

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

Реферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ–2025

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Науковий консультант:

доктор фізико-математичних наук, професор
Рудь Олександр Дмитрович
завідувач відділу фізики дисперсних систем
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
Боровий Микола Олександрович, професор кафедри загальної
фізики Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

доктор фізико-математичних наук, професор
Карпець Мирослав Васильович, завідувач кафедри фізичного
матеріалознавства та термічної обробки
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Онопрієнко Олексій Олексійович, провідний науковий
співробітник відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких
сполук Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України

Захист відбудеться 18 березня 2025 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.168.02 при Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
за адресою: бульвар Академіка Вернадського, 36, м. Київ, 03142.

З матеріалами дисертації можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту
металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (03142 Київ, бульвар Академіка
Вернадського, 36). Електронні версії матеріалів дисертації розміщено на вебсайті
Інституту: https://www.imp.kiev.ua/?lang=ukr&a=dissert_sovet&str=dissert_years2.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук



Тарас РАДЧЕНКО

ВСТУП

Актуальність теми. За сучасним означенням квазікристали – це аперіодичні кристали, які мають дальній квазіперіодичний порядок та характеризуються некрystalографічною точковою групою симетрії. Апроксимантами називають клас споріднених до квазікристалів періодичних кристалів, які мають близьку до квазікристалів локальну укладку атомів. Сплави зі складною кристалічною будовою (СКБ), до яких відносять квазікристали і апроксиманти, поєднують такі властивості, як: відносно високі твердість і модуль пружності, низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, низьку теплопровідність, високу корозійну 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. 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 напilenня, 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. Також серйозною перешкодою для виробництва таких матеріалів 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 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 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 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. 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.) при роботі над міжнародним проектом «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 параметрів їх структури 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 фазового складу покриттів та розміру структурних елементів в СКБ фазах на механічні, трибологічні, дисипативні і електрофізичні властивості покриттів на їх основі.

3. Встановлення можливості вимірювання макронапружень в квазікристалічних матеріалах за допомогою рентгенівської дифракції. Моделювання і аналіз 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 багатопарових конденсатів на послідовність і кінетику твердофазних реакцій з формуванням апроксимантної фази в багатопарових фольгах Al-Cu.

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, багатопарові 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, діурометричні 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 фазу. Запропоновано пояснення відмінності механізмів дисипації енергії в наноструктурованих та гетерогенних покриттях Al-Cu-Fe та Al-Cr-Fe, що містять квазікристалічну або апроксимантну фазу.
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 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.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені в дисертаційній роботі закономірності напруженого стану 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 України 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.

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 – технологи" НАНСИС – 21-23 ноября 2007, Киев; 4th International Workshop "Diffusion and Diffusional Phase Transformations in Alloys" DIFTRANS-2007, 16-21 July 2007, Sofiyivka (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: исследование, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” MEE-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.

Автор виражає свою щирю подяку д.ф.-м.н., проф. А.І. Устінову та науковому консультанту д.ф.-м.н., проф. О.Д. Рудю за сприяння у проведенні досліджень, всебічну підтримку та конструктивні дискусії.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та необхідні для її досягнення завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також подано інформацію щодо апробації результатів проведених досліджень та вказано кількість публікацій автора за темою дисертації.

У **першому** розділі наведено загальний огляд літературних джерел щодо структури квазікристалів та апроксимантів, закономірностей їх формування в системах на основі алюмінію, стабільності та фізико-механічних властивостей. Надано основи проекційного методу опису структури квазікристалів та апроксимантів та розглянуто основні системи індексації дифракційних картин від квазікристалів. Представлено сучасну класифікацію структурних класів квазікристалів на основі кластерів Бергмана, Маккея, Куо та Тсая, які існують в різних системах сплавів. Розглянуто існуючі підходи щодо пошуку нових систем квазікристалів та основні принципи кластерного підходу Донга щодо визначення оптимального хімічного складу квазікристалічних фаз в системах на основі алюмінію. Також представлено основні концепції, що пояснюють механізми стабілізації та фізичних та механічних властивостей квазікристалів. Відмічено, що внаслідок високої крихкості квазікристалів найбільш перспективним напрямом їх застосування є формування на їх основі покриттів функціонального призначення. Розглянуто фізичні основи методів формування квазікристалічної та апроксимантної структури із парової фази і показано, 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 та наявність додаткових кристалічних фаз. Всі ці фактори на момент початку даної роботи були досліджені недостатньо.

Таким чином, виходячи з літературних даних, в дисертаційній роботі була поставлена мета визначення фізичних основ формування матеріалів з квазікристалічними та апроксимантними фазами в системах сплавів на основі алюмінію та встановити зв'язок між властивостями матеріалів зі складною кристалічною будовою та їх структурними особливостями, внутрішніми напруженнями та дефектами, що виникають при їх отриманні.

У **другому розділі** описано методи формування покриттів зі складною кристалічною будовою шляхом осадження із парової фази, такі, як електронно-променево осадження та магнетронне розпилення. Також описано основні методи дослідження, які використовувались для визначення структурних характеристик покриттів, їх кристалографічної текстури та залишкових напружень. Рентгеноструктурні дослідження здійснювалися на рентгенівських дифрактометрах ДРОН-4, ДРОН-3, ДРОН-2 (УРВТ) та D8 Discover (Bruker AXS GmbH) у випромінюванні мідного або кобальтового аноду. Дослідження залишкових напружень у плівках та покриттях проводили за допомогою модифікованого $\sin^2\psi$ методу та методу Стоні. Для дослідження механічних характеристик покриттів використовувався метод мікроіндентування, що дозволяло вимірювати мікротвердість та коефіцієнт пластичності. Крім того, з огляду на неможливість виготовлення стандартних зразків для макромеханічних випробувань, методом мікроіндентування тригранними інденторами з різними кутами заточування були побудовані деформаційні криві при деформаціях до 35% для матеріалу покриттів. Трибологічні властивості визначали за допомогою звичайної системи «штифт на диску» («pin-on-disk»), розміщеної у вакуумній камері, яку можна відкачати до залишкового тиску 10^{-4} Па. Подібним чином, установка для дослідження явища фретингу та вимірювання відповідної сили адгезії також містила механізм випробування, розміщений у вакуумній камері.

Дисипативні властивості матеріалів покриттів досліджували шляхом вимірювання амплітудних залежностей логарифмічного декременту (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} при консольному закріпленні зразків з покриттями. Підкладки консольного типу у вигляді плоских стрижнів виготовляли з листового промислового титанового сплаву ВТ1-0 товщиною 1,8 мм. Досліджувані покриття товщиною 30-40 мкм осаджувались на частину плоскої трапецієподібної підкладки, форму якої враховували при розрахунку величини деформації кожної ділянки зразка. Для дослідження дисипативних характеристик СКБ сплавів на основі алюмінію в інтервалі температур 290–620 К використовували піч, яка дозволяла нагрівати покриту частину підкладки. Дослідження електрофізичних властивостей

покриттів у мікрохвильовому діапазоні проводилися на вимірювальному комплексі Р2-52/3, робота якого базується 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, відбитих від цих об'єктів.

У третьому розділі на прикладі системи Al-Cu-Fe системно досліджено вплив температури підкладки на формування квазікристалічної структури при осадженні із парової фази. Зокрема, дослідження за допомогою рентгенівської дифракції і електронної мікроскопії покриттів, які були осаджені при температурах підкладки 943 К, показали, що формування квазікристалічної структури Al-Cu-Fe відбувається безпосередньо в процесі осадження із парової фази і не потребує додаткового відпалу. Всі рефлекси на дифрактограмах (рис.1) і електронограмах (рис.2) від покриттів, осаджених при температурі вище 673 К, можуть бути проіндексовані за допомогою (N, M) індексів системи Кана для квазікристалічної структури. Дифракційна картина покриття, осадженого при температурі підкладки 923 К, відповідає ікосаедричній квазікристалічній структурі з параметром ґратки $a_{6D}=0.6317$ нм.

Аналіз дифракційних картин свідчить про те, що зниження температури підкладки призводить до розширення дифракційних піків квазікристалічної фази, яке може бути викликано переважно зменшенням розміру кристалітів в покриттях і збільшенням фазонного безладу квазікристалічної структури. За допомогою електронної мікроскопії встановлено, що зменшення температури осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe від 943 К ($0,83T_{пл}$) до 543 К ($0,48T_{пл}$) 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 ($0,50T_{пл}$) приводить до формування гетерофазних структур, які містять наноструктуровані квазікристалічну та кубічну β -фазу.

