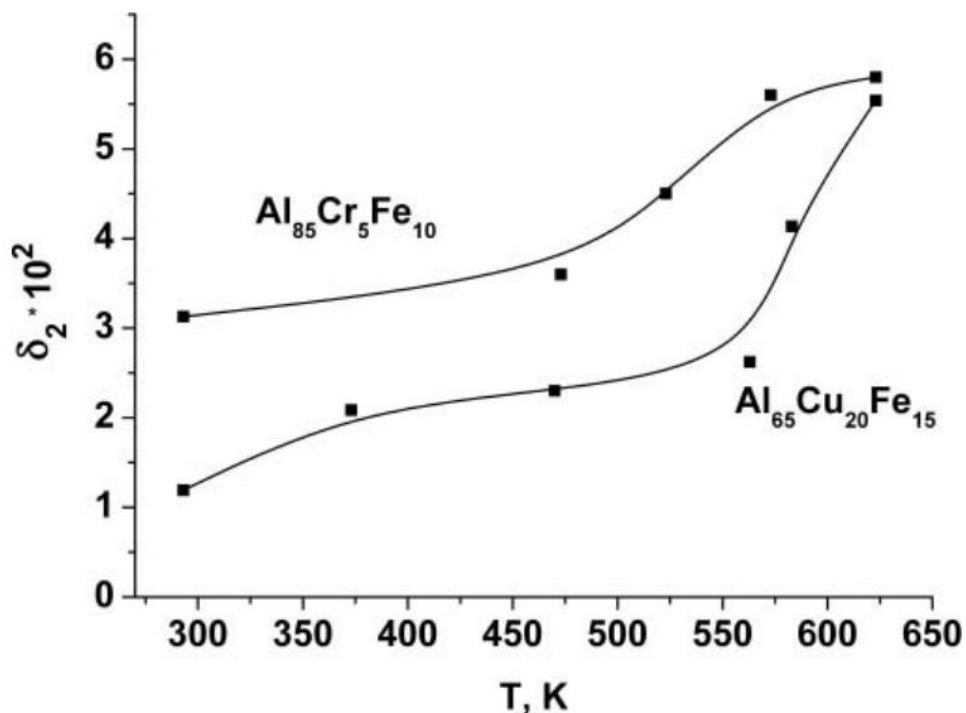


Рис. 5.16. Температурна залежність власного логарифмічного декременту δ_2 при амплітуді деформації $\varepsilon=5 \cdot 10^{-4}$ для покриття Al–Cr–Fe, осадженого при температурі підкладки нижче 570 К у порівнянні з наноквазікристалічним покриттям Al–Cu–Fe (розд. 5.3.1).

внаслідок більшого вмісту апроксимантної фази відбувається при менших значеннях деформації.

5.2.2 Дисипативні властивості покриттів Al–Cr–Fe. Як було показано у розд. 5.1.1, квазікристалічні Al–Cu–Fe покриття із нанорозмірними зернами мають високу демпфуючу здатність. Проте практичне застосування таких матеріалів може бути обмежене їх недостатньою корозійною стійкістю. Якщо в таких матеріалах замінити Cu на Cr, то рівень корозійної стійкості значно підвищується. Як показано раніше, при певних умовах осадження в матеріалах на основі сплаву Al–Cr–Fe формується гетерофазна структура, що містить алюмінієву матрицю і СКБ (апроксимантну) нанорозмірну λ -AlCrFe фазу (див. розд. 3.1.2).

Варто відзначити, що власний логарифмічний декремент для покриття Al–Cr–Fe, осадженого при температурі підкладки нижче 570 K, є вищим, ніж у наноструктурованого квазікристалічного покриття Al—Cu—Fe (рис. 5.16). Цей факт може бути обумовлений додатковим внеском дислокаційного механізму демпфування в алюмінієвій матриці двофазного покриття Al–Cr–Fe. При цьому, як і у випадку наноструктурованого квазікристалічного покриття Al–Cu–Fe, виявлено, що демпфуюча здатність покриттів Al–Cr–Fe зменшується при збільшенні розміру зерен апроксимантної фази. Беручи до уваги те, що зменшення розміру зерна в гетерофазних Al–Cr–Fe покриттях приводить до збільшення зернограничної щільності, можна припустити, що домінуючу роль в розсіянні механічної енергії відіграють зернограничні процеси (наприклад, генерація і рух зернограничних дислокацій, накопичення дефектів на границях зерен тощо).

5.2.3. Вплив хімічного складу на дисипативні властивості покриттів Al–Cr–Fe. Оскільки, як відомо, зміцнення структурно-однорідних матеріалів зазвичай супроводжується погіршенням їх дисипативних властивостей, перспективним з точки зору можливого застосування як твердих і високодемпфуючих покриттів виглядає використання матеріалів з композитною структурою або гетерофазних матеріалів, в яких кожна складова відповідає або за демпфування, або за механічну міцність [258]. Тому ми зосередились лише на дослідженні дисипативних властивостей гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ і $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$, структура першого з яких містить субмікронні зерна кубічної γ -фази, на границях яких розташовані зерна апроксимантної орторомбічної фази, а структура другого складається з алюмінієвої матриці, зміцненої зернами апроксимантної фази.

На рис. 5.17 наведено амплітудні залежності власного логарифмічного декременту коливань для матеріалів покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ та $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$.

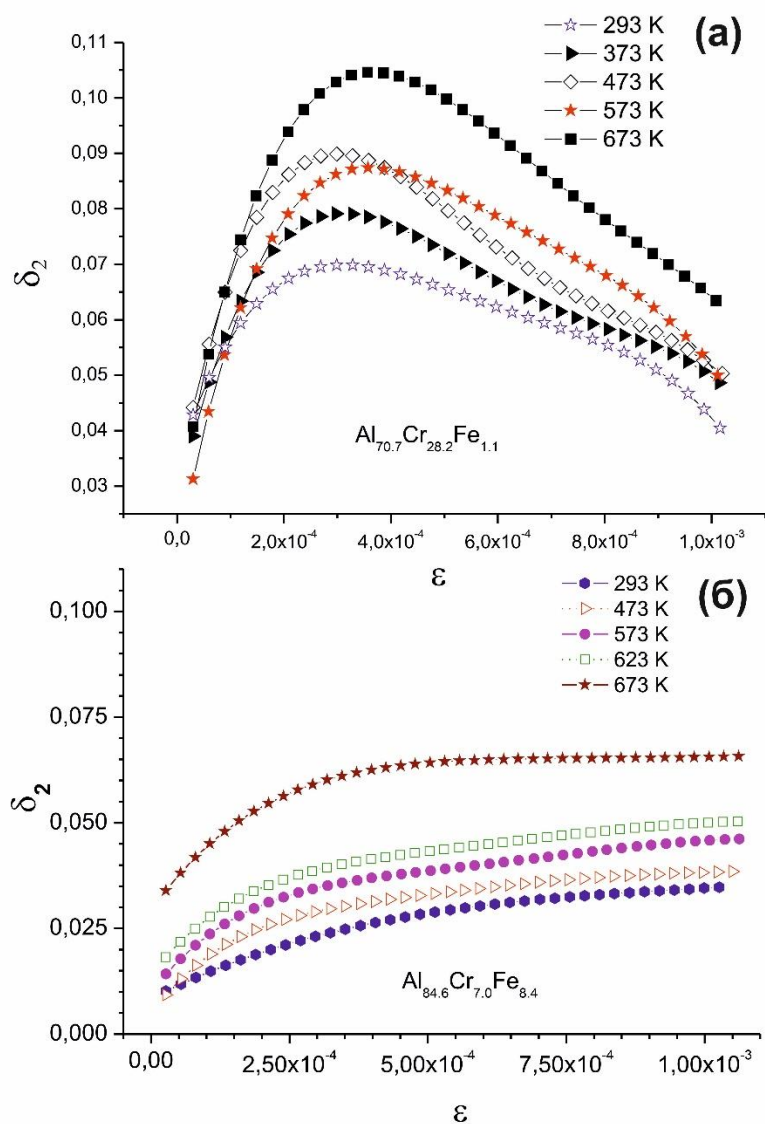


Рис. 5.17. Амплітудна залежність власного декременту коливань для матеріалу покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ та $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$.

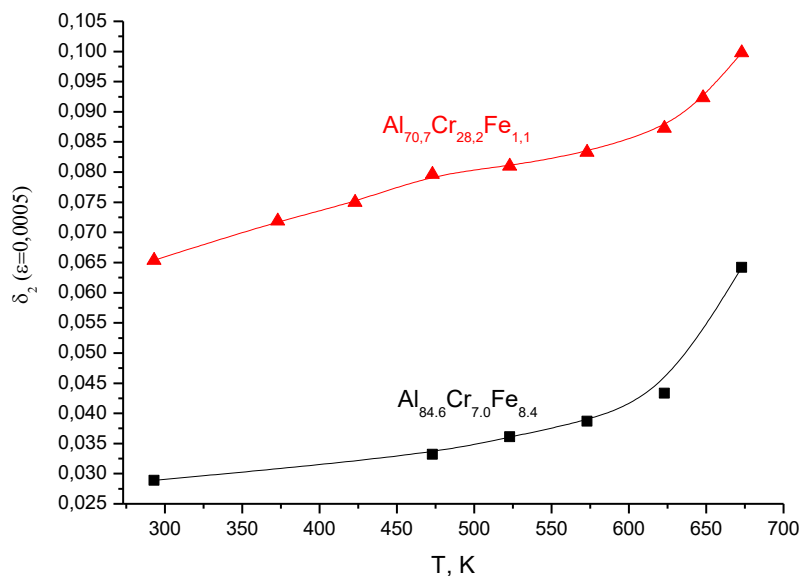


Рис. 5.18. Залежність власного логарифмічного декременту коливань при амплітуді деформації $5 \cdot 10^{-4}$ для матеріалу покриттів $Al_{70,7}Cr_{28,2}Fe_{1,1}$ та $Al_{84,6}Cr_{7,0}Fe_{8,4}$.

Як видно, покриття $Al_{70,7}Cr_{28,2}Fe_{1,1}$ характеризується немонотонною амплітудною залежністю логарифмічного декременту з максимумом поблизу $\epsilon \sim 3 \cdot 10^{-4}$ (рис. 5.17а), в той час як покриття $Al_{84,6}Cr_{7,0}Fe_{8,4}$ демонструє монотонне зростання логарифмічного декременту в дослідженому діапазоні температур 293-373 К.

Крім того, варто відзначити, що значення логарифмічного декременту коливань для покриття $Al_{70,7}Cr_{28,2}Fe_{1,1}$ в 2-2,5 рази вищі у всьому інтервалі температур та при всіх значеннях амплітуд деформації (див. рис. 5.17-5.18), ніж для покриття $Al_{84,6}Cr_{7,0}Fe_{8,4}$. При цьому, для покриття $Al_{70,7}Cr_{28,2}Fe_{1,1}$ логарифмічний декремент зростає майже лінійно з температурою (рис. 5.18), тоді як для покриття $Al_{84,6}Cr_{7,0}Fe_{8,4}$ його значення починають помітно зростати при температурах, вищих 573 К.

Відмінність дисипативних властивостей покриттів $Al_{70,7}Cr_{28,2}Fe_{1,1}$ і $Al_{84,6}Cr_{7,0}Fe_{8,4}$ може бути пов'язана з різними механізмами дисипації енергії.

У випадку покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ рівень демпфування монотонно зростає з температурою (рис.5.18). Крім того, ампліудна залежність логарифмічного декременту для даного покриття має максимум, що є типовим для амплітудних залежностей демпфуючої здатності керамічних покриттів, нанесених плазмовим напиленням (наприклад, покриттів на основі Al_2O_3 [259] або 8YSZ [260]) і які мають численні горизонтальні внутрішньопластинкові, а також вертикальні міжпластинкові тріщини [257]. Розсіювання енергії в таких покриттях пов'язане з тертям в площинних дефектах, що, зокрема, дозволяє пояснити максимум на амплітудних залежностях демпфуючої здатності [261,257]. З іншого боку відомо [262], що при трибологічних випробовуваннях сплавів $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ і $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ спостерігається формування характерних для крихких матеріалів кільцевих тріщин, обумовлених виникненням великих напружень під дією контртіла. Слід також зазначити, що залишкові напруження, що виникають при охолодженні системи підкладка-покриття Al-Cr-Fe від температури осадження може сприяти появі нанотріщин. Так, величина термічних розтягуючих напружень, що виникають при охолодженні покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$, осадженого при температурі 773 К на підкладку із титанового сплаву ВТ-1-0, може досягати 357 МПа [257]. Внаслідок того, що дане покриття складається з двох фаз, що мають невисоку пластичність, такий рівень напружень може призвести до появи нанотріщин в окремих його частинах. За умов знакозмінного навантаження границі субзерен та нанотріщини піддаються впливу додаткових нормальних і зсувних напружень. Висока концентрація нанотріщин при низькій пластичності матеріалу покриття [257] дозволяє вважати їх основними джерелами дисипації енергії. Зокрема, будучи «слабкими» місцями в структурі покриття, такі дефекти стають центрами розсіювання енергії, починаючи з цілком малих амплітуд деформації (рис. 5.17а) на відміну від покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$ (рис. 5.17б). При збільшенні температури випробування залишкові термічні напруження в покритті зменшуються, що може спричинити зменшення амплітуди розкриття нанотріщин. В той же час, переміщення країв нанотріщин

при знакозмінному навантаженні може сприяти збільшенню їх контактної площі. Таким чином, розсіяння механічної енергії в нанотріщинах має монотонно зростати з температурою, що і спостерігалось експериментально (рис 5.17а). Детальний опис імовірного механізму демпфування в покриттях Al-Cr-Fe через наявність нанотріщин представлено в роботі [257].

Із амплітудної залежності логарифмічного декременту коливань для покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$ видно, що величина декременту монотонно зростає з амплітудою для всіх температур (рис. 5.17б). Такий вид залежності є типовим для металів із субмікронними зернами, де дисипація енергії пов'язана, в основному, з рухом як зернограничних, так і/або внутрішньозеренних дислокацій. Зокрема, такий характер дисипації енергії спостерігався для ітрієвих покриттів із субмікронним зерном [263], а також для близьких за складом і за структурою покриттів $\text{Al}_{86}\text{Cr}_{7,1}\text{Fe}_{7,4}$ [257]. Їх нагрівання приводить до інтенсифікації зернограничних процесів, збільшуючи дисипацію енергії. Це зумовлює пороговий характер температурної залежності дисипативних властивостей (при температурах, вищих за 573 K) (рис. 5.17, 5.18).

Таким чином, показано, що отримані електронно-променевим осадженням покриття $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$ мають однофазну структуру γ -латунної фази, а гетерофазні покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$ і $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ характеризуються структурою з м'якою і жорсткою матрицею на основі алюмінію та γ -фази, відповідно, зміцненими зернами апроксимантних орторомбічних фаз.

Проаналізовано механічну поведінку покриттів Al-Cr-Fe на основі γ -латунних та інших апроксимантних фаз. Показано, що однофазні покриття на основі γ -латунної фази $\text{Al}_{55,7}\text{Cr}_{32,0}\text{Fe}_{12,3}$ демонструють на деформаційній кривій лише протяжну стадію зміцнення, що є типовим для металів, та відрізняється від поведінки квазікристалічних або апроксимантних матеріалів і може бути обумовлено їх відносно простою кристалічною будовою.

Встановлено, що криві деформації, побудовані для гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ та $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$, які містять апроксимантні орторомбічні фази, мають як стадію зміцнення, так і знеміцнення, що характерно для крихких

квазікристалічних матеріалів. Стадія знеміцнення в таких матеріалах може бути пов'язана з накопиченням дефектів кристалічної структури під дією прикладеного навантаження.

Встановлено, що демфуюча здатність гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ на основі жорсткої матриці з γ -фази у 2-2,5 рази вища, ніж у гетерофазного покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ на основі якої алюмінієвої матриці. Крім того, покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ характеризується наявністю максимуму на амплітудній залежності демпфуючої здатності, тоді як покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ демонструє її монотонне зростання.

Відмінності дисипативних властивостей покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ і $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ можуть бути пов'язані з різними механізмами розсіювання енергії в них. Передбачається, що основним механізмом розсіювання механічної енергії в покритті $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ із жорсткою матрицею з γ -фази є тертя країв нанотріщин, в той час як в покритті $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ - розсіювання через рух дислокацій і зернограничної дифузії.

5.3 Взаємодія мікрохвиль з поверхнею квазікристалічних покриттів

Електронні властивості квазікристалів істотно відрізняються від властивостей металів, з яких вони складаються [264]. Так, концентрація носіїв в оптимально-впорядкованих ікосаедричних фазах Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn і Al-Pd-Re на три - чотири порядки менше, ніж у типових металів [265]. Характерною особливістю квазікристалічних сплавів є негативний температурний коефіцієнт електроопору (ТКЕО), а також підвищення питомого електроопору при поліпшенні досконалості структури [265]. Крім того, в експериментальних роботах [265,266] було показано, що електрофізичні властивості квазікристалічних матеріалів системи Al-Cu-Fe істотно залежать від їх складу і методу приготування. Тому, вимірювання величини і типу температурної залежності питомого опору $\rho(T)$ може бути

використано як експрес-метод для характеристики досконалості квазікристалічної фази у сплаві Al-Cu-Fe [267].

Відомо, що квазікристалічні сплави можна успішно використовувати як зносостійкі покриття з низьким коефіцієнтами тертя та низькою змочуваністю або як термобар'єрні покриття на металевих деталях функціонального призначення. Для таких двошарових структур провести вимірювання електроопору нанесеного покриття стандартними низькочастотними методами практично неможливо через шунтування покриття провідною підкладкою [268, 269].

Для електромагнітних методів, що базуються на індукційному збудженні вихрових струмів в досліджуваних об'єктах, глибина проникнення індукованих струмів в зразки значно перевершує товщину покриттів (зазвичай, до 100 мкм), а відмінності електрофізичних характеристик покриттів від характеристик підкладки мало впливатимуть на вимірювані “сумарні” електрофізичні характеристики досліджуваного зразка. В той же час, відомо, що глибина проникнення в провідник (товщина “скін-шару” δ) електромагнітної хвилі з частотою f визначається залежністю $\delta = 1/(f)\pi\mu\sigma^{1/2}$, де μ - магнітна проникність, σ – питома провідність матеріалу провідника [270]. Звідси витікає, що одним із можливих шляхів створення ефективних методів моніторингу тонких покриттів є підвищення частоти f зонduючого електромагнітного сигналу.

Тому для визначення величини і типу температурної залежності питомого опору $\rho(T)$ досліджуваних покриттів був використаний електромагнітний мікрохвильовий моніторинг, що дозволив розділити внески покриття і провідної підкладки.

Мета даної частини роботи полягала в дослідженні електрофізичних характеристик квазікристалічних і кристалічних фаз системи Al-Cu-Fe в покриттях, отриманих електронно-променевим осадженням у вакуумі [163,176] і зіставлення їх з аналогічними характеристиками для Al-Cu-Fe сплавів, отриманих традиційними методами [271]. У роботі досліджувалися

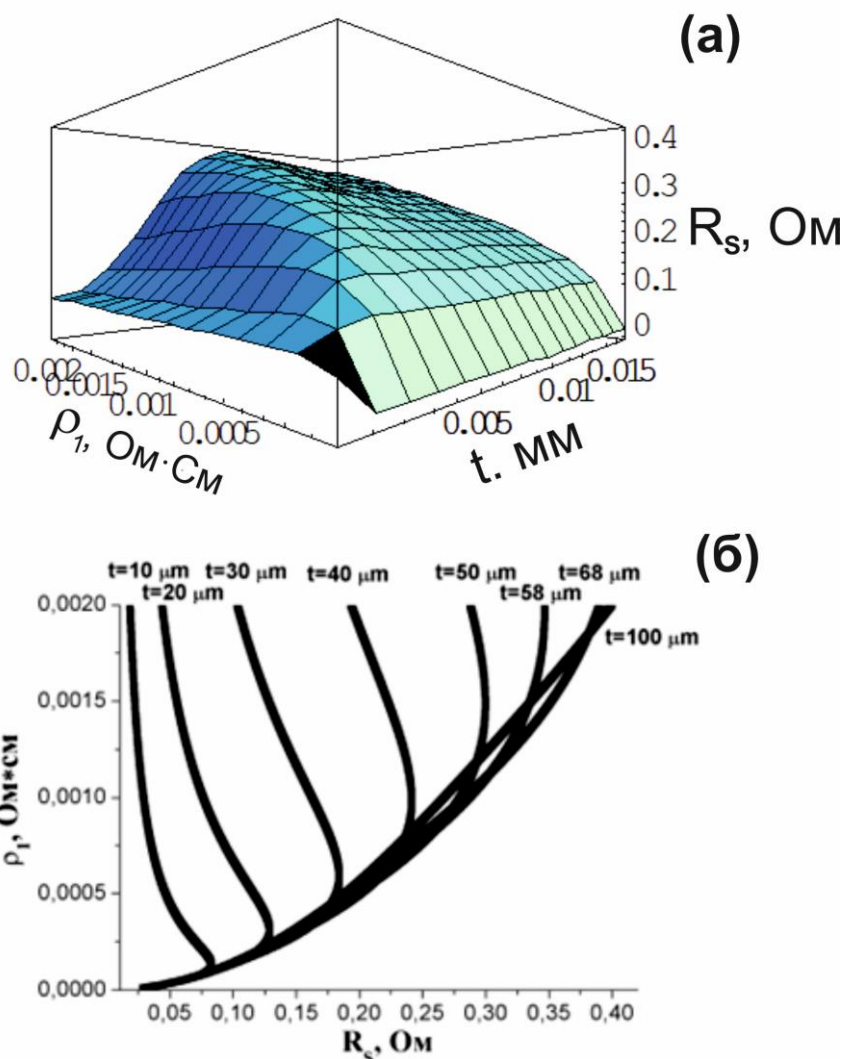


Рис. 5.19. Залежність поверхневого імпедансу R_{S1} двошарової структури від товщини t і питомого електроопору покриття ρ_1 (а); залежність питомого опору покриття ρ_1 від поверхневого імпедансу двошарової структури при фіксованих товщині t покриття та питомому опору підкладки (сталь 1Х18Н9, $\rho_2 = 7,5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см) (б).

