

УДК 621.785;539.2

Л.І. Адеєва, А.Л. Борисова  
**Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал  
для захисних покриттів**

*Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,  
вул. Боженка, 11, м. Київ, 03150, Україна*

Розглянуті питання одержання, будови, термодинамічної стабільності квазікристалів – матеріалів з нетрадиційною квазікристалічною структурою. Проаналізовані механічні, електричні, корозійні, триботехнічні властивості квазікристалів системи Al-Cu-Fe, перспективи використання квазікристалічних сплавів для захисних покриттів в ракетно-, авіа-, машинобудуванні та побуті.

**Ключові слова:** квазікристали, особливості будови, стабільність, фазові перетворення, властивості, газотермічне напilenня.

*Стаття постуила до редакції 17.06.2002; прийнята до друку 22.08.2002*

Сучасний етап розвитку матеріалознавства характеризується появою нових класів металічних сплавів, які мають комплекс привабливих властивостей. У цьому аспекті практичний інтерес має використання металічних сплавів із нетрадиційною квазікристалічною структурою – новим станом закристалізованої речовини, яка має досить цікаве сполучення фізичних властивостей і займає проміжне положення між аморфними й кристалічними матеріалами.

Особливістю будови квазікристалів є нетрадиційний тип кристалічної ґратки, який ґрунтується на квазіперіодичній симетрії і проявляє заборонені законами класичної кристалографії осі симетрії 5-го, 8-го, 10-го і 12-го порядку, а також наявність регулярних порожнин [1-8].

Наявність обертових осей симетрії (орієнтаційний порядок) і регулярних порожнин відрізняють квазікристали від кристалів, для яких несумісне існування осей симетрії окрім 2-3-4-6 порядку з побудовою щільної кристалічної ґратки шляхом трансляції елементарної комірки (трансляційний порядок).

Відкрита вперше у 1984 році Шехтманом і колегами квазікристалічна фаза з віссю симетрії 5-го порядку була названа ікосаедричною (і-фаза), або пентагональною [1-3]. Вона спостерігалась у сплавах AlMn в інтервалі концентрацій Mn від 25 до 9 ат %. у вигляді ікосаедричних поліедрів ("розеток" п'ятигранної та шестигранної форми) і була розшифрована й описана кристалографічно у шестивимірному просторі [4,10]. Окрім цієї фази в AlMn-сплавах була виявлена декагональна фаза (D-фаза) із віссю симетрії 10-го порядку [2], яка на відміну від

пентагональної виявилась двомірною.

Одержання квазікристалів та квазікристалічних фаз пов'язане з великими швидкостями переходу ( $10^4$ – $10^6$  K/c) із рідкого або газоподібного стану у твердий [9,11-14]. Квазікристали можуть утворюватись при конденсації газу [15,16], у результаті швидкого охолодження краплі розплаву [17], при одержанні аморфної стрічки сплаву [18], у результаті розмолу часток сплаву в шаровому млині [19], а також у процесі розстеклювання аморфного сплаву, або відпалу сплаву, що був загартований з високих температур [12].

На теперішній час відома велика кількість (більше 100) сплавів, в яких виявлені квазікристалічні фази. Перші квазікристали були одержані в сплавах на основі Al (табл. 1, 2), потім – на основі Fe, Ti, Au, Pd, Cr, Zn, Ga, Pb. Квазікристали, одержані при великих швидкостях кристалізації розплавів, дуже часто знаходяться у метастабільному стані, але як показано в численних дослідженнях [11-20], при визначеному хімічному складі можуть утворюватися термодинамічно стійкі квазікристали.

Стабільні пентагональні квазікристали спочатку були одержані в AlCuLi [21] і AlCuFe сплавах [22]. З практичної точки зору великий інтерес представляють саме трійні сплави системи Al-Cu-Fe, яка подібно системі Al-Mn має дві квазікристалічні фази: ікосаедричну (AlCu<sub>15-25</sub>Fe<sub>11-17</sub>) і декагональну (Al<sub>23</sub>CuFe<sub>4</sub>), одержані в умовах швидкої кристалізації. Ікосаедрична ( $\psi$ ) фаза цієї системи являється стабільною, що відкриває широкі можливості для дослідження її властивостей.

