

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ХОЛЯВКО Валерія Вікторівна

УДК 536:669.017.3:539.213:541.012.234

ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Fe
ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ ГАЛІЮ

спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Сидоренко Сергій Іванович.
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут";
завідувач кафедри фізики металів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Борисов Юрій Сергійович.
Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України;
завідувач відділу захисних покриттів.

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
Захаров Сергій Михайлович.
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;
заступник завідувача відділу дифузійних процесів.

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ).

Захист відбудеться "___" _____ 2006 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради К26.002.12 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, ІФФ, корпус №9 ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" за адресою: м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "_____" _____2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К26.002.12
кандидат технічних наук, доцент

Л.М. Сиропоршнєв

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку техніки все більше уваги науковців і практиків приділяється питанням підвищення надійності і довговічності приладів, машин і механізмів, подовжений термін служби яких у багатьох випадках забезпечується застосуванням нових матеріалів з високим рівнем функціональних властивостей. Проте, сплави з традиційною кристалічною будовою, що широко застосовуються для деталей машин у багатьох випадках не забезпечують повною мірою експлуатаційні вимоги.

Поряд з тим, відкриті більш 20 років тому квазікристалічні сплави завдяки незвичайній кристалографічній структурі мають комплекс унікальних властивостей (на відміну від традиційних кристалічних систем), що зробило їх привабливими для використання поряд з кристалічними сплавами. Квазікристалічні сплави системи Al-Cu-Fe характеризуються високою термічною стабільністю фізико-механічних властивостей, триботехнічними показниками, твердістю, стабільністю експлуатаційних характеристик при високих температурах та в агресивних середовищах.

В останні роки для створення нових матеріалів широко застосовується метод реакційної дифузії, як інструмент впливу на властивості сплавів. Нажаль, відомі на сьогодні дані про формування структури і електричних, фізичних, механічних, а особливо дифузійних властивостей квазікристалів, навіть в межах однієї системи, носять розрізнений, неузгаальнений, несистематизований, а підчас і протирічний характер. Головне, що перешкоджає застосуванню квазікристалічних матеріалів у вигляді масивних об'єктів є їх значна пористість і крихкість. Тому подолання пористості і крихкості квазікристалічних матеріалів є важливим матеріалознавчим завданням.

Відомо, що одним з найважливіших хімічних елементів для радіо- та електронних приладів є галій завдяки наявності ряду специфічних властивостей, таких як висока пластичність та рухомість носіїв зарядів, тощо. Враховуючи цю обставину, а також той факт, що Україна входить в п'ятірку найбільших світових виробників Ga, виглядає доцільним проведення досліджень щодо можливості застосування реактивної дифузії галію в системі Al-Cu-Fe для досягнення пластифікації квазікристалічних сплавів з високим рівнем експлуатаційних властивостей. Вперше ідею використання галію як можливого пластифікатора квазікристалів було запропоновано у 1994 році професором Л.Н. Лариковим.

Враховуючи вищезазначене, вивчення закономірностей формування структури і фазового складу та їх вплив на властивості квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga з одержанням можливості керувати характеристиками цих сплавів в потрібному напрямку є актуальною задачею як з наукової, так і практичної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" в рамках держбюджетної теми № 0104U003133, затвердженої Міністерством науки і освіти України (2003-2004 р.р.) „Структура, фазовий склад та механічні властивості квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe”, а також проект УНТЦ

№ 2469 „Створення та дослідження твердих алюмінідних покриттів з високою твердістю та в'язкістю руйнування”.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення впливу реакційної дифузії галію в сплавах системи Al-Cu-Fe на закономірності формування їх фазового складу, структури та властивостей в умовах утворення різної кількості квазікристалічної фази при нормальних умовах, термобаричній та лазерній обробках.

Для досягнення мети роботи були поставлені наступні наукові завдання дослідження:

1. Виконати експериментальні дослідження та визначити необхідний склад вихідних компонентів сплавів системи Al-Cu-Fe для одержання однофазного та багатofазного квазікристалічних матеріалів.

2. Здійснити всебічний аналіз структури й фазового складу сплавів системи Al-Cu-Fe з точки зору формування квазікристалічного стану.

3. Розробити моделі фазових перетворень при реакційній дифузії галію в сплави системи Al-Cu-Fe після тривалої витримки на повітрі (в природних умовах) та термобаричній обробці.

4. Експериментально дослідити взаємозв'язок фазового складу та структури сплавів системи Al-Cu-Fe до та після дифузії Ga й лазерного опромінення з їх механічними та електричними властивостями.

5. Сформулювати рекомендації щодо практичного застосування одержаних квазікристалічних матеріалів.

Об'єкт досліджень: процес формування структури і властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe при дифузії галію.

Предмет досліджень: квазікристалічні сплави $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ та $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ до та після дифузії галію.

Методи дослідження. В роботі використано комплекс фізичних методів дослідження, а саме: кількісний металографічний аналіз, просвічуюча електронна мікроскопія, растрова електронна мікроскопія, метод електронного зонду, метод вторинної електронної емісії, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, мікродюретричний аналіз, фізико-механічні та електрофізичні методи досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі отримано ряд результатів, що мають наукову новизну:

1. Дістало подальший розвиток вивчення процесів еволюції структури та фазового складу в системі „ $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ – рідкий Ga”, яка у вихідному стані складається з ікосаедричної квазікристалічної фази $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (i-фази), та в системі „ $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ – рідкий Ga”, яка у вихідному стані містить квазікристалічну i-фазу та до 40 % кристалічних інтерметалідів.

2. Вперше показано, що дифузійний масоперенос галію в сплавах $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ та $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ розвивається по типу реакційної дифузії, що призводить до формування кристалічної фази Al-Cu-Fe-Ga та при нормальних умовах й при термобаричній обробці є багатостадійним процесом, що включає в себе:

- формування острівців кристалічної фази Al-Cu-Fe-Ga (x-фази) на поверхні розділу „сплав – Ga” внаслідок перебудови квазікристалічної i-фази;
- латеральне зростання кристалічної x-фази;
- нормальне зростання шару кристалічної x-фази;
- відновлення вихідної квазікристалічної i-фази у приповерхневих шарах в процесі ізотермічної витримки з формуванням остаточної трьохшарової структури сплаву.

3. Показана принципова можливість керування структурою для спрямованої зміни фізико-механічних та електричних властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe, насичених галієм, в залежності від функціонального призначення сплавів, шляхом:

- цілеспрямованої зміни структурних співвідношень квазікристалічних та кристалічних фаз, як при виготовленні, так і при термобаричній обробці (це дозволяє в $1,7 \div 2,0$ рази зменшити природну крихкість квазікристалів і в 25 разів - пористість);
- лазерної обробки в режимах з різною потужністю (10^4 Вт/см² й 10^6 Вт/см²) та тривалістю випромінювання (1 мс й 50 нс), що забезпечує підвищення твердості матеріалу на $15 \div 20$ % при одночасному підвищенні рівня пластичності;
- прогнозованого створення структурних складових, які містять галій, дозволяючих одержувати електричні властивості квазікристалічних сплавів, притаманні провідниковим матеріалам (електричний опір $3,0 \div 0,8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см).

Практичне значення отриманих результатів.

Департамент радіоелектроніки, засобів зв'язку, електротехніки та приладобудування Міністерства промислової політики України рекомендує впровадження квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga для виготовлення електричних контактів на профільних підприємствах сфери діяльності Міністерства.

Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на НТК "Інститут монокристалів" державного підприємства "Науково-дослідний інститут мікроприладів" НАН України. За результатами попередніх випробувань НТК "Інститут монокристалів" рекомендує квазікристалічні сплави системи Al-Cu-Fe Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ та Al₆₂Cu₂₁Fe₁₇ та технологічно готовий для їх застосування як електроконтактні матеріали в слабкострумових приладах та обладнанні при виробництві електронних та радіоелектронних приладах оборонного та загальнопромислового призначення.