Характерною особливістю системи Al-Cr-Fe є наявність окрім квазікристалічних фаз у збагаченому алюмінієм куту фазової діаграми великої кількості стабільних апроксимантних фаз: орторомбічні O_1, O_2, O_3 -

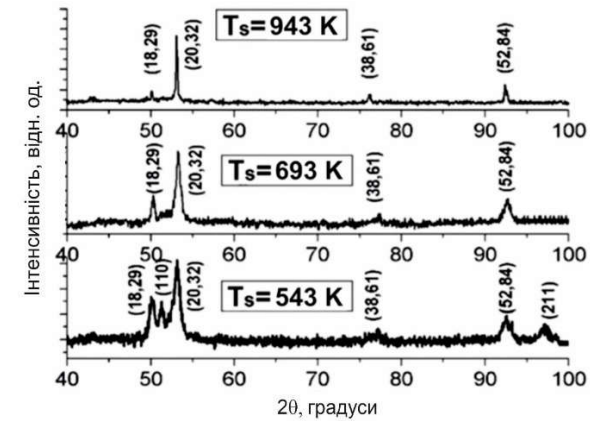


Рис. 1. Дифрактограми від квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe, осаджених при температурах підкладки 943 К, 693 К і 543 К. Рефлекси, що відповідають квазікристалічній структурі, позначено за допомогою індексів (N, M) системи Кана для квазікристалічної структури.

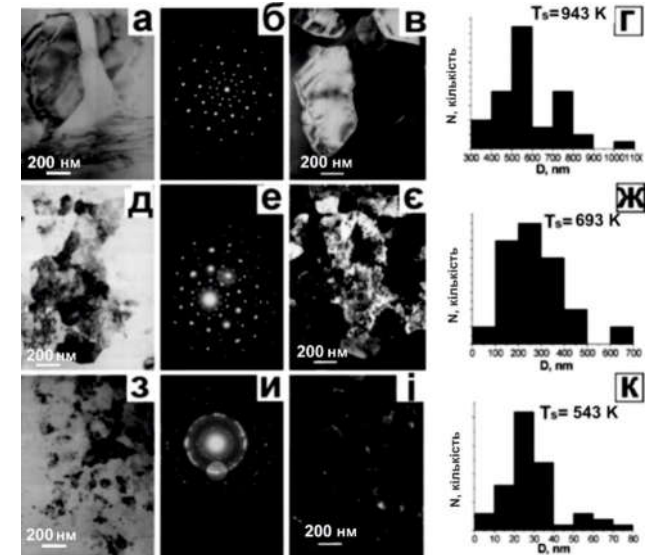


Рис. 2. Світлопольне зображення (а,д,з), електронна дифракційна картина (б,е,и), темнопольне зображення (в,є,і) та розподіли зерен в покриттях за розміром (г, ж, к) для покриттів, осаджених при температурах підкладки 943 К, 693 К та 543 К.

AlCrFe фази, моноклінні λ -Al₁₃Fe₄, θ -Al₁₃Cr₂, M₁, M₂-AlCrFe фази, гексагональна ν -Al₈₁Cr₁₁Fe₈ та кубічна γ -Al₉(Cr,Fe)₄ фази.

При використанні вихідного сплаву із складом, близьким до Al₈₅Cr₅Fe₁₀, були отримані двофазні покриття, що містять алюміній та СКБ фазу (рис. 3). Встановлено, 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=1,549 нм, b=0,809 нм, c=1,235 нм (β =107,7°). Електронна дифракція від зерна такої фази вздовж осі зони [010] демонструє псевдо-вісь 10-го порядку (рис. 4). Рентгенівські дослідження отриманих покриттів показали, що зниження температури підкладки приводить до розширення дифракційних піків апроксимантної λ -фази (рис. 3). Розширення дифракційних піків моноклінної фази, як і у випадку квазікристалічної фази системи AlCuFe, пов'язано переважно із зменшенням розміру зерен апроксимантної фази в покриттях. Визначено характерні розміри зерен квазікристалічної і апроксимантної фази 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.

На прикладі системи Al-Co проаналізовано можливість формування

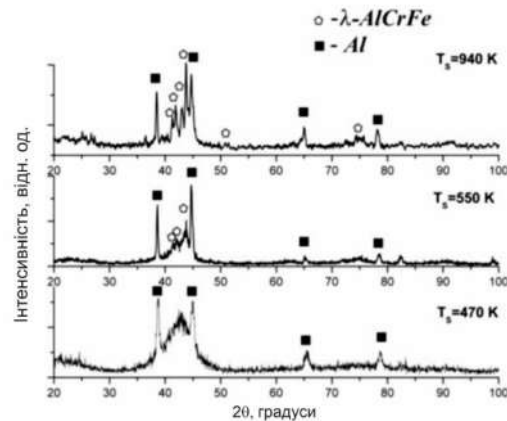


Рис. 3. Дифрактограми покриттів Al₈₅Cr₅Fe₁₀, осаджених при різних температурах підкладки.

метастабільних квазікристалічних фаз при фізичному осадженні із парової фази. Відомо, що у подвійній системі Al-Co існує метастабільна декагональна квазікристалічна d-фаза зі складом, проміжним між складами, що відповідають сполукам Al₃Co та Al₅Co₂. Практично однофазний стан

декагональної d-фази може бути отриманий швидким охолодженням з розплаву сплаву Al_{73,2}Co_{26,8}.

Отримані так само сплави Al_{71,4}Co_{28,6} містять квазікристалічну d-фазу і гексагональну h-Al₅Co₂ фазу, а сплави Al_{75,1}Co_{24,9} – d-фазу і моноклінну m-Al₁₃Co₄ фазу. Слід зазначити, що швидке охолодження застосовувалось для

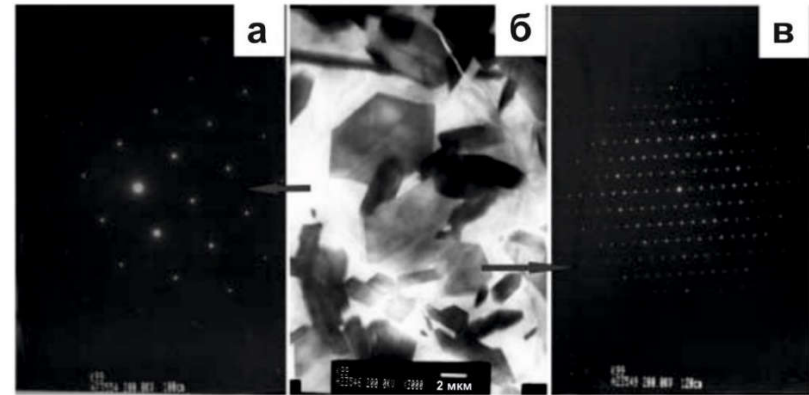


Рис. 4. Мікроструктура та електронні дифракційні картини покриття Al₈₅Cr₅Fe₁₀, осадженого при температурі підкладки 940 К. Світлопольне зображення (b) та електронна дифракційна картина вздовж осі зони [111] алюмінію (a) та вздовж осі [010] апроксимантної λ -AlCrFe фази (c).

запобігання перетворенню d-фази в кристалічні фази. Крім того, в системі Al-Co існують також кристалічні апроксиманти декагональної фази (моноклінна m-Al₃Co, гексагональна h-Al₅Co₂, моноклінна m-Al₁₃Co₄, орторомбічна o-Al₁₃Co₄) та інші кристалічні фази зі складною (моноклінна m-Al₉Co₂) або відносно простою структурою (кубічна AlCo). Більшість апроксимантних фаз даної системи зберігають стабільність аж до високих температур. Для дослідження умов, необхідних для формування фаз зі складною кристалічною структурою, у системі Al-Co при високошвидкісному осадженні з парової фази були обрані склади, в яких раніше спостерігали формування складних кристалічних фаз при швидкому охолодженні з розплаву: Al_{71,5}Co_{28,5}, Al_{73,2}Co_{26,8}, Al_{75,3}Co_{24,7} (рис. 5). Для виявлення впливу температури підкладки на фазоутворення в покриттях Al-Co проведено процеси конденсації пари зі складом, близьким до Al_{73,2}Co_{26,8} при різних температурах підкладки (рис. 5). Вперше встановлено, що при електронно-променевому осадженні суміші парових фаз алюмінію і кобальту зі складом, близьким до Al_{71,5}Co_{28,5} структура вакуумних конденсатів має двофазний склад, що містить декагональну фазу (яка відсутня на рівноважній діаграмі) та/або апроксимантні фази. Температура осадження істотно впливає на структуру і мікроструктуру покриттів: при зниженні температури підкладки, розміри зерен зменшуються до наномасштабного рівня. При відпаді 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 $\text{Al}_{75,3}\text{Co}_{24,7}$.