Перші дослідження системи Al-Cu-Fe були проведені Брэдлеем і Гольдшмідтом у 1939 році [24].

Вони ідентифікували декілька подвійних та потрійних фаз, а фазу (Al<sub>65</sub> Cu<sub>23</sub> Fe<sub>12</sub>) визначили як Згідно діаграмі стану при температурі нижче 900°C – фаза, температура утворення якої 880 °C,

Таблиця 1

Номер групи	IV	V	VI	VII	VIII			IA
Легуючі елементи	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Відношення атомних розмірів	0,97	1,05	1,1	1,13	1,14	1,14	1,14	1,14
Тип фази	-	i	i	i, D	i, D	D	D	
Склад фази	-	Al <sub>10</sub> V Al <sub>45</sub> V <sub>7</sub> Al <sub>23</sub> V <sub>4</sub>	Al <sub>45</sub> Cr <sub>7</sub> Al <sub>11</sub> Cr <sub>2</sub> μAl <sub>4</sub> Cr	Al <sub>12</sub> Mn Al <sub>6</sub> Mn Al <sub>4</sub> Mn μAl <sub>4</sub> Mn φAl <sub>20</sub> Mn δAl <sub>11</sub> Mn	Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> Fe	Al <sub>13</sub> C <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> Co	Al <sub>4</sub> Ni Al <sub>6</sub> Ni Al <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> *	
Легуючі елементи	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Відношення атомних розмірів	0,89	0,97	1,03	—	1,07	1,07	1,04	0,99
Тип фази	—	—	i	—	i, D	D	D	—
Склад фази	—	—	Al <sub>12</sub> Mo	—	Al <sub>12</sub> Ru Al <sub>6</sub> Ru Al <sub>12</sub> Ru <sub>4</sub>	Al <sub>13</sub> Ph <sub>4</sub>	Al <sub>5</sub> Pd Al <sub>13</sub> Pd	
Легуючі елементи	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Відношення атомних розмірів	0,88	0,96	1,01	1,04	1,06	1,05	1,03	0,98
Тип фази	—	—	i	i	D	—	D	—
Склад фази	—	—	Al <sub>12</sub> W	Al <sub>12</sub> Re	Al <sub>13</sub> Os	—	Al <sub>5</sub> Pt	—

• – Метастабільна фаза

складову з невизначеною структурою (табл. 3).

Преварський [25] дослідив ізотермічні розрізи діаграми стану цієї системи при 600 і 800 °C і підтвердив існування потрійних сполук: ψ, ω, φ, але не виявив χ- фази (рис. 1).

Складну структуру Ψ- фази виявив Тсай із співавторами [26], а перші стабільні її квазікристали отримали у 1990 році [22]. Як показали дослідження [25-28], квазікристалічна (Al<sub>63</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub>) ψ-фаза знаходиться у рівновазі з кристалічними фазами.

знаходиться у рівновазі з моноклинною (Al<sub>73</sub>Cu<sub>5</sub>Fe<sub>22</sub>) λ-фазою й рідиною.

При температурі 800 °C (рис. 2) у рівновазі знаходяться ψ-, λ-, β-фази і рідина. Бета-фаза з кубічною структурою має широку область гомогенності. При температурі 680 °C (рис. 3) три кристалічні фази оточують квазікристалічну область: λ-, β-фази і упорядкована тригональна ω-фаза, що відповідає складу Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>, температура утворення якої 700-720 °C.