Результати роботи використовуються також в навчальному процесі в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" при викладанні курсів матеріалознавчого спрямування.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, положення і висновки були отримані здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. При проведенні досліджень, результати яких опубліковано в співавторстві [1-10], автору належать: [1] - побудова кривих розподілу зерен за розмірами, схем зміну фазового складу внаслідок дифузії, розрахунок швидкості міграції меж зерен при дифузії галію, [2-3, 7-9] - проведення та узагальнення результатів рентгенівського фазового аналізу при різних режимах ТБО, [2] - запропонована багатостадійна

модель дифузійних процесів, що відбуваються, обробка й аналіз отриманих результатів, [4] - оцінка рівня внутрішніх напружень в квазікристалічних сплавах при різних режимах ТБО, обробка й аналіз отриманих результатів, [5] - аналіз отриманих результатів, обґрунтування механізму процесів, що відбуваються, [6] - проведення металографічного та рентгенівського фазового аналізу, обробка отриманих даних, [10] – виконання металографічного та мікродюрOMETричного аналізів, обробка й аналіз отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи обговорювались і доповідались на п'ятьох наукових конференціях: International conference DIFFUSION IN MATERIALS (DIMAT-96). – 5-7 august, 1996, Nordkirchen, Germany; Second International Workshop *Diffusion and diffusional phase transformations in alloy* (DIFTRANS-2001), 24 june – 01 jule, 2001, Cherkasy, Ukraine; Конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ'2001, 11-13 вересня 2001р. Ужгород, Україна; Конференція молодих вчених та аспірантів “ІЕФ'2003”, 10-12 вересня 2003 р., Ужгород, Україна; Sixth international young scientists conference OPTICS AND HIGH TECHNOLOGY MATERIAL SCIENCE (SPO 2005),. 27-30 October, 2005 Kyiv, Ukraine.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 друкованих робіт, з яких 5 статей у фахових наукових виданнях, що входять до переліку ВАК України, 1 публікація у профільному науковому іноземному журналі, тези 6-ох доповідей на науково-практичних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, загальний обсяг – 155 сторінок машинописного тексту, який містить 58 рисунків, 18 таблиць і 2-х додатків та список використаних літературних джерел з 208 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність вибраного напрямку досліджень, проаналізовано сучасний стан питання, сформульовані мета та задачі, вирішенню яких присвячена дисертаційна робота, зазначені методи дослідження, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведені дані про структуру роботи та її апробацію, зазначено особистий внесок автора.

У першому розділі проаналізовано літературні дані щодо теми дисертації, розглянуто особливості будови квазікристалічних матеріалів, що визначають унікальність їх властивостей, проаналізовано вплив ряду зовнішніх факторів (тиск, температура, лазерна обробка, флуктуація хімічного складу) на рівень фізичних, механічних та електричних властивостей. Показано області застосування квазікристалічних матеріалів на сучасному етапі розвитку науки й техніки та обговорено можливі напрямки використання наукових результатів дисертаційної роботи.

Другий розділ містить характеристику об'єктів дослідження, обґрунтування технології та режимів виготовлення квазікристалічних сплавів, галіювання, термобаричної та лазерної обробки, а також пояснюється вибір комплексу методів дослідження та наводиться опис обладнання для його реалізації.

Квазікристалічні сплави системи Al-Cu-Fe одержували за допомогою електронно-променевого виплавлення з чистих металів. Швидкість вільного охолодження складала 20-25 К/с. З виливків вирізали зразки циліндричної форми розмірами $\varnothing 3 \times 6$ мм (для обробки тиском) та $\varnothing 7 \times 15$ мм (для інших досліджень) й відпалювали їх при температурі 1073 К протягом 50 годин.

Галіювання проводили при температурі 350 ± 1 К методом механічного втирання рідкого металу в попередньо підготовлену поліруванням та протравленням торцеву поверхню зразків.

Квазігідростатичну та термобаричну обробку сплавів проводили на серійному модернізованому гідравлічному пресі ПО-438 при навантаженнях 0,5 ГПа, 1,0 ГПа, 1,5 ГПа та температурі 293 К, 573 К та 725 К.

Лазерне опромінення здійснювали на газодинамічній імпульсній лазерній установці ТИЛУ-І за режимами модульованої добротності (час – 50 нс, густина потужності 10^6 Вт/см²) та вільної генерації (час – 1 мс, густина потужності 10^4 Вт/см²).

Запропонований комплекс методів дослідження фазового складу, структури та властивостей квазікристалічних матеріалів дозволив забезпечити достовірність результатів експериментів та їх максимальну точність.

В третьому розділі наводяться результати досліджень фазового складу, структури та властивостей вихідних сплавів системи Al-Cu-Fe (до нанесення галію). Досліджувалися дві серії сплавів, отриманих за однаковою технологією, але з різним співвідношенням вихідних компонентів для можливості порівняння квазікристалічного сплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (складається на 95 % з квазікристалічної фази) та сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ (до 40 % кристалічних інтерметалідів) (рис.1).

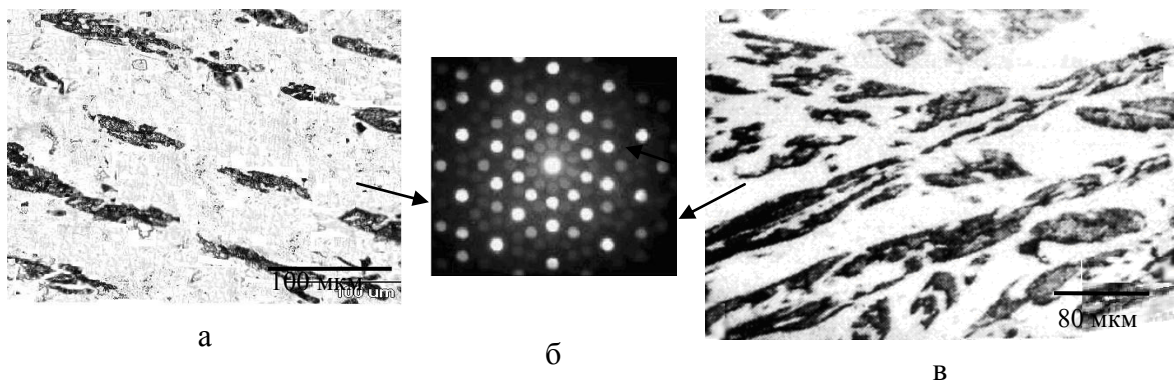
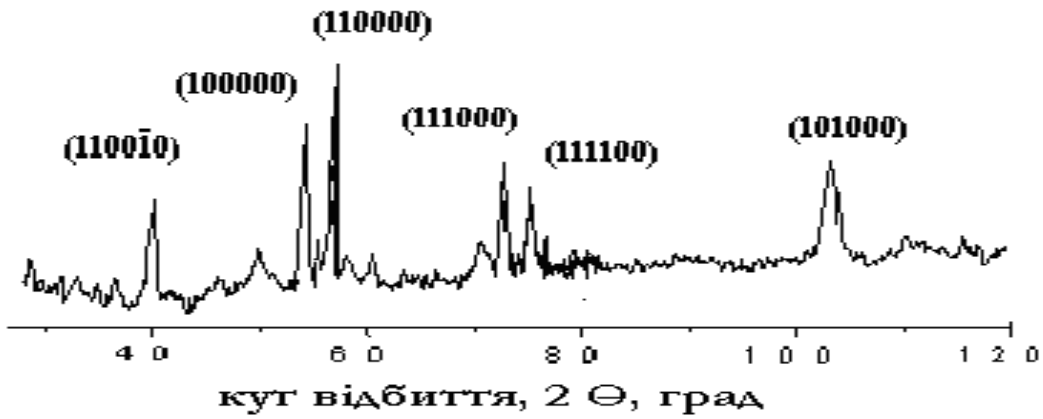
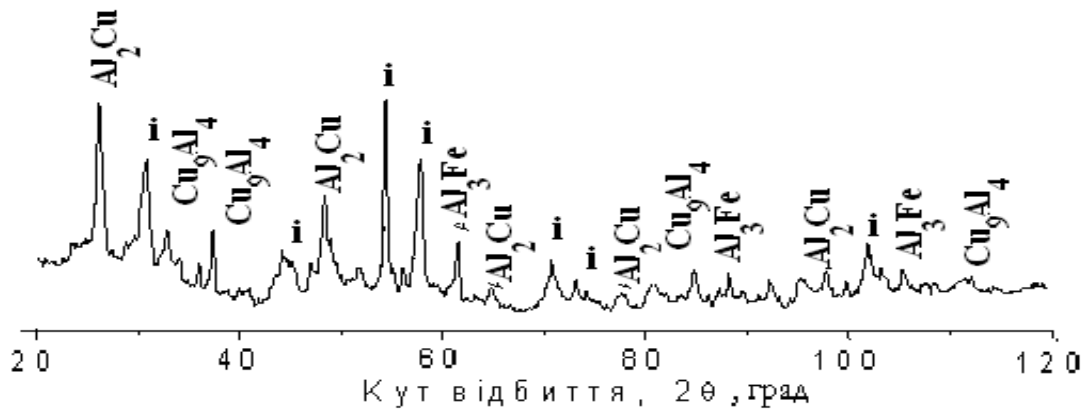


Рис.1. Мікроструктура квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe: а - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, в - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$, індекси – ат. частки компонентів, б – лауєграма з симетрією 5-го порядку з ділянки і-фази (вказано стрілками).