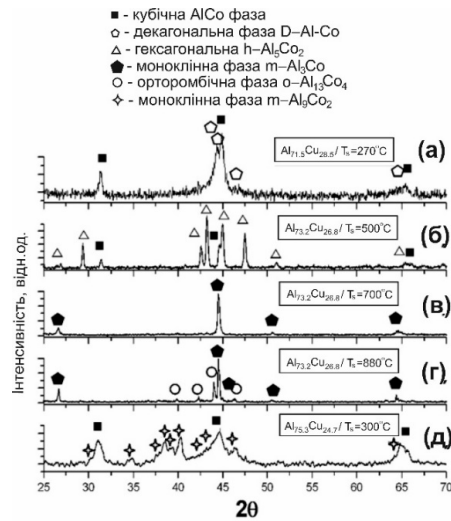


Рис. 5. Дифрактограми покриттів $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{28.5}$ (а), $\text{Al}_{73.2}\text{Co}_{26.8}$ (б, в, г) та $\text{Al}_{75.3}\text{Co}_{24.7}$ (д), осаджених при різних температурах підкладки. Випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$.

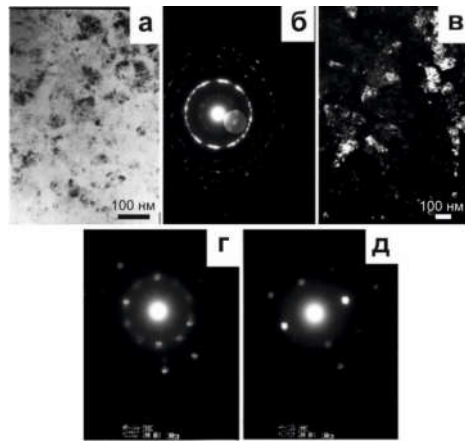


Рис. 6. Світлопольне зображення (а), електронна дифракційна картина (б), темне поле (в) покриття $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{28.5}$ після осадження. Темнопольне зображення наведено у рефлексі декагональної d-Al-Co фази. Мікродифракційні картини від зерен декагональної (д) та кубічної (е) фаз.

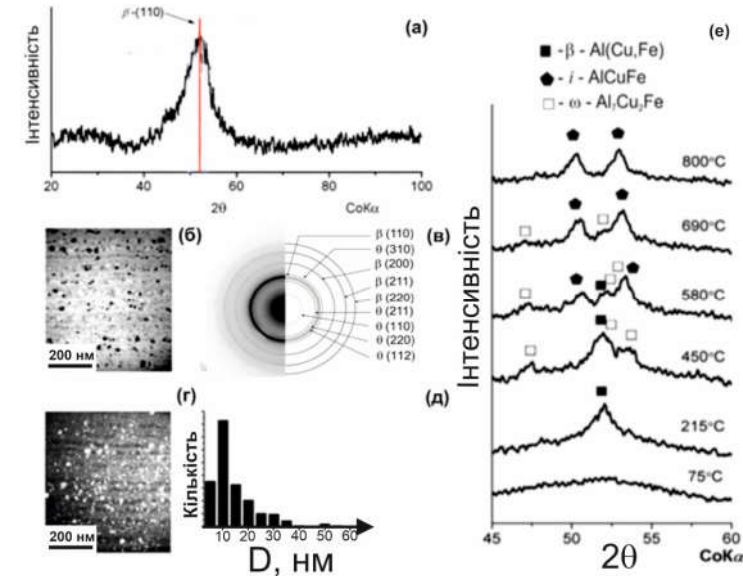
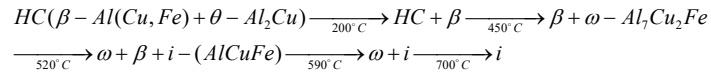


Рис. 7. Дифрактограма (а), світлопольне зображення (б), електронна мікродифракція (в), темнопольне зображення, зняте в кільці найінтенсивнішого рефлексу β (110) (г) і розподіл зерен за розміром (д), отримані від Al-Cu-Fe покриття, осадженого при температурі підкладки 220°C ; (е) рентгенівські дифрактограми, зняті в процесі неперервного нагріву $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$ покриття, осадженого при температурі підкладки 220°C .

При дослідженні впливу температури підкладки на структуру покриттів було встановлено, що при осадженні парової фази заданого хімічного складу на підкладки при температурі нижче $0,4 \dots 0,5 T_{\text{пл}}$ 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 систем Al-Cu-Fe . Визначено, що 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, що містить нанорозмірні частинки кубічної $\beta\text{-Al(Cu,Fe)}$ та тетрагональної $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ фаз. Встановлена послідовність твердофазних реакцій в процесі відпалу наноструктурованого покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11}$, в результаті яких формується квазікристалічна $i\text{-(AlCuFe)}$ фаза:



У четвертому розділі представлено результати дослідження внутрішніх напружень у квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe. Встановлено, що осадження квазікристалічних покриттів системи Al-Cu-Fe на кремнієві підкладки при високих температурах з подальшим охолодженням до кімнатної температури приводить до виникнення розтягуючих напружень у покриттях, які можуть спричинити їх розтріскування або відшарування. Промодельовано розподіл залишкових напружень у квазікристалічних покриттях, осаджених на різні типи підкладок при різних типах буферних шарів (рис. 8). Видно, що осадження при температурі 550°C на підкладки із Si та WC-Co приводить до виникнення розтягуючих напружень понад 1200 МПа, а аналогічне осадження на сталеві підкладки приводить до появи напружень у діапазоні від 200 МПа до 400 МПа для сталей K600 і K110, відповідно. Моделювання впливу буферних шарів нікелю на рівень напружень у квазікристалічних покриттях показав, що тонкі (5-10 мкм) прошарки слабо впливають на рівень напружень у покриттях, і основною їх функцією є покращення інтерфейсної в'язкості, що обумовлює зменшення імовірності відокремлення покриття від підкладки.

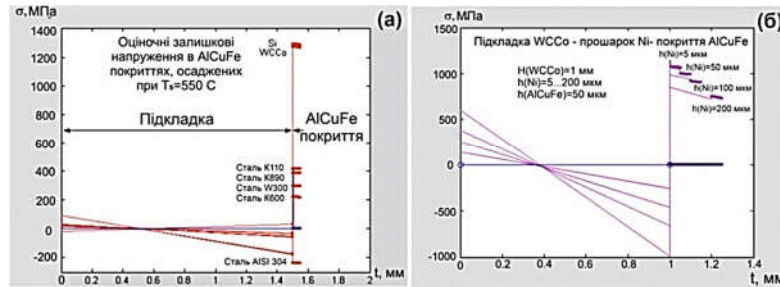


Рис. 8. Розрахований розподіл напружень в (а) системі підкладка- покриття AlCuFe при осадженні при температурі 550°C на підкладки із різних матеріалів і (б) системі підкладка WC-Co – прошарок Ni – покриття AlCuFe.

Для дослідження впливу умов осадження на рівень макронапружень в квазікристалічних покриттях Al-Cu-Fe-B було використано два взаємодоповнюючі експериментальні підходи. Один з них - модифікований рентгенівський $\sin^2\psi$ метод, адаптований під геометрію ковзаючого пучка для підвищення поверхневої чутливості (рис. 9). Для квазікристалічного матеріалу деформація $\varepsilon(HKL, \alpha, \psi)$ вздовж напрямку $[HKL]$ визначалася із експериментально визначених значень параметра ґратки квазікристалу a_{6D} відповідно до виразу:

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

де a_{6D} і a_{6D0} – параметри ґратки квазікристалу, відповідно за наявності та відсутності напружень, які знаходяться із положень піків від квазікристалічної структури за формулою: $a_{6D} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{N+M\tau}{2(2+\tau)}}$, λ – довжина хвилі, θ – брегівський

кут для рефлексу (N,M) ікосаедричної структури згідно з системою індексації Кана та ін.; $\alpha = \theta_0 - \gamma$, де γ – кут ковзання, θ_0 – брегівський кут рефлексу за відсутністю напружень; ψ – кут між нормаллю до площини дифракції та нормаллю до поверхні зразка; E , ν – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона матеріалу покриття.