Завершується твердіння розплаву утворенням тетрагональної (Al<sub>2</sub>Cu) θ-фази при температурі нижче 680 °С і кристалізацією евтектики α-Al + θ при

останні роки і стосуються стабільності ψ-фази при низьких температурах [27,29-31], автори роботи [27] вважають, і ми з ними погоджуємось, що стабільність

Таблиця 2

Склад сплаву	Характеристика квазікристала		Твердість
	Тип	Структура	HV, ГПа
Al <sub>57</sub> Li <sub>32</sub> Cu <sub>11</sub>	i	Моно кк	5,20
Al <sub>56</sub> Li <sub>32</sub> Cu <sub>12</sub>	R	Полі кк	4,90
Al <sub>70</sub> Pd <sub>15</sub> Mn	i	Полі кк	9,50
Al <sub>7</sub> Pd <sub>2</sub> Mn	i	Моно кк	8,00
	(вісь 2-го порядку)		
Al <sub>7</sub> Pd <sub>2</sub> Mn	i	Моно кк	9,00
	(вісь 3-го порядку)		
Al <sub>7</sub> Pd <sub>2</sub> Mn	i	Моно кк	8,50
	(вісь 5-го порядку)		
Al <sub>68</sub> Ru <sub>17</sub> Cu <sub>15</sub>	i	Полі кк	10,70
Al <sub>70</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub>	D	Моно кк	8,95
	(базис)		
Al <sub>70</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub>	D	Моно кк	9,60
	(призма)		
Al <sub>62</sub> Cu <sub>15,5</sub> Fe <sub>12,5</sub>	i	Полі кк	7,20
Al <sub>84</sub> Mn <sub>16</sub>	i	Моно кк	5,70
	(вісь 2-го порядку)		

Примітка: кк – квазікристал

548 °С.

Незважаючи на складність фазової діаграми

ψ-фази надзвичайно чутлива до її хімічного складу, а інтервал стабільності і метастабільності існування

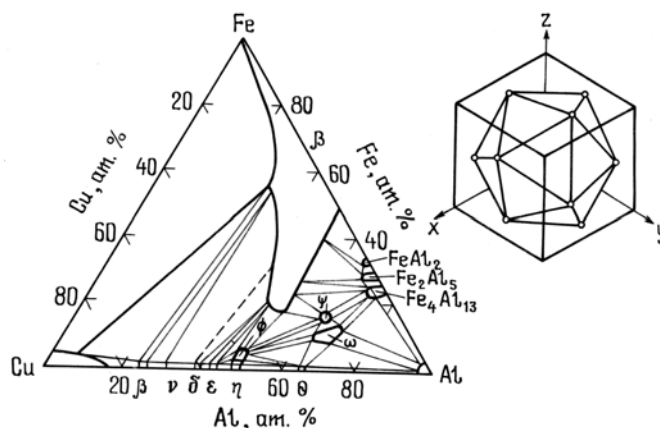


Рис. 1. Ізотермічний розріз діаграми стану системи Al-Cu-Fe при 600 °С (а) та елементарна комірка ікосаедричної фази(б) [25].

навколо ікосаедричної області і велику кількість суперечних публікацій, які з'явилися в літературі за

фаз наступний:

1. При підвищених температурах квазікристаліч-

на структура стабільна, якщо хімічний склад змінюється на декілька атомних відсотків. При температурна ікосаедрична фаза трансформується зворотньо в ромбоедричну фазу (R-ділянка). Транс-

Таблиця 3

Фаза	Приблизна стехіометрія	Символ ідентифікації	Просторова група
Al-Cu			
$\theta$	$\text{Al}_2\text{Cu}$	t I 12	14/mcm
$\eta$	Al Cu	mC20	C2/m
$\varepsilon$	$\text{Al}_2\text{Cu}_3$	hP4	$\text{P6}_3/\text{mmc}$
Al-Fe			
$\lambda$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	mC102	C2/m
$\mu$	$\text{Al}_5\text{Fe}_2$	oC	Cmcm
$\beta$	AlFe	cP2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
Al-Cu-Fe			
$\omega$	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	tP40	$\text{P4}/\text{mmc}$
$\psi$	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$	iF	*
$\chi$	$\text{Al}_{18}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	-	-
$\Phi$	$\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	hP5	$\text{P}\bar{3}\text{ml}$