два покриття Al-Cu-Fe, що містять квазікристалічну фазу, і один злиток Al-Cu-Fe, 0 результуючого поверхневого опору R_S може відповідати два різні значення питомого опору покриття ρ_1 . Для підвищення ефективності вимірювань, дослідження електрофізичних характеристик покриттів проводилися при низьких температурах, оскільки для більшості металів і

напівпровідників при пониженні температури T крутизна характеристики d/dT істотно зростає.

Експериментальні результати дослідження покриттів $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$ та $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$, а також гетерофазного злитка $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ електромагнітним мікрохвильовим методом в діапазоні температур 120..293 К представлено на рис. 5.20 та у табл. 5.2, де наведені також деякі характеристики досліджених зразків при кімнатній температурі.

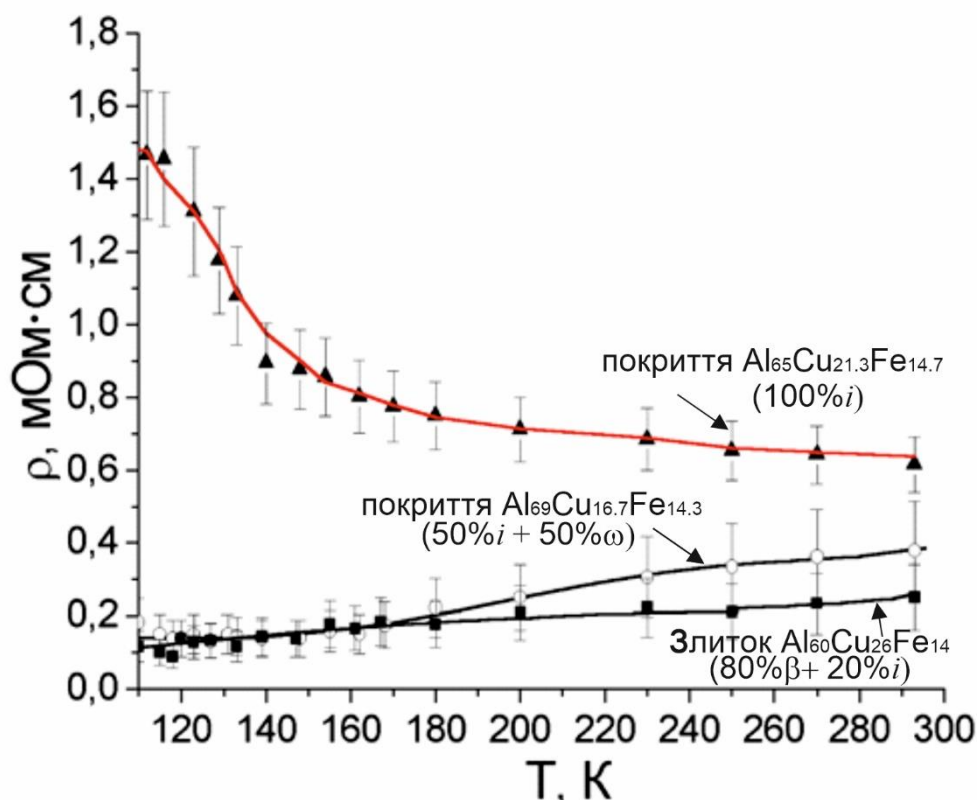


Рис. 5.20. Температурні залежності питомого електроопору для однофазного квазікристалічного покриття $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$, гетерофазного покриття $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$ із тетрагональної (ω) і квазікристалічної (i) фаз і злитку $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$, що містить кубічну (β) і квазікристалічну (i) фази.

Розрахована товщина скін-шару δ для зразків $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$ і $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$ при температурі 293К на частоті $f = 1,8$ ГГц складала 30,9 і 22,8 мкм, відповідно (табл. 5.2). Слід особливо відзначити, що загасання

мікрохвильового сигналу (по потужності) в квазікристалічному зразку $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$ було в 27,5 рази (на 14,4 дБ) більше, ніж в мідному провіднику, а в гетерофазному зразку $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$ - у 20 разів (на 13 дБ).

Температурна залежність (рис. 5.20) питомого опору покриття ρ_1 для обох покриттів $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$ і $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$ істотно нелінійна. Хід температурної залежності питомого опору ρ_1 квазікристалічного зразка $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{21,3}\text{Fe}_{14,7}$ відповідає негативному ТКЕО. Відносне збільшення питомого опору даного зразка при пониженні температури від кімнатної до 110 К склало близько 100 %. Величина питомого опору квазікристалічного зразка, визначена нами, знаходиться в хорошій відповідності з величиною питомого опору квазікристалічних плівок Al-Cu-Fe, після осадження на непровідні підкладки, виміряної за допомогою стандартних методик на постійному струмі. Слід зазначити, що величина питомого опору квазікристалічного покриття у 2-4 рази вище, ніж у сплава Al-Cu-Fe після загартування з рідкої фази [272] і, в той же час, у 2,5-3 рази нижче, ніж у квазікристалічних сплавів у стані високого впорядкування ікосаедричної структури при оптимальному відпалі. Це свідчить про те, що квазікристалічна фаза в покритті знаходиться в стані проміжного упорядкування, що відповідає стану після неоптимального відпалу загартованих з рідкої фази зразків [272].

Для гетерофазного покриття $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{16,7}\text{Fe}_{14,3}$ величина питомого опору ρ_1 при пониженні температури зменшується від 0,37 мОм·см при кімнатній температурі до 0,20 мОм·см при 160 К, і до 0,15..0,17 мОм·см при 120 К, що відповідає металевому типу провідності (позитивний ТКЕО). Це може бути пояснено домінуючим внеском провідності тетрагональної кристалічної фази в цьому покритті. Для гетерогенного злитка $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ з домінуючою β -фазою практично у всьому діапазоні температур спостерігається металевий тип провідності (позитивний ТКЕО).

Таким чином, результати мікрохвильових досліджень свідчать про те, що однофазне квазікристалічне покриття має найбільший електроопір у порівнянні з гетерофазними зразками, що містять кристалічні фази. Величини

електроопору зразків із квазікристалічною фазою виявились на 2-3 порядки вище, ніж у чистої міді, що свідчить про достатньо високий ступінь

Таблиця 5.2. Результати вимірювання електрофізичних властивостей матеріалів Al-Cu-Fe

Зразок	Хімічний склад	Фазовий склад, об.%	Товщина покриття, мкм	Товщина скін-шару, мкм ($f=1.8$ ГГц)	R_s , МОм (T=293 K)	ρ_1 , МОм·см (T=293 K)
Покриття	Al ₆₅ Cu _{21,3} Fe _{13,7}	100% i -фази	68	30,9	228	0,68
Покриття	Al ₆₉ Cu _{16,7} Fe _{14,3}	50% i + 50% ω -фази	58	22,8	167	0,37
Злиток	Al ₆₀ Cu ₂₆ Fe ₁₄	80% β + 20% i -фази	-	12,4	85,5	0,12

досконалості квазікристалічної структури в покриттях. Цей результат підтверджує дані рентгеноструктурних досліджень і показує, що фізичні властивості квазікристалічних покриттів подібні властивостям квазікристалічних матеріалів, отриманих іншими методами.

Показано, що температурна залежність питомого опору покриттів Al-Cu-Fe має немонотонний характер і залежить від фазового складу, і при підвищенні вмісту квазікристалічної фази питомий опір покриття збільшується. Встановлено, що мікрохвильові вимірювання можуть бути застосовані для неруйнівного структурного моніторингу квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe.

5.4. Висновки до розділу 5

1. Зокрема, встановлено, що мікротвердість квазікристалічної фази у вакуумних покриттях змінюється немонотонно: при зменшенні розміру зерен

від субмікронних величин до 40-50 нм – зростає, а при подальшому зменшенні нижче 40 нм – спадає, що пов'язується із зміною механізму пластичної деформації в таких матеріалах. Зростання мікротвердості при зменшенні розміру зерен і наявності вакансій в структурі покриттів пов'язується із зниженням швидкості накопичення фазонних дефектів в ікосаедричній структурі, які призводять до її знеміцнення. Таким чином, для досягнення деякої критичної концентрації фазонних дефектів потрібна більш висока деформація матеріалу покриття. В той же час, при розмірах зерен порядку 30-40 нм спостерігається поява додаткової більш пластичної β -кубічної фази, яка сприяє зниженню межі плинності і мікротвердості покриття.

2. Визначено, що двофазне покриття Al-Cu-Fe, яке містить ікосаедричну квазікристалічну та β -кубічну фази, демонструє коефіцієнт тертя, близький до однофазного квазікристалічного покриття, але значно вищу зносостійкість завдяки впливу більш пластичної β -фази. Низька зносостійкість однофазного квазікристалічного покриття пов'язана з його розтріскуванням під дією індентора. Встановлено, що однофазні квазікристалічні покриття характеризуються меншим зношуванням внаслідок фретингу у порівнянні з гетерофазними покриттями, що обумовлено зниженою поверхневою енергією квазікристалів.

3. Встановлено, що криві деформації, побудовані для гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ та $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_{8,4}$, які містять апроксимантні орторомбічні фази, мають як стадію зміцнення, так і знеміцнення, що характерно для крихких квазікристалічних матеріалів. Припускається, що стадія знеміцнення в таких матеріалах пов'язана з накопиченням дефектів кристалічної структури під дією прикладеного навантаження.

4. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних та апроксимантних матеріалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Показано, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноструктурованих матеріалах зі складною кристалічною будовою (СКБ) має

пороговий характер: демпфування починає експоненціально зростати при температурах, вищих 500 К. При цьому демпфуюча здатність цих матеріалів має слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 300..600 К. Така поведінка пов'язується зі зміною механізму дисипації енергії з дислокаційного на переважно зернограничний при переході від мікро- до наномасштабного розміру зерен у вакуумних СКБ-конденсатах.

5. Визначено, що демпфуюча здатність гетерофазних покриттів $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ на основі жорсткої матриці з γ -фази у 2-2,5 рази вища, ніж у гетерофазного покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ на основі м'якої алюмінієвої матриці. Крім того, покриття $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ характеризуються наявністю максимуму на амплітудній залежності демпфуючої здатності, тоді як покриття $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ демонструє її монотонне зростання, що пов'язане із різними механізмами розсіяння енергії в них. Припускається, що основним механізмом розсіяння механічної енергії в покритті $\text{Al}_{70,7}\text{Cr}_{28,2}\text{Fe}_{1,1}$ із жорсткою матрицею з γ -фази є тертя країв нанотріщин, в той час як в покритті $\text{Al}_{84,6}\text{Cr}_{7,0}\text{Fe}_8$ - розсіяння через рух дислокацій і зернограничну дифузію.

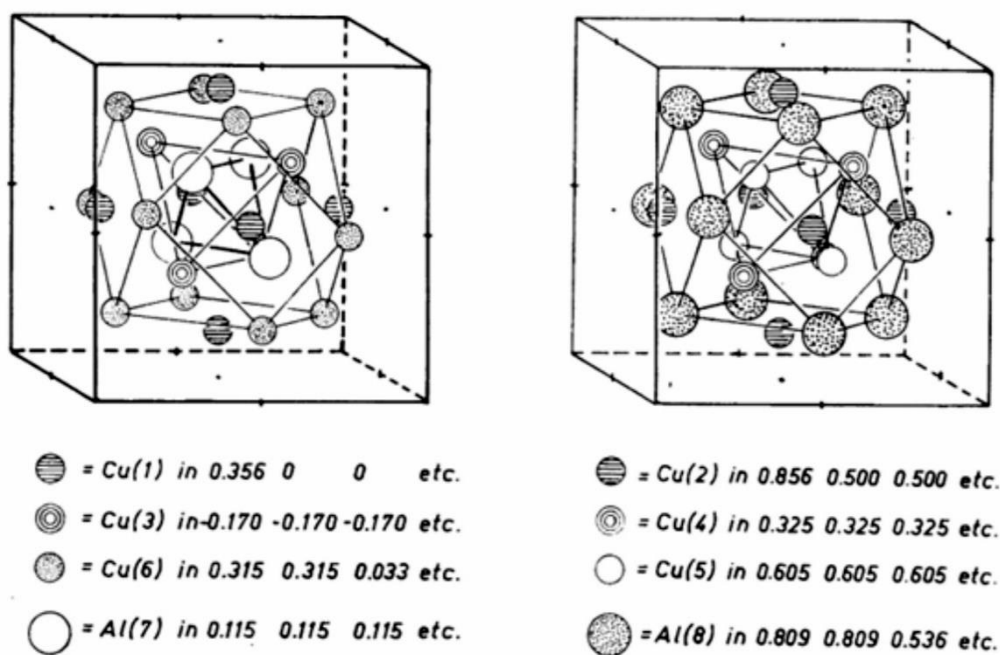
6. Встановлено, що однофазне квазікристалічне покриття Al-Cu-Fe характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом електроопору і найбільшою величиною електроопору у порівнянні з гетерофазними зразками, що містять кристалічні фази. Величини електроопору зразків з квазікристалічною фазою виявилися на 2-3 порядки вище, ніж у чистої міді, але в кілька разів нижче, ніж у квазікристалічних сплавів після оптимального відпалу. Цей результат свідчить про те, що квазікристалічна структура покриттів перебуває у стані проміжного упорядкування.

РОЗДІЛ 6

ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ АПРОКСИМАНТНИХ ФАЗ ШЛЯХОМ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ В БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГАХ СИСТЕМИ Al/Cu

Як вже згадувалось у розд. 3.3, формування стабільних квазікристалічних та апроксимантних фаз в системах Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe можливе шляхом твердофазних реакцій. Так, відомо, що при реакційній дифузії в багатошарових конденсатах може відбуватися утворення пересичених твердих розчинів і формування метастабільних фаз [273]. Однією із перспективних з практичної точки зору систем, в якій існують апроксимантні фази, є подвійна система Al-Cu. Завдяки високому рівню міцностних та електрофізичних властивостей, а також високій корозійній стійкості сплави системи Al-Cu вважаються перспективними для застосування в автомобільній промисловості та електроніці [274].

Незважаючи на те, що в подвійній системі Al-Cu нема квазікристалічної фази, в ній можливе формування низки апроксимантних фаз, серед яких можна відзначити γ -Al₄Cu₉ фазу (рис. 6.1) (P-43m, $a = 0,87068$ нм [275]), яка розглядається в роботах [66, 276, 277] як надбудова фази β -AlCu структурного типу CsCl. Крім того, ця фаза вважається апроксимантом ікосаедричних квазікристалів системи Al-Cu-Fe [277], яка характеризується концентрацією електронів, близькою до квазікристалів, і містить локальні псевдопентагональні конфігурації атомів і спотворені ікосаедри (див. рис.1.25) [276]. Кубічна фаза γ_2 -Al₄Cu₉ стабільна при низьких температурах, і її стабілізація пов'язана з механізмом Юм-Розері, подібним до того, що спостерігається для ікосаедричної фази. При цьому кількість атомів в елементарній комірці (52 атоми) значно більше, ніж у звичайних металах, але менше, ніж у більшості апроксимантів.



Кластер А

Кластер В

Рис. 6.1. Елементарна комірка фази Al_4Cu_9 може бути описана в термінах геометрично подібних кластерів із 26 атомів кожний: кластер А з центром у $(0,0,0)$ і кластер В з центром у $(1/2, 1/2, 1/2)$ за даними роботи [276]).

Незважаючи на структурну складність такої фази, в роботах [277–281] було показано можливість формування її неупорядкованої модифікації після механічного легування порошків Cu –20% ваг. Al за різних режимів. Крім того, Лі та ін. [280] показали, що механічне легування порошкових сумішей Cu – Al приводить до утворення метастабільної неупорядкованої ОЦК-структури типу А2 в широкому концентраційному діапазоні (від 10 до 67 ат.% Cu). Обґрунтування можливості формування нестехіометричної ОЦК-фази Al_4Cu_9 у широкому концентраційному діапазоні наведено у роботах [282, 283].

Слід зазначити, що утворення метастабільної Al_4Cu_9 фази спостерігалось і в результаті твердофазних реакцій в процесі відпалу багатошарових фольг (БФ) Al/Cu [285]. Далі представлено результати дослідження закономірностей фазоутворення в багатошарових фольгах системи Al – Cu з різним хімічним складом та періодом модуляції.

6.1. Формування апроксимантних фаз в процесі реакційної дифузії у багат шарових Al/Cu фольгах евтектичного складу

Багат шарові Al/Cu фольги зі складом Al - 33 мас.% Cu вважаються перспективними для використання як наповнювачів для зварювання матеріалів, що важкозварюються [286]. Перевага використання такої багат шарової системи Al/Cu, порівняно з фольгами Al/Ni та Al/Ti, полягає в нижчій температурі початку фазових перетворень [287]. Зокрема, фазові перетворення в таких фольгах із субмікронною товщиною шару виявлено в інтервалі температур 130–360°C [288]. Крім того, під час відпалу багат шарових плівок, отриманих методом фізичного осадження з газової фази, часто утворюються метастабільні структури через значну щільність міжфазних границь [273] та особливу кінетику реакції в них [289]. Зокрема, при відпалі багат шарових конденсатів системи Al/Cu спостерігалось первинне утворення тетрагональної фази θ -Al₂Cu, а потім кубічної γ_2 -Al₄Cu₉ [290-292] або моноклінної фази η -AlCu [293-294] (рис.6.2). Крім того, Ванденберг і Хамм [295] повідомили, що окрім першої утвореної фази Al₂Cu в двошарових плівках утворюється впорядкована ГЦК фаза β_1 -AlCu₃ з параметром ґратки, близьким до 0,5801 нм. Ця високотемпературна фаза виникає після фази Al₂Cu і є вторинною фазою в усьому дослідженому діапазоні концентрацій Cu (від 33 ат.% до 83 ат.%). При температурах вище 350°C фазовий склад плівок наближається до рівноважного: Al₂Cu+AlCu. В іншому дослідженні автори [296] спостерігали утворення фаз β_1 -AlCu₃ та γ_2 -Al₄Cu₉ при повільному (0,4 град/хв) та швидкому нагріванні до відповідних температур відпалу, відповідно. Важливо зазначити, що неупорядкована фаза β_1 -AlCu₃ ($a_0=0,290$ нм) служить вихідною структурою, з якої утворюються як фаза β_1 -AlCu₃ ($a=0,5801$ нм $\cong 2a_0$), так і фаза γ_2 -Al₄Cu₉ ($a=0,8703$ нм $\cong 3a_0$) [296].

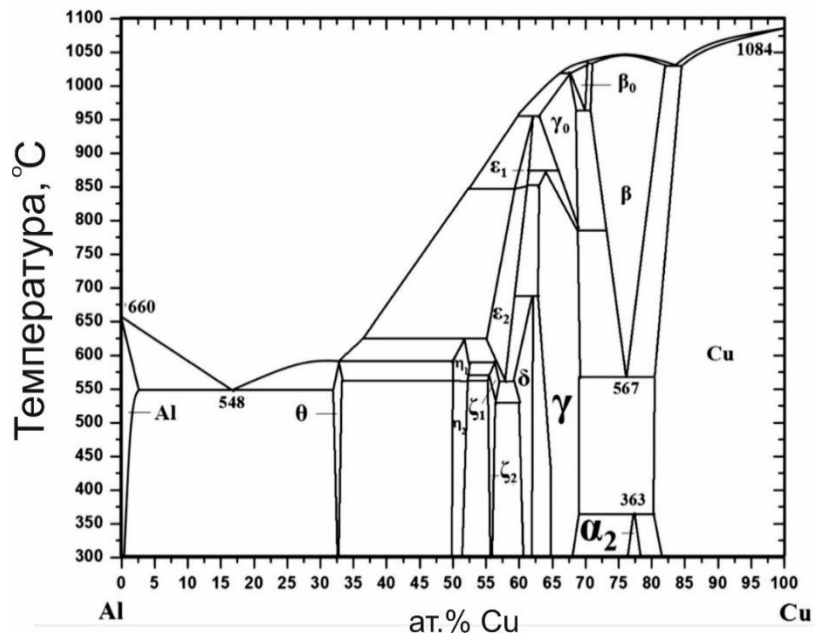


Рис. 6.2. Рівноважна фазова діаграма системи Al-Cu [22].

Відомо також, що в масивних сплавах Cu-Al залежно від швидкості охолодження утворюється або β_1 , або γ_2 фаза [297].

Незважаючи на те, що фаза γ_2 -Al₄Cu₉ має складну структуру, вона утворюється в широкому діапазоні концентрацій. Для пояснення механізму утворення ОЦК фази γ_2 -Al₄Cu₉ Бессон та ін. у [282] запропонували модель її утворення з твердого розчину ГЦК Al(Cu) за зсувним механізмом, який можна розглядати як класичне (одновісне) перетворення Бейна.

Відомо, що варіації в послідовності та кінетиці фазових перетворень в багатошаровій системі Al/Cu можуть бути пов'язані з такими факторами, як період модуляції, швидкості нагрівання, розміри зерен і відносна орієнтація між фазами. Крім того, з точки зору використання цих плівок як присадкових матеріалів для дифузійного зварювання, практичний інтерес становило дослідження впливу періоду їх модуляції на коефіцієнт пластичності після відпалу при різних температурах. Тому в даній частині роботи наведено результати дослідження впливу періоду модуляції на послідовність фазових перетворень, теплові характеристики реакцій та механічні властивості евтектичних покриттів Al/Cu, отриманих методом фізичного осадження з парової фази.

6.2. Зміна структури багатошарових плівок Al/Cu під час відпалу

Мікроструктури поперечного перерізу наплавленої фольги з періодами модуляції 50 і 1000 нм наведено на рис. 6.3. Видно, що фольга після напилення складається з суцільних шарів міді (світлий) і алюмінію (темний) з деякими ділянками сірого контрасту, які можна розглядати як результат початкової стадії реакції між шарами. З аналізу дифрактограм фольги у вихідному стані та після відпалів при різних температурах протягом 30 хвилин (рис. 6.4) видно, що при малому періоді модуляції (50 нм) фаза Al_2Cu утворюється в фользі навіть під час процесу осадження, тобто при температурах в діапазоні 90-100°C. У той же час паралельний ріст фази Al_2Cu і метастабільної фази Al_4Cu_9 спостерігається вже при 130°C.