Таким чином, значення напружень у квазікристалічному покритті можна знайти із лінійної апроксимації залежності $\frac{a_{6D}(HKL, \alpha, \psi) - a_{6D0}(HKL, \alpha, \psi)}{a_{6D0}(HKL, \alpha, \psi)}$ від

$\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ (рис.10). При цьому використовували квазікристалічні плівки різної товщини (а саме 550, 1200, 1950 і 2600 нм) для уточнення залежності величини напружень від товщини плівки.

У випадку квазікристалічної структури використання рентгенівських методів може бути дещо ускладнене через можливу наявність апроксимантних фаз поряд з 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. Крім того, на положення дифракційних піків квазікристалів може впливати наявність фазонних дефектів. Зокрема, внаслідок дії лінійної фазонної деформації в квазікристалах, пік, що відповідає вектору оберненої ґратки G , буде зміщений у положення $G + M G_{\perp}$, де M -тензор другого рангу, що характеризує лінійне фазонне спотворення; G_{\parallel} і G_{\perp} – вектори оберненої ґратки квазікристалу у фізичному просторі та псевдопросторі, відповідно. Отже, найбільшому впливу будуть піддані піки з великим значенням вектора оберненої ґратки у перпендикулярному просторі. З іншого боку, положення найбільш інтенсивних піків (18,29) та (20,32) будуть набагато менше залежити від фазонних дефектів, що з практичної точки зору означає доцільність вимірювання макронапружень, саме виходячи з їх положень. Для оцінки рівня напружень в плівках використовували наступні пружні константи квазікристалічного матеріалу: $E_{AlCuFe} = 168$ ГПа, $\nu_{AlCuFe} = 0,23$.

На рис.10 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.

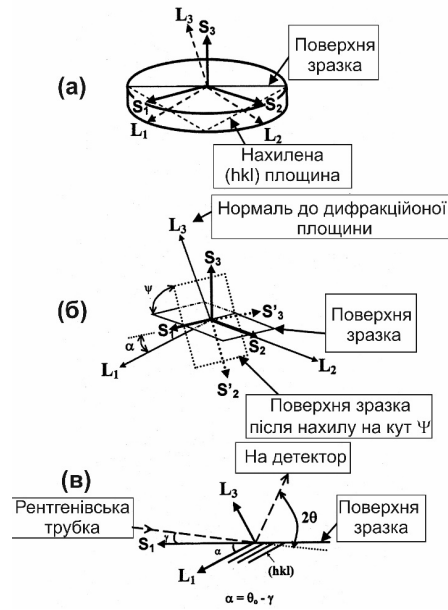


Рис. 9. (а) Визначення лабораторної системи координат L_i і системи координат зразка S_i в модифікованому рентгенівському $\sin^2 \psi$ методі; (б) Визначення лабораторної системи L_i , системи координат зразка S_i і кутів α і ψ ; (в) Лабораторна система L_3 , кут падіння рентгенівського променя γ , напрямок дифракції і кут α .

Для усунення можливих обмежень рентгенівського методу вимірювання макронапружень у квазікристалічних покриттях використовувався і альтернативний метод вимірювання залишкових напружень - метод Стоні, який спирається на існуюче співвідношення між зміною радіуса кривизни R підкладки до і після осадження на неї тонкої плівки (рис.11а) та середнім напруженням в плівці:

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

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. Радіус R був отриманий методом найменших квадратів із записаних значень довжин (рис.11б).

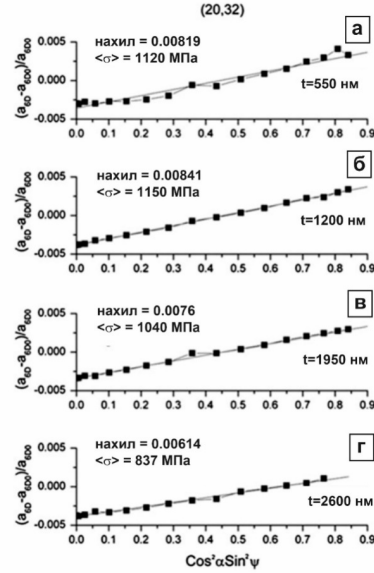


Рис. 10. Залежність відносної зміни параметра квазікристалічної ґратки 6D від величини $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ для плівок різної товщини: 550 нм (а), 1200 нм (б), 1950 нм (в) і 2600 нм (г). Параметри квазікристалічної ґратки 6D визначалися із положень рефлексу (20,32).

Для забезпечення помітних радіусів кривизни для двошарової системи, квазікристалічні покриття Al-Cu-Fe-B осаджували на тонкі кремнієві підкладки товщиною 180 мкм. Значення вимірюного радіуса кривизни двошарових систем підкладка-плівка і розраховані значення залишкових напружень в плівці наведено в табл. 1. При розрахунках були використані наступні пружні константи для підкладки Si(100): $E_{Si}=179,4$ ГПа та $\nu_{Si}=0,28$. 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. 12). 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 збільшення щільності тріщин разом із частковим відшаруванням окремих ділянок плівки.

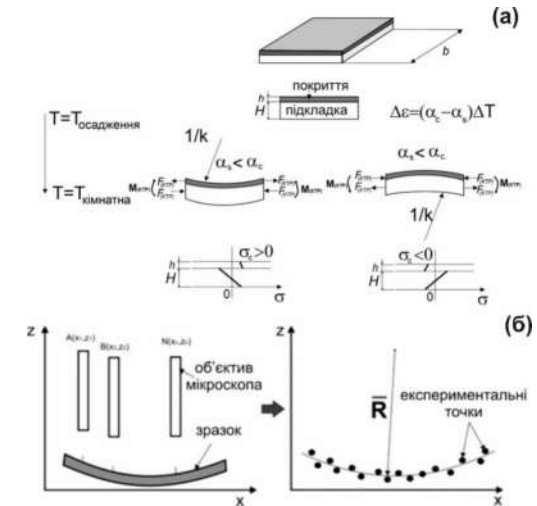


Рис. 11. (а) Схематичне зображення виникнення кривизни двошарової системи підкладка-покриття після охолодження від температури осадження до кімнатної температури. Схематично показано розподіли напружень в покритті та підкладці у випадку $\alpha_c > \alpha_s$ та $\alpha_c < \alpha_s$, де α_c і α_s – КТР матеріалу покриття та підкладки, відповідно; (б) схема вимірювання радіуса кривизни двошарової системи кремнієва підкладка- квазікристалічне покриття.

Рис. 12а підсумовує залежність залишкових напружень в плівках Al–Cu–Fe–В від товщини плівки, визначеною як модифікованим $\sin^2\psi$ методом, 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 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 (1,3 ГПа). Це свідчить про те, що основним джерелом залишкових напружень є невідповідність ЛКТР плівки та підкладки.

На рис. 12б 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:

$$G = g(\alpha, \beta) \frac{\pi \sigma^2 h}{2 \bar{E}_d}, \quad (3)$$

$$\bar{E}_d = E_d / (1 - \nu_d^2); \bar{E}_s = E_s / (1 - \nu_s^2), \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{E_d - E_s}{E_d + E_s}; \beta = \frac{\mu_d(k_s - 1) - \mu_s(k_d - 1)}{\mu_d(k_s + 1) + \mu_s(k_d + 1)}, \quad (5)$$

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 ; 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, $g(\alpha, \beta) \approx 1$. Таким чином, для товщини 1,2 мкм $< h < 1,95$ 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:

$$1,5 \pm 0,2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}} < K_{IC} < 1,9 \pm 0,2 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}} \quad (6)$$

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 ($K_{IC} = 1,9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$).