Співвідношення вихідних компонентів підбирали у відповідності до інтервалів існування квазікристалічних фаз в сплавах системи Al-Cu-Fe. Аналіз структури обох сплавів системи Al-Cu-Fe показав, що при дотриманні обраної технології виплавлення та подальшої термічної обробки матеріалів, було отримано квазікристалічну ікосаедричну фазу (і-фазу) в обох досліджуваних типах сплавів (рис.2)



а



б

Рис.2. Рентгенограми квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe: а - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, б - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$.

Дані диференційного термічного аналізу обох типів сплавів показали, що квазікристалічна і-фаза виявилася термодинамічно стабільною до температури плавлення, що підтверджує стабільність властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe в широкому інтервалі температур.

Дослідження мікротвердості сплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ при кімнатній температурі показали її параметри в межах $(7,0 \div 7,65) \pm 0,3$ ГПа. Мікротвердість і-фази в сплаві $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ була аналогічного рівня $(7,10 \div 7,8 \pm 0,35)$ ГПа, що ілюструє високу твердість квазікристалів, а значення мікротвердості кристалічних фаз, що входили до складу сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ відповідали їх звичайним значенням. Навколо відбитків індентора в і-фазі були зафіксовані тріщини, що підтвердило вихідну крихкість квазікристалічних матеріалів. Визначення змін мікротвердості при термічній обробці виявило збереження її рівня при нагріві до температури 573 К та подальшого зниження більш ніж в два рази при термічній обробці до 873 К. За умов стабільності рівня мікротвердості, тріщини навколо відбитків спостерігаються, але при температурах більше 573 К вони зникають, завдяки зниженню мікротвердості та початку крихко-в'язкого переходу.

Визначення модулю нормальної пружності E для сплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ дозволило одержати величини 76 - 80 ГПа, а для сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ - $E = 95 - 98$ ГПа, які корелюють зі значеннями

для високоміцних алюмінієвих сплавів. Розрахунок співвідношення K_{IC}/E , яке є функцією міцності матеріалу, дає величину $1,5 \times 10^{-5} \text{ м}^{1/2}$ та показує, що квазікристали утворені в обох видах сплавів не можна повною мірою віднести до крихких матеріалів, для яких цей показник $(K_{IC}/E)_{\text{max}} \approx 10^{-6} \text{ м}^{1/2}$, але залишаючись на низькому рівні пластичності дані матеріали потребують пошуків шляхів пластифікації.

Оскільки вихідні компоненти квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe є хорошими провідниками, виявлялося привабливим визначити електричні властивості квазікристалічних матеріалів, що складаються з цих компонентів. В табл. 1 наведені порівняні дані для досліджених литих, провідникових, композиційних електроконтактних та напівпровідникових матеріалів, що використовуються вітчизняними й закордонними підприємствами. Аналіз табл. 1 показує, що досліджені квазікристалічні сплави при дотриманні технології виготовлення,

Таблиця 1

Питомий електричний опір ρ та густина γ досліджуваних та відомих електроконтактних матеріалів

Матеріал	ρ , Ом·см	γ , г/см ³	Примітки
Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	$5,2 \cdot 10^{-4}$	4,6	$H_{\mu}=7,35$ ГПа
Al ₆₂ Cu ₂₁ Fe ₁₇	$1,5 \cdot 10^{-4}$	4,7	
Al _{62,5} Cu ₂₅ Fe _{12,5}	$3,15 \cdot 10^{-4}$	~ 4,0	
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂	$2,0 \cdot 10^{-4}$	4,15	
Провідники			
Алюмель (95% Ni + 5% (Al+Si+Mn))	$0,333 \cdot 10^{-4}$	8,7	
Бронза (88% Cu, 12% Sn)	$0,026 \cdot 10^{-4}$	8,9	
Дуралюмін Д 16	$0,0335 \cdot 10^{-4}$	2,9	
Poliney 7 (США) (15% (Cu+Zn)+30% Ag +55% Pt)	$34,9 \cdot 10^{-4}$	10,8	$E=120$ ГПа
GibsiLOY UW-4 (США) (80% W + 20% Cu)	$3,48 \cdot 10^{-4}$	15,2	
Matthey-30W3 (Англія) (78% W + 22% Cu)	$5,97 \cdot 10^{-4}$	15,2	
КМК-Б23 (Україна) (80% W + 17% Cu + 3% Ni)	$10 \cdot 10^{-4}$	15,0	$H_{\mu}=2,4$ ГПа
КМК-Б20 (Україна) (50% W + 48% Cu + 2% Ni)	$7 \cdot 10^{-4}$	12,0	$H_{\mu}=1,4$ ГПа
Напівпровідники			
Германій	$10^{-2}-10^2$	5,3	$H_{\mu}=3,78$ ГПа
Кремній	10^3-10^6	2,3	$H_{\mu}=11$ ГПа
Оксид цинку	$10^{-1}-10^6$	--	

яка забезпечує визначені співвідношення фаз, за своїми електричними властивостями можуть бути віднесені до класу провідникових та електроконтактних матеріалів, до того ж за густиною вони значно перевершують відомі.

В четвертому розділі ілюструється еволюція структурних та фазових перетворень в процесі дифузії рідкого галію у однофазному та багатофазному квазікристалічних сплавах

системи Al-Cu-Fe при нормальних умовах та її вплив на рівень фізичних та міцностних характеристик сплавів.

Дифузія галію у сплави системи Al-Cu-Fe досліджувалася при нормальних умовах протягом 2210 годин з періодичністю в 170 годин. Результати рентгенофазового аналізу з боку поверхні галіювання вже через півтори години після нанесення Ga свідчать про виникнення на ділянках поверхневої області обох видів сплавів фази Al-Cu-Fe-Ga (x-фаза) зі складною для ідентифікування кристалічною ґраткою, що засвідчує реакційний характер дифузійного масопереносу (рис. 3).

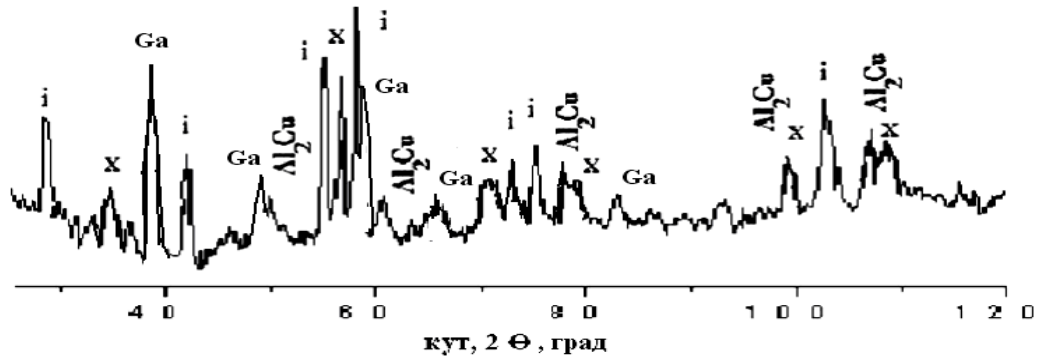


Рис. 3. Дифракційна картина з площини галіювання для сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ через півтори години після нанесення галію.