**Примітка:** ікосаедр, симетрія групи  $\bar{m}\bar{3}5$

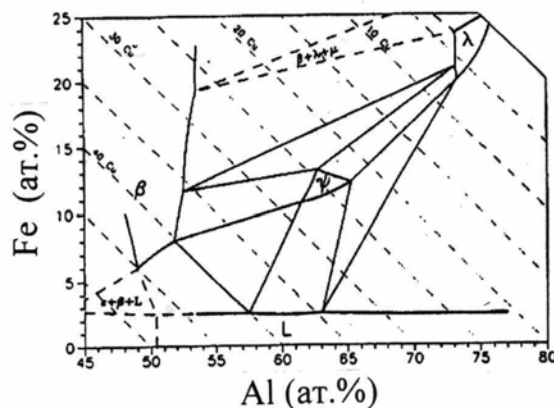
зниженні температури область стабільності квазікристалічної фази звужується. При цьому залишається обмежений об'єм сплаву біля складу –  $\text{Al}_{62,3}\text{Cu}_{24,9}\text{Fe}_{12,8}$ , стабільний при низьких температурах.

2. Якщо ця ідеальна область із стабільною  $\psi$ -фазою змінюється за хімічним складом на 1-2 ат.% за рахунок заміни Fe на Cu, то квазікристал трансформується в кристалічну фазу з ромбоедричною граткою ( $a = 0,3218 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 36^\circ$ ). Трансформація відбувається зворотньо поблизу температури  $710 \pm 10^\circ \text{C}$ .

формація є повільним процесом, який триває кілька діб до повного завершення.

Третя ділянка, розташована між цими двома, вона формується при температурі  $730 \pm 5^\circ \text{C}$  на базі  $\psi$ -фази. На цій ділянці сплав має пентагональну наближену структуру з додатковими дифракційними ефектами й точно невизначеними структурними параметрами.

Автори роботи [32], на відміну від більшості досліджень, беруть під сумнів стабільність  $\psi$ -фази при низьких температурах. Вони вважають, що



**Рис. 2.** Ізотермічний розріз діаграми стану системи Al-Cu-Fe при  $800^\circ \text{C}$  [24].

Квазікристалічна область, зображена на рис. 3 може бути схематично поділена на три ділянки. Перша (i-ділянка) знаходиться у верхній частині квазікристалічної області і відповідає досконалій ікосаедричній структурі з відношенням  $c/a = 1,862$ . На цій ділянці немає трансформації.

При низькій концентрації заліза високо-

ромбоедричний стан є стабільним до температури  $675^\circ \text{C}$ . Підвищення температури сприяє трансформації в ікосаедричний стан. Важливим є те, що досконалість ікосаедричної структури збільшується з підвищенням температури до температури її плавлення  $890^\circ \text{C}$ . Повернення до ромбоедричного стану відбувається під час дуже повільного

оохолодження  $\psi$ -фази від температури 820 °С до кімнатної. Ромбоєдрична фаза відповідає приблизній структурі ікосаєдричної фази і може бути одержана методом розрізу й проєкції 6-мірної F-гіперболічної ґратки.

[33].

Термодинамічна стабільність  $\psi$ -фази підвищується із зростанням температури кристалізації. Остання зростає при зменшенні співвідношення компонентів Cu/Fe або Al/Cu при постійному вмісті

Таблиця 4

Хімічний склад сплавів, ат.%	$\tau_c$ , ГПа	HV <sub>0,02</sub> , ГПа	Швидкість спінінгування, м·с <sup>-1</sup>
Al <sub>70</sub> Cu <sub>17</sub> Fe <sub>13</sub>	11,1	9,1	25
Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	15,7	9,5	25
Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	20,5	10,2	10