Із аналізу мікроструктури товстих покриттів (рис.13), отриманих електронно-променевим осадженням, 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

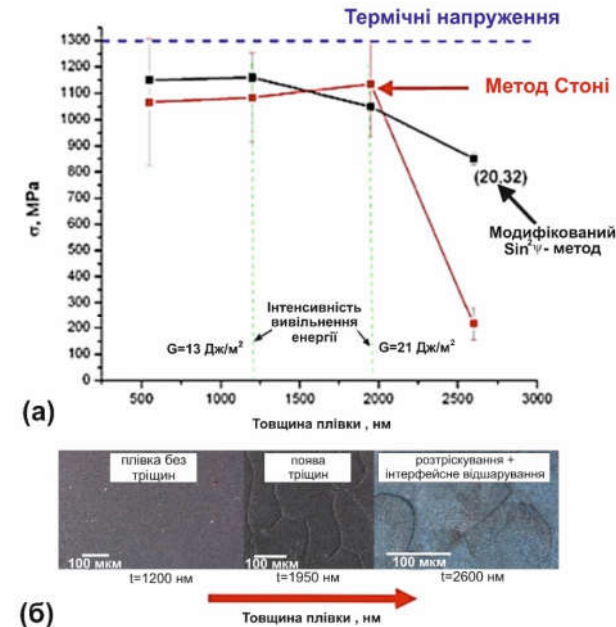


Рис. 12. (а) Залишкові напруження у тонких квазікристалічних плівках Al–Cu–Fe–В різної товщини, визначені рентгенівським методом та методом вимірювання кривизни двошарової системи. Горизонтальна пунктирна лінія показує максимальну величину термічних напружень у плівці. Додатково показані граничні величини інтенсивності вивільнення енергії, необхідної для розтріскування плівки. (б) Зміна мікроструктури поверхні плівок при збільшенні товщини.

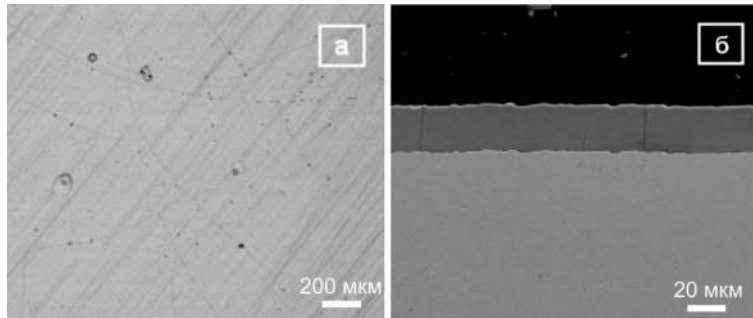


Рис.13. Мікроструктура поверхні (а) та поперечного перерізу (б) покриття Al-Cu-Fe-B, осадженого при температурі підкладки 550°C.

мікроструктури, такими, наприклад, як границі стовпчастих зерен, дефекти, тощо (рис. 13).

Для товстих покриттів Al-Cu-Fe, отриманих електронно-променевим осадженням, визначено величину критичної товщини, нижче якої у покритті тріщини не утворюються:

$$h_c = \frac{2\gamma E_1}{\pi \sigma^2 g(\alpha, \beta)} \quad (7)$$

Таким чином, визначивши величини, що входять у вираз (7), можна розрахувати критичну товщину, нижче якої у покритті тріщини не утворюються. Для цього експериментально було оцінено рівень напружень, що виникають в покритті, і в'язкість руйнування матеріалу покриття.

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. 14). Як видно з рисунка, критична товщина покриття монотонно зменшується із зростанням температури осадження. Оскільки значення ЛКТР

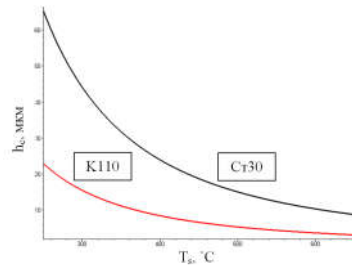


Рис. 14. Залежність критичної товщини покриття від температур осадження, розрахованих для підкладки з ЛКТР $\alpha_c = (12,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (сталь K110) і $\alpha_c = (15,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (сталь Ст30).

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. 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 у випадку, коли товщина покриття стає більшою за відповідну критичну товщину.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження дюрOMETричних, трибологічних, дисипативних та електрофізичних властивостей покриттів, що містять квазікристалічні або апроксимантні фази. Зменшення розміру зерна квазікристалічної фази в покриттях Al-Cu-Fe при зниженні температури підкладки приводить до зміни мікротвердості покриттів. Як видно з рис. 15, мікротвердість зростає із зменшенням розміру кристалітів до 40-50 нм. Подальше зменшення кристалітів призводить до знеміцнення покриття і таке відхилення від закону Холла-Петча може бути пов'язано зі зміною механізму пластичної деформації. Теоретичні уявлення

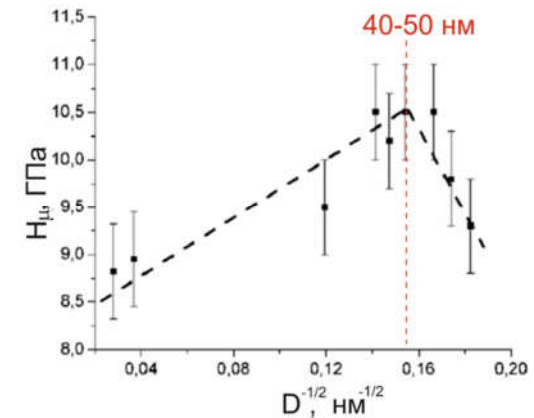


Рис. 15. Залежність мікротвердості квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe від розміру кристалітів.

свідчать, що при подрібненні зерен квазікристалічної фази в умовах підвищеної концентрації дефектів вакансійного типу в покриттях, отриманих високошвидкісним осадженням у вакуумі, 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 зменшенні розміру зерен квазікристалічної фази до рівня 40-50 нм критична концентрація фазонних дефектів у структурі вакуумного покриття досягається при більш високому рівні деформації. При розмірі зерен нижче 40 нм внаслідок появи в покритті додаткової більш пластичної кубічної фази відбувається знеміцнення покриття.

Відомо також, що квазікристалічні матеріали характеризуються низькими значеннями поверхневої енергії та коефіцієнту тертя, що дозволяє використовувати їх як зносостійкі покриття із зниженою адгезією до рідин або твердих тіл. Крім того, завдяки їх низькій поверхневій енергії такі матеріали можуть запобігати холодному зварюванню контактуючих поверхонь, тобто вважаються перспективними для антифретингових застосувань, особливо для механічних з'єднань, які функціонують в вакуумі (космічна техніка). У роботі показано, що фазовий склад сплавів Al-Cu-Fe впливає на їх трибологічні властивості. Зокрема, досліджено трибологічні властивості однофазного (*i*) квазікристалічного покриття $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ і двофазного ($i+\beta$) покриття $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$, яке містить тверду квазікристалічну матрицю та стовпчасті зерна більш пластичної β -фази. Показано, що коефіцієнти тертя для двофазного ($i+\beta$) і однофазного (*i*) квазікристалічного покриття на початковій стадії тесту близькі (рис.16). Слід відмітити також, що коефіцієнт тертя двофазного покриття є близьким до типових значень коефіцієнтів тертя для квазікристалічних матеріалів, виміряних за тих же умов (тобто, від 0,2 до 0,3). В той же час, більш пластичне двофазне покриття $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$ характеризується меншим зношуванням у порівнянні із квазікристалічним покриттям $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ (табл.1). Дистанція фрикційного випробування для двофазного зразка проти сталевго AISI 52100 індентора складала 2827 м, а коефіцієнт тертя був майже сталим і становив ≈ 0.26 протягом всього тесту (рис. 16а). Треки зношування не мали характерних рис крихкого руйнування або адгезивного зношування (рис.17а), а аналіз профілів треків свідчив про те, що глибина треку після випробування складала тільки 4 мкм (рис. 17б). З

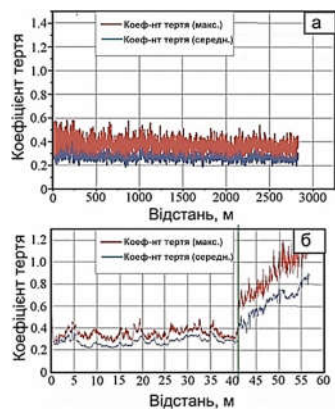


Рис. 16. Коефіцієнти тертя між сталеву кулею (AISI 52100) діаметром 6 мм та плоским двофазним ($i+\beta$) покриттям $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$ та однофазним (*i*) покриттям $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$.