Дослідження подальшого перебігу дифузійних перетворень виявили багатостадійність цього процесу (рис. 4, 5).

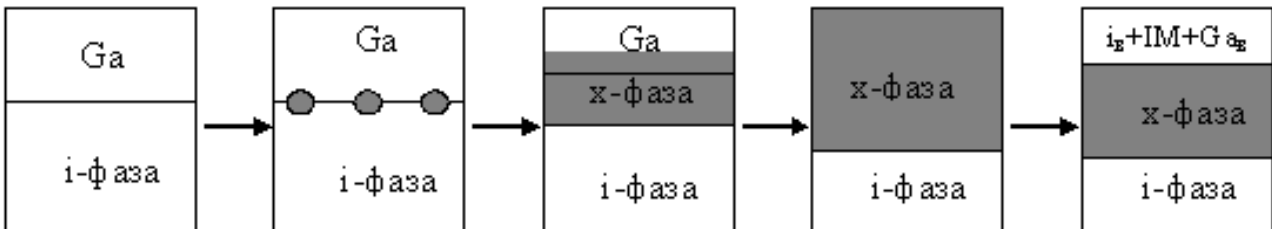


Рис. 4. Схема реактивної дифузії Ga в сплавах системи Al-Cu-Fe.

На першій стадії масопереносу, галій після проникнення по границям зерен починає формування островків нової x-фази в найбільш термодинамічно вигідних місцях. Реакційна дифузія за островковою моделлю відбувається спочатку латерально до повного заповнення поверхні сплаву новоутвореною фазою, а після цього починається нормальне зростання нової фази. Виявлено, що після галіювання дифракційні піки, що відповідають i-фазі, протягом 680 годин розмиваються аж до повного їх зникнення і з'являються лінії новоутвореної x-фази. В сплаві $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ відбувається істотне збільшення інтенсивності ліній кристалічних фаз, що, ймовірно, пов'язано з формуванням x-фази саме за рахунок перебудови i-фази. Це підтверджується смугастістю новоутворених зерен x-фази, параметри якої корелюють зі значеннями, отриманими для кристалічної апроксиманти i-фази

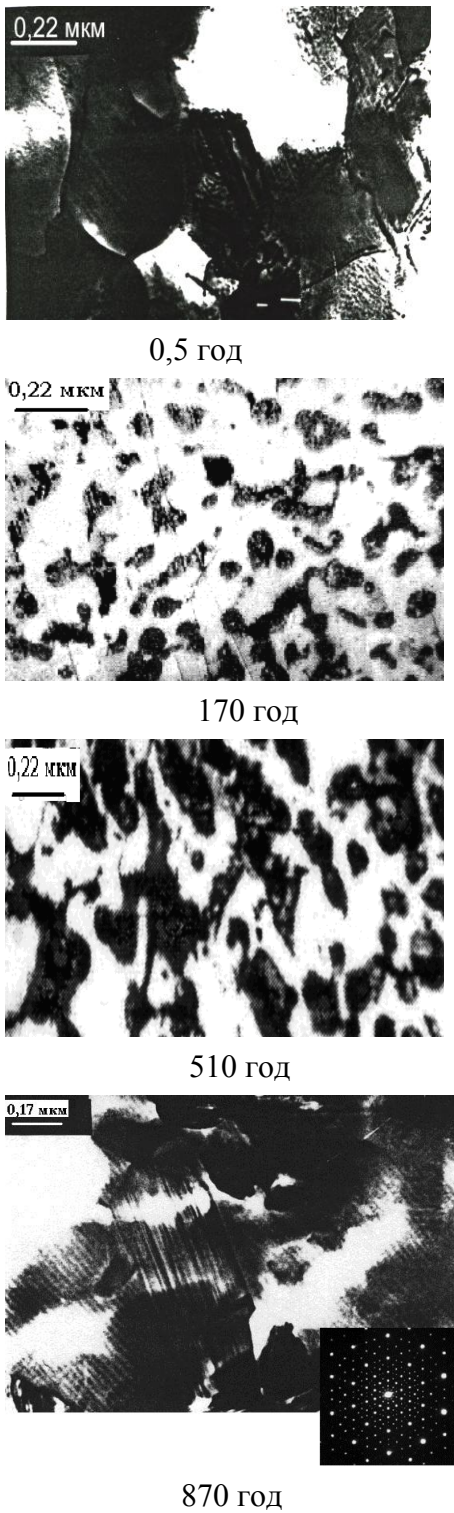


Рис. 5. Мікроструктура квазікристалічного сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ на різних стадіях процесу дифузії галію.

Вивчення розмірів зерен χ -фази в сплаві $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ після дифузії Ga протягом 680 годин показало, що характер розподілу являє собою одну інтегральну криву, зміщену в бік зменшення найбільш імовірного розміру зерна. Такі зміни підтверджують припущення, що зростання і латеральне поширення фази Al-Cu-Fe-Ga відбувається шляхом виникнення та росту нових зерен. При подальших (більше 900 годин) дослідженнях дифузійного масопереносу Ga в квазікристалічних сплавах системи Al-Cu-Fe на рентгенограмах знову фіксуються піки і-фази й цей процес продовжується протягом наступних 1400 годин, про що свідчить зростання інтенсивності ліній і-фази на рентгенограмах при одночасному зменшенні інтенсивностей ліній χ -фази та інших кристалічних інтерметалідів. Через 2040 годин після нанесення галію на поверхні сплавів обох типів завершується процес відновлення вихідної квазікристалічної і-фази за рахунок "відтоку" галію з приповерхневого шару у глибину зразків, який обумовлений, ймовірно, метастабільністю новоутвореної кристалічної χ -фази з галієм в даних термодинамічних умовах, що й спричинює її розпад з утворенням в приповерхневих ділянках сплавів комплексу $\{i_B\text{-фаза} + \text{інтерметаліди (IM)} + \text{вивільнений Ga}\}$. При цьому у більш заглиблених шарах сплаву зберігається певна кількість χ -фази, яка виявляється захищеною від розпаду з одного боку утвореним комплексом, а з іншого боку – вихідною і-фазою. Здається вірогідним, що об'єм, який у шаровитому сплаві займає χ -фаза, обмежується кількістю Ga, необхідною для утворення шару χ -фази, тому подальша дифузія галію у залишковий ікосаедричний прошарок припиняється й частина і-фази залишається недоторканою.

Таким чином, внаслідок реактивної дифузії галію формується трьохшарова структура (рис.4): першим шаром товщиною 0,9 мм в сплаві $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ та 0,7-0,8 мм в сплаві $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ є комплекс $\{i_B + \text{IM} + \text{Ga}_B\}$, другий шар товщиною 1,1 -1,5 мм відповідно, формує χ -фаза, а третій шар (від 2,0-2,3 мм до 15 мм) представляє собою вихідний сплав, що не вступав у взаємодію з Ga.

Загальна глибина проникнення галію в сплав $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ складає в середньому 5700 мкм, а в сплав $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ - до 9000 мкм. Збільшення глибини проникнення Ga в багатофазному сплаві пов'язано з прискоренням процесу масопереносу у послідовності квазікристал→кристалічний інтерметалід→кристал.

Остаточний розподіл кількості фаз в об'ємі сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga наведено у табл. 2. Порівняльний аналіз фазових перетворень, зумовлених дифузійним масопереносом галію в сплавах $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ та $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ показує ідентичність загальних тенденцій фазоутворення.

Таблиця 2.