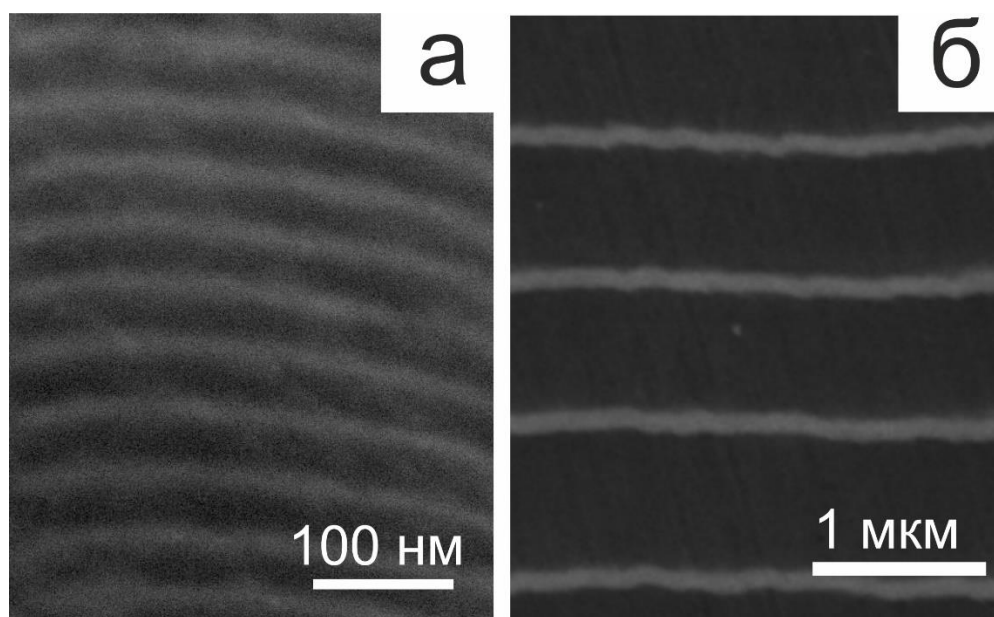


Рис. 6.3 Мікроструктура поперечного перерізу багатошарових плівок Al-30 мас.% Cu з періодом модуляції $\lambda \approx 50$ нм (а) та $\lambda \approx 1000$ нм (б).

Поява фази Al_4Cu_9 у фользі супроводжується різким зменшенням об'ємної частки міді та подальшим швидким зростанням цієї фази до досягнення температури 150°C, після чого її об'ємна частка зменшується і з

часом зникає в діапазоні температур від 200 до 250°C. У фольгах з $\lambda=1000$ нм у вихідному стані відсутні піки фази Al_2Cu , а поява слабких піків як Al_2Cu , так і Al_4Cu_9 фаз спостерігається при $T=135^\circ\text{C}$, після чого об'ємні частки цих фаз поступово зростають.

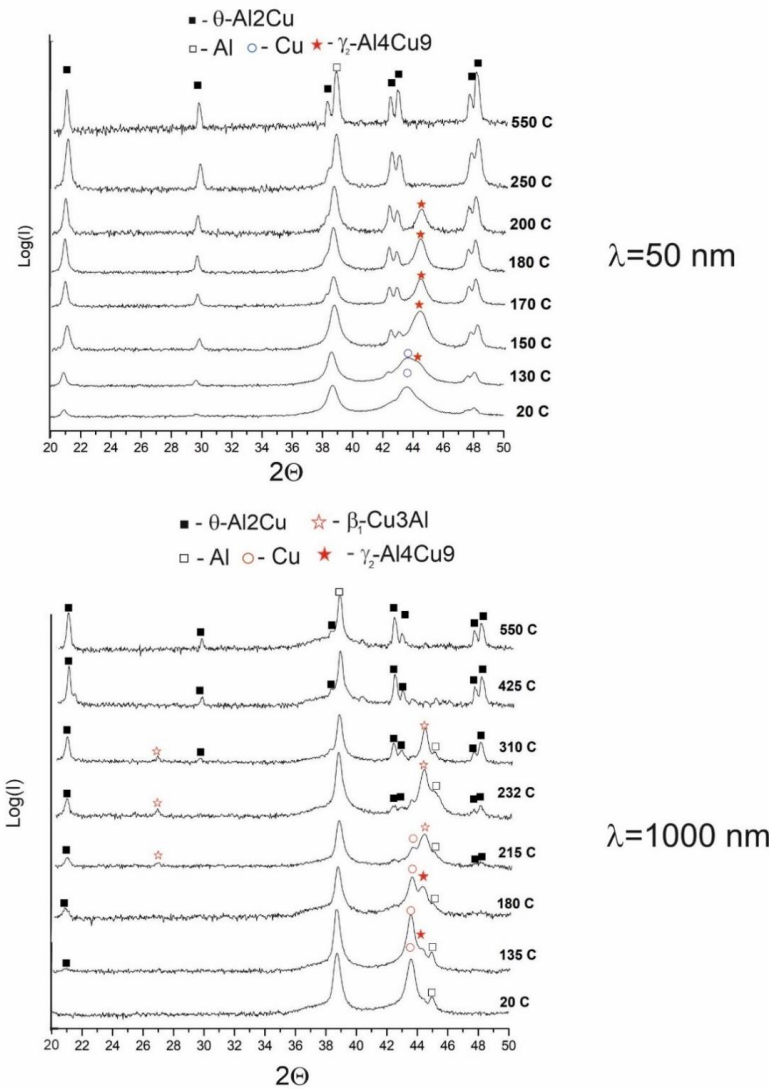


Рис. 6.4. Фрагменти дифрактограм від фольги з періодом модуляції 50 нм (а) та 1000 нм (б) після відпалу при різних температурах.

Крім того, піки кубічної фази β_1 - AlCu_3 з параметром ґратки $a = 0,5801$ нм спостерігаються при $T=215^\circ\text{C}$. Слід зазначити, що ця фаза раніше

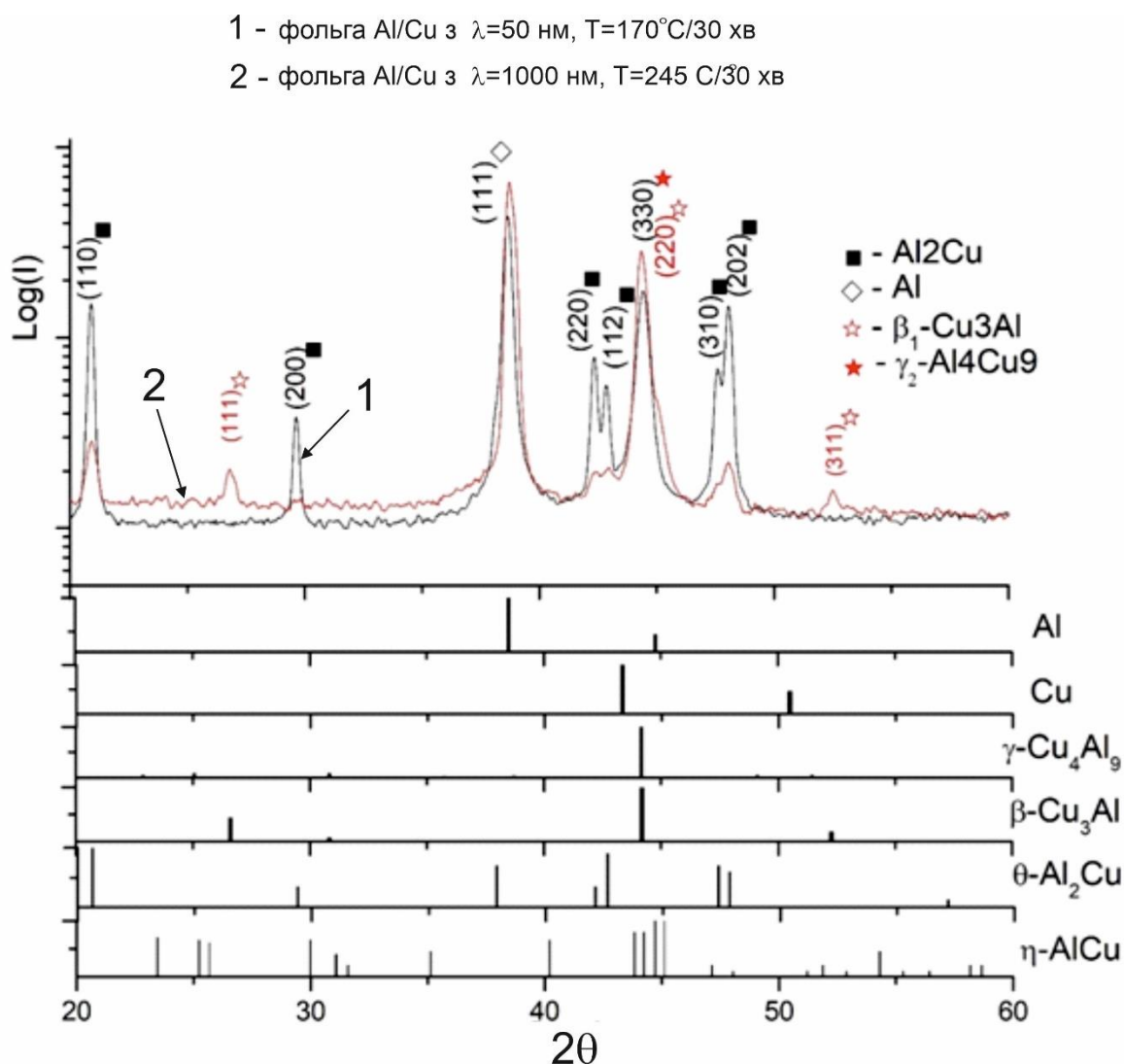


Рис. 6.5. Дифрактограми плівок з періодом модуляції 50 нм та 1000 нм після відпалу при температурах 170°C та 245°C , відповідно.

спостерігалася в [295] і на дифракційній картині (рис. 6.5) присутні інтенсивні піки (111) та (311) з $2\theta = 26,8^\circ$ та $52,5^\circ$, відповідно, що відрізняє її від фази Al_4Cu_9 . Проте можна припустити, що фольга містить суміш фаз AlCu_3 та Al_4Cu_9 , об'ємна частка яких зростає до температури 245°C , після чого вона зменшується і при 425°C повністю зникає. Відпалили при більш високих температурах наближають фазовий склад плівки до рівноважного: $\text{Al}+\text{Al}_2\text{Cu}$.

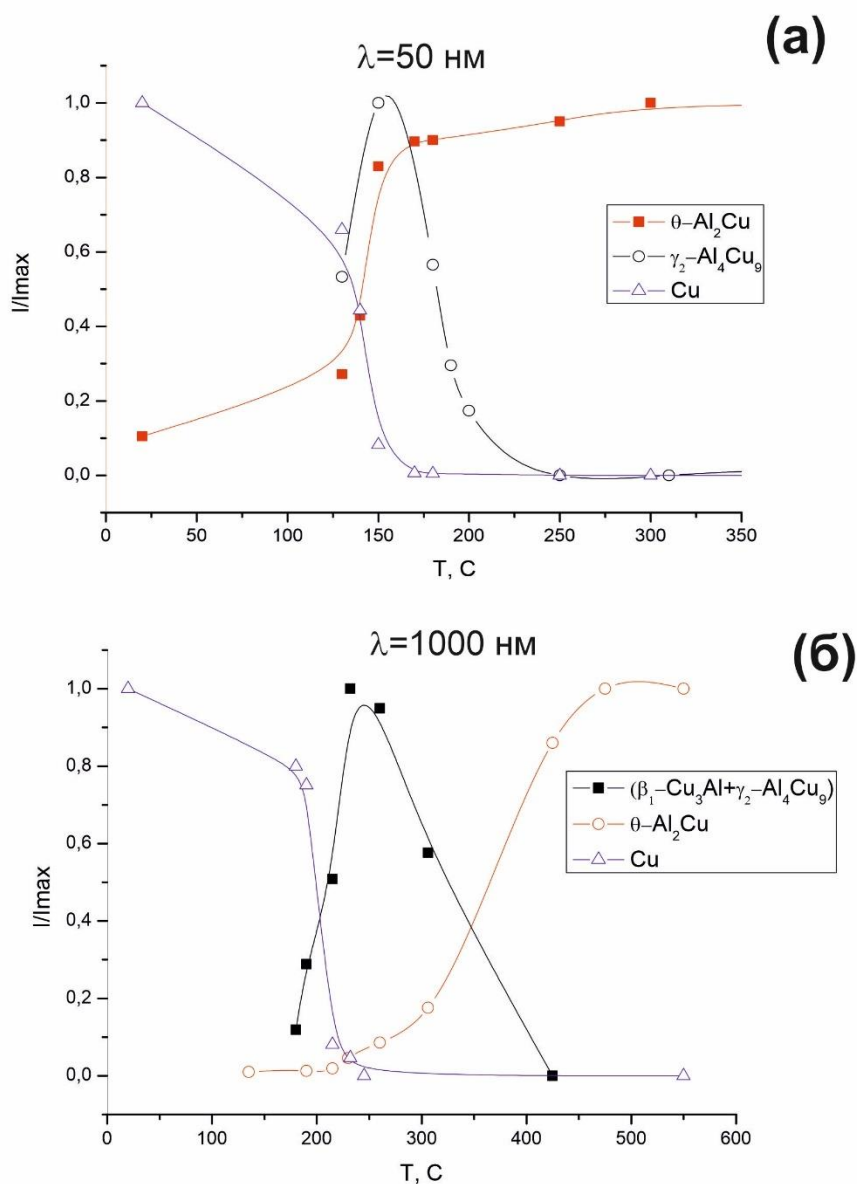


Рис. 6.6. Зміна відносних інтенсивностей дифракційних піків Cu та фаз Al_2Cu , Al_4Cu_9 та $\beta_1\text{-AlCu}_3$ залежно від температури для фольг з періодом модуляції 50 нм (а) та 1000 нм (б).

З аналізу зміни дифрактограм досліджуваних плівок у процесі відпалу (рис. 6.5) можна зробити висновок, що в обох випадках спочатку утворюється фаза $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, яка поступово зростає з температурою (рис. 6.6). Наступна фаза $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ також з'являється при температурах близько 130°C для обох цих фольг. Для фольги з періодом модуляції 1000 нм, окрім Al_2Cu та Al_4Cu_9 , в інтервалі температур 180–215°C утворюється фаза $\beta_1\text{-AlCu}_3$. Подальший швидкий ріст

фаз Al_4Cu_9 та $\beta_1\text{-AlCu}_3$ відбувається до температур 150°C та 235°C , відповідно, де їх об'ємні частки максимальні.

Слід зазначити, що зростання фаз $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ та $\beta_1\text{-AlCu}_3$ супроводжується незначним збільшенням об'ємної частки фази $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. Це свідчить про те, що ці фази формуються паралельно. Навпаки, зростання фаз $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ та $\beta_1\text{-AlCu}_3$ супроводжується різким зменшенням вмісту міді у фольгах. Таким чином, можна припустити двоканальну схему перетворення в фольгах Al/Cu : (1) фаза $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ утворюється з пересиченого твердого розчину $\text{Al}(\text{Cu})$ за рахунок дифузії атомів міді в алюміній; (2) залишок міді утворює твердий розчин $\text{Cu}(\text{Al})$, який через реакційну взаємодію з алюмінієм приводить до утворення $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. У випадку довгоперіодної фольги додатково утворюється фаза $\beta_1\text{-AlCu}_3$.

Відомо, що утворення інтерметалевих сполук у фольгах Al-Cu призводить до зміни їх питомого електроопору [285]. На рис. 6.7 наведено залежність електричного опору досліджуваних плівок від температури при швидкості нагріву $3^\circ\text{C}/\text{хв}$. Видно, що зміна електричного опору фольги з малим періодом модуляції відбувається при нижчих температурах порівняно з фольгою з великим періодом. Локальні максимуми електроопору спостерігаються при температурах 150°C для плівок з $\lambda=50\text{ нм}$ і $230\text{-}260^\circ\text{C}$ для $\lambda=1000\text{ нм}$, що відповідає максимальному вмісту метастабільних фаз $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ або $\beta_1\text{-AlCu}_3$. Ці метастабільні фази мають електричний опір приблизно в 2

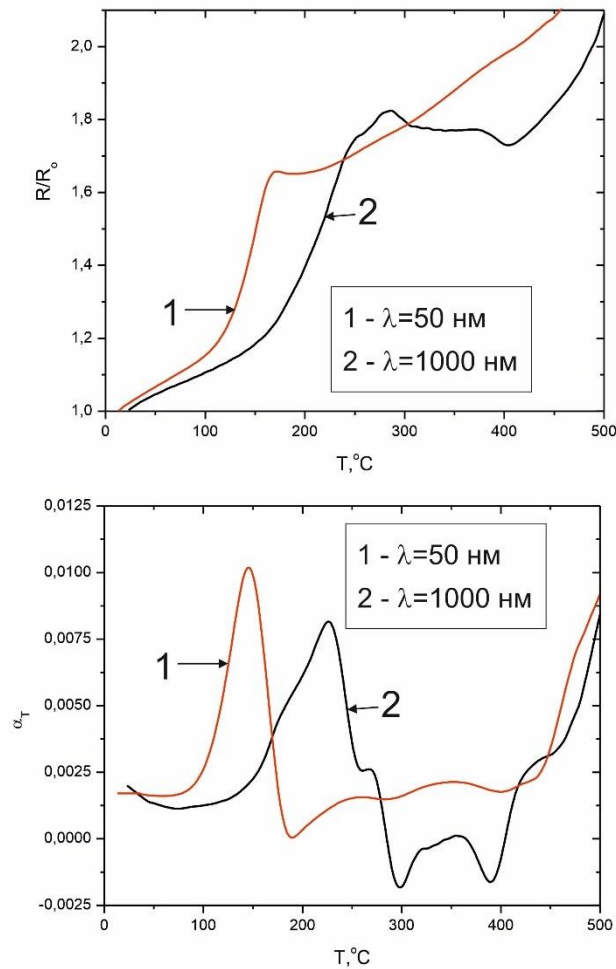


Рис. 6.7. Температурна залежність електричного опору (R/R_0) та температурного коефіцієнта електричного опору (α_T) для плівок з періодами модуляції 50 нм та 1000 нм.

рази більший, ніж у фази Al_2Cu [298], і їх розпад приводить до зниження температурного коефіцієнта електричного опору в діапазоні температур 160-190°C для фольги з $\lambda=50$ нм і в діапазоні 230-300°C для фольги з $\lambda=1000$ нм. В останньому випадку відбувається додаткове збільшення температурного

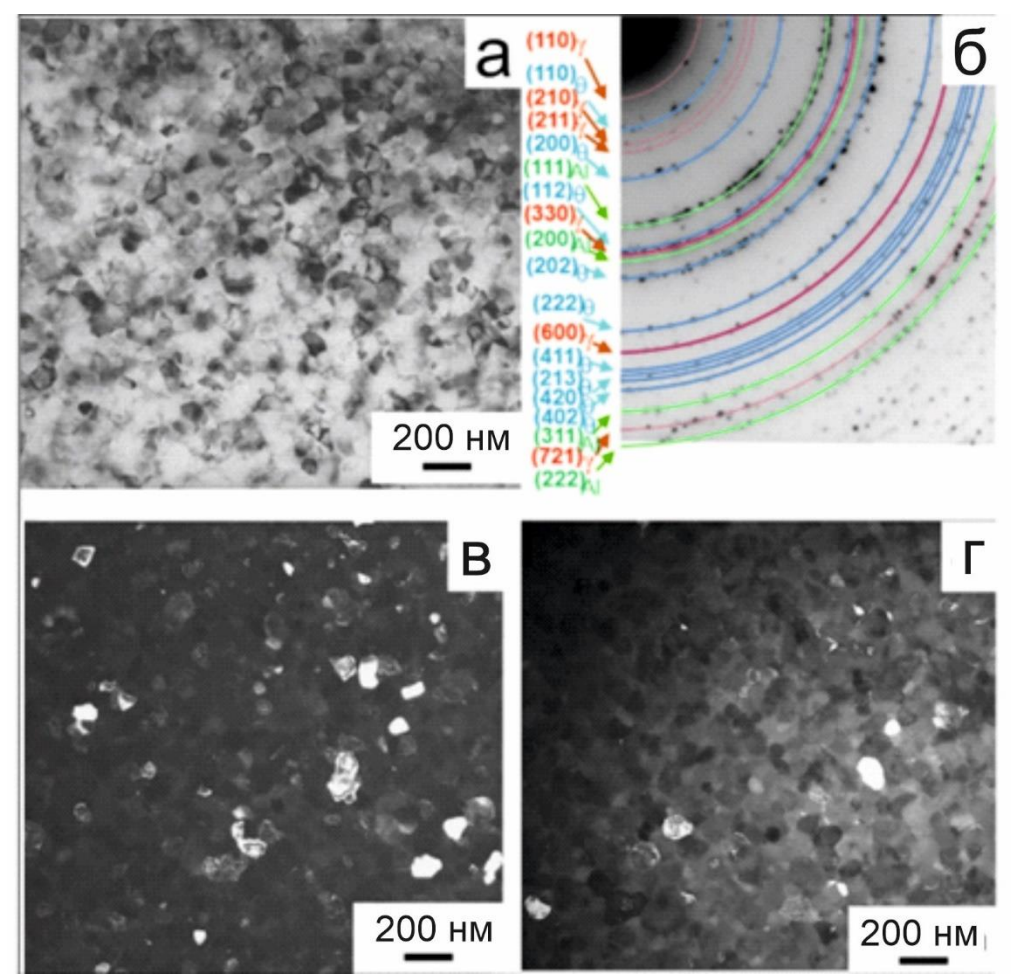


Рис. 6.8. Світлопольне зображення (а), електронограма (б), темнопольне зображення у рефlekсах алюмінію (в) та фази Al_2Si (г) для фольги Al-30 мас.% Cu з періодом модуляції 50 нм після відпалу при 150°C.

коефіцієнта електричного опору з наступним зниженням у діапазоні температур від 300°C до 400°C. Цю поведінку, ймовірно, можна пояснити взаємодією двох факторів: розпадом фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ і збільшенням об'ємної частки фази $\theta\text{-Al}_2\text{Si}$. Вище 410°C фаза $\beta_1\text{-AlCu}_3$ зникає, і на подальшу поведінку температурного коефіцієнта електричного опору впливає фазовий склад, який дуже нагадує рівноважний склад $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Si}$.

Із зображень мікроструктури фольги, отриманих за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 6.8), видно, що як алюміній, так і фаза Al_2Si у фользі з $\lambda=50$ нм після відпалу при температурі 150°C мають

зерна розміром 50-100 нм. Розподіл рефлексів на електронограмі цієї фольги свідчить про наявність фаз Al, Al₂Cu та Al₄Cu₉.