При виготовленні сплавів AlCuFe дуже важко влучити за хімічним складом в ідеальну і-діянку, частіше швидко загартована  $\psi$ -фаза є метастабільною. Вплив відпалу на її структуру дуже цікавий. При температурі 400-600 °С відпал сприяє упорядкуванню ікосаєдричної структури, яке підвищується зі збільшенням температури й часу. Довготривалий відпал при температурі 600-650 °С сприяє трансформації  $\psi$ -фази в двофазну структуру. Пластини нової періодичної структури розташовані перпендикулярно осям симетрії 5-го порядку ікосаєдричної матриці. В інтервалі 670-675°С структура складається з ікосаєдричної і ромбо-

Al і Cu відповідно. Але, якщо співвідношення компонентів постійне, то температура кристалізації не зменшується [34].

Після дуже ретельного дослідження атомної будови квазікристалічної  $\psi$ -фази, яка стабільна при низькій температурі поблизу хімічного складу: Al<sub>62,4</sub>Cu<sub>24,8</sub>Fe<sub>12,8</sub>, Al<sub>62</sub>Cu<sub>25,5</sub>Fe<sub>12,5</sub>, Al<sub>62,2</sub>Cu<sub>24</sub>Fe<sub>12,8</sub>, Al<sub>62,5</sub>Cu<sub>22,5</sub>Fe<sub>12</sub>, Al<sub>64</sub>Cu<sub>21</sub>Fe<sub>15</sub> за даними різних авторів [27,35-38], увага дослідників спрямована на вивчення механічних і фізичних властивостей квазікристалічних сплавів.

На відміну від досліджень структури і фазових перетворень квазікристалів, експериментів по

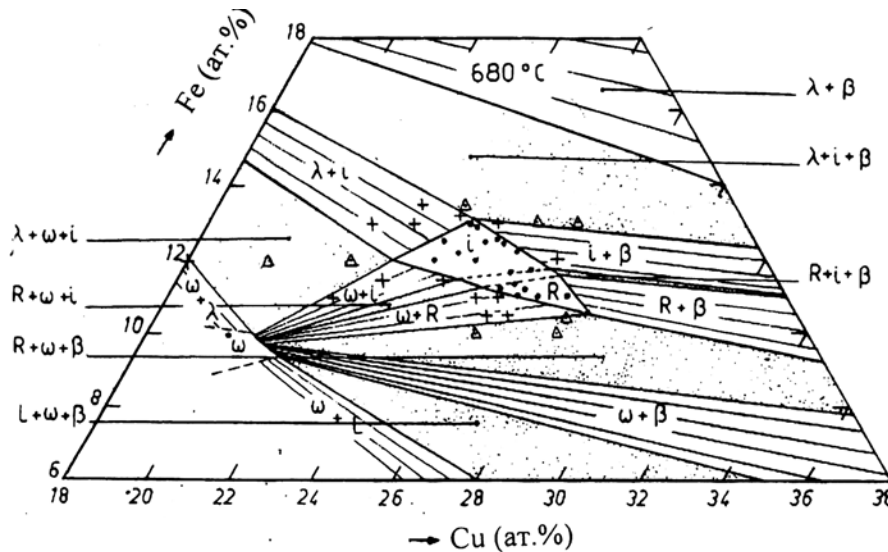


Рис. 3. Ізотермічний розріз діаграми стану системи Al-Cu-Fe при 680 °С навколо ікосаєдричної фази [27].

єдричної фаз, які при тривалому відпалі перетворюються в ромбоєдричну фазу. Формування стабільної структури відбувається при відпалі при 700-750 °С [32].