Фазовий склад сплавів системи Al-Cu-Fe після дифузії галію

Фаза	Вихідний сплав $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$		Вихідний сплав $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	
	До нанесення галію	Після нанесення Ga	До нанесення галію	Після нанесення Ga
	об. %	об. %	об. %	об. %
i-фаза	60,5	27,2	95,0	52,7
x-фаза	---	9,4	---	13
Ga	---	---	---	4,6
Al_2Cu	16,4	29,8	2,5	13,31
Al_3Fe	9,4	15,4	1,0	7,03
Cu_9Al_4	13,7	18,2	1,5	9,36
Сума крист. фаз	39,5	63,4	5,0	34,3
Сума i- й x-фаз	60,5	36,6	95,0	65,7

З табл.2 видно, що формування x-фази в сплаві $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ проходить інтенсивніше за рахунок більшої кількості кристалічних фаз у вихідному стані (до галіювання), що прискорює масоперенос галію в об'ємі сплаву. Зміни кількості i-фази в обох видах сплавів відрізняються лише більшими параметрами у випадку дифузії Ga в сплаві $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

Вищенаведені результати дозволяють зробити висновок, що незвичайність структури сплавів не є визначальною для характеру дифузійних процесів в обох типах квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe, а лише демонструє спільність процесів фазоутворення.

Можна також припустити, що механізм дифузії галію в сплави обох видів головним чином пов'язаний зі співвідношеннями атомних радіусів дифузанта і компонентів сплаву-розчинника, при чому наближеність розміру атома Ga до розміру атома Al спричинює дифузію галію по вакансіям саме у квазіпідгратці алюмінію. До того ж поведінка Ga аналогічна при його дифузії в кристалічні сплави на основі алюмінію та нікелю.

Виявлена тенденція зміни мікротвердості ілюструє стадії викликаних дифузією Ga фазових перетворень. Так, вже через 1,5 години після початку взаємодії з галієм спостерігалось різке зниження мікротвердості сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ на поверхні галіювання, а через 700 годин середнє значення H_u зменшилося більш ніж вдвічі з 7,35 ГПа до 3,2 ГПа. Ефект знеміцнення сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ можна пояснити формуванням в процесі реакційної дифузії галію нової фази Al-Cu-Fe-Ga (x-фаза) з більш низькою твердістю ($3,5 \pm 0,25$ ГПа). У відповідності до винайдені послідовності дифузійних перетворень, вихідний рівень мікротвердості сплаву відновлюється приблизно через 2040 годин після початку дифузійної взаємодії.

В роботі було виконано аналіз характеру зміни мікротвердості по глибині галійованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (рис. 6). Аналіз даних, зображених

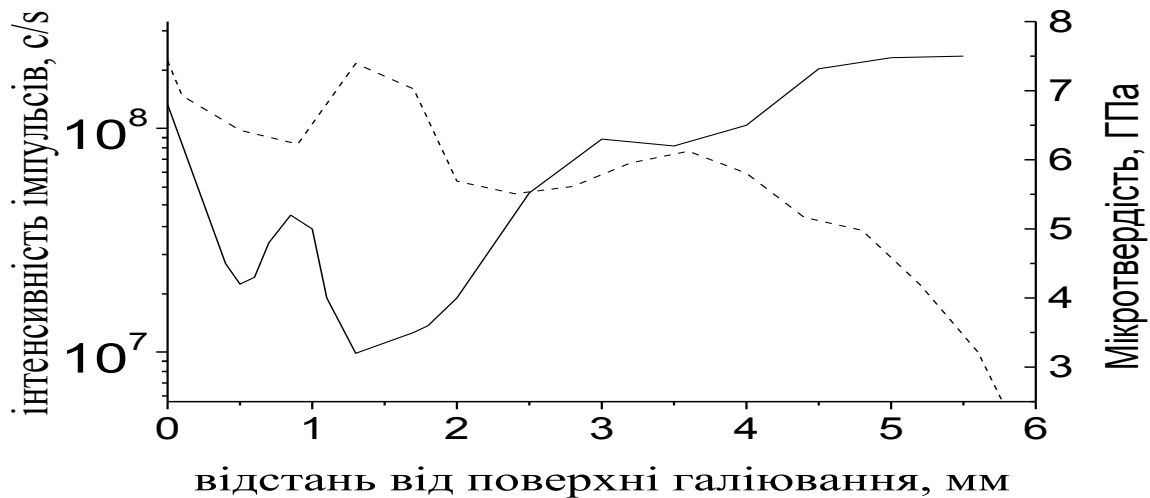


Рис.6. Характер розподілу мікротвердості та кількості Ga по глибині галійованого сплаву $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$: — мікротвердість, - - - — кількість Ga.

на рис. 6, показує, що мінімуми й максимуми значень мікротвердості співпадають з відповідними максимумами й мінімумами кількості галію у сплаві, що підтверджує запропоновану вище модель виникнення трьохшарової структури в об'ємі сплаву внаслідок дифузійного масопереносу галію.

Після нанесення галію вже через одну годину тріщин навколо відбитків індентора при вимірюванні мікротвердості не виникає, тобто присутність Ga чинить позитивний вплив на пластичність досліджених матеріалів. Після відновлення ікосаедричної фази на поверхні галіювання мікротріщини навколо відбитків індентора в жодному випадку не виникають. Це означає, що галій може виконувати роль ефективного інструмента для подолання крихкості квазікристалічних сплавів, яка суттєво обмежує можливості їх практичного застосування. Виявлене суттєве зниження крихкості при взаємодії сплаву з галієм, імовірно, пов'язане з утворенням χ -фази, яка забезпечує пластифікацію сплавів. Слід зауважити, що зазвичай алюміній та його сплави з кристалічною структурою при взаємодії з галієм стають більш крихкими, аж до випадків розкришення (ефект Ребіндера), що повністю усувається, як показують результати дисертаційних досліджень, у випадку дифузії Ga в квазікристалічні сплави на основі Al.

Результати вимірювань питомого електричного опору показали, що насичення квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe галієм призводить до значного зниження величин питомого електричного опору внаслідок перебудови внутрішньої структури сплавів (табл. 3). При цьому підсумкове співвідношення фазових складових таке, що при збереженні у великій кількості квазікристалічної складової, яка «відповідає» за високу твердість сплаву, відбувається істотне зростання (порівняно з сплавами до галіювання) кількості кристалічних складових, що відповідають за електропровідність.

**Питомий електричний опір ρ та мікротвердість H_μ
досліджуваних матеріалів**

Матеріал	ρ , Ом·см	H_μ , ГПа
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	7,35
$Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	----
Ga	$13,6 \cdot 10^{-6}$	0,11
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}+Ga$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	----
$Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}+Ga$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	----

Кількість галію в сплавах така ($\approx 0,1$ ат. %), що поліпшення електричних властивостей квазікристалічних сплавів реалізується не за рахунок його безпосереднього впливу, а завдяки його сприянню утворенню кристалічних електропровідних складових.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу лазерного опромінення на структурні зміни квазікристалічних сплавів. Результати структурних перетворень та змін мікротвердості квазікристалічного галійованого сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ після впливу на нього лазерного опромінення подано в табл. 4.

Таблиця 4

**Вплив лазерного опромінення на структуру та мікротвердість
галійованого сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$**

Режим лазерної обробки	Розмір зерен	Мікротвердість, ГПа
модульованої добротності	зменшується в 200 раз	з 6,86 до (8,4-9,16)
вільної генерації	збільшується в 2 рази	з 6,86 до 8,4

Аналіз табл.4 показує, що структура приповерхневих шарів сплаву внаслідок дії лазерного опромінення значно змінюється. Так, після обробки в режимі модульованої добротності середній розмір зерен суттєво зменшується з 10-30 мкм до 500-600 нм, що обумовлене процесом первинної рекристалізації, який відбувається внаслідок проплавлення поверхневого шару матеріалу при наявності великого температурного градієнту ($10^5 - 10^6$ град/см). Обробка сплаву за режимом вільної генерації призводить до зростання середнього розміру зерен до 60-80 мкм та появи в середині них деформаційних смуг. Тобто відбуваються процеси вторинної рекристалізації внаслідок глибокого прогрівання матеріалу під час опромінення (до 1 мм). Наявність деформаційних смуг обумовлена тим, що внаслідок малої щільності енергії опромінення розплавлення матеріалу не відбувається, а спостерігається лише явище термопластичної деформації.

Зростання мікротвердості квазікристалічних сплавів при відсутності тріщин в матеріалі після лазерного опромінення (не залежно від режиму обробки) можна пояснити наступним: при лазерній обробці за режимом модульованої добротності виникла дрібнозерниста ущільнена структура призводить до істотного зміцнення приповерхневих шарів матеріалу, а наявність Ga забезпечує його пластичність; при лазерній обробці за режимом вільної генерації зростання

зерна супроводжується появою в середині нього деформаційних смуг, обумовлених термопластичною деформацією, що і демонструє механізм зміцнення сплаву, а присутність Ga забезпечує пластичність матеріалу.