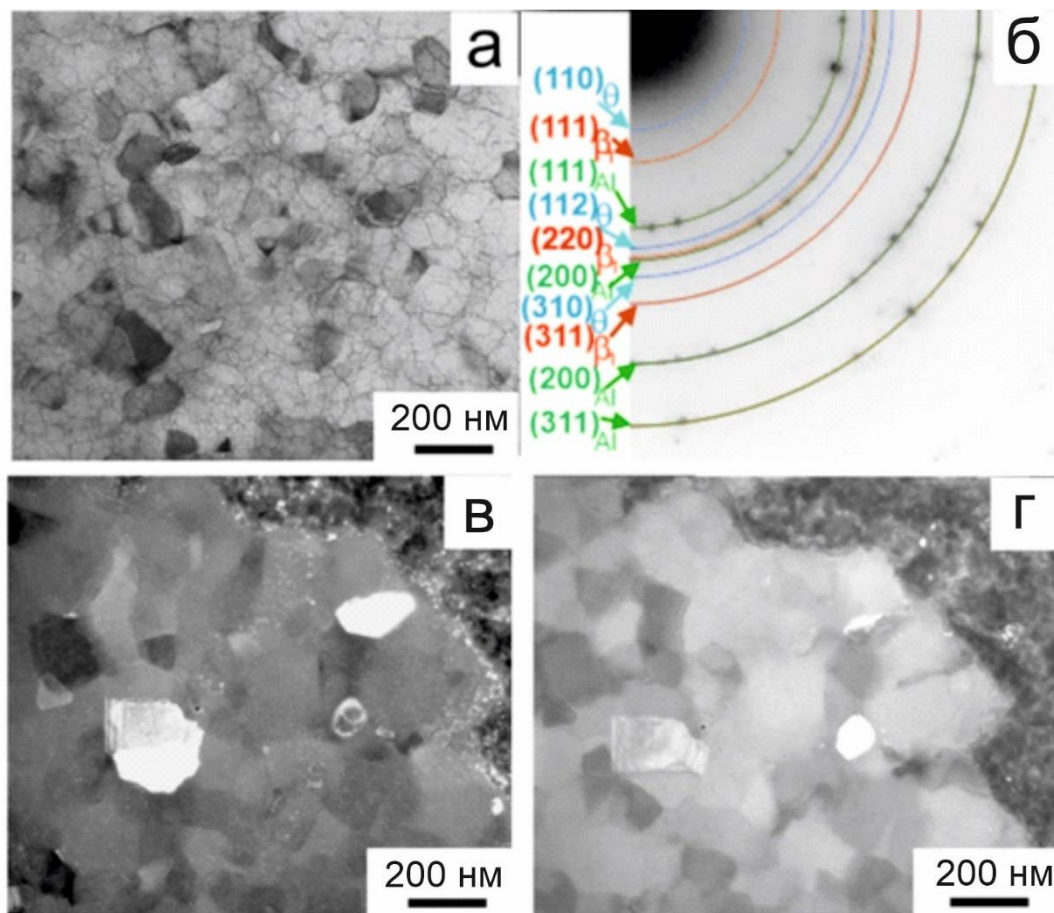


Рис. 6.9. Світлопольне зображення (а), електронограма (б), темнопольні зображення у рефлексах алюмінію (в) та фази Al₂Cu (г) для фольги Al-30 мас.% Cu з періодом модуляції 1000 нм після відпалу при температурі 200°C.

Слід зазначити, що наявність надструктурного рефлексу (210) на електронограмі свідчить про часткове впорядкування фази Al₄Cu₉ у фользі [18]. Як видно з рис. 6.9, фольга з $\lambda=1000$ нм після відпалу при температурі 200°C містить кристаліти алюмінію розміром 150-300 нм та інтерметаліду Al₂Cu розміром 70-200 нм. Розподіл рефлексів на електронограмі цієї фольги свідчить про наявність фаз Al, Al₂Cu, AlCu₃. Відсутність рефлексів фази Al₄Cu₉ для цієї фольги свідчить про те, що ця фаза зникла після відпалу при 200°C.

Параметр ґратки Al розраховували за положенням піків (220), (311) і (222) алюмінію на дифрактограмах від досліджуваних плівок у вихідному стані та після відпалу. Встановлено, що для фольги з $\lambda=1000$ нм після відпалу при 150°C параметр ґратки зменшується від 0,4049 нм до 0,4044 нм (рис. 6.10), що, ймовірно, пов'язано з утворенням пересиченого твердого розчину Al(Cu), що відповідає фазовій діаграмі Al-Cu [22]. Для кількісного визначення вмісту міді у твердому розчині алюмінію було використано емпіричне рівняння з роботи [23], що на цій стадії складало близько 2,5 ат.%. Підвищення температури відпалу до 170°C приводить до різкого збільшення параметра ґратки до 0,4047 нм і зниження вмісту міді в твердому розчині до 0,6 ат.%. Подальше підвищення температури до 500°C істотно не вплинуло на зміну параметра ґратки Al. Навпаки, для фольги з $\lambda=50$ нм у вихідному стані $a_{\text{Al}} = 0,4043$ нм, що можна розглядати як результат змішування атомів між шарами та утворення пересиченого твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді $\approx 3,1$ ат.% безпосередньо в процесі осадження. Відпал фольги при температурі 150°C приводить до різкого збільшення параметра ґратки Al до 0,4049 нм і розкладання твердого розчину Al(Cu). Подальше підвищення температури відпалу від 200 до 500°C несуттєво вплинуло на параметр ґратки алюмінію в цих фольгах.

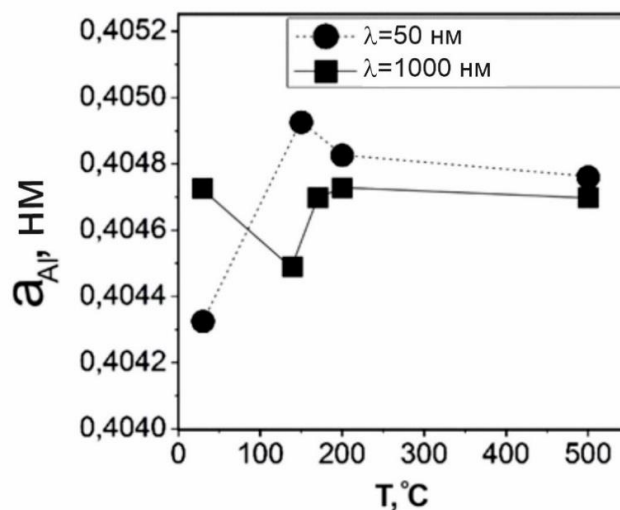


Рис. 6.10. Зміна параметра ґратки Al для досліджуваних плівок у процесі відпалу.

Таким чином, отримані дані підтверджують припущення про двоканальну схему перетворення у фольгах Al/Cu та утворення фази θ -Al₂Cu з твердого розчину Al(Cu), як було зазначено вище. Крім того, різний характер залежностей параметра ґратки алюмінію від температури відпалу досліджуваних плівок також підтверджує дані про різну кінетику процесів фазоутворення в них.

6.3. Текстура утворених фаз у багатошарових фольгах Al/Cu

Характерною особливістю плівок, отриманих методом вакуумного осадження, є їх текстурованість. На рис. 6.11 показано прямі полюсні фігури (ППФ) фаз Al, Cu та θ -Al₂Cu, γ_2 -Al₄Cu₉ та β_1 -AlCu₃. ППФ були побудовані з використанням рефлексів (111), (200) та (220) для Al та Cu, (110), (200) та (202) для θ -Al₂Cu, (330), (600) та (721) для γ_2 -Al₄Cu₉, та (111), (220) та (311) для β_1 -AlCu₃. Можна побачити, що в обох випадках вихідна багатошарова фольга Al/Cu мала гостру аксіальну текстуру $\langle 111 \rangle$ як алюмінієвих, так і мідних шарів (рис. 6.11), що може бути пов'язано з найнижчою поверхневою енергією (111) площини [299].

В той же час, утворені при нагріванні фази Al₂Cu, Al₄Cu₉ та β_1 -AlCu₃ також характеризуються текстурою. Так, у фользі з $\lambda=50$ нм тетрагональна Al₂Cu та кубічна γ_2 -Al₄Cu₉ фази характеризуються аксіальною текстурою $\langle 110 \rangle$. У випадку фольги з $\lambda=1000$ нм тетрагональна фаза має слабку текстуру, тоді як кубічна фаза β_1 -AlCu₃ має виражену аксіальну текстуру $\langle 110 \rangle$, що свідчить про утворення цієї фази безпосередньо з текстурованої фази міді.

У випадку фольги з періодом модуляції 50 нм спостерігаються такі орієнтаційні співвідношення між напрямками текстури та площинами вихідного алюмінію, міді та результуючих фаз θ -Al₂Cu та γ_2 -Al₄Cu₉:

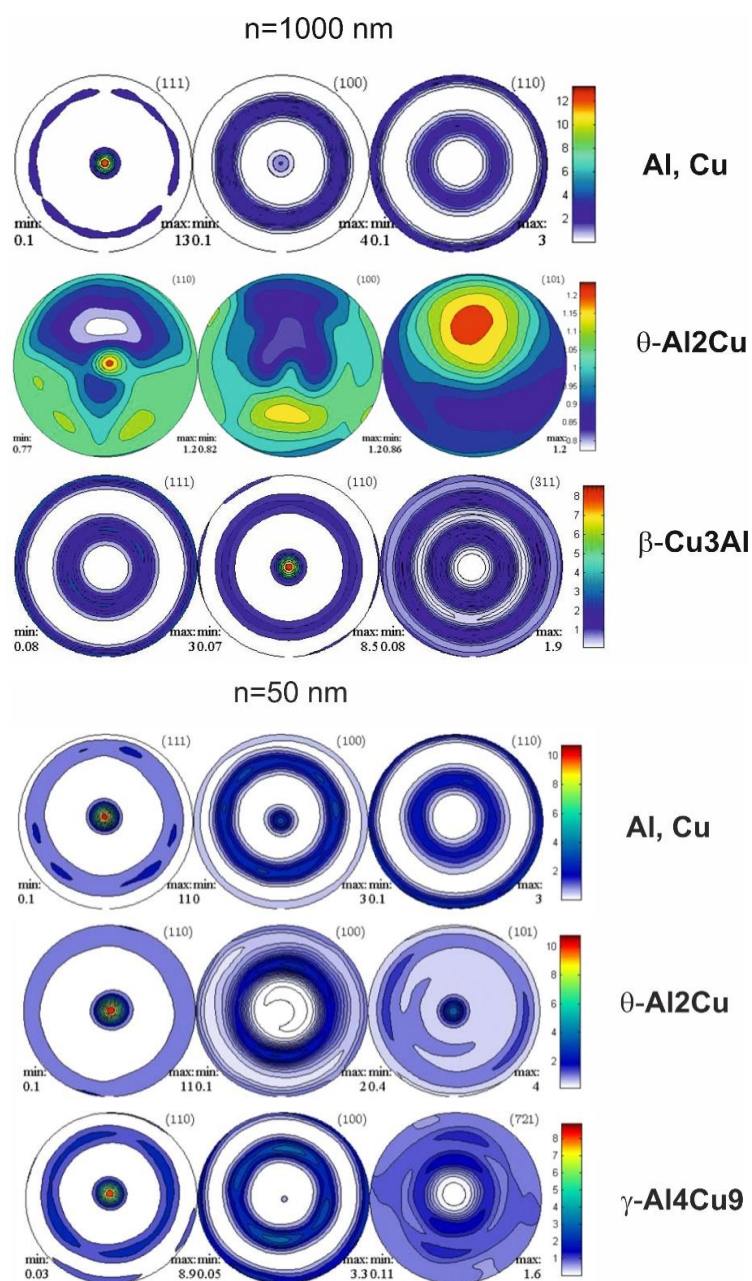


Рис. 6.11. Прямі полюсні фігури від Al, Cu (ППФ Al та Cu - ідентичні) та фаз θ - Al_2Cu , γ_2 - Al_4Cu_9 та β_1 - AlCu_3 для фольги з періодами модуляції 50 нм та 1000 нм.

Напрямки $\langle 111 \rangle_{\text{Al}} // \langle 111 \rangle_{\text{Cu}} // \langle 110 \rangle_{\theta\text{-Al}_2\text{Cu}} // \langle 110 \rangle_{\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9}$

Площини $\{111\}_{\text{Al}} / \{111\}_{\text{Cu}} // \{110\}_{\theta\text{-Al}_2\text{Cu}} // \{110\}_{\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9}$ Для фольги з періодом модуляції 1000 нм спостерігається такий зв'язок між початковими Al, Cu та результуючою фазою β_1 - AlCu_3 :

Напрямки $\langle 111 \rangle_{Al} // \langle 111 \rangle_{Cu} // \langle 110 \rangle_{\beta_1-AlCu_3}$

Площини $\{111\}_{Al} // \{111\}_{Cu} // \{110\}_{\beta_1-AlCu_3}$

В деяких дослідженнях раніше спостерігались орієнтаційні співвідношення між міддю та тетрагональною фазою $\theta-Al_2Cu$, а також між міддю та кубічною фазою $\gamma_2-Al_4Cu_9$ у плівках Al/Cu [300, 301]. Так, за допомогою ТЕМ у [301] виявлено такі орієнтаційні співвідношення:

$[110]_{\theta} // [111]_{Cu}$ (вісь зони), $(001)_{\theta} // (1\bar{1}0)_{Cu}$ і $(\bar{1}10)_{\theta} // (\bar{1}\bar{1}2)_{Cu}$ на поверхні $(111)_{Cu}$.

$[110]_{\theta} // [110]_{\gamma_2}$ (вісь зони), $(110)_{\theta} // (112)_{\gamma_2}$ на поверхні $(111)_{Cu}$.

Утворення фази $\theta-Al_2Cu$ при збереженні орієнтаційних зв'язків з початковими Al і Cu може привести до зменшення енергії поверхні розділу, що значно знижує енергетичний бар'єр для нуклеації та сприяє появі дуже малих зародків, таким чином полегшуючи утворення нової фази [300]. Зазначимо також, що невідповідність між ґратками $\theta-Al_2Cu$ та Al на площині $\{111\}_{Al} // \{110\}_{\theta-Al_2Cu}$ в напрямку $[1\bar{1}0]_{\theta} // [1\bar{1}0]_{Al}$ складає 1,23%, а в напрямку $[001]_{\theta} // [\bar{1}\bar{1}2]_{Al}$ складає 1,71% [302]. Аналогічно, місфіт між ґратками $\theta-Al_2Cu$ і Cu на площині $\{111\}_{Cu} // \{110\}_{\theta-Al_2Cu}$ за умови $[1\bar{1}0]_{\theta} // [\bar{1}\bar{1}2]_{Cu}$ в напрямку $[\bar{1}\bar{1}2]_{Cu}$

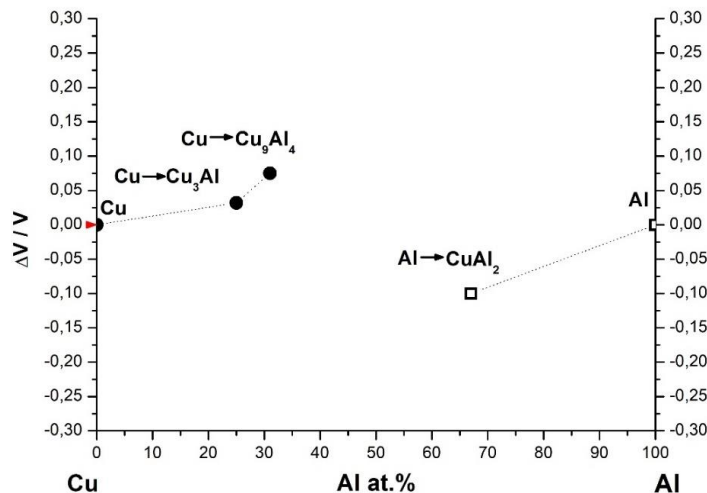


Рис. 6.12. Зміна питомого об'єму кристалічних фаз при фазових перетвореннях в системі Al-Cu.

складає -3.09%, а в напрямку $[0\bar{1}0]_{Cu}$ – 4.7% [300]. Усі ці фактори вказують на

можливе зниження поверхневої енергії та енергетичного бар'єру для утворення фази θ - Al_2Cu в багатошарових фольгах Al/Cu при збереженні орієнтаційних співвідношень між фазами.

Наявність орієнтаційних зв'язків між фазами γ_2 - Al_4Cu_9 , β_1 - AlCu_3 та Cu також свідчить про зменшення інтерфейсної енергії утворення фаз γ_2 - Al_4Cu_9 та β_1 - AlCu_3 , що може сприяти їх утворенню порівняно з фазою η - AlCu . Робота [300] також показує відносно невеликий рівень невідповідності між ґратками фази γ_2 - Al_4Cu_9 і міддю в площинах $\{111\}_{\text{Cu}}//\{110\}_{\gamma_2-\text{Al}_4\text{Cu}_9}$ за умови $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}}//[\bar{1}11]_{\gamma_2-\text{Al}_4\text{Cu}_9}$. Крім того, як видно з рис. 6.12, перетворення $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cu}$ приводить до зменшення питомого об'єму на атом на 9,8 %, а перетворення $\text{Cu} \rightarrow \text{AlCu}_3$ і $\text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$ —до його збільшення на 3,18 % і 7,29 %, відповідно. Враховуючи факт, що γ_2 - Al_4Cu_9 і β_1 - AlCu_3 фази можуть розглядатися як ОЦК-похідні структури [296, 305, 306], варто відзначити, що наявність орієнтаційних зв'язків між напрямками аксіальної текстури початкової ГЦК фази $\text{Cu}(\text{Al})$ з параметром ґратки, близьким до $a = 0,362$ нм, і сформованої ОЦК фази γ_2 - Al_4Cu_9 ($a = 0,8703$ нм $\cong 3a_0$, $a_0 = 0,290$ нм) може свідчити про зсувний (або дифузійно-зсувний) механізм трансформації, як це було запропоновано Р. Бессоном та ін. в [282]. Зокрема, орієнтаційне співвідношення $\{111\}_{\text{Cu}}//\{110\}_{\gamma_2, \beta_1}$ між напрямками текстур початкової ГЦК та кінцевої ОЦК структур відповідає орієнтаційному співвідношенню Курдюмова-Закса [303] та схематичному механізму можливого перетворення, показаному на рис. 6.13.

Варто зазначити, що подібні співвідношення між напрямками текстур початкової ГЦК фази та кінцевої ОЦК фази також спостерігалися для багатошарових фольг Cu -20 мас.% Al з періодом модуляції 60 нм [304]. Таким чином, за аналогією з механоактивованими порошками Al - Cu [282] можна припустити, що утворення фази Al_4Cu_9 у багатошарових фольгах також відбувається через наступні стадії: 1) дифузію атомів Al в шар Cu та утворення пересиченого твердого розчину $\text{Cu}(\text{Al})$ з локальним складом, близьким до γ_2 - Al_4Cu_9 ; (2) хімічно індуковану нестабільність, яка приводить до зсувних перетворень ГЦК ґратки $\text{Cu}(\text{Al})$ в ОЦК ґратку через скорочення на 34% вздовж

осі a_1 та подовження на 14% вздовж осі a_2 ; 3) хімічні перегрупування та впорядкування вакансій з утворенням ОЦК-похідних структур, у тому числі фази $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. Високий ступінь текстури обох досліджуваних фольг свідчить про те, що їхня структура складається зі стовпчастих зерен. Значення початкової товщини шару Cu становлять близько 7 і 100 нм для фольги з періодом модуляції 50 і 1000 нм, відповідно. Тому можна припустити, що мідь дифундує в алюміній, що приводить до утворення фази Al_2Cu (рис.6.14). З іншого боку, алюміній дифундує в шар міді, утворюючи твердий розчин $\text{Cu}(\text{Al})$, а потім фазу Al_4Cu_9 . Утворення як Al_2Cu , так і $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu, а також між шарами Al_2Cu і Cu, відповідно.

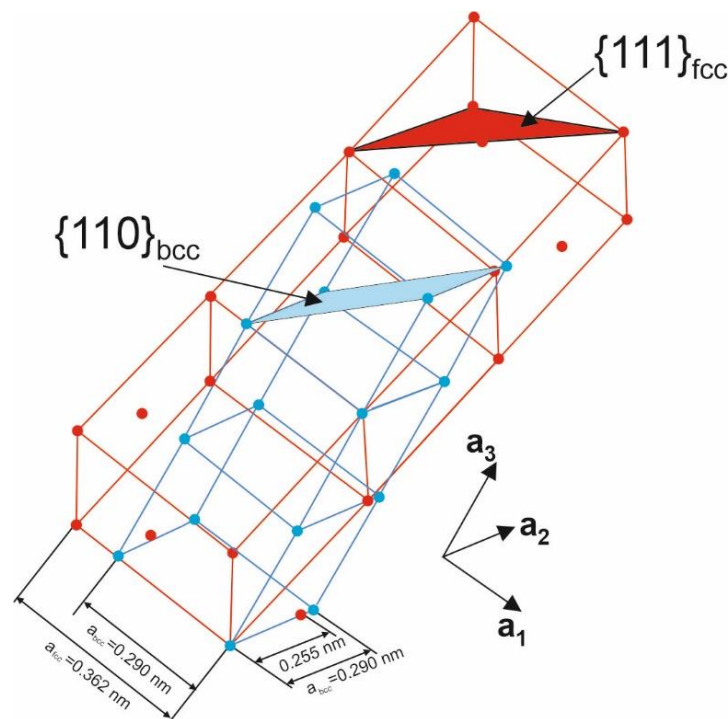


Рис. 6.13. Схематична ілюстрація орієнтаційної залежності Курдюмова-Закса між вихідною ГЦК $\text{Cu}(\text{Al})$ і сформованою ОЦК β -фазою.