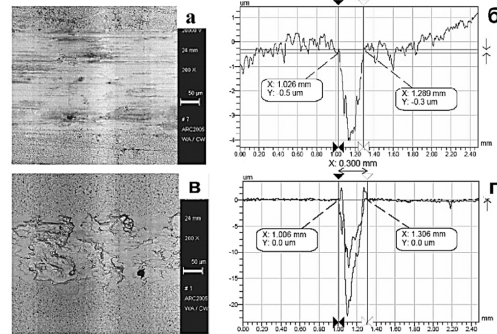


Рис. 17. Мікроструктура (а, в) і профілі (б, г) треків зношування на двофазному ($i+\beta$) покритті $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$ та однофазному (*i*) покритті $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$, відповідно.

іншого боку, суттєво більш високе зношування квазікристалічного покриття (табл.1) може бути пов'язане з його розтріскуванням під дією індентора, що викликає формування та перебудову трансферного шару на поверхні однофазного квазікристалічного покриття. Повна дистанція фрикційного тесту для однофазного (*i*) квазікристалічного покриття $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ проти сталевго AISI 52100 індентора складала 56,8 м (табл. 1). Коефіцієнт тертя для цього покриття протягом перших 41 м складав 0,28 (рис.16б). Аналіз структури треку зношування на цьому покритті (рис. 17в) показав наявність пластично деформованої перенесеної плівки, що вкриває поверхню покриття. Таким чином, встановлено, що наявність більш пластичної кубічної фази в двофазному покритті $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$ запобігає процесам розтріскування під дією індентора.

В той же час, дослідження стійкості обраних покриттів щодо холодного зварювання у вакуумі показали, що тривалість фретинг-тесту на двофазному покритті $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$ проти сталевго A286 штифту складала 5030 циклів, після чого спостерігалась поява адгезійної сили величиною до 320 мН. Аналіз форми і глибини контактної області після фретинг-тесту свідчив про руйнування покриття. Фретинг-тест на однофазному квазікристалічному покритті $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ тривав 7554 цикли (випробування було зупинено на циклі 7554) (табл. 1). Було встановлено, що покриття витримало весь тест без виникнення адгезії (максимум: 205 мН) і руйнування.

Таким чином, результати фретинг-тесту свідчать про те, що однофазне квазікристалічне покриття $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ має кращу здатність запобігати холодному зварюванню з контртілом та адгезії у порівнянні із двофазним покриттям $Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$. Зокрема, квазікристалічне покриття $Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$ запобігає адгезії та холодному зварюванню з контртілом протягом, принаймні, 7554 циклів без руйнування, що набагато більше ніж у покриттів MoS_2 або TiC . Двофазне покриття демонструє появу слабкої адгезії, яка може бути

Таблиця 1. Результати досліджень трибологічних характеристик.

Покриття		$Al_{58,5}Cu_{26}Fe_{15,5}$	$Al_{60,5}Cu_{26,8}Fe_{12,7}$
Структура		$\beta + \psi$ фаза	ψ фаза
Товщина, мкм		45	65
Фрикційні тести	Коефіцієнт тертя	0,26	0,38
	Швидкість зношування, mm^3/Nm	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	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	205 (без адгезії)

обумовлена більш високою поверхневою енергією матеріалу, ніж у випадку однофазного квазікристалічного покриття.

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 збільшити термін їх експлуатації. Дисипативні властивості вакуумних конденсатів досліджували в температурному інтервалі 20...350°C. Амплітудні залежності логарифмічного декременту коливань (ЛДК) для зразків з покриттями вимірювались на механодинамічному аналізаторі. Вимірювання проводили на консольних зразках в режимі затухання згинних коливань частотою 130...150 Гц.

Аналіз амплітудної залежності логарифмічного декременту коливань системи підкладка-покриття показав, що наноквазікристалічні покриття мають рівень демпфування значно вищий, ніж у підкладки без покриття (рис. 18). Демпфуюча здатність покриття залишається майже незмінною після довготривалих циклічних навантажень при підвищених температурах та багатократних циклах нагріву-охолодження. Використовуючи модулі Юнга, визначені методом індентування, було встановлено амплітудні залежності власної демпфуючої здатності квазікристалічних покриттів Al-Cu-Fe із різним розміром зерен в температурному діапазоні 290..630 К (рис. 19 а,б,в). Визначено, що власна демпфуюча здатність квазікристалічних матеріалів слабо залежить від амплітуди деформації при підвищенні температури, що характерно для матеріалів, які мають високі значення напруження мікроплинності, тобто низьку мобільність дислокацій.

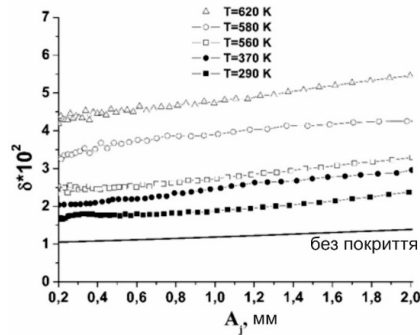


Рис. 18. Амплітудна залежність логарифмічного декременту коливань для титанової підкладки товщиною 1.8 мм без покриття та з наноквазікристалічним покриттям товщиною 60 мкм при різних температурах.

Проте, при зменшенні розміру зерен, зміна рівня демпфування стає більш помітною. Встановлено, що покриття з нанорозмірними зернами мають суттєво нелінійну залежність власної демпфуючої здатності від температури: демпфування експоненціально зростає при температурах, вищих за 523 К (рис. 19г). Такий характер залежності демпфуючої здатності спостерігається у всьому діапазоні амплітуд деформацій. Враховуючи збільшення щільності границь зерен, можна припустити, що зернограничні процеси відіграють домінуючу роль у розсіянні енергії в наноквазікристалічних матеріалах. Цей процес потребує термічної активації і спостерігається тільки при досягненні певної температури (порогова температурна залежність демпфування). Демпфуюча здатність наноквазікристалічного матеріалу покриття має слабку залежність від амплітуди деформації і високий рівень демпфування спостерігається навіть при малих амплітудах деформації. Подібні особливості амплітудної залежності демпфування спостерігалися також у металокерамічних покриттів з нанорозмірними зернами. Високий рівень демпфування консолідованих матеріалів на основі наноквазікристалічної фази в широкому діапазоні амплітуд деформації та високий рівень механічних і хімічних властивостей дозволяють припустити, що такі матеріали є

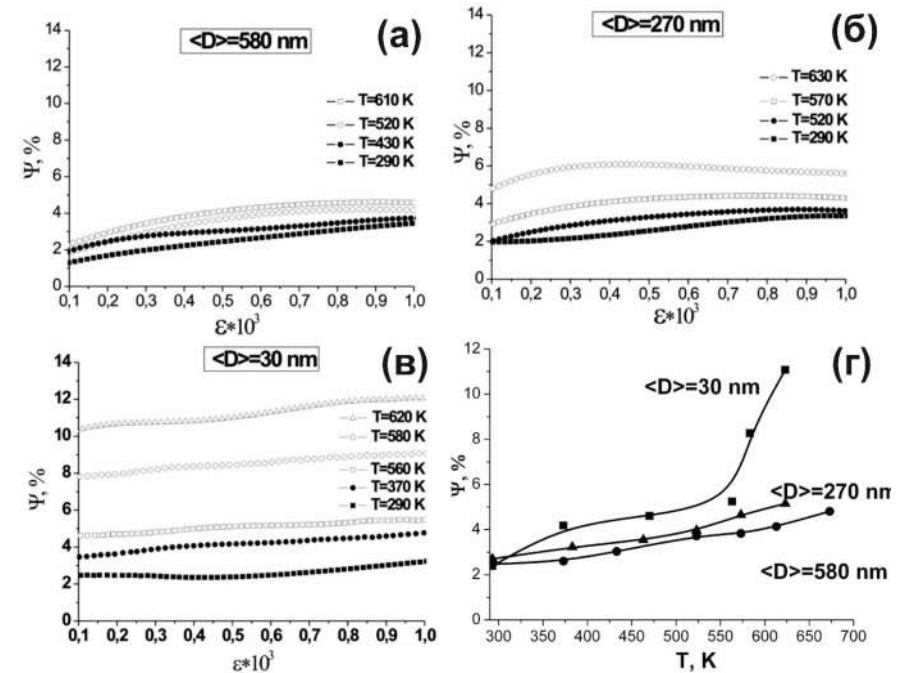


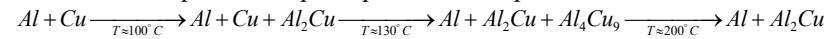
Рис. 19. (а-в) Залежність власної демпфуючої здатності матеріалу Al-Cu-Fe з різним середнім розміром зерен $\langle D \rangle$ від амплітуди деформації; (г) Температурна залежність демпфуючої здатності матеріалу Al-Cu-Fe з різним розміром зерен при амплітуді деформації $\epsilon = 5 \cdot 10^{-4}$.