Можна констатувати, що незалежно від режиму обробки лазерне опромінення галійованих квазікристалічних сплавів призводить до значного зміцнення приповерхневих шарів квазікристалічних сплавів (на 20 %) при одночасному збереженні їх пластичності. При цьому процеси лазерної обробки виявляються високоефективними для швидкого цілеспрямованого зміцнення сплавів, а запас пластичності дозволяє застосовувати технологічну механічну обробку поверхні квазікристалічних сплавів без побоювання крихкого руйнування матеріалів.

П'ятий розділ присвячено питанням визначення впливу різних режимів термобаричної обробки (ТБО) на розвиток процесів дифузії Ga в квазікристалічних сплавах системи Al-Cu-Fe, формуванню їх властивостей, а також визначенню можливостей подолання традиційної пористості квазікристалічних матеріалів.

Аналіз результатів впливу ТБО на пористість квазікристалічних матеріалів показав, що при збільшенні тиску від 0,5 до 2,5 ГПа площа пор зменшується майже в 25 разів (рис. 7). Така кількість пор дозволяє вважати

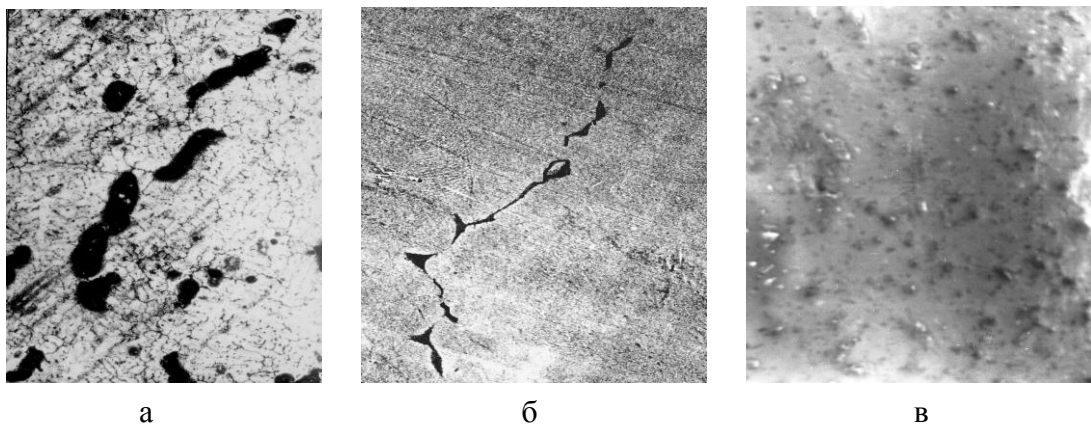


Рис.7. Мікрофотографії зразків сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$: а –вихідний стан ($\times 50$), б – тиск 1,5 ГПа ($\times 350$), в - тиск 2,5 ГПа ($\times 1000$).

основним механізмом масопереносу галію в зразках при дифузії під дією тиску саме дифузійні процеси, а не прискорене розповсюдження дифузванту по ланцюжках дефектів. Істотне зменшення інтенсивності заліковування об'ємних дефектів в сплаві $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ при збільшенні тиску від 0,5 ГПа до 1,5 ГПа та її незначні зміни при подальшому зростанні тиску, дозволяють однозначно підтвердити доцільність обрання інтервалу тиску (0,5 – 1,5 ГПа) не тільки для дослідження перебігу дифузійних процесів в сплавах системи Al-Cu-Fe, а і для подолання пористості квазікристалічних сплавів.

Результати рентгенофазового аналізу, виконаного після проведення ТБО (табл. 5), підтверджують перебіг процесів дифузійного масопереносу галію за вищеописаним багатостадійним механізмом. Після закінчення дифузійних перетворень в об'ємі сплавів виникає аналогічна трьохшарова структура, але товщина утворених шарів суттєво залежить від параметрів обробки. Так, сумарна ширина двох верхніх шарів при дифузії галію в сплаві

$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ в нормальних умовах становить біля 2,0 мм, а при термомеханічній обробці під тиском 0,5 ГПа та температурі 723 К майже вдвічі збільшується (до 3,7 мм). При зростанні тиску від 0,5 ГПа до 1,0 ГПа при квазігідростатичній обробці відбувається значне (більш ніж в 2 рази) збільшення кількості х-фази в обох сплавах, що можна пояснити схильністю квазікристалічних матеріалів під дією тиску до кристалізації. Подальше підвищення зовнішнього тиску від 1,0

Таблиця 5

Фазовий склад сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ при реакційній дифузії Ga

Фаза	До нанесення галію	Після нанесення галію, об. %					
		атм.тиск 293 К	0,5 ГПа, 293 К	1,0 ГПа, 293 К	1,5 ГПа, 293 К	0,5 ГПа, 573 К	0,5 ГПа, 723 К
i-фаза	60,5	27,2	28,5	24,2	28,3	24,6	29,9
х-фаза	---	9,4	10,2	19,2	17,1	21,5	10,3
Ga	---	---	---	17,4	18,5	---	---
Al_2Cu	16,4	29,8	28,7	15,9	12,3	19,2	28,7
Al_3Fe	9,4	15,4	15,5	9,8	10,2	13,2	14,0
Cu_9Al_4	13,7	18,2	17,1	13,5	13,6	21,5	17,1
Σ крист. фаз	39,5	63,4	61,3	39,2	36,1	53,9	59,8
Σ i- й х-фаз	----	36,6	38,7	43,4	45,4	46,1	40,3

до 1,5 ГПа починає перешкоджати росту кількості новоутвореної х-фази внаслідок бародифузійних процесів, які проявляються в зменшенні вільного об'єму в квазікристалічній матриці та по міжфазних границях. Це ілюструється постійною кількістю х-фази в сплаві $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ при збільшенні тиску.

Зміна кількості х-фази в обох сплавах три ТБО має пороговий характер: критичною точкою є температура 573 К та тиск 1,0 ГПа. При цьому значенні температури кількість х-фази максимальна (до 65 %), а при 293 К та 723 К вона майже однакова і приблизно дорівнює 10 % від загальної кількості фаз. Виникнення значної кількості х-фази і відновлення i-фази є позитивними факторами, що сприяють підвищенню властивостей квазікристалічних сплавів.

Порогова зміна кількості х-фази при збільшенні температури під час дифузійної взаємодії пояснюється з позицій реалізації зернограничного фазового переходу змочування. Відомо, що енергія поверхні розділу алюміній-галій невелика. Тому, при наявності дифузанта в рідкому стані при високих температурах створюються умови для зернограничного фазового переходу змочування¹. Вочевидь, при 573 К реалізуються саме ці умови й рідкий галій повністю змочує границі зерен фази Al_3Fe вздовж яких він сегрегує. Це дає можливість йому швидко просуватися границями та утворювати сітку розплавленого металу, яка з часом перетворюється у х-фазу. Таке пояснення підтверджує й наявність значно більшої кількості галію на зламі сплаву при 573 К, порівняно з переважанням його присутності в об'ємі сплаву при кімнатній

¹ енергія границь зерен (σ_{GB}) має вдвічі перевищувати енергію міжфазної границі розділу твердої та рідкої фаз (σ_{SL}): $2\sigma_{\text{SL}} < \sigma_{\text{GB}}$.

температурі. Подальше підвищення температури до 723 К не є ефективним і призводить до зменшення кількості х-фази внаслідок інтенсифікації її розпаду, при цьому загалом спостерігається повернення системи до фазового складу, який досягається при 293 К і 0,5 ГПа.

Найсуттєвішою відмінністю дифузійних перетворень під дією тиску та температури від масопереносу галію в нормальних умовах є швидкість протікання усіх стадій процесу дифузії: під дією квазігідростатичної та термобаричної обробки формування кінцевої структури закінчується через 0,5 год (при нормальних умовах - через 2040 годин).