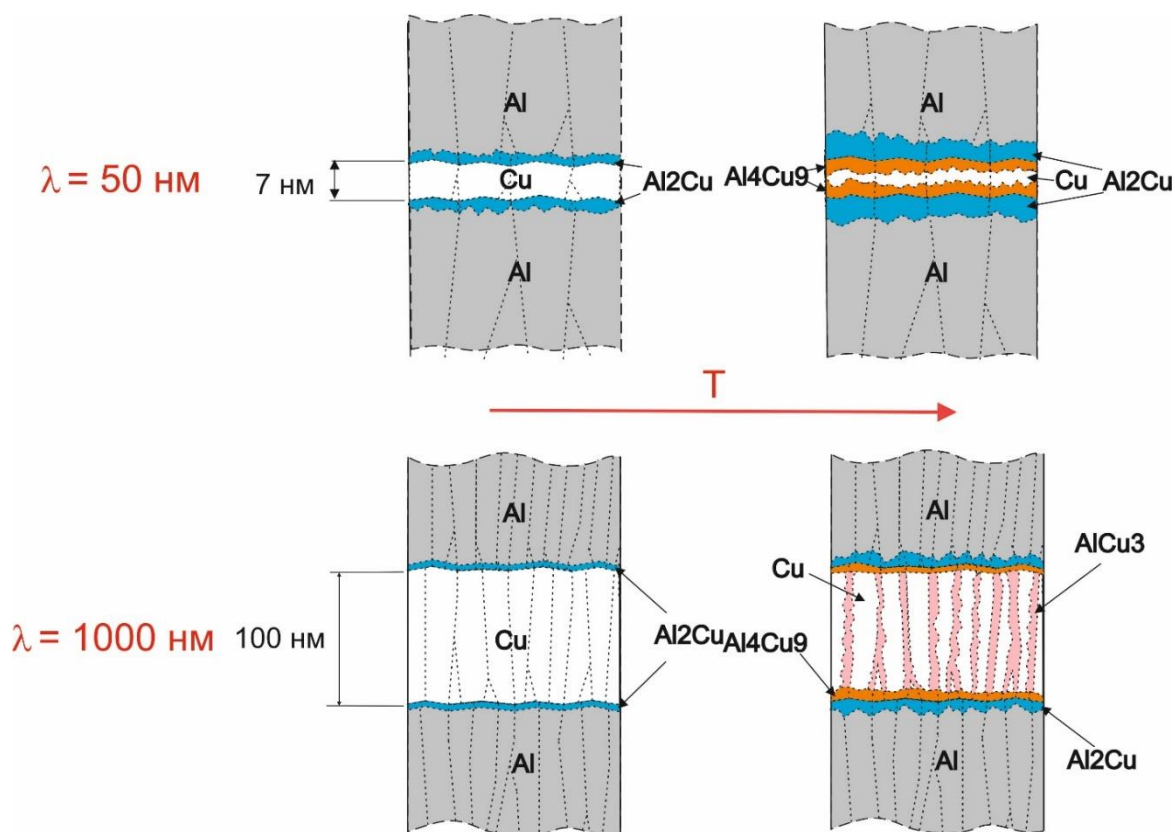


Рис. 6.13. Принципова схема початкових стадій фазоутворення в Cu-Al фольгах з періодами модуляції 50 та 1000 нм.

Об'ємна частка цих фаз на межах розділу приблизно в 20 разів більша в низькоперіодних фольгах порівняно з високоперіодними. Цей факт, зокрема, пояснює відсутність або меншу частку фаз γ_2 -Al₄Cu₉ та Al₂Cu для осадженої високоперіодної фольги (рис. 6.4б). Слід зазначити, що уявна товщина шару міді в низькоперіодній фользі виявляється більшою через утворення фази Al₂Cu під час осадження. Зростання фази γ_2 -Al₄Cu₉ обмежується споживанням шару Cu. Для випадку фольги з λ=1000 нм товщина шару Cu становить близько 100 нм, а дифузія Al в Cu відбувається через границі стовпчастих зерен (рис. 6.13), що, ймовірно, приводить до утворення фази β_1 -AlCu₃ при температурах вище 180°C. Утворення фаз γ_2 -Al₄Cu₉ або β_1 -AlCu₃ може відбуватися або за допомогою дифузійного механізму зародження та росту нової фази, в якому важливу роль відіграють орієнтаційні співвідношення між фазами, або за

допомогою зсувного механізму Бейна [282] перетворення ГЦК ґратки Cu(Al) в ОЦК ґратку $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. У цьому випадку, як показано в [282], рушійною силою такого перетворення може бути хімічно викликана механічна нестійкість ГЦК-ґратки. Слід також підкреслити, що зростання фаз $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ або $\beta_1\text{-AlCu}_3$ має супроводжуватися збільшенням їх питомого об'єму, тоді як паралельний ріст фази Al_2Cu відбувається зі зменшенням її питомого об'єму. Ця обставина, а також наявність надлишкових вакансій [177] у фольгах, ймовірно, знижують рівень пружних напружень, які виникають під час росту фаз $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ або $\beta_1\text{-AlCu}_3$.

6.4. Калориметричне дослідження багатошарових фольг Al/Cu

Дослідження отриманих фольг методом диференціальної скануючої калориметрії (рис. 6.15) показало, що питома теплота, що виділяється в результаті екзотермічної реакції у фольгах з малим періодом модуляції приблизно в 2-2,5 рази вище, ніж у фольгах з великим періодом. Очевидно, це пов'язано із збільшенням числа реакційних інтерфейсів на одиницю об'єму, що підвищує швидкість виділення тепла в результаті реакції порівняно зі швидкістю розсіювання тепла. А це, у свою чергу, приводить до зростання температури на інтерфейсі та підвищення швидкості реакції [308]. Подібні результати спостерігали при зниженні періоду модуляції в багатошарових плівках Ni/Si [310]. Максимуми екзотермічних піків на кривих ДСК, знятих при швидкості нагрівання 40 град/хв, відповідали температурам 187°C та 213 °C для фольг з малим та великим періодом модуляції, відповідно, що корелює з даними рентгенівської дифрактометрії (рис. 6.4) та електроопору (рис.6.7).

При підвищенні швидкості нагрівання обох типів багатошарових фольг спостерігається зміщення піків на кривій ДСК (рис. 6.15) у бік високих температур, що притаманно для термоактиваційних процесів. Цей зсув при збільшенні швидкості нагрівання пов'язаний з енергією активації реакції і може бути описаний за допомогою рівняння Кісінджера:

$$\ln\left(\frac{H}{T_p^2}\right) = \text{const} - E/k T_p, \quad (6.1)$$

де H – швидкість нагріву, T_p – температура піку на кривій ДСК, k – постійна Больцмана, E – енергія активації.

Для фольги з періодом модуляції 50 нм при нагріванні в інтервалі температур від 130°C до 150-160°C майже одночасно відбуваються два процеси з утворенням фаз θ -Al₂Cu та γ_2 -Al₄Cu₉, що проявляється в нелінійній залежності зміни логарифма швидкості реакції від температури (рис. 6.156). Припускаючи однакову модель реакції для процесів утворення фаз θ -Al₂Cu та γ_2 -Al₄Cu₉, ефективна енергія активації, визначена за нахилом залежності Кіссінджера, для процесу, що складається з двох конкуруючих реакцій, буде виражена наступним чином [310]:

$$E_{ef} = \frac{E_1 k_1(T) + E_2 k_2(T)}{k_1(T) + k_2(T)} = 124.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1,29 \text{ eV}, \quad (6.2)$$

де E_1, k_1 і E_2, k_2 – енергія активації і ефективна константа швидкості реакції для реакцій з утворенням θ -Al₂Cu і γ_2 -Al₄Cu₉ фаз, відповідно.

Як і очікувалося, отримане значення E_{ef} лежить між зареєстрованими значеннями енергії активації для фаз Al₂Cu ($E_a=1,21$ eV) і Al₄Cu₉ ($E_a=1,59$ eV) [296].

У випадку фольги з періодом модуляції 1000 нм в інтервалі температур від 180°C до 245°C спостерігається зростання фази β_1 -AlCu₃, а об'ємна частка фази θ -Al₂Cu залишається нижче 10-20 об.%. Низька швидкість росту фази θ -Al₂Cu може бути зумовлена відсутністю орієнтаційних зв'язків між утвореною фазою та вихідними фазами Al та Cu, що збільшує енергію межі розділу та ускладнює ріст цієї фази порівняно з фазою β_1 -AlCu₃, для якої спостерігаються орієнтаційні співвідношення, описані вище. У зв'язку з цим визначену методом Кіссінджера енергію активації E_{ef} для цієї фольги можна пов'язати з реакцією утворення фази β_1 -AlCu₃. Таким чином, можна оцінити енергію активації реакції утворення фази β_1 -AlCu₃ як $E_{\beta_1-\text{AlCu}_3} \approx 1,46$ eV.

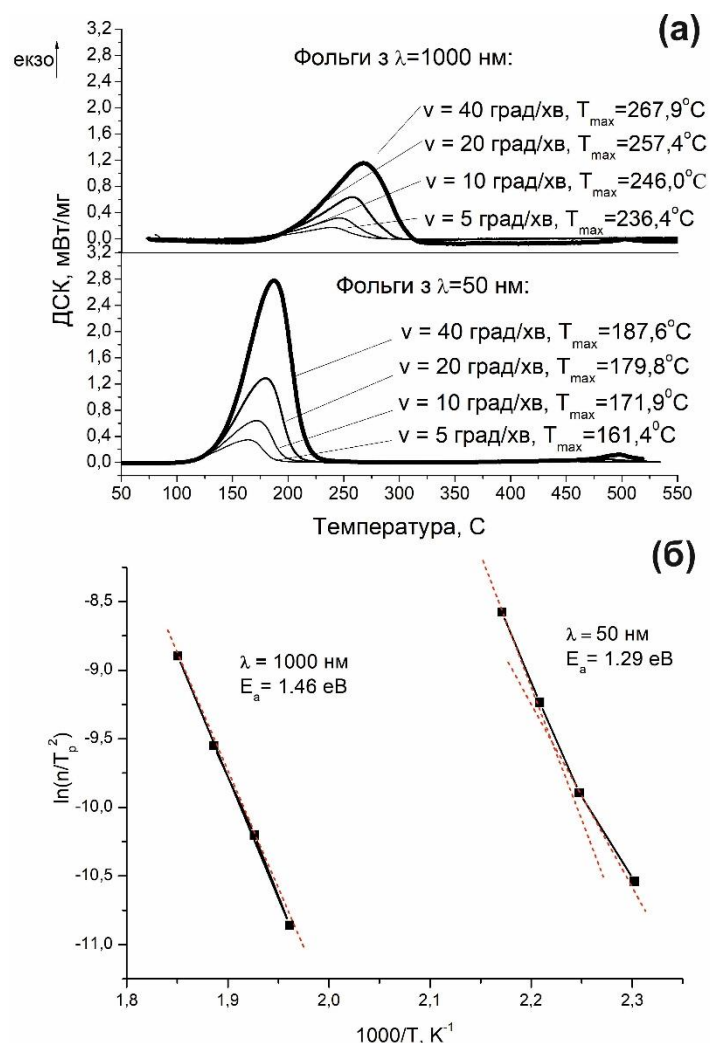


Рис. 6.15. ДСК при різних швидкостях нагріву $v=5, 10, 20$ і 40 К/хв для фольги з періодом модуляції 50 нм і 1000 нм (а). Зміна логарифма швидкості реакції від температури для цих плівок (б).

Отримане значення є близьким до енергії активації для фази $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$, наведеної в [296], і перевищує E_{ef} для фольги з $\lambda=50$ нм, що підтверджує інший механізм утворення фази. Крім того, варто зазначити, що у фользі з $\lambda=50$ нм у процесі осадження спостерігалось утворення первинного шару інтерметалічної сполуки Al_2Cu на межі розділу між шарами алюмінію та міді (рис. 6.3), що могло вплинути на кінетику подальшого перетворення.

6.5. Механічні характеристики багатошарових плівок Al/Cu

Відомо, що твердість багат шарових плівок може суттєво залежати від товщини шарів, орієнтаційної епітаксії, структури гранці розділу та способу осадження. Тому представляло інтерес дослідження мікротвердості (НМ) і модуля Юнга (Е) фольг різних періодів модуляції у вихідному стані та після відпалу (рис. 6.16). Видно, що для фольги з $\lambda=50$ нм після осадження НМ=4,7 ГПа (Е=138 ГПа), що в $\sim 2.5-3$ рази більше, ніж для фольги з $\lambda=1000$ нм (НМ=1,6 ГПа, Е = 82 ГПа). Це можна пояснити дією таких механізмів зміцнення: зменшення товщини шару, ефект розміру зерна та легування границі розділу [311]. Відпал досліджених плівок при 150°C приводить до зростання вмісту інтерметалевих сполук, що підвищує мікротвердість та модуль Юнга багат шарових плівок Al/Cu до значень 5,6 ГПа і 147 ГПа для фольги з $\lambda=50$ нм та 2,6 ГПа і 92 ГПа для фольги з $\lambda=1000$ нм, відповідно. Той факт, що твердість фольги з нанорозмірним періодом модуляції ($\lambda=50$ нм) після відпалу при температурах 150°C, 200°C і 500°C залишається приблизно в 2.5-3 рази вищою, ніж у фольги з $\lambda=1000$ нм, свідчить про переважну роль механізму зернограничного зміцнення порівняно із зміцненням міжфазним легуванням [311]. З точки зору можливого використання Al/Cu фольг як присадкових матеріалів для дифузійного зварювання, важливо вивчити вплив відпалу на їх пластичність. Зокрема, коефіцієнт пластичності досліджуваних фольг з $\lambda=50$ нм і 1000 нм у вихідному стані становить 0,78 і 0,83, відповідно. Відпал фольги з $\lambda=50$ нм при температурах від 150°C до 200°C приводить до зниження коефіцієнта пластичності до 0,74. Навпаки, відпал фольги з $\lambda=1000$ нм у цьому діапазоні температур лише незначно знижує коефіцієнт пластичності до 0,82, що може бути зумовлено значним внеском у пластичність великих зерен алюмінію (див.рис. 6.8 і рис. 6.9). Подальше підвищення температури відпалу до 500°C привело до збільшення коефіцієнта пластичності до 0,77 і 0,89 для фольги з періодом модуляції 50 нм і 1000 нм, відповідно.

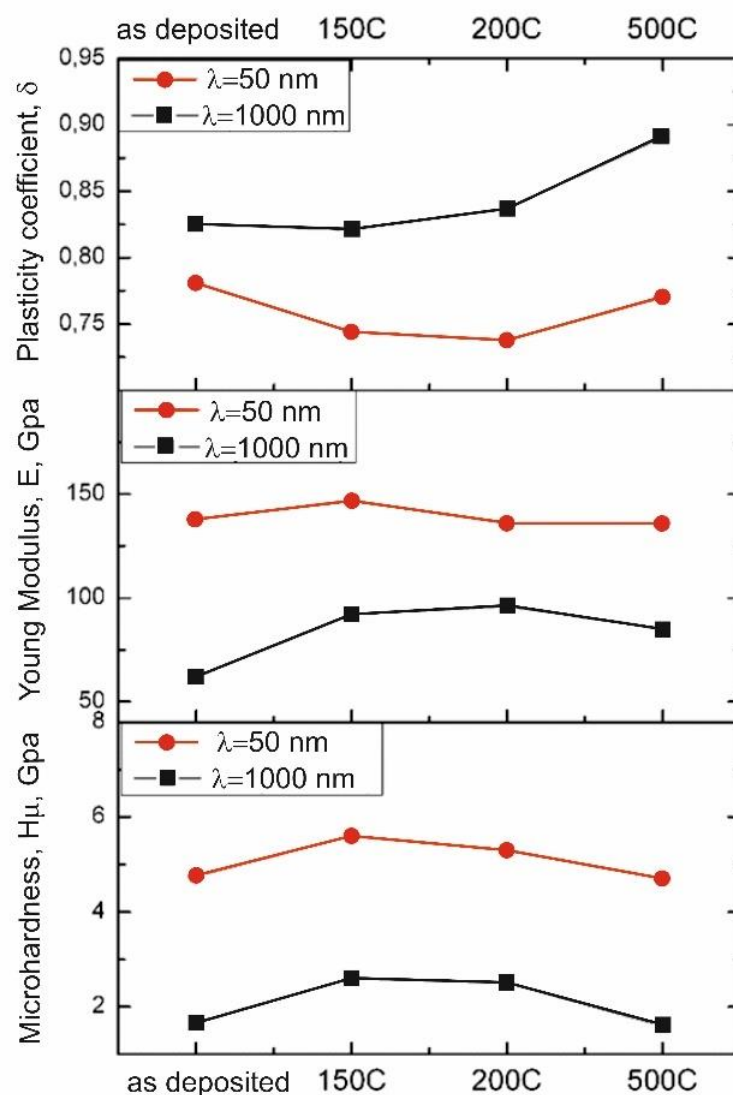
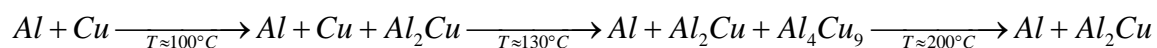


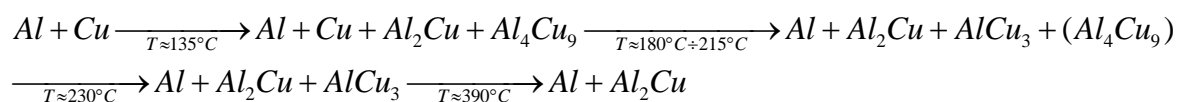
Рис. 6.16. Механічні властивості фольг з різними періодами модуляції після осадження та відпалу при різних температурах.

6.6. Висновки до розділу 6

1. Встановлено, що період модуляції λ евтектичних багатошарових фольг Al/Cu впливає на послідовність і температурний діапазон реакцій. В залежності від періоду модуляції послідовність фазових перетворень можна представити, як:



для фольг з $\lambda = 50$ нм;



для фольг з $\lambda=1000$ нм.

Аналіз послідовності фазових перетворень дозволяє зробити припущення, що утворення фаз Al_2Cu і $\gamma_2-Al_4Cu_9$ відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu , а також між шарами Al_2Cu і Cu , відповідно, тоді як утворення фази β_1-AlCu_3 , імовірно, відбувається на границях стовпчастих зерен міді.

2. Показано, що у випадку багатошарових плівок Al/Cu з $\lambda=50$ нм в результаті перемішування атомів між шарами в процесі осадження утворюється пересичений твердий $Al(Cu)$ з вмістом міді близько 3.1 ат.%. Для фольги з $\lambda=1000$ нм при нагріванні до температури початку фазових перетворень спостерігається формування твердого розчину з максимальним вмістом міді до 2.5 ат.%, а вміст міді в твердому розчині для обох видів фольги знижується до 0,5-0,6 ат.%.

3. Встановлено, що утворені в результаті реакцій метастабільні фази β_1-AlCu_3 та $\gamma_2-Al_4Cu_9$, а також у випадку фольги Al/Cu з $\lambda = 50$ нм фаза $\Theta-Al_2Cu$ мають аксіальну текстуру. При цьому між напрямками текстур вихідних фаз Al і Cu та утворених фаз спостерігаються наступні орієнтаційні співвідношення:

$$\langle 111 \rangle_{Al} // \langle 111 \rangle_{Cu} // \langle 110 \rangle_{\Theta-Al_2Cu} // \langle 110 \rangle_{\gamma-Al_4Cu_9} \text{ для фольг з } \lambda=50 \text{ нм;} \\ \langle 111 \rangle_{Al} // \langle 111 \rangle_{Cu} // \langle 110 \rangle_{\beta_1-AlCu_3} \text{ для фольг з } \lambda=1000 \text{ нм.}$$

Наявність орієнтаційних співвідношень між напрямками текстури початкових фаз Al і Cu та утворених фаз $\Theta-Al_2Cu$, β_1-AlCu_3 і $\gamma_2-Al_4Cu_9$ може свідчити про зниження поверхневої енергії та енергетичного бар'єру для утворення цих інтерметалевих сполук, що полегшує їх формування.

4. Показано, що перетворення $Al \rightarrow Al_2Cu$ приводить до зменшення питомого об'єму на атом на 9,8%, а перетворення $Cu \rightarrow AlCu_3$ і $Cu \rightarrow Al_4Cu_9$ — до його збільшення на 3,18% і 7,29%, відповідно. Аналіз орієнтаційних зв'язків між текстурними напрямками вихідної фази Cu та утворених фаз β_1-AlCu_3 і γ_2-

Al_4Cu_9 вказує на можливий зсувний механізм перетворення від ГЦК міді до структур на основі ОЦК фази.

5. Дослідження Al/Cu фольг за допомогою диференціальної скануючої калориметрії показало, що питома кількість теплоти в результаті екзотермічної реакції формування інтерметалевих сполук у фольгах з малим періодом модуляції приблизно в 2-2,5 рази більша, ніж у фольгах з великим періодом, що пов'язано зі збільшенням кількості реакційних інтерфейсів на одиницю об'єму. Методом Кіссінджера визначено енергію активації утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ у фольгах з $\lambda=1000$ нм: $E_{\beta_1\text{-AlCu}_3} \approx 141,6$ кДж/моль $= 1.46$ еВ. Для фольги з $\lambda=50$ нм визначено ефективну енергію активації процесу, що складається з двох конкуруючих реакцій з утворенням фаз $\Theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ та $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$: $E_{\text{ef}}=124$ кДж/моль $= 1,29$ еВ.

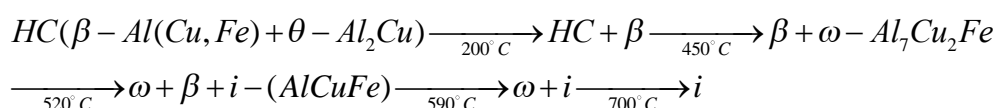
6. Встановлено, що збільшення об'ємної частки інтерметалевих фаз $\Theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\beta_1\text{-AlCu}_3$ та $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ під час відпалу супроводжується підвищенням мікротвердості та модуля Юнга багат шарової фольги Al/Cu . Показано, що твердість фольги з нанорозмірним періодом модуляції ($\lambda=50$ нм) у вихідному стані та після відпалу при температурах 150°C , 200°C і 500°C залишається приблизно в 3 рази вищою, ніж у фольги з $\lambda=1000$ нм, що свідчить про переважаючу роль механізму зернограничного зміцнення. При цьому встановлено, що пластичність фольги з $\lambda=1000$ нм є вищою, ніж у фольги з $\lambda=50$ нм, що пов'язано зі значним внеском у пластичність великих зерен алюмінію.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено наукові засади створення покриттів, що містять квазікристалічні та/або апроксимантні фази в системах сплавів на основі алюмінію. Це вирішує важливу проблему фізики твердого тіла, яка полягає у встановленні зв'язку між властивостями матеріалів зі складною кристалічною будовою, їх структурними особливостями та внутрішніми напруженнями.