перспективними для захисних покриттів, що підлягають циклічній деформації при підвищених температурах або в умовах агресивного середовища.

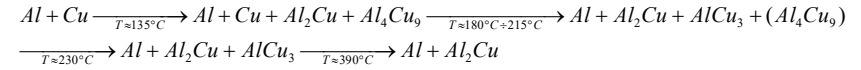
Таким чином, зниження розміру зерен в квазікристалах до наномасштабних величин приводить до зростання їх власної демпфуючої здатності при підвищених температурах. Температурна залежність демпфуючої здатності в наноквазікристалічних матеріалах має пороговий характер: демпфуюча здатність експоненціально зростає при температурах, вищих 523 К. Демпфуюча здатність наноквазікристалічного матеріалу має слабку залежність від амплітуди деформації в температурному діапазоні 293...623 К.

Результати досліджень електрофізичних властивостей покриттів Al-Cu-Fe 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 досконалості квазікристалічної структури в покриттях. Показано, що температурна залежність питомого опору покриттів Al-Cu-Fe має немонотонний характер, 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.

У шостому розділі представлено результати дослідження формування фаз із складною кристалічною будовою шляхом твердофазних реакцій в багатошаровій системі Al/Cu. Так, відомо, що багатошарові Al/Cu фольги вважаються перспективними для використання як наповнювачі для зварювання матеріалів, що важко зварюються. Перевага використання такої багатошарової системи Al/Cu порівняно з фольгами Al/Ni та Al/Ti полягає в нижчій температурі початку фазових перетворень. Зокрема, фазові перетворення в таких фольгах із субмікронною товщиною шару виявлено в інтервалі температур 130–360°C. Однією з фаз, що формується в результаті перетворень, є апроксимантна фаза γ -Al₄Cu₉ (P-43m, $a = 0,87068$ нм), структура якої містить локальні псевдопентагональні конфігурації атомів і спотворені ікосаедри. Фазоутворення у фольгах Al/Cu під час нагрівання до 500°C досліджено методами рентгенівської дифрактометрії, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, диференціальної скануючої калориметрії та шляхом вимірювання електричного опору. Встановлено, що послідовність, температури і кінетика фазових перетворень, а також тепловий ефект реакцій істотно залежать від періоду модуляції (рис. 20-21). Зокрема, в залежності від періоду модуляції λ евтектичних багатошарових фольг Al/Cu послідовність фазових перетворень можна представити як:



для фольг з $\lambda = 50$ нм;



для фольг з $\lambda = 1000$ нм.

Значення початкової товщини шару Cu становили близько 7 і 100 нм для фольг з періодом модуляції 50 і 1000 нм, відповідно. Слід зазначити, що уявна товщина шару міді в фользі з малим періодом виявляється більшою через

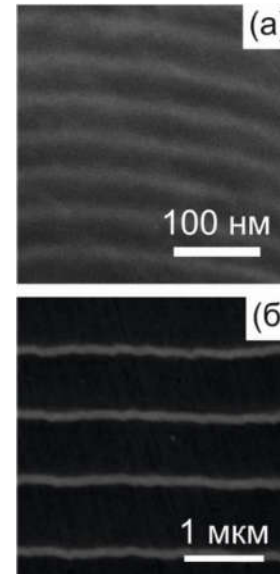


Рис. 20. Мікроструктура поперечного перерізу багатошарових плівок Al-30 мас.% Cu з періодом модуляції $\lambda \approx 50$ нм (а) та $\lambda \approx 1000$ нм (б).

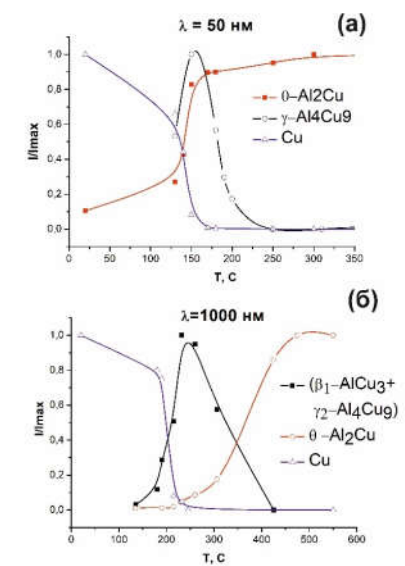


Рис. 21. Зміна відносних інтенсивностей дифракційних піків Cu та фаз Al₂Cu, Al₄Cu₉ та β₁-AlCu₃ залежно від температури для фольг з періодом модуляції 50 нм (а) та 1000 нм (б).

утворення фази Al₂Cu під час осадження. Припускається, що мідь дифундує в алюміній, що приводить до утворення фази Al₂Cu. З іншого боку, алюміній дифундує в шар міді, утворюючи твердий розчин Cu(Al), а потім фазу Al₄Cu₉. Запропоновано модель, згідно з якою утворення фаз Al₂Cu і γ₂-Al₄Cu₉ в багатошарових фольгах відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu та між шарами Al₂Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази β₁-AlCu₃, імовірно, відбувається на границях стовпчастих зерен міді (рис. 22). Об'ємна частка цих фаз на межах розділу приблизно в 20 разів більша в фольгах з малим періодом порівняно з великоперіодними. Цей факт, зокрема, пояснює відсутність або меншу частку фаз γ₂-Al₄Cu₉ та Al₂Cu для осадженої фольги з великим періодом. Зростання фази γ₂-Al₄Cu₉ обмежується споживанням шару Cu. Для випадку фольги з $\lambda = 1000$ нм товщина шару Cu становить близько 100 нм, а дифузія Al в Cu відбувається через границі

стовпчастих зерен (рис. 22), 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 перетворення ГЦК ґратки Cu(Al) в ОЦК ґратку γ_2 -Al₄Cu₉. Слід також

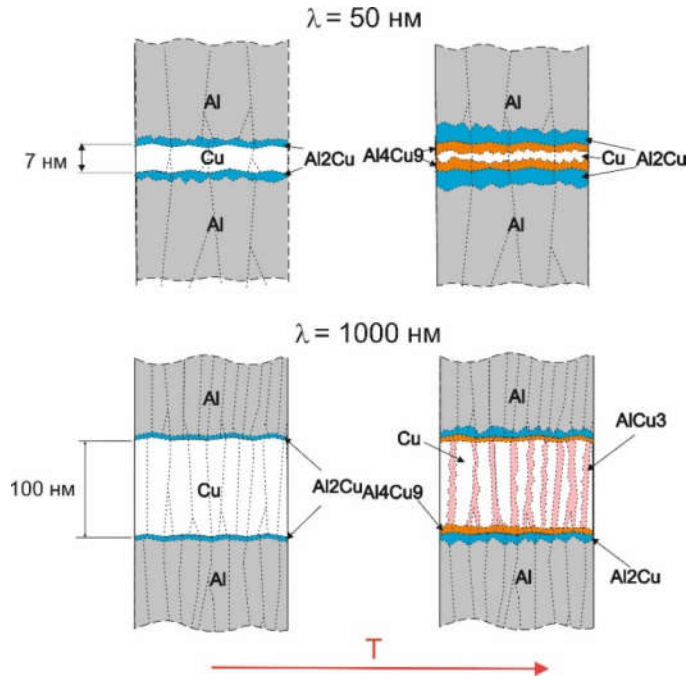


Рис. 22. Принципова схема початкових стадій фазоутворення в Cu-Al фольгах з періодами модуляції 50 та 1000 нм.