Значно менша концентрація галію в зразках після дифузії при високій температурі, на відміну від масопереносу при кімнатній температурі (приблизно на порядок величини), підтверджує змішаний механізм дифузії, в якому поряд з реакційною, значний внесок в масоперенос дифузанта вносить зерногранична та об'ємна дифузії. Це дозволяє керувати рівнем механічних характеристик квазікристалічних сплавів шляхом поверхневого насичення галієм та подальшої ТБО і одержувати при цьому в ~ 2 рази вищі пластичні характеристики у порівнянні з вихідним квазікристалічним станом сплаву.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації наведено узагальнення і нове вирішення науково-практичної задачі, що виявляється у визначенні закономірностей формування структури і фазового складу та їх впливу на властивості квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga з одержанням можливостей прогнозувати та цілеспрямовано керувати характеристиками сплавів в потрібному напрямку. При цьому встановлені наступні основні наукові і практичні результати:

1. Аналітичні дослідження показали унікальні властивості квазікристалічних матеріалів у порівнянні з традиційними кристалічними, що відкриває широкі перспективи до удосконалення процесів їх отримання та використання. Проте, висока природна пористість (10-15%) й крихкість ($K_{IC} = 1,22 \pm 0,11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) обмежує використання масивних квазікристалічних сплавів. Показано, що існуючі відомості щодо впливу легуючих елементів та зовнішніх факторів на структуру й властивості квазікристалічних матеріалів носять суперечливий характер, що вимагає проведення додаткових досліджень впливу вказаних процесів на характеристики квазікристалічних матеріалів у кожному конкретному випадку.

2. Узагальнено процеси еволюції структури та фазового складу в системі „Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ – рідкий Ga”, яка у вихідному стані складається з ікосаедричної квазікристалічної фази Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, та в системі „Al₆₂Cu₂₁Fe₁₇ – рідкий Ga”, яка у вихідному стані містить квазікристалічну і-фазу та до 40 % кристалічних інтерметалідів.

3. Доведено, що дифузійний масоперенос галію в сплавах Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ та Al₆₂Cu₂₁Fe₁₇ розвивається по типу реакційної дифузії, що призводить до формування кристалічної фази Al-Cu-Fe-Ga та при нормальних умовах й при термобаричній обробці є багатостадійним процесом, що включає в себе:

- формування острівців кристалічної фази Al-Cu-Fe-Ga (х-фази) на поверхні розділу „сплав – Ga” внаслідок перебудови квазікристалічної і-фази;

- латеральне зростання кристалічної α -фази;
- нормальне зростання шару кристалічної α -фази;
- відновлення вихідної квазікристалічної i -фази у приповерхневих шарах в процесі ізотермічної витримки з формуванням остаточної трьохшарової структури сплаву.

Це суттєво змінює традиційні уявлення про перебіг процесів масопереносу в квазікристалічних матеріалах.

4. Експериментальні дані показали пороговий характер фазових змін при дифузії галію в умовах термомеханічної обробки та обробки тиском: критичними точками є тиск 1,0 ГПа при постійній температурі та температура 573 К при постійному тиску. Відновлена квазікристалічна ікосаедрична фаза складає приблизно третину від загальної кількості визначених фаз (від 20 – 30 % (тиск 1,0 – 1,5 ГПа) до 50 % (0,5 ГПа, 293 К та 723 К)). Зростання тиску сприяє поверненню складу сплаву $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}$ до стехіометричного $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, відхилення від якого відбувається внаслідок дифузії Ga, що є позитивним явищем для збереження унікальних властивостей квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga.

5. Вперше встановлено, що наявність в сплаві $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{21}\text{Fe}_{17}+\text{Ga}$ кристалічних фаз спричинює 10 кратне збільшення концентрації галію в середині зерна у порівнянні зі сплавом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}+\text{Ga}$, а обробка тиском, істотно зменшуючи кількість кристалічних фаз (в 1,8 рази), призводить до збільшення концентрації галію на границях зерен, відкриваючи можливість одержувати високоміцні сплави ($E = 166$ ГПа) з підвищеним рівнем пластичності.

6. Показана принципова можливість керування структурою, фізико-механічними та електричними властивостями квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe, насичених галієм, шляхом:

- цілеспрямованої зміни структурних співвідношень квазікристалічних та кристалічних фаз, як при виготовленні, так і при термобаричній обробці (це дозволяє в 1,7 ÷ 2,0 рази зменшити природну крихкість квазікристалів і в 25 разів - пористість);
- лазерної обробки в режимах з різною потужністю (10^4 Вт/см² й 10^6 Вт/см²) та тривалістю випромінювання (1 мс й 50 нс), що забезпечує підвищення твердості матеріалу на 15 ÷ 22 % при одночасному підвищенні рівня пластичності в 1,6 раза;
- прогнозованого створення структурних складових, що містять галій, дозволяючих одержувати електричні властивості квазікристалічних сплавів, які притаманні провідниковим матеріалам.

7. Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на НТК "Інститут монокристалів" державного підприємства "Науково-дослідний інститут мікроприладів" НАН України. За результатами попередніх випробувань НТК "Інститут монокристалів" державного підприємства "Науково-дослідний інститут мікроприладів" НАН України рекомендує та технологічно готовий для застосування квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga як електроконтактні матеріали в слабкострумкових приладах та обладнанні при виробництві електронних та радіоелектронних приладах оборонного та загальнопромислового призначення.

Департамент радіоелектроніки, засобів зв'язку, електротехніки та приладобудування

Міністерства промислової політики України рекомендує впровадження квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga для виготовлення електричних контактів на профільних підприємствах сфери діяльності Міністерства.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Франчук В.И., Лариков Л.Н., Григорьева В.В., Литвинова Т.В., Сидоренко С.И. Структурные изменения в системе Ni-Ga при реактивной взаимной диффузии // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 1997. – Т.19, № 6. – с. 50-54.
2. Ларіков Л.Н., Максименко Е.О., Сидоренко С.І., Волошко С.М., Холявко В.В. Вплив температури та тиску на фазовий склад сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ при реактивній дифузії Ga // *Наукові вісті НТУУ"КПІ"*. – 2001. - № 3. – с. 72-75.
3. Сидоренко С.І., Волошко С.М., Холявко В.В. Структурні та фазові перетворення в сплаві $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ при реактивній дифузії Ga // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2004. – Т.26, № 1. – с. 50-54.
4. Сидоренко С.І., Холявко В.В., Роїк Т.А. Формування внутрішніх напружень в сплаві системи (Al-Cu-Fe)+Ga під дією термомеханічної обробки // *Наукові вісті НТУУ"КПІ"*. – 2005. - № 5. – с. 66-69.
5. Сидоренко С.І., Волошко С.М., Холявко В.В., Роїк Т.А. Фазовий склад та механічні властивості квазікристалічних сплавів системи (Al-Cu-Fe)+Ga // *Наукові вісті НТУУ"КПІ"*. – 2005. - № 6. – с. 71-74.
6. Franchouk V.I., Larikov L.N., Litvinova T.V., Sidorenko S.I., Grigorieva V.V. Structure Changes in Ni-Ga System due to Reactive Interdiffusion // *Defect and Diffusion Forum*. – 1997. – Vols. 143-147. – pp. 1511-1516.
7. Franchouk V.I., Larikov L.N., Litvinova T.V., Sidorenko S.I., Grigorieva V.V. Diffusion in Ni-Ga Surface Layers // *Proc.International Conference on DIFFUSION IN MATERIALS (DIMAT-96)*. – Nordkirchen (Germany), 1996. – P. 174.
8. Larikov L.N., Maksimenko E.A., Sidorenko S.I., Voloshko S.M., Kholiyavko V.V. Phase composition changes in $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy due to reactive diffusion of Ga // *Proc. Second International Workshop Diffusion and diffusional phase transformations in alloy (DIFTRANS-2001)*. - Cherkasy (Ukraine), 2001. – P. 22.
9. Сидоренко С.І., Холявко В.В. Вплив температури та тиску на фазовий склад сплаву $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ та зміна його структури й механічних властивостей при реактивній дифузії галію // *Конференція молодих вчених та аспірантів (ІЕФ'2001)*. - Ужгород (Україна), 2001. – P. 38.
10. Larikov L.N., Maksimenko E.A., Sidorenko S.I., Voloshko S.M., Kholiyavko V.V. The influence of Ga diffusion on the structure and mechanical properties of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy. // *Proceedings of the Second International Workshop Diffusion and diffusional phase transformations in alloy (DIFTRANS-2001)*. - Cherkasy (Ukraine), 2001. – P. 23.