1. На прикладі систем Al-Cu-Fe, Al-Cr-Fe, та Al-Co вперше показано, що в інтервалі температур осадження $0,5 \dots 0,7$ від температури плавлення сплаву ($T_{пл}$) формування квазікристалічної або кристалічної апроксимантної структури вакуумного конденсату відбувається безпосередньо при осадженні суміші парових фаз компонентів у відповідних співвідношеннях. Встановлено, що зниження температури осадження до $0,4 \dots 0,45 T_{пл}$ приводить до зменшення розміру зерен квазікристалічної або апроксимантної фази до наномасштабного рівня. Визначено умови формування гетерофазних покриттів, які містять фази зі складною кристалічною будовою (ікосаедричну і-фазу, апроксимантні фази: моноклінну λ , кубічну γ та орторомбічну O) та інші кристалічні фази (кубічну β -, тетрагональну ω -, твердий розчин алюмінію): $(i+\beta)$ -AlCuFe, $(i+\omega)$ -AlCuFe, $(Al+\lambda)$ -AlCrFe, $(\gamma+O)$ -AlCrFe.

2. Встановлено, що осадження при низьких температурах підкладки (нижче $0,45 T_{пл}$) покриттів $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$ зі складом, близьким до хімічного складу рівноважної ікосаедричної фази, приводить до формування гетерофазної нанозеренної структури, що містить кубічну β -Al(Cu,Fe) та тетрагональну θ - Al_2Cu фази. Визначена можливість формування стабільної квазікристалічної і- $(AlCuFe)$ фази шляхом наступних твердофазних реакцій в процесі відпалу наноструктурованого покриття $Al_{63}Cu_{26}Fe_{11}$:



3. Встановлено, що охолодження до кімнатної температури осаджених на кремнієві підкладки при високих температурах квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe призводить до виникнення розтягуючих напружень, які можуть спричинити їх розтріскування або відшарування. Промодельовано розподіл залишкових напружень у покриттях та визначено вплив коефіцієнтів температурного розширення матеріалів підкладок та різних типів буферних шарів на величину напружень у квазікристалічних покриттях системи Al-Cu-Fe.

4. Вперше встановлено можливість вимірювання залишкових напружень у квазікристалічних покриттях за допомогою модифікованого рентгенівського методу $\sin^2\psi$. Виявлено, що основний внесок у залишкові напруження у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe-B та Al-Cu-Fe вносять термічні напруження, які виникають через різницю між коефіцієнтами температурного розширення підкладки та покриття.

5. Визначено, що основним механізмом релаксації напружень у покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування. Величину критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу покриття оцінено на рівні $(1,6 \pm 0,1)$ МПа \cdot м $^{1/2}$. На основі експериментально визначених величин ЛКТР та критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe розраховано їх критичну товщину, перевищення якої може призвести до наскрізного розтріскування покриття. Аналіз поверхонь квазікристалічних покриттів, осаджених при різних температурах на підкладки з різних матеріалів (сплав K10, сталі K600, K890 і K110), показав, що інтенсивне розтріскування покриття спостерігається при товщинах, більших за критичну.

6. Встановлено, що мікротвердість квазікристалічної фази у вакуумних покриттях змінюється немонотонно: при зменшенні розміру зерен від субмікронних величин до 40-50 нм – зростає, а при подальшому зменшенні нижче 40 нм – спадає, що пов'язується із зміною механізму пластичної деформації в таких матеріалах. Зростання мікротвердості при зменшенні

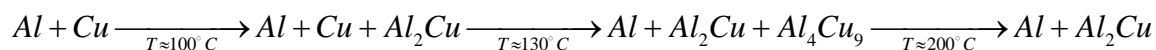
розміру зерен і наявності вакансій в структурі покриттів пов'язується із зниженням швидкості накопичення фазонних дефектів в ікосаедричній структурі, які призводять до її знеміцнення. Таким чином, для досягнення деякої критичної концентрації фазонних дефектів потрібна більш висока деформація матеріалу покриття. В той же час, при розмірах зерен $\sim 30\text{-}40$ нм спостерігається поява додаткової більш пластичної β -кубічної фази, яка сприяє зниженню межі плинності і мікротвердості покриття.

7. Визначено, що двофазне покриття Al-Cu-Fe, яке містить ікосаедричну квазікристалічну та β -кубічну фази, демонструє коефіцієнт тертя, близький до однофазного квазікристалічного покриття, але значно вищу зносостійкість завдяки впливу більш пластичної β -фази. Низька зносостійкість однофазного квазікристалічного покриття пов'язана з його розтріскуванням під дією індентора. Встановлено, що однофазні квазікристалічні покриття характеризуються меншим зношуванням внаслідок фретингу у порівнянні з гетерофазними покриттями, що обумовлено зниженою поверхневою енергією квазікристалів.

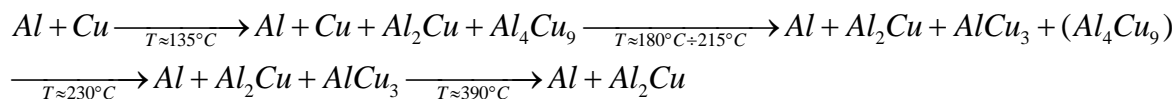
8. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен в квазікристалічних та апроксимантних матеріалах до наномасштабних величин приводить до значного зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Показано, що температурна залежність демпфуючої здатності в наноструктурованих матеріалах зі складною кристалічною будовою має пороговий характер: демпфування починає експоненціально зростати при температурах, вищих 500 К. При цьому демпфуюча здатність цих матеріалів має слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 300..600 К. Така поведінка пов'язується зі зміною механізму дисипації енергії з дислокаційного на переважно зернограничний при переході від мікро- до наномасштабного розміру зерен у квазікристалічних та апроксимантних вакуумних конденсатах.

9. Встановлено, що період модуляції λ евтектичних багат шарових фольг Al/Cu впливає на послідовність і температурний діапазон реакцій, в результаті

яких формується метастабільна апроксиманта фаза $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. В залежності від періоду модуляції послідовність фазових перетворень можна представити як:



для фольг з $\lambda=50$ нм;



для фольг з $\lambda=1000$ нм.

Запропоновано модель, згідно з якою утворення фаз Al_2Cu і $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ в багатошарових фольгах відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu та між Al_2Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ відбувається на границях стовпчастих зерен міді.

10. Встановлено, що питома кількість теплоти в результаті екзотермічної реакції формування інтерметалевих сполук у фольгах з малим періодом модуляції приблизно в 2-2,5 рази більша, ніж у фольгах з великим періодом, що пов'язано зі збільшенням кількості реакційних інтерфейсів на одиницю об'єму. Методом Кіссінджера визначено енергію активації утворення фази $\beta_1\text{-AlCu}_3$ у фольгах з $\lambda=1000$ нм: $E_{\beta_1\text{-AlCu}_3} \approx 141,6$ кДж/моль = 1.46 еВ. Для фольги з $\lambda=50$ нм визначено ефективну енергію активації процесу, що складається з двох конкуруючих реакцій з утворенням фаз $\Theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ та $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$: $E_{\text{ef}}=124$ кДж/моль = 1,29 еВ.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Shechtman D. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // *Phys. Rev. Lett.* -1984.- Vol. 53. - P. 1951-1953.
- [2] Mackay A.L. Crystallography and the Penrose pattern / A.L. Mackay // *Physica.* – 1982.- Vol. 114A. – P. 609–613.
- [3] Levine D. Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures / D. Levine, P.J. Steinhardt // *Phys. Rev. Lett.* -1984.- Vol. 53. – P. 2477–2480.
- [4] Levine D. Quasicrystals. I. Definition and structure / D. Levine, P.J. Steinhardt // *Phys. Rev. B* -1986.- Vol. 34, P. 596–616.
- [5] Madison A.E. Symmetry of icosahedral quasicrystals. / A.E. Madison // *Struct. Chem.* -2015.- Vol. 26.- P. 923–942.
- [6] Lifshitz, R. Quasicrystals: A Matter of Definition. /R. Lifshitz // *Foundations of Physics.* -2003. -Vol. 33. -P. 1703–1711.
- [7] Bohr H. Almost periodic functions / H. Bohr // New York: Chelsea Pubs. Co. 1947, P.113.
- [8] Shen, B. Fractal Structure of Quasicrystals / B. Shen // In: Kruhl, J.H. (eds) *Fractals and Dynamic Systems in Geoscience.* Berlin: Springer Nature. -1994. 337-348 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07304-9_25.
- [9] Fang F. The Unexpected Fractal Signatures in Quasicrystals and Prime Number Distribution / F. Fang, K. Irwin, *Fractal Fract.* -2019.-Vol. 3, №9, P. 1-9.
<https://doi.org/10.3390/fractalfract3040049>
- [10] Lifshitz R. The definition of quasicrystals / R. Lifshitz // *Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch., Condens. Matter.* -2000.- Vol. 8.- P. 1-4.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0008152>
- [11] He L.X. One-dimensional quasicrystals in rapidly solidified alloys / L.X. He, H.Z. Li, Z. Zhang, and K.H. Kuo // *Phys.Rev.Lett.* –1988.- V.61. –p. 1116-1118.
- [12] Mackay A.L. Crystallography and the Penrose pattern / A.L. Mackay // *Physica (Amsterdam)* - 1982. -Vol. 114A. – P. 600—613.

- [13] Shevchenko V.Ya, On the structure of quasicrystals in the higher dimensional space / V.Ya. Shevchenko, G.V. Zhizhin, and A.L. Mackay // Russian Chemical Bulletin. -2013.- Vol. 62. - P. 265-269.
- [14] Janot C. Quasicrystals as a Hierarchy of clusters / C. Janot and M. de Boissieu // Phys. Rev. Lett. - 1994.-Vol. 72 - P. 1674-1677.
- [15] Janot C. Conductivity in quasicrystals via hierarchically variable-range hopping / C. Janot // Phys. Rev. B. –1996.- Vol. 53 P.181-191.
- [16] Dong C. Cluster-based composition rule for stable ternary quasicrystals in Al-(Cu, Pd, Ni)-TM systems / C. Dong, J.B. Qiang, Y.M. Wang, N. Jiang, J. Wu & P. Thiel // Phil. Mag. -2006.- Vol. 86. P. 263-274.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786430500281308>
- [17] Dong C. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses / C. Dong, Q. Wang, J.B. Qiang, Y.M. Wang et.al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) R273–R291 doi:10.1088/0022-3727/40/15/R01.
- [18] Grunbaum B. Tilings and Patterns / B. Grunbaum and G.C. Shephard // New York: Dover Publications. -1987. - P.720.
- [19] Goldman A.I. Quasicrystals and crystalline approximants / A.I. Goldman K.F. Kelton // Rev. Mod. Phys.-1993.- V.65. – P. 213 -230.
- [20] Fang F. An Icosahedral Quasicrystal and E8 derived quasicrystals / F. Fang, K. Irwin // Metric Geometry preprint arXiv.- 2015. –
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1511.07786>
- [21] Wang N. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry, / N. Wang, H. Chen, K.H. Kuo // Phys.Rev. Let. -1987.- Vol. 59. 1010-1013.
- [22] Bendersky L. Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis / L. Bendersky // Phys. Rev. Lett. -1985.- Vol. 55. – P. 1461-1465.
- [23] Ishimasa T. New Ordered State Between Crystalline and Amorphous in Ni-Cr Particles / T. Ishimasa, H.U. Nissen, Y. Fukano // Phys. Rev. Lett. -1985. – Vol. 55.- P. 511–513.

- [24] Fischer S. Colloidal quasicrystals with 12-fold and 18-fold diffraction symmetry / S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer P. Lindner and S. Forster // Proc. Natl. Acad. Sci. USA -2011. -Vol. 108.- P. 1810-1814.
- [25] Dubois J.-M., Useful Quasicrystals / J.-M. Dubois // Ecole des Mines de Nancy, France. -2005. - p. 504.
- [26] Elser V. The diffraction pattern of projected structures //Acta Cryst. –1986. – Vol.A42. - p. 36-43.
- [27] Овидько И.А. Дефекты в конденсированных средах. Л.: Знание, 1991, с. 195-205.
- [28] Lubensky T.C., Socolar J.E.C., Steinhardt P.J., Bancel, and Heiney P.A. Distortion and peak broadening in quasicrystal diffraction patterns // Phys. Rev. Lett. –1986. - V.57.- p.1140.
- [29] Socolar J.E.C. and D.C. Wright, Explanation of peak shapes observed in diffraction from icosahedral quasicrystals // Phys. Rev. Lett. -1987.- V.59, No.2, p. 221 - 224.
- [30] Коржик В.Н., Куницкий Ю.А., Шматко О.А. Квазикристаллические материалы и покрытия. К.: ИМЗН, 1999, с. 22-23.
- [31] Хананов Ш.Х. Структурный фактор и фазонные степени свободы квазикристаллов // Физика металлов и металловедение. –1998. - т.85, No. 6, с. 38-50.
- [32] Elser V. and Henley C.L., Crystal and Quasicrystal Structures in Al-Mn-Si Alloys // Phys.Rev. Lett. -1985.- Vol.55(26).- p. 2883.
- [33] Elser V. Indexing problems in quasicrystal diffraction // Phys Rev. B -1985.- Vol. 32. - p.4892-4898.
- [34] Elser V. The Diffraction Pattern of Projected Structures // Acta Cryst. A -1986.- Vol. 42, p. 36-43.
- [35] Bancel P. A., Heiney P.A, Stephens P.W., Goldman A.I., and Horn P.M. Structure of rapidly quenched Al-Mn // Phys. Rev. Lett. -1986.- Vol. 54.- p. 2422.

- [36] Cahn J.W., Shechtman D., and Gratias D, J. Indexing of icosahedral quasiperiodic crystals // *Mater. Res.*- 1986.- 1, p. 13.
- [37] Tsai A. P., Inoue A. and Masumoto T. Stable decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals, *Materials Transactions // JIM.* -1989.- Vol. 30. – pp. 666–676.
- [38] Grushko B. and Velikanova T. Ya. Stable and metastable quasicrystals in Al-based alloy systems with transition metals // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2004. – Vol. 367. – pp. 58–63.
- [39] Rabe K.M., Kortan A.R., Phillips J.C., et al. Quantum diagrams and the prediction of new ternary quasicrystals, *Phys. Rev. B.* -1991- Vol. 43- p. 6280.
- [40] Haussler P. Interrelations between atomic and electronic structures—Liquid and amorphous metals as model systems // *Phys. Rep.* – 1992. – Vol. 222. – pp. 65.
- [41] Mizutani U., Takeuchi T., Sato H. Interpretation of the Hume–Rothery rule in complex electron compounds: γ -phase Cu₅Zn₈ Alloy, FK-type Al₃₀Mg₄₀Zn₃₀ and MI-type Al₆₈Cu₇Ru₁₇Si₈ 1/1–1/1–1/1 approximants // *Prog. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 49. – pp. 227.
- [42] Kasper J. S. Theory of Alloy Phases // *American Society of Metals Symposium.* – 1956. – pp. 269.
- [43] Ranganathan S., Inoue A. An application of Pettifor structure maps for the identification of pseudo-binary quasicrystalline intermetallics // *Acta Materialia.* – 2006. – Vol. 54. – pp. 3647–3656.
- [44] Frank F.C., Kasper J.S. Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles // *Acta Crystallogr.* – 1958. – Vol. 11. – pp. 184.
- [45] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – pp. 277.
- [46] Laves F. In: Westbrook J.H., editor. Intermetallic compounds. – New York (NY): Wiley; 1967. – pp. 129.
- [47] Jeevan H.S., Ranganathan S. A new basis for the classification of quasicrystals // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2004. – Vol. 334&335. – pp. 184–189.

- [48] Villars P., Phillips J.C., Chen H.S. Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 57. – pp. 3085.
- [49] Pettifor D.G. A chemical scale for crystal-structure maps // Solid State Commun. – 1984. – Vol. 51. – pp. 31.
- [50] Pettifor D.G. Structure maps for pseudobinary and ternary phases // Mater Sci Technol. – 1988. – Vol. 4. – pp. 675.
- [51] Villars P., Brandenburg K., Berndt M., LeClair S., et al. Binary, ternary and quaternary compound former/nonformer prediction via Mendeleev number // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 317–318. – pp. 26–38.
- [52] Allahyari Z., Oganov A. Nonempirical Definition of the Mendeleev Numbers: Organizing the Chemical Space // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, No. 43. – pp. 23867-23878.
- [53] Li C., Ranganathan S., Inoue A. Initial crystallization processes of Hf–Cu–M (M=Pd, Pt or Ag) amorphous alloys // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49. – pp. 1903.
- [54] Villars P., Girgis K. Regularities in binary intermetallic compounds // K. Z. Metallkd. – 1982. – Vol. 73. – pp. 455.
- [55] Lee C.S., Miller G.J. Experimental and Theoretical Studies of Elemental Site Preferences in Quasicrystalline Approximants (R-Phases) within the Li–Mg–Zn–Al System // Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 40. – pp. 338.
- [56] Bergman G., Waugh J.L.T., Pauling L. The Crystal Structure of the Metallic Phase $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ // Acta Cryst. – 1957. – Vol. 10. – pp. 254.
- [57] Elser V. In: Fujiwara T, Ogawa T, editors. Quasicrystals. – Berlin/Heidelberg: Springer; 1990. – pp. 38.
- [58] Mackay A.L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres // Acta Crystallogr. – 1962. – Vol. 15. – pp. 916.
- [59] Hiraga K., Sugiyama K., Ohsuna T. Atom cluster arrangements in cubic approximant phases of icosahedral quasicrystals // Philos. Mag. A. – 1998. – Vol. 78. – pp. 1051.
- [60] Kreiner G., Franzen H.F. The crystal structure of $\lambda\text{-Al}_{14}\text{Mn}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 261. – pp. 83-104.

- [61] Yang Q.B. Structures of $Ti_2(Ni, V)$ in crystalline and quasicrystalline phases // *Philos. Mag. Lett.* – 1988. – Vol. 57. – pp. 171.
- [62] Tamura N. The concept of crystalline approximants for decagonal and icosahedral quasicrystals // *Philos. Mag. A.* – 1997. – Vol. 76. – pp. 337.
- [63] Liu C., Kitahara K., Ishikawa A., Hiroto T., Singh A., Fujita E., Katsura Y., Inada Y., Tamura R., Kimura K., Yoshida R. Quasicrystals predicted and discovered by machine learning // *Phys. Rev. Materials.* – 2023. – Vol. 7. – pp. 093805. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.093805>.
- [64] Liu C., Fujita E., Katsura Y., Inada Y., Ishikawa A., Tamura R., Kimura K., Yoshida R. Machine Learning to Predict Quasicrystals from Chemical Compositions // *Adv. Mater.* – 2021. – Vol. 33. – pp. 2102507.
- [65] Dong C., Wang Q., Chen W., Zhang Q., Qiang J., Wung Y. Cluster-based composition rules for ternary alloy systems // *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material.* – 2007. – Vol. 14. – pp. 1-3. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(07\)60096-6](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(07)60096-6).
- [66] Dong C., Perrot A., Dubois J.M., Belin E. Hume-Rothery phases with e/a constant value and their related electronic properties in Al-Cu-Fe-(Cr) quasicrystalline systems // *Materials Science Forum.* – 1994. – Vol. 403. – pp. 150–151.
- [67] Fung K.K., Zou X.D., Yang C.Y. Transmission electron microscopy study of $Al_{13}Fe_4$ tenfold twins in rapidly cooled Al-Fe alloys // *Phil. Mag. Lett.* – 1987. – Vol. 55. – pp. 27.
- [68] Barbier J.N., Tamura N., Verger-Gaugry J.L. Monoclinic $Al_{13}Fe_4$ approximant phase: a link between icosahedral and decagonal phases // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – Vol. 153–154. – pp. 126.
- [69] He L.X., Wu Y.K., Kuo K.H. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified $Al_{65}Cu_{20}M_{15}$ ($M=Mn, Fe, Co$ or Ni) // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1988. – Vol. 7. – pp. 1284–1286.

- [70] Grushko B., Holland-Moritz D., Bickmann K. Decagonal quasicrystals in Al-Co and ternary alloys containing Cu and Ni // *J. Alloys Compounds*. – 1996. – Vol. 236. – pp. 43. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02187-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02187-6).
- [71] Pohla C., Ryder P.L. Quasicrystals in Al-Ni alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1991. – Vol. 134. – pp. 947. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90898-W](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90898-W).
- [72] Grushko B., Holland-Moritz D. High-Ni Al-Ni-Co Decagonal Phase // *Scr. Mater.* – 1996. – Vol. 35(10). – pp. 1141-1146.
- [73] Grushko B., Doblinger M., Wittmann R., Holland-Moritz D. A study of high-Co Al-Ni-Co decagonal phase // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 342. – pp. 30–34. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00119-6).
- [74] Ritsch S., Hiraga K., Beeli C., Gödecke T., Scheffer M., Lück R. Modifications 7 And 8 Of Decagonal Al-Co-Ni // *MRS Online Proceedings Library*. – 1998. – Vol. 553. – pp. 171–176.
- [75] Dong C. The concept of the approximants of quasicrystals // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 33. – pp. 239-243.
- [76] Dong C., Dubois J.M. Quasicrystals and crystalline phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ alloy // *J. Mater. Sci.* – 1991. – Vol. 26. – pp. 1647-1654.
- [77] Dong C., Dubois J.M., Kang S.S., Audier M. The orthorhombic approximant phases of the decagonal phase // *Phil. Mag. B*. – 1991. – Vol. 65. – pp. 107.
- [78] Chien C.L., Lu M. Three states of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 45, No. 22. – pp. 12793-12796.
- [79] Dong C., Dubois J.M. 2D geometrical model of the decagonal phase: tiling units and formation // *J. Non-Crystall. Solids*. – 1993. – Vol. 159. – pp. 107. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91288-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91288-E).
- [80] Dong C., Zhang Q.H., Wang D.H., Wang Y.M. Al-Cu approximants in the Al₃Cu₄ alloy // *Eur. Phys. J. B*. – 1998. – Vol. 6. – pp. 25-32. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91288-E](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91288-E).
- [81] Dong C., Zhang Q., Wang D., Wang Y. Chemical-twinning mode of the B2 structure in relation to Al—Cu approximants // *Philosophical Magazine A*. – 1999. – Vol. 79(3). – pp. 501–510.