підкреслити, що зростання фаз γ_2 -Al₄Cu₉ або β_1 -AlCu₃ має супроводжуватися збільшенням їх питомого об'єму, тоді як паралельний ріст фази Al₂Cu 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 -Al₄Cu₉ або β_1 -AlCu₃.

Дослідження отриманих фольг методом диференціальної скануючої калориметрії (рис. 23) 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, що пов'язано зі збільшенням кількості реакційних інтерфейсів на одиницю об'єму. Методом Кіссінджера визначено енергію активації утворення фази β_1 -AlCu₃ у фольгах

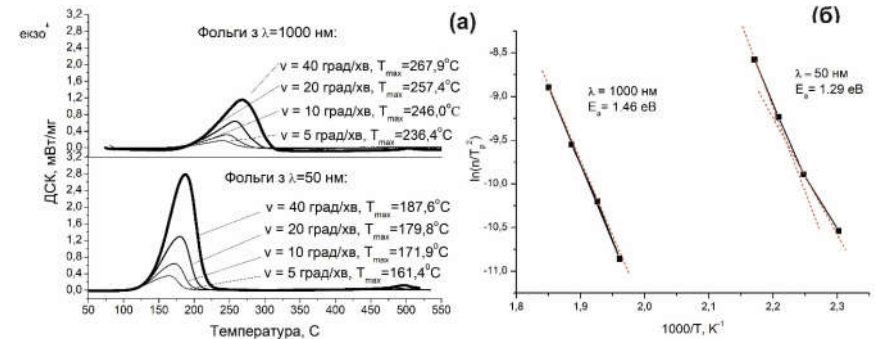


Рис. 23. ДСК при різних швидкостях нагріву $v=5, 10, 20$ і 40 К/хв для фольги з періодом модуляції 50 нм і 1000 нм (а). Зміна логарифма швидкості реакції від температури для цих плівок (б).

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 Θ -Al₂Cu та γ_2 -Al₄Cu₉: $E_{ef} = 124$ кДж/моль $= 1,29$ еВ.

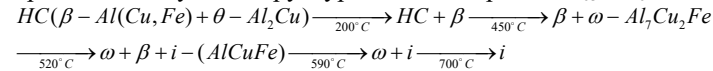
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ РОБОТИ

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 (температура підкладки) $0,5 \dots 0,7$ 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 Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ 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 -Al₂Cu фази. Визначена можливість формування стабільної квазікристалічної i -(AlCuFe) фази шляхом наступних твердофазних реакцій в процесі відпалу наноструктурованого покриття Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁:



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.

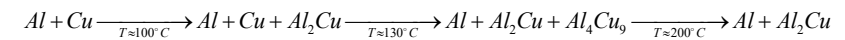
5. Визначено, що основним механізмом релаксації напружень у покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування. Величину критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу покриття оцінено на рівні $(1,6 \pm 0,1)$ МПа·м^{1/2}. На основі експериментально визначених величин ЛКТР та критичного коефіцієнта 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 ~ 30-40 нм спостерігається поява додаткової більш пластичної β -кубічної фази, яка сприяє зниженню межі плинності і мікротвердості покриття.

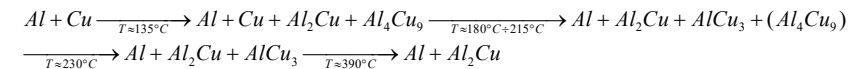
7. Визначено, що двофазне покриття Al-Cu-Fe, яке містить ікосаедричну квазікристалічну та β -кубічну фази, демонструє коефіцієнт тертя, близький до однофазного квазікристалічного покриття, але значно вищу зносостійкість завдяки впливу більш пластичної β -фази. Низька зносостійкість однофазного квазікристалічного 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 багатошарових фольг Al/Cu впливає на послідовність і температурний діапазон реакцій, в результаті яких формується метастабільна апроксиманта фаза γ_2 -Al₄Cu₉. 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 Al₂Cu і γ_2 -Al₄Cu₉ в багатошарових фольгах відбувається переважно на міжфазних границях між шарами Al і Cu та між Al₂Cu і Cu, відповідно, тоді як утворення фази β_1 -AlCu₃ 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 β_1 -AlCu₃ у фольгах з $\lambda=1000$ нм: $E_{\beta_1-AlCu_3} \approx 141,6$ 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.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

- 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**.
- 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)
- 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**.
- Korotash I.V., Polishchuk S.S., Ustinov A.I., Rudenko E.M., Rzheshkevskaya 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**.
- 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**.
- 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**.
- 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**.
- 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**.
- 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**.
- Polishchuk S., Telychko V., Ustinov A. Formation of complex crystalline phases in alloys of Al-Co system at their deposition from vapor phase // Sovremennaya elektrometallurgiya. – 2009. – Vol. 1. – pp. 34-38. (планування експериментів, дослідження структури, аналіз літературних джерел і написання статті)
- 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**.
- 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)
- Ustinov A., Demchenkov S., Telychko V., Polishchuk S. Thermal stability of nanostructured vacuum Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ condensates // Sovremennaya elektrometallurgiya. – 2010. – Vol. 4. – pp. 11-15. (дослідження структури, аналіз літературних джерел).
- 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**.
- Ustinov A.I., Demchenkov S.A., Telychko V.A., Polishchuk S.S. Phase transformations during heating of nanostructured vacuum condensates Al₆₃Cu₂₆Fe₁₁ // Nanosistemi, nanomateriali, nanotekhnologii. – 2012. – Vol. 10. – No. 2. – pp. 369-378. (дослідження структури, аналіз літературних джерел) **Q4**.
- 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 elektrometallurgiya. – 2014. – No. 1 (114). – pp. 19-27. (ідея і планування досліджень, аналіз літературних джерел і написання статті).
- 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 A356-

- AlCuFe composite, produced using electromagnetic stirring // *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. – 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., Устінів А.І. Особливості формування захисних квазікристалічних покриттів на робочих поверхнях прес-форм та штамсів 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., Kremenchutsii 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.

Анотація

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розробці наукових основ створення покриттів з квазікристалічними або апроксимантними фазами в алюмінієвих сплавах із заданим рівнем властивостей. Вперше показано, що в інтервалі температур осадження (температура підкладки) 0,5...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. Зниження температури осадження сплавів приводить до зменшення розміру зерен та збільшення фазонних спотворень структури. Визначено умови формування гетерофазних покриттів, що містять окрім фаз зі складною кристалічною будовою, інші кристалічні фази. Запропоновано методику вимірювання залишкових напружень у квазікристалічних покриттях за допомогою модифікованого методу $\sin^2\psi$. Встановлено, що основний внесок у залишкові напруження вносять термічні напруження через різницю між КТР підкладки і покриття. Показано, що основним механізмом релаксації напружень у покриттях Al-Cu-Fe є наскрізне розтріскування і визначено значення критичного коефіцієнту інтенсивності напружень K_{Ic} матеріалу

покриття. Встановлено величину критичної товщини покриттів, при якій ймовірним стає їх наскрізне розтріскування. Виявлено, що мікротвердість квазікристалічної фази у вакуумних покриттях при зниженні розміру зерен змінюється немонотонно, що пов'язується із зміною механізмів пластичної деформації. Визначено, що зносостійкість гетерофазних покриттів із ікосаедричною квазікристалічною та β -кубічною фазами є вищою ніж у однофазного квазікристалічного покриття, завдяки впливу більш пластичної β -фази. Вперше встановлено, що зменшення розміру зерен у квазікристалічних і апроксимантних матеріалах до наномасштабних значень приводить до значного зростання їх демпфуючої здатності при підвищених температурах, що пов'язується із зміною механізму дисипації енергії з дислокаційного на переважно зернограничний. Визначено вплив періоду модуляції λ у багатошарових фольгах Al/Cu на кінетику і послідовність фазових перетворень. Запропоновано модель утворення фаз Al_2Cu , $\gamma_2-Al_4Cu_9$ та β_1-AlCu_3 в багатошарових фольгах. Проаналізовано калориметричні характеристики екзотермічних реакцій формування інтерметалевих сполук у фольгах з різним періодом модуляції та визначено енергії активації реакцій з цих фаз.

Ключові слова: квазікристал; апроксимантні фази, фізичне осадження, покриття, напруження, твердість, демпфуюча здатність, багатошарові 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 specialty 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 , $\gamma_2-Al_4Cu_9$, and β_1-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.