11. Холявко В.В. Вплив тиску та температури на рівень внутрішніх напружень при дифузії Ga в сплаві $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ // Конференція молодих вчених та аспірантів (ІЕФ'2003). - Ужгород (Україна), 2003. – Р. 50.
12. Холявко В.В. Influence of thermal-mechanic treatment on the internal tensions in the alloys of the system (Al-Cu-Fe)+Ga // Proc. Sixth international young scientists conference OPTICS AND HIGH TECHNOLOGY MATERIAL SCIENCE (SPO 2005). – Kyiv (Ukraine), 2005. – Р. 158.

АНОТАЦІЇ

Холявко В.В. Формування фазового складу, структури та властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe при реакційній дифузії галію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2006.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей формування фазового складу, структури та властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe в процесі реакційної дифузії галію при нормальних умовах, термобаричній та лазерній обробках.

Встановлено, що масоперенос Ga в квазікристалічних сплавах розвивається по типу реакційної дифузії та при нормальних умовах й при термобаричній обробці є багатостадійним процесом, що включає в себе: формування острівців кристалічної фази Al-Cu-Fe-Ga (x-фази) на поверхні розділу „сплав – Ga” внаслідок перебудови квазікристалічної i-фази; латеральне зростання кристалічної x-фази; нормальне зростання шару кристалічної x-фази; відновлення вихідної квазікристалічної i-фази у приповерхневих шарах сплаву в процесі ізотермічної витримки з формуванням остаточної трьохшарової структури сплаву.

Показана принципова можливість керування структурою, фізико-механічними та електричними властивостями квазікристалічних сплавів, шляхом цілеспрямованої зміни структурних співвідношень квазікристалічних та кристалічних фаз, як при виготовленні, так і при термобаричній обробці; лазерної обробки в різних режимах; прогнозованого створення структурних складових, що містять галій.

Ключові слова: квазікристалічні сплави, система Al-Cu-Fe, галій, реакційна дифузія, фазові перетворення, термобарична обробка, механічні та електричні характеристики.

Холявко В.В. Формирование фазового состава, структуры и свойств квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Fe при реакционной диффузии галлия. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 - металловедение и термическая обработка металлов. - Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2006.

Диссертация посвящена установлению закономерностей формирования фазового состава,

структуры и свойств квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Fe в процессе реакционной диффузии галлия в условиях образования различного количества квазикристаллической фазы и диффузионного массопереноса при нормальных условиях, термобарической и лазерной обработках.

Изучены закономерности формирования структуры и фазового состава сплавов в системе «квазикристаллические сплавы Al-Cu-Fe - жидкий Ga», которые в исходном состоянии состоят или из икосаэдрической квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (i-фазы), или содержат квазикристаллическую i-фазу и до 40 % кристаллических интерметаллидов. Показано, что формированию однофазной квазикристаллической структуры сплава способствует соблюдение технологических условий получения сплавов, заключающихся в охлаждении сплавов со скоростью, большей 10 К/с и соблюдения исходного соотношения химических элементов ближайшего к стехиометрическому $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Впервые установлено, что диффузионный массоперенос Ga при нормальных условиях и при условиях термобарической обработки приводит к формированию различного количества квазикристаллических и кристаллических фаз (от 1:4 до 1:1), что позволяет варьировать структурой материалов для целенаправленного изменения свойств в зависимости от функционального назначения сплавов.

Исследованы эволюционные процессы превращений в сплавах $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ и $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}$ в результате диффузионного массопереноса галлия. Установлено, что массоперенос Ga развивается по типу реакционной диффузии и при нормальных условиях и при термобарической обработке является многостадийным процессом, включающим в себя:

- формирование островков кристаллической фазы Al-Cu-Fe-Ga (x-фазы) на поверхности раздела "сплав - Ga" в результате перестройки квазикристаллической i-фазы;
- латеральный рост кристаллической x-фазы;
- нормальный рост слоя кристаллической x-фазы;
- восстановление исходной квазикристаллической i-фазы в приповерхностных слоях сплава в процессе изотермической выдержки с формированием окончательной трехслойной структуры сплава.

Впервые установлено, что наличие в сплаве $Al_{62}Cu_{21}Fe_{17}+Ga$ кристаллических интерметаллидов вызывает 10-кратное увеличение концентрации галлия в середине зерна по сравнению с количеством галлия в сплаве $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}+Ga$. Обработка давлением, уменьшая количество кристаллических фаз в 1,8 раз, приводит к увеличению концентрации галлия в границах зерен, что открывает возможность получать высокопрочные ($E = 166$ ГПа) сплавы с повышенным уровнем пластичности (в 1,55 раза).

Показана принципиальная возможность управления структурой, физико-механическими и электрическими свойствами квазикристаллических сплавов, путем:

- целенаправленного изменения структурных соотношений квазикристаллических и кристаллических фаз, как при изготовлении, так и при термобарической обработке (это позволяет в $1,7 \div 2,0$ раза уменьшить естественную хрупкость квазикристаллов и в 25 раз - пористость);

- лазерной обработки в режимах с различной мощностью (10^4 Вт/см² и 10^6 Вт/см²) и продолжительностью облучения (1 мс и 50 нс), обеспечивающей повышение твердости материала на 15 ÷ 20 % при повышении уровня пластичности в 1,6 раза;
- прогнозируемого создания структурных составляющих, содержащих галлий (кристаллическая фаза Al-Cu-Fe-Ga), и позволяющих получать квазикристаллические сплавы с уровнем электрических свойств, характерных для проводниковых материалов.

Ключевые слова: квазикристаллические сплавы, система Al-Cu-Fe, галлий, реакционная диффузия, фазовые превращения, термобарическая обработка, механические и электрические характеристики.

Kholyavko V.V. Forming of phase composition, structure and properties of quasicrystalline alloys of Al-Cu-Fe systems at reactive diffusion of gallium. - It is Manuscript.

Thesis for scientific degree of candidate by speciality 05.16.01 – metal science and heat treatment of metals. – The National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2006.

Dissertation has been devoted to establishment of forming regularity of phase composition, structure and properties of Al-Cu-Fe system quasicrystals alloys in the process of gallium reactive diffusion at the normal condition, thermomechanical and laser treatments.

It has been shown Ga mass transfer develops as reactive diffusion process in quasicrystals alloys both at the normal condition and at thermomechanical treatment. It is a multi-stage process which includes: forming of crystalline phase Al-Cu-Fe-Ga islets (x-phase) on the “alloy-Ga” interface as a result of quasicrystal i-phase reconfiguration; lateral growth of crystalline x-phase; normal growth of crystalline x-phase layer; reconstruction of initial quasicrystalline i-phase in the surface layers of alloy in the process of isothermal retention interval with forming of the final three-layered structure of alloy.

It has been revealed the principle possibility of control by a structure, physical mechanical and electric properties of quasicrystals alloys, by way: purposeful change of quasicrystalline and crystalline phases structural correlations, both at manufacturing and at thermomechanical treatment; laser treatment at the operating modes with different power and action time; predictable creation of gallium contain structural components.

Keywords: quasicrystalline alloys, Al-Cu-Fe system, gallium, reactive diffusion, phase transformations, thermomechanical treatment, mechanical and electric properties.

Автор з вдячністю віддає шану зав. відділу дифузійних процесів ІМФ НАН України професору, д.ф.-м.н. **Шматку Олегу Анатолійовичу**, співробітниці відділу **Максименко Євгенії Олександрівні**, співробітникам кафедри фізики металів НТУУ «КПІ» професору, д.ф.-м.н. **Волошко Світлані Михайлівні**; професору, д.т.н. **Роїк Тетяні Анатоліївні** за щирю підтримку та допомогу при написанні та обговорюванні наукових результатів дисертації.