- [82] Bradley A.J., Goldactmidt H.J. An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys // *J. Inst. Metals.* – 1939. – Vol. 65. – pp. 389.
- [83] Faudot F., Quivy A., Caivayrac Y., Gratias D., Harmelin M. About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation // *Mater. Sci. Eng, A.* – 1991. – Vol. 133. – pp. 383.
- [84] Dong C., De Boissieu M., Dubois J.M., et al. Real-time study of the growth of Al-Cu-Fe quasicrystals // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1989. – Vol. 8. – pp. 827–830.
- [85] Ranganathan S., Subramaniam A., Tsai A.P., Dong C. BCC derivative structures and their relation to rational approximants to quasicrystals // *Ferroelectrics.* – 2001. – Vol. 250:1. – pp. 201-206.
- [86] Demange V., et al. Study of decagonal approximant and β -brass-type compounds in Al–Cr–Fe thin films // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19. – pp. 2285. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0311>.
- [87] Dong C. The δ -Al₄Cu₉ phase as an approximant of quasicrystals // *Phil. Mag. A.* – 1996. – Vol. 73. – pp. 1519.
- [88] Ge S.P., Kuo K.H. Ordered γ -brass structures coexisting with the decagonal quasicrystal in a Ga₄₆Fe₂₃Cu₂₃Si₈ alloy // *Journal of Materials Research.* – 1999. – Vol. 14(7). – pp. 2799-2805.
- [89] Jeong H.C., Steinhardt P.J. Constructing Penrose-like tilings from a single prototile and the implications for quasicrystals // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 55. – pp. 3520-3532.
- [90] Janot C., de Boissieu M. Quasicrystals as a Hierarchy of clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 72. – pp. 1674-1677.
- [91] Janot C. Conductivity in quasicrystals via hierarchically variable-range hopping // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53, No. 1. – pp. 181-191.
- [92] Janot C. Clusters and properties in quasicrystals // *Proc. Int. Conf. Aperiodic Cryst.*, Ed. by M. de Boissieu, J.-L.; Currat, R. – Singapore: World Scientific; 1998. – pp. 699-714.
- [93] Khanna S.N., Jena P. Assembling crystals from clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69. – pp. 1664-1667.

- [94] Khanna S.N., Jena P. Atomic clusters: Building blocks for a class of solids // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – pp. 13705-13716.
- [95] Fournée V., Belin-Ferre E., Dubois J.M. Study of Al-Cu Hume-Rothery alloys and their relationship to the electronic properties of quasicrystals // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10. – pp. 4231-4244.
- [96] Belin E., Kojnok K., Sadoc A., Traverse A., Harmelin M., Berger C., Dubois J.M. Electronic distributions of Al-Mn and Al-Mn-Si alloys // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – Vol. 4. – pp. 1057.
- [97] Quemerais P. Model of growth for long-range chemically ordered compounds: application to quasicrystals // J. Phys. I. France. – 1994. – Vol. 4. – pp. 1669.
- [98] Khanna S.N., Janot C., Cyrot-Lackmann F. Clusters and aggregates: application to quasicrystals // Proc. Int. Conf. Aperiodic Cryst., France. – 1997. – pp. 401-407.
- [99] Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Лоцко Д.В. и др. Изучение механических свойств квазикристаллической фазы Al-Cu-Fe методом индентирования // Доклады академии наук. – 2000. – Т. 373, №. 4. – С. 470-473.
- [100] Прекул А.Ф., Кузьмин Н.Ю., Щеголихина Н.И. Высокореистивные аномалии металлических сплавов и химическая связь // ФММ. – 2003. – Т. 96, № 2. – С. 45.
- [101] Milman Y.V., Lotsko D.V., Bilous A.M., Dub S.M. Quasicrystalline materials. Structure and mechanical properties // NATO Sci. Ser. II. – 2001. – Vol. 16. – pp. 289-296.
- [102] Urban K., Feuerbacher M., Wollgarten M. Mechanical behavior of quasicrystals // MRS Bulletin. – 1997. – November. – pp. 65-68.
- [103] Kang S.S., Dubois J.M. Compression testing of quasicrystalline materials // Phil. Mag. A. – 1992. – Vol. 66. – pp. 151-163.
- [104] Sordélet D.J., Dubois J.M. Quasicrystals: Perspectives and potential applications // MRS Bulletin. – 1997. – November. – pp. 34-36.
- [105] Besser M.F., Eisenhammer T. Deposition and applications of quasicrystalline coatings // MRS Bulletin. – 1997. – November. – pp. 59-63.

- [106] Takeuchi S., Edagawa K., Tamura R. Deformation mechanism of quasicrystals // *Mater. Sci. Eng.* – 2001. – Vol. A319. – pp. 93.
- [107] Dub S.N., Milman Y.V., Lotsko D.V., Belous A.N. The anomalous behavior of Al-Cu-Fe quasicrystal during nanoindentation // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2001. – Vol. 20. – pp. 1043-1045.
- [108] Shechtman D., Lang C. Quasiperiodic materials: discovery and recent developments // *MRS Bulletin.* – 1997. – November. – pp. 40-42.
- [109] Tsai A.P. Metallurgy of quasicrystals: alloys and preparation // *MRS Bulletin.* – 1997. – November. – pp. 43-48.
- [110] Shaefer R.E. Metallurgy of Quasicrystals // *Scripta Metallurgica.* – 1987. – Vol. 20. – pp. 1187.
- [111] Grenet T., Giroud F., Loubet C., Joulaud J.L., Capitan M. Real-time study of the quasicrystal formation in annealed Al-Cu-Fe metallic multilayers // *Materials Science and Engineering.* – 2000. – Vol. A294-296. – pp. 838.
- [112] Verma A., Chopra K.L. Icosahedral Al-Mn films produced by vapour deposition // *Phil. Mag. Lett.* – 1987. – Vol. 55. – pp. 201.
- [113] Kreider K.G., Biancanniello F.S., Kaufman M.F. Sputter deposition of icosahedral Al-Mn and Al-Mn-Si // *Scripta Metallurgica.* – 1987. – Vol. 21.
- [114] Eisenhammer T., Trampert A. Formation of quasicrystalline AlCuFe by physical vapor deposition: phase selection via nanocluster nucleation // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78. – pp. 262.
- [115] Ichikawa N., Matsumoto O., Hara T., et al. Preparation of Al-Pd-Mn quasicrystal film by laser ablation method // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 33. – pp. L736.
- [116] Knapp J.A., Follstaedt D.M. Formation of Icosahedral Al(Mn) by Directed Energy Processes // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55, No. 15.
- [117] Sordélet D.J., Besser M.F., Anderson I.E. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings // *J. Thermal Spray Technol.* – 1996. – Vol. 5, No. 2. – pp. 161-174.

- [118] Ochin P. Some specific aspects of quasicrystal preparation // New horizons of quasicrystals. – 1997. – pp. 53-61.
- [119] Bonasso N., Pigeat P. Preparation of Al-Cu-Fe ultra-thin quasicrystalline films without protective coatings by MBE: influence of processing // Mater. Sci. Eng. – 2003. – Vol. A239. – pp. 224-229.
- [120] Inoue A., Kimura H.M. Development of high-strength aluminum-based alloys by synthesis of new multicomponent quasicrystals // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 553. – pp. 495.
- [121] Tang F., et al. / Materials Science and Engineering A363. – 2003. – pp. 20–29.
- [122] Galano M., et al. Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – pp. 5120–5130.
- [123] Cassada W.A., Shiflet G.J., Poon S.J. Quasicrystalline grain boundary precipitates in aluminum alloys through solid-solid transformations // Mater. Sci. – 1987. – Vol. 146. – pp. 323–335.
- [124] Cheng S.-L., Yang G.-C., Zhu M., Wang J.-C., Zhou Y. Mechanical properties and fracture mechanisms of aluminum matrix composites reinforced by Al₉(Co, Ni)₂ intermetallics // Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – Vol. 20. – pp. 572–576.
- [125] Kim S.-D., Ko D.-S., Jang W.K., Shin K.S., Kim Y.-W. Precipitation hardening through sacrificial phase in aluminum–quasicrystal metal matrix composites // Materials Science and Engineering A. – 2011. – Vol. 528. – pp. 4845–4848.
- [126] Sordélet D.J., Kramer M.J., Unal O. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasi-crystalline plasma-sprayed coatings // J. Thermal Spray Technol. – 1995. – Vol. 4, No. 3. – pp. 235-244.
- [127] Sordélet D.J., Widener S.D., Tang Y., Besser M.F. Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating // Mater. Sci. Eng. A. – 2000. – Vol. A294-296. – pp. 834-837.
- [128] Follstaedt D.M., Knapp J.A. Icosahedral-Phase formation by Solid-State Interdiffusion // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56, No. 17.

- [129] Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов // ФММ. – 1969. – Т. 28. – С. 4.
- [130] Muller K.H. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58. – pp. 2573.
- [131] Устинов А.И., Мовчан Б.А., Полищук С.С. Получение квазикристаллических покрытий из сплава Al-Cu-Fe электронно-лучевым осаждением в вакууме // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Vol. 24. – pp. 365-374.
- [132] Ustinov A.I., Polischuk S.S. Analysis of the texture of heterogeneous Al-Cu-Fe coatings containing quasicrystalline phase // Scripta Materialia. – 2002. – Vol. 47. – pp. 881-886. DOI: [http://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00380-9](http://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00380-9).
- [133] Polishchuk S.S., Movchan B.A., Ustinov A.I. Formation of nanoquasicrystalline Al-Cu-Fe coatings by EB-PVD method // Ferroelectrics (Proceedings of International Conference on Aperiodic Crystals 2003). – 2004. – Vol. 305. – pp. 249-252. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150190490462964>.
- [134] Ustinov A.I., Movchan B.A., Polishchuk S.S. Formation of nanoquasicrystalline Al-Cu-Fe coatings at electron beam vapor deposition // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 50. – pp. 533-538. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.10.025>.
- [135] Groves J.F. Directed Vapor Deposition. Ph.D. Dissertation, University of Virginia. – 1998.
- [136] Erikson E.D. Thickness distribution of a metal-alloy from a high-rate electron-beam source // J. Vac. Sci. Technol. – 1974. – Vol. 11(1). – pp. 366.
- [137] Rao M., Berne B.J., Kalos M.H. Computer simulation of the nucleation and thermodynamics of microclusters // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 68(4). – pp. 1325.
- [138] Smirnov B.M., Strizhev A.J. Kinetics of clustering processes in expanding vapors // Physica Scripta. – 1994. – Vol. 49. – pp. 615.
- [139] Thornton J.A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings // J. Vac. Sci. Technol. – 1975. – Vol. 12(4). – pp. 830.

- [140] Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. A molecular dynamics study of nickel vapor deposition: temperature, incident angle and adatom energy effects // *Acta Mater.* – 1997. – Vol. 45(4). – pp. 1513.
- [141] French B.L., Daniels M.J., Biello J.C. Investigation of the fracture toughness of radio frequency magnetron sputtered AlCuFe films via white-beam synchrotron radiography/topography // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – pp. A44.
- [142] Березина А.Л., Монастырская Т.А., Давиденко А.А., Дубоделов В.И., Спусканюк В.З., Фиксен В.Н. Влияние обработки расплава в МГД-установке и интенсивной пластической деформации на структуру и свойства силуминов // *Металлофиз. Новейшие Технол.* – 2009. – Vol. 31. – pp. 1417.
- [143] Бадиленко Г.Ф., Кривокрасов А.К., Мовчан Б.А. Проблемы специальной...
- [144] Duguet T., Fournée V., Dubois J.M., Belmonte T. Study by optical emission spectroscopy of a physical vapour deposition process for the synthesis of complex AlCuFe(B) coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 205(9). – pp. ...
- [145] Balzar D. Defect and Microstructure Analysis from Diffraction (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, No. 10) (Eds. R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala) // New York: Oxford University Press. – 1999. – pp. 94.
- [146] Hielscher R., Schaeben H. A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm // *J. Appl. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 41. – pp. 1024.
- [147] de Keijser Th.H., Langford J.L., Mittemeijer E.J., Vogel A.P. // *J. Appl. Cryst.* – 1982. – Vol. 15. – pp. 308.
- [148] Delhez R., de Keijser Th.H., Mittemeijer E.J., Langford J.L. Size and strain parameters from peak profiles: sense and nonsense // *Aust. J. Phys.* – 1988. – Vol. 41. – pp. 213-217.
- [149] Рябошапка К.П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами. – К.: Наукова думка. – 1993. – pp. 39-46.
- [150] de Keijser Th.H., Mittemeijer E.J., Rozendaal H.C. The determination of crystallite size and lattice strain parameters in conjunction with the profile

refinement method for the determination of crystal structures // J. Appl. Cryst. – 1983. – Vol. 16. – pp. 309.

[151] Ishii Y. Phason softening and structural transitions in icosahedral quasicrystals. // Phys. Rev. B. –1992. –V.45, No.2, p. 5228 - 5239.

[152] Horn P.M., Malzfeldt W., DiVincenzo D.P., Toner J., Gambino R. Systematics of disorder in quasiperiodic material // 1986. – Vol. 57, No. 12. – pp. 1444.

[153] Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis // Proc. R. Soc. (Lond.) A. – 1909. – Vol. 82. – pp. 172.

[154] Ma C.-H., Huang J.-H. Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 418. – pp. 73–78.

[155] Budai J.D., Tischler J.Z., Habenschuss A., Ice G.E., Elser V. X-ray diffraction study of phason strain field in oriented icosahedral Al-Mn // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – pp. 2304-2307.

[156] Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // Acta Metall et Mater. – 1993. – Vol. 41, No. 9. – pp. 2523.

[157] Галанов Б.А., Мильман Ю.В., Чугунова С.И., Гончарова И.В. Исследование механических свойств высокотвердых материалов методом индентирования // Сверхтвердые материалы. – 1999. – No. 3. – pp. 25–38.

[158] Мильман Ю.В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локальной нагрузки жестким индентором // Материаловедение XXI века. – К: Наукова думка. – 1999. – pp. 637-656.

[159] Игнатович С.Р., Закиев И.М., Закиев В.И. Определение микромеханических характеристик поверхности материалов с использованием наноиндентометра «Микрон-гамма» // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – No. 42. – pp. 86–89.

- [160] Milman Yu.V., Dub S., Golubenko A. Plasticity characteristics obtained through instrumental indentation // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2008. – Vol. 1049. – pp. 123–128.
- [161] Dubois J.M., de Weerd M.C., Brenner J., Sales M., Mozdzen G., Merstallinger A., Belin-Ferré E. Surface energy of complex – and simple – metallic compounds as derived from friction test in vacuum // Philosophical Magazine. – 2006. – Vol. 86(6–8). – pp. 797–805.
- [162] Sales M., Merstallinger A., Brunet P., de Weerd M.C., Khare V., Traxler G., Dubois J.M. Cold welding and fretting tests on quasicrystals and related compounds // Philosophical Magazine. – 2006. – Vol. 86(6–8). – pp. 965–970.
- [163] Ustinov A., Polishchuk S., Skorodzievskii V., Bliznuk V. Effect of grain size on damping capacity of quasicrystalline Al-Cu-Fe materials // Surface and Coating Technology. – 2008. – Vol. 202. – pp. 5812-5816. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.049>.
- [164] Ustinov A.I., Nekrasov A.A., Perederiy V.A., Sviridov A.M., Skorodzievskii V.S., Taranenko V.N. Device for dissipate properties research of metallic flat samples with coating // Zavodskajalaboratoria. – 2012. – Vol. 10. – pp. 41-44.
- [165] Ustinov A.I., Skorodzievskii V.S., Kosenko N.S. A study of the dissipative properties of homogeneous materials deposited as coatings. Part 1: Method for the determination of the amplitude dependence of the true vibration decrement for the coating material // Strength of Materials. – 2007. – Vol. 39(6). – pp. 663-670. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11223-007-0076-3>.
- [166] Чернушенко А.М., Майбородин А.В. Измерение параметров электронных приборов дециметрового и сантиметрового диапазонов волн. – М.: «Радио и связь». – 1986. – pp. 336.
- [167] Вольман В.И., Пименов Ю.М. Техническая электродинамика. – М.: Связь. – 1971. – pp. 488. P. Lindquist, et al., Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – pp. 630.

- [168] Dubois J.-M. Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41(20). – pp. 6760-6777.
- [169] Dubost B., Lang J.M., Tanaka M., Sainfort P., Audier M. Large AlCuLi Single Quasicrystals with Triacantahedral Solidification Morphology // *Nature*. – 1986. – Vol. 324. – pp. 48-50.
- [170] Tsai A.P., Inoue A., Matsumoto T. A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 26. – pp. 1505.
- [171] Kelton K.F., Kim W.J., Stroud R.M. A stable Ti-based quasicrystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – pp. 3230–3232.
- [172] Tsai A.P., Guo J.Q., Abe E., Takakura H., Sato T.J. A stable binary quasicrystal // *Nature*. – 2000. – Vol. 408. – pp. 537.
- [173] Huttunen-Saarivirta E. Review Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review // *J. Alloys and Comp.* – 2004. – Vol. 363. – pp. 150–174.
- [174] Rouxel D., Pigeat P. Surface Oxidation and Thin Film Preparation of AlCuFe Quasicrystals // *Progress in Surface Science*. – 2006. – Vol. 81. – pp. 488-514.
- [175] Weisbecker P., Bonhomme G., Bott G., Dubois J.M. The oxidation at 500°C of AlCuFe quasicrystalline powders: a X-ray diffraction study // *J Non-Cryst Solids*. – 2005. – Vol. 351(19–20). – pp. 1630–1638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.053>.
- [176] Ustinov A.I., Polishchuk S.S. Peculiarities of structure and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings produced by EBPVD process // *Philosophical Magazine*. – 2005. – Vol. 86, No. 6-8. – pp. 971-977.
- [177] Mikhalenkov V.S., Tsapko E.A., Polishchuk S.S., Ustinov A.I. Positron annihilation study of vacancy-type defects in stoichiometric and non-stoichiometric Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 386. – pp. 192-196.

- [178] Ohring M. In: Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure (second ed.) // Academic Press. – 2002. – pp. 497–504.
- [179] Bak P. Where are the atoms? // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – pp. 861–864.
- [180] Mihalkovič M., Widom M. Spontaneous formation of thermodynamically stable Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal from realistic atomistic simulations // Phys. Rev. Res. – 2020. – Vol. 2. – pp. 013196.
- [181] Поліщук С.С. Закономірності формування квазікристалічної структури в системі Al-Cu-Fe при осадженні із парової фази. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2004.
- [182] Pavlyuchkov D., Balanetsky S., Kowalski W., Surowiec M., Grushko B. Stable decagonal quasicrystals in the Al-Fe-Cr and Al-Fe-Mn alloy systems // J. Alloys Comp. – 2009. – Vol. 477. – pp. L41-L44.
- [183] Kang S.S., Malaman B., Venturini G., Dubois J.M. Structure of the Quasicrystal-Approximant Phase $\text{Al}_{61.3}\text{Cu}_{7.4}\text{Fe}_{11.1}\text{Cr}_{17.2}\text{Si}_3$ // Acta Cryst. – 1992. – Vol. B48. – pp. 770-776.
- [184] Ranganathan S., Subramaniam A. Orthorhombic rational approximants for decagonal quasicrystals // Bull. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 26. – pp. 627–631.
- [185] Demange V., Machizaud F., Dubois J.M., Andereg J.W., Thiel P.A., Sordélet D.J. New approximants in the Al–Cr–Fe system and their oxidation resistance // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 342. – pp. 24–29.
- [186] Saitoh K., Yokosawa T., Tanaka M., Tsai A.P. Structural studies of monoclinic approximants of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and T2-inflated $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ by the high-angle annular dark-field method // Journal of Electron Microscopy. – 1999. – Vol. 48(2). – pp. 105-114.
- [187] He Z.B., Zou B.S., Kuo K.H. The monoclinic $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ revisited // J. Alloys Comp. – 2006. – Vol. 417. – pp. L4-L8.

- [188] Li X.Z., Dong C., Dubois J.M. Structural Study of Crystalline Approximants of the Al-Cu-Fe-Cr Decagonal Quasicrystal // J. Appl. Cryst. – 1995. – Vol. 28. – pp. 96-104.
- [189] Sui H.X., Li X.Z., Kuo K.H. Hexagonal Al₈₁Fe₈Cr₁₁ with $a \approx 4.00$ nm and $c \approx 1.24$ nm // Phil. Mag. Lett. – 1999. – Vol. 79. – pp. 181–185.
- [190] Ranganathan S., Subramaniam A., Tsai A.P., Dong C. BCC derivative structures and their relation to rational approximants to quasicrystals // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 250:1. – pp. 201-206. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190108225065>.
- [191] Ge S.P., Kuo K.H. Ordered γ -brass structures coexisting with the decagonal quasicrystal in a Ga₄₆Fe₂₃Cu₂₃Si₈ alloy // J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14. – pp. 2799.
- [192] Ustinov A., Polishchuk S., Skorodzievskii V., Telychko V. Structure and properties of quasicrystalline and approximant EBPVD coatings of Al-based systems // Z. Kristallogr. – 2008. – Vol. 224. – pp. 9.
- [193] Dong C., Dubois J.-M., Kang S.S., Audier M. The orthorhombic approximant phases of the decagonal phase // Philosophical Magazine Part B. – 1992. – Vol. 65:1. – pp. 107-126. DOI: 10.1080/13642819208223050.
- [194] Grushko B., Holland-Moritz D. Decagonal quasicrystals in Al-Co, Al-Ni and their ternary alloys // Mat. Sci. Eng. A. – 1997. – Vol. 226-228. – pp. 999-1003.
- [195] Yurechko M., Grushko B., Velikanova T.Ya., Urban K. A comparative study of the Al-Co-Pd and Al-Co-Ni alloy systems // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 367. – pp. 20-24.
- [196] Steurer W. Approximants - the key to the structure of quasicrystals // Mat. Res. Soc. Symp. – 2001. – Vol. 643. – pp. K3.2.1-K3.2.12.
- [197] Grushko B., Wittenberg R., Bickmann K., Freiburg C. The constitution of aluminium-cobalt alloys between Al₅Co₂ and Al₉Co₂ // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 233. – pp. 279-287.
- [198] Schroers J., Holland-Moritz D., Grushko B., Herlach D., Urban K. Undercooling and solidification behaviour of a metastable quasicrystalline phase

and crystalline phases in Al-Co // Mater. Sci. Eng. – 1997. – Vol. A226-228. – pp. 990-994.

[199] Emeric E., Bergman C., Glugnet G., Gas P., Audier M. Formation of a decagonal quasicrystalline film by reactive diffusion in Al/Co multilayers // Phil. Mag. Lett. – 1998. – Vol. 78. – pp. 77-85.

[200] Emeric E., Bergman C., Glugnet G., Gas P., Audier M. Formation of a decagonal quasicrystalline film by reactive diffusion in Al/Co multilayers // Phil. Mag. Lett. – 1998. – Vol. 78. – pp. 77-85.

[201] Полищук С.С., Теличко В.А., Устинов А.И. Формирование фаз со сложным кристаллическим строением в сплавах системы Al-Co при осаждении из паровой фазы // Современная электрометаллургия. – 2009. – No. 1. – pp. 34–38.

[202] Kenzari S., Bonina D., Dubois J.M., Fournie V. Phase transformations induced by nitridation of quasicrystalline AlCuFeB powders // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59. – pp. 583.

[203] Kang S.S., Dubois J.M. Compression testing of quasicrystalline materials // Phil. Mag. A. – 1992. – Vol. 66. – pp. 151.

[204] Aoki K., Izumi O. Nippon Kinzoku Gakkaishi. – 1979. – Vol. 43. – pp. 1190.

[205] Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002.

[206] Brien V., Khare V., Herbst F., Weisbecker P., Ledeuil J.-B., de Weerd M.C., Machizaud F., Dubois J.-M. Influence of boron content on the microstructure of sintered Al_{62.5}-xCu_{25.3}Fe_{12.2}B_x alloys (x = 0, 3, 5) // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19(10). – pp. 2974-2980. DOI: 10.1557/JMR.2004.0366.

[207] Ustinov A., Demchenkov S., Telychko V., Polishchuk S. Thermal stability of nanostructured vacuum Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ condensates // Современная электрометаллургия. – 2010. – No. 4. – pp. 11–15. (in Russian). DOI: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/96164>.

- [208] Ustinov A., Demchenkov S., Telychko V., Polishchuk S. Phase transformations at heating of nanostructured vacuum Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ condensates // *Metalofiz i noveishie tehnologii*. – 2012. – Vol. 10. – pp. 369-378.
- [209] Salimon A.I., Korsunsky A.M., Shelenkov E.V., Sviridova T.A., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.S., Baldokhin Yu.V. *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – pp. 1821.
- [210] Nicula R., Turquier F., Stir M., Kodash V.Y., Groza J.R., Burkel E. J. *Alloys & Compounds*. – 2007. – Vol. 434-435. – pp. 319.
- [211] Widjaja E.J., Marks L.D. *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 441. – pp. 63.
- [212] Sordélet D.J., Dubois J.M. *Quasicrystals: Perspectives and Potential Applications // MRS Bulletin*. – 1997. – Vol. 22(11). – pp. 34-39. DOI: 10.1557/S0883769400034400.
- [213] Sordélet D.J., Kim J.S., Besser M.F. Dry sliding of polygrained quasicrystalline and crystalline Al—Cu—Fe alloy // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1999. – Vol. 553. – pp. 459.
- [214] Buckel W. *Internal Stresses // J. Vac. Sci. Technol.* – 1969. – Vol. 6. – pp. 606.
- [215] Tsui Y.C., Clyne T.W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 1: Planar geometry // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 306. – pp. 23.
- [216] Pinhero P.J., Chang S.L., Anderegg J.W., Thiel P.A. Effect of water on the surface oxidation of an Al-Pd-Mn quasicrystal // *Philos. Mag. B*. – 1997. – Vol. 75. – pp. 271.
- [217] Gil-Gavatz M., Rouxel D., Pigeat P., Weber B., Dubois J.M. Surface oxidation of the Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} icosahedral quasicrystal // *Philos. Mag. A*. – 2000. – Vol. 80. – pp. 2083.
- [218] Hopcroft M.A., Nix W.D., Kenny T.W. What is the Young's modulus of silicon? // *J. Microelectromech. Syst.* – 2010. – Vol. 19. – pp. 229.
- [219] Polishchuk S., Boulet P., Mézin A., de Weerd M.-C., Weber S., Ledieu J., Dubois J.-M., Fournée V. Residual stress in as-deposited Al—Cu—Fe—B

- quasicrystalline thin films // *Journal of Materials Research*. – 2012. – Vol. 27. – pp. 837. DOI: <http://doi.org/10.1557/jmr.2011.415>.
- [220] Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H.S. Toughness measurement of ceramic thin films by two-step uniaxial tensile method // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 469–470. – pp. 233.
- [221] Wellner P., Kraft O., Dehm G., Andersons J., Arzt E. Channel cracking of β -NiAl thin films on Si substrates // *Acta Mater.* – 2004. – Vol. 52. – pp. 2325.
- [222] Hutchinson J.W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials // *Advances in Applied Mechanics*. – 1992. – Vol. 29. – pp. 63—191.
- [223] Ye T., Suo Z., Evans A.G. Thin film cracking and the roles of substrate and interface // *Inter. J. Solids Structures*. – 1992. – Vol. 29, No. 21. – pp. 2639—2678.
- [224] Birkholz M., Genzel C., Fewster P. Thin film analysis by X-ray scattering. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – pp. 356.
- [225] Noyan C., Cohen J.B. An X-ray diffraction study of the residual stress-strain distributions in shot-peened two-phase brass // *Mater. Sci. Eng.* – 1985. – Vol. 75. – pp. 179—193.
- [226] Balasingh C., Singh A.K. Residual stresses and their measurements by X-ray diffraction methods // *Metals Materials and Processes*. – 2000. – Vol. 12. – No. 2, 3. – pp. 269—280.
- [227] Milman Yu., Lotsko D., Dub S., Ustinov A., Polishchuk S., Ulshin S., et al. Mechanical properties of quasicrystalline Al—Cu—Fe coatings with submicron-sized grains // *Surface and Coating Technology*. – 2007. – Vol. 201, No. 12. – pp. 5937—5943.
- [228] Tanaka K., Mitarai Y., Koiwa M. Elastic constants of Al-based icosahedral quasicrystals // *Phil. Mag. A*. – 1996. – Vol. 73, No. 6. – pp. 1715—1723.
- [229] Takeuchi S. Bulk mechanical properties of quasicrystals // in *Quasicrystals*, edited by J.-M. Dubois, P.A. Thiel, A.-P. Tsai, and K. Urban (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 553, Warrendale, PA, 1999), pp. 283.
- [230] Thornton J.A., Hoffman D.W. Stress-related effects in thin films // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 171, No. 1. – pp. 5—31.

- [231] Beuth J.L. Cracking of thin bonded films in residual tension // *Inter. J. Solids Structures*. – 1992. – Vol. 29, No. 13. – pp. 1657—1675.
- [232] Thouless M.D., Olsson E., Gupta A. Cracking of brittle films on an elastic substrate // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 40. – pp. 1287—1292.
- [233] Koster U., Liu W., Liebertz H., et al. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al—Cu—Fe alloys // *J. Non-Cryst Solids*. – 1993. – Vol. 153-154. – pp. 446-452.
- [234] Tsui Y.C., Clyne T.W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 3: Further development and applications // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 306. – pp. 52-61.
- [235] Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. Edge dislocations in nanoquasicrystalline materials // *Nanostr. Mater.* – 1998. – Vol. 10, No. 3. – pp. 493-501.
- [236] Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. – СПб: Янус, 2001. – pp. 180.
- [237] Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // *УФН*. – 2009. – Vol. 179. – pp. 337. DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904a.0337.
- [238] Arzhavitin V.M. // *Metallofiz. Noveishie. Technol.* – 2002. – Vol. 24. – pp. 1147. (in Russian).
- [239] Sordelet D.J., Besser M.F., Logsdon J.L. Abrasive wear behavior of Al—Cu—Fe quasicrystalline composite coatings // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1998. – Vol. 255. – pp. 54.
- [240] Kitaura T., So Y., Kamimura Y., Edagawa K. Mechanical properties of dual-phase alloys of B2 and icosahedral phases in the Al—Cu—Fe system // *Philosophical Magazine*. – 2006. – Vol. 86(6–8). – pp. 991–997.
- [241] De Palo S., Usmani S., Sampath S., Sordelet D., Besser M. Proc. 1st United Thermal Spray Conference - Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances. – 1997. – pp. 135.
- [242] Zhang L., Brunet P., Zhang H., et al. Influence of valence electron concentration over the friction behaviors of quasicrystal and B2-type approximants

in Al–Cu–Fe ternary system // Tribology Letters. – 2000. – Vol. 8. – pp. 233–236.
DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1019164024527>.

[243] Fleury E., Lee S.M., Kim J.S., Kim D.H., Kim W.T., Ahn H.S. Effect of Thermal Spray Processing Techniques on the Microstructure and Properties of Ni-Based Amorphous Coatings // Wear. – 2002. – Vol. 253. – pp. 1057.

[244] Sales M., Merstallinger A., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Melnichenko T.V. Effect of the addition of crystalline β -phase in Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – pp. 6206–6211. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.014>.

[245] Dubois J.M., de Weerd M.C., Brenner J., Sales M., Mozdzen G., Merstallinger A., Belin-Ferré E. Surface energy of complex – and simple – metallic compounds as derived from friction test in vacuum // Philosophical Magazine. – 2006. – Vol. 86(6–8). – pp. 797–805. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786430500251848>.

[246] Merstallinger A., Semerad E., Dunn B.D. Proc. of 9th European Space Symposium on Material in a Space Environment, ESTEC Noordwijk (NL), June 2003.

[247] Huttenen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review // J. Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 363. – pp. 150.

[248] Dubois J.-M., Brunet P., Costin W., Merstallinger A. Friction and fretting on quasicrystals under vacuum // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – Vol. 334&335. – pp. 475.

[249] Mancinelli C., Jenks C.J., Thiel P.A., et al. Tribological properties of a B2-type Al-Pd-Mn quasicrystal approximant // Journal of Materials Research. – 2003. – Vol. 18. – pp. 1447–1456. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0199>.

[250] Singer I.L., Dubois J.M., Soro J.M., Rouxel D., von Stebut J. Material transfer and surface damage in frictional contact of Al–Cu–Fe quasicrystals // Proc. of Intl. Conf. on Quasicrystals, Singapore, 1998. – pp. 769.

- [251] He G., Muser M.H., Robbins M.O. Adsorbed layers and the origin of static friction // *Science*. – 1999. – Vol. 284. – pp. 1650.
- [252] Fleury E., Kim Y.C., Kim J.S., et al. Sliding friction and wear behavior of Al–Ni–Co–Si quasicrystalline coatings deposited by the high-velocity oxy-fuel spraying technique // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17. – pp. 492–501. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0069>.
- [253] Torvik P.J. A survey of the damping properties of hard coatings for turbine engine blades // *Proceedings of the 61st Meeting of the Society for Machinery Failure Prevention Technology*, Virginia, April 17-19, 2007. – pp. 485.
- [254] Granato A.V., Lucke K. Theory of Mechanical Damping Due to Dislocations // *J. Appl. Phys.* – 1956. – Vol. 27. – pp. 583.
- [255] Granato A.V., Lucke K. Application of Dislocation Theory to Internal Friction Phenomena at High Frequencies // *J. Appl. Phys.* – 1956. – Vol. 27. – pp. 789.
- [256] Movchan B.A., Ustinov A.I. Highly damping hard coatings for protection of titanium blades // *Proceedings of RTO AVT-121 Symposium on “Evaluation, control and prevention of high cycle fatigue in gas turbine engines for land, sea and air vehicles”*, Seville, Spain, 3–5 October, 2005. – pp. 11.
- [257] Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Горная И.Д., Васильев А.Д. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. – К.: Наукова Думка, 1989. – pp. 289.
- [258] Skorodzievskii V.S., Ustinov A.I., Polishchuk S.S., Demchenkov S.A., Telychko V.O. Dissipative properties of Al-(Fe, Cr) vacuum coatings with different composite structures // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 367. – pp. 179-186.
- [259] Patsias S., Saxton C., Shipton M. Hard damping coatings: an experimental procedure for extraction of damping characteristics and modulus of elasticity // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – Vol. 370. – pp. 412–416.

- [260] Tassini N., Lambrinou K., Mircea I., Bartsch M., Patsias S., Van der Biest O. Study of the amplitude-dependent mechanical behavior of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 27. – pp. 1487–1401.
- [261] Torvik P.J. A slip damping model for plasma sprayed ceramics // J. Appl. Mech. – 2009. – Vol. 76(6). – pp. 061018–1.
- [262] Młynarek-Żak K., Pakieła W., Łukowiec D., et al. Structure and selected properties of Al–Cr–Fe alloys with the presence of structurally complex alloy phases // Sci. Rep. – 2022. – Vol. 12. – pp. 14194.
- [263] Ustinov A.I., Movchan B.A., Skorodzievskii V.S. A study of damping ability of tin and yttrium-coated flat specimens of Ti-6%Al-4%V titanium alloy // Strength of Materials. – 2001. – Vol. 33. – pp. 339–343.
- [264] Gignoux C., Berger C., Fourcaudot G., Grieco J.C., Rakoto H. Indications for a metal-insulator transition in quasicrystalline i-AlPdRe // Europhysics Letters. – 1997. – Vol. 39. – pp. 171. DOI: 10.1209/epl/i1997-00331-2.
- [265] Прекул А.Ф., Кузьмин Н.Ю., Щеголихина Н.И. Высокореистивные аномалии металлических сплавов и химическая связь // ФММ. – 2003. – Т. 96. – С. 45-55.
- [266] Pierce F.S., Bancel P.A., Biggs B.D., Guo Q., Poon S.J. Composition dependence of the electronic properties of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Ru-Si semimetallic quasicrystals // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – pp. 5670.
- [267] Короташ И.В., Полищук С.С., Устинов А.И., Руденко Э.М., Ржешевская О.И. Микроволновые исследования покрытий Al-Cu-Fe, содержащих квазикристаллическую фазу // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Vol. 29. – pp. 21.
- [268] Короташ И.В., Лис В.Т., Сызранов В.А. Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудование. – 1982. – Вып. 2. – pp. 86.
- [269] Ярошек А.Д., Быструшкин Г.С., Павлов Б.М. Токовихревой контроль качества деталей машин. – Киев: Наукова думка, 1976. – pp. 123.
- [270] Вольман В.И., Пименов Ю.М. Техническая электродинамика. – М.: Связь, 1971. – pp. 488.

- [271] Yoshioka A., Edagava K., Kimiura K., et al. Production of High-Quality Thin-Film Samples of Al-Cu-Fe Icosahedral Quasicrystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – pp. 1606. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.1606>.
- [272] Prekul A.F., Nomerovannaya L.V., Rol'shchikov A.B., et al. Electrical conductivity and optical absorption in ultra-high-resistivity quasicrystalline alloy Al_{62.5}Cu₂₅Fe_{12.5} // *FMM*. – 1996. – Vol. 82, No. 5. – pp. 75.
- [273] Turnbull D. Metastable structures in metallurgy // *Metall Trans A*. – 1981. – Vol. 12. – pp. 695–708.
- [274] Mizutani U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases // *MRS Bulletin*. – 2012. – Vol. 37. – pp. 169. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.45>.
- [275] Westman S. Refinement of the γ -Al₄Cu₉ structure // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1965. – Vol. 19. – pp. 1411-1419.
- [276] Duguet T., Kenzari S., Demange rie V., et al. Structurally complex metallic coatings in the Al-Cu system and their orientation relationships with an icosahedral quasicrystal // *Journal of Materials Research*. – 2010. – Vol. 25. – pp. 764–772.
- [277] Dong C., Zhang L.M., Zhou Q.G., et al. Structure and tribological property of B₂-based approximants // *Bull Mater Sci*. – 1999. – Vol. 22. – pp. 465–472.
- [278] de Lima J.C., Triches D.M., dos Santos V.H.F., Grandi T.A. Formation of γ -CuAl alloy by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* – 1999. – Vol. 282. – pp. 258.
- [279] Manna I., Chattopadhyay P.P., Chatterjee B., et al. Codeposition of nanocrystalline aluminides on a copper substrate // *Journal of Materials Science*. – 2001. – Vol. 36. – pp. 1419–1424.
- [280] Li F., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system // *Metall Trans A*. – 1991. – Vol. 22. – pp. 2849–2854.
- [281] Ying D.Y., Zhang D.L. Solid-state reactions between Cu and Al during mechanical alloying and heat treatment // *J. Alloy Compd.* – 2000. – Vol. 311. – pp. 275.

- [282] Besson R., Kwon J., Thuinet L., Avettand-Fènoël M.-N., Legris A. Mechanisms of formation of Al₄Cu₉ during mechanical alloying: An experimental study // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 90. – pp. 214104.
- [283] Kwon J., Thuinet L., Avettand-Fènoël M.-N., Legris A., Besson R. Point defects and formation driving forces of complex metallic alloys: Atomic-scale study of Al₄Cu₉ // *Intermetallics.* – 2014. – Vol. 46. – pp. 250.
- [284] Gaudry E., Shukla A., Duguet T., Ledieu J., de Weerd M.-C., et al. Structural investigation of the (110) surface of γ -Al₄Cu₉ // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (1998-2015).* – 2010. – Vol. 82(8). – pp. 085411.
- [285] Haidara F., Record M.-Ch., Duployer B., Mangelinck D. Investigation of reactive phase formation in the Al–Cu thin film systems // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 206. – pp. 3851.
- [286] Paton B.E., Ishchenko A.Ya., Ustinov A.I. Application of nanotechnology of permanent joining of advanced light-weight metallic materials for aerospace engineering // *The Paton Welding Journal.* – 2008. – Vol. 12. – pp. 2-9.
- [287] Ustinov A., Olikhovska L., Melnichenko T., et al. // *Surf. Coat. Techn.* – 2008. – Vol. 202. – pp. 3832—3838.
- [288] Ustinov A.I., Matvienko Ya.I., Polishchuk S.S., Shishkin A.E. // *The Paton Welding Journal.* – 2009. – Vol. 10. – pp. 23-27.
- [289] Gosele U., Tu K.N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases" // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 53. – pp. 3252.
- [290] Gershinskii A.E., Fomin B.I., Cherepov E.I., Edelman F.L. Investigation of diffusion in the Cu-Al thin film system // *Thin Solid Films.* – 1977. – Vol. 42. – pp. 269–275.
- [291] Campisano S.U., Cosranzo E., Scaccianoce F., Cristofolini R. Growth kinetics of the θ phase in Al-Cu thin film bilayers // *Thin Solid Films.* – 1978. – Vol. 52. – pp. 97.

- [292] Jiang H.G., Dai J.Y., Tong H.Y., Ding B.Z., Song Q.H., Hu Z.Q. Interfacial reactions on annealing Cu/Al multilayer thin films // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74. – pp. 6165.
- [293] Hentzell H.T.G., Thompson R.D., Tu K.N. Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. I. Structure and kinetics of sequential compound formation // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54. – pp. 6923.
- [294] Hentzell H.T.G., Tu K.N. Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. II. Analysis of marker motion during sequential compound formation // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54. – pp. 6929.
- [295] Vanderberg J.M., Hamm R.A. An in situ X-ray study of phase formation in Cu-Al thin film couples // Thin Solid Films. – 1982. – Vol. 97. – pp. 313.
- [296] Hamm R.A., Vandenberg J.M. A study of the initial growth kinetics of the copper-aluminum thin-film interface reaction by in situ x-ray diffraction and Rutherford backscattering analysis // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 56. – pp. 293.
- [297] Jellison J., Klier E.P. The Cooling Transformations in the Beta Eutectoid Alloys of the Cu-Al System // Trans. AIME. – 1965. – Vol. 233. – pp. 1694.
- [298] Mutazz H. Properties of AlCu bimetallic plate prepared by PM technique: sintering temperature effect // Journal of Engineering Sciences. – 2017. – Vol. 45, no. 1. – pp. 45-59.
- [299] Zhang J.M., Xu K.W. Calculation of the surface energy of fcc metals with modified embedded-atom method // Chinese Physics. – 2004. – Vol. 13. – pp. 1082.
- [300] Wang K.-K. The orientation relationships and interfaces of θ -Al₂Cu/Cu and γ ₂-Al₄Cu₉/Cu and the formation sequence of θ -Al₂Cu and γ ₂-Al₄Cu₉ at the Cu/Al interface // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 717. – pp. 138436.
- [301] Duguet T., Gaudry E., Deniozou T., Ledieu J., de Weerd M.C., Belmonte T., Dubois J.M., Fournee V. // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – pp. 205412.
- [302] Liu G., Gong M., Xie D., et al. Structures and Mechanical Properties of Al-Al₂Cu Interfaces // JOM. – 2019. – Vol. 71. – pp. 1200–1208..

- [303] Nolze G. Characterization of the fcc/bcc orientation relationship by EBSD using pole figures and variants // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 2004. – Vol. 95. – pp. 744.
- [304] Matvienko Ya.I., Polishchuk S.S., Rud A.D., Mika T.M., Ustinov A.I., Demchenkov S.A. // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2020. – Vol. 42. – pp. 143.
- [305] Besson R., Kwon J., Thuinet L., Avettand-Fenoel M.-N., Legris A. // *Phys. Rev. B*. – 2014. – Vol. 90. – pp. 214104.
- [306] Lord E.A., Ranganathan S. The γ -brass structure and the Boerdijk–Coxeter helix // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 334&335. – pp. 121–125.
- [307] Şaşmaz M., Bayri A., Aydoğdu Y. The Magnetic Behavior and Physical Characterization of Cu–Mn–Al Ferromagnetic Shape Memory Alloy // *J Supercond Nov Magn.* – 2011. – Vol. 24. – pp. 757–762.
- [308] Clevenger L.A., Thompson C.V., Cammarata R.C. Reaction kinetics of nickel/silicon multilayer films // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52. – pp. 795.
- [309] Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Analytical Chemistry*. – 1957. – Vol. 29. – pp. 1702.
- [310] Vyazovkin S. A time to search: finding the meaning of variable activation energy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – pp. 18643.
- [311] Wei X.Z., Zhou Q., Xu K.W., Huang P., Wang F., Lu T.J. Enhanced hardness via interface alloying in nanoscale Cu/Al multilayers // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Vol. 726. – pp. 274. DOI: 10.1016/j.msea.2018.04.065.
- [312] Braunovic M., Rodrigue L., Gagnon D. Nanoindentation Study of Intermetallic Phases in Al-Cu Bimetallic System // *Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. – 2008. – pp. 270–275.