Безумовно, зворотна трансформація  $\psi$ -фази в системі Al-Cu-Fe, складна, трансформаційна поведінка фаз не повністю визначена. Суттєвий вплив на структуру сплавів із квазікристалічною структурою може мати механічна обробка. Так, сплав Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> після 200 годинного подрібнення у шаровому млині набув структуру аморфного типу

вивченню їх механічних властивостей небагато. Складність досліджень обумовлена тим, що квазікристалічні стрічки, одержані спінінгуванням сплаву, дуже тонкі (до 10 мкм), тому важко виміряти механічні характеристики (модуль пружності, критичне зусилля зрізу, пластичність, вязкість) традиційними методами. Найбільш придатним виявився метод дряпання. Результати експериментів, одержаних цим методом для сплаву AlCuFe при температурі 20°С і зусиллі  $F_n = 1$  Н, приведені в табл. 4. Автори роботи [39] відмічають лінійну

залежність критичних зусиль зрізу ( $\tau_c$ ) від твердості квазікристалічного сплаву, яка досягає значних величин.

В роботах [40,41] також відмічають високу твердість ікосаедричної фази системи Al-Cu-Fe

$\omega$ -фаза)  $>$  HV(AlFe –  $\tau$ -фаза)  $>$  HV(Al<sub>2</sub>Cu –  $\theta$ -фаза) [42].

Окрім високих значень твердості ікосаедричні квазікристали мають високі значення співвідношення Н/Е (табл. 5), що вказує на здатність до пружного

Таблиця 5

Матеріал	Е, ГПа	HV, ГПа	Н/Е	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>-1/2</sup>
Al <sub>64</sub> Cu <sub>22</sub> Fe <sub>14</sub> (ікосаедрична $\varphi$ -фаза)	110	9,95 ± 1	0,089	1,64 ± 0,16
Al Cu Li (ікосаедрична фаза)	108	4,2	0,038	1
Al <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub>	110 ± 10	11,2 ± 1,05	0,098	1,05 ± 0,12
Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub> ( $\lambda$ -фаза)	130	10,7 ± 0,95	0,081	1,03 ± 0,18
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe ( $\omega$ -фаза)		9,35 ± 0,80		
$\tau$ -Al Fe	240 ± 16	7,75 ± 0,60	0,032	
Al <sub>2</sub> Cu ( $\theta$ -фаза)	105 ± 10	5,95 ± 0,40	0,056	1,14 ± 0,25
Кремній (монокристал)	168	10,2	0,069	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (полікристал)	300	19,5	0,064	4,7
Надміцні Al сплави	80	18,5	0,023	40,0

(HV = 9,95 ГПа), яка набагато більша, ніж твердість аналогічної фази в системі Al-Cu-Li (HV = 4,2 ГПа). Порівняння твердості інтерметалічних сполук системи Al-Cu-Fe вказує на таку послідовність її

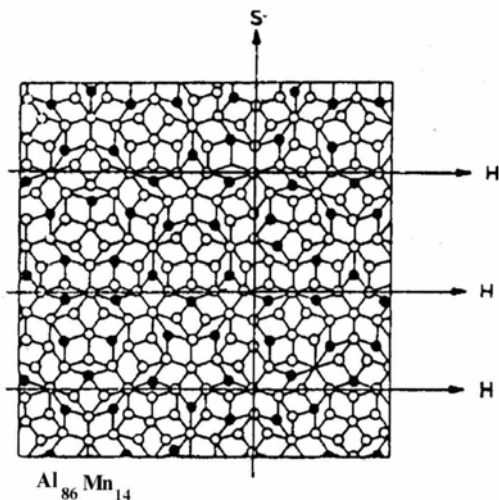


Рис. 4. Двовимірна структурна модель для дослідження сплаву Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub> (Al – білі крапки, Mn – чорні крапки), сприятливі (S) і несприятливі (H) напрямки руху дислокацій [39].

зниження: HV(Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>)  $>$  HV(Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> –  $\lambda$ -фаза)  $>$  HV(Al<sub>62-64</sub>Cu<sub>25,5-21</sub>Fe<sub>12,5-15</sub> –  $\psi$ -фаза)  $>$  HV(Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe –

відновлювання при пластичному деформуванні [43]. Модуль пружності квазікристалічного сплаву, визначений із співвідношення  $E = 0,123T_{пл.} - 34$  ( $T_{пл.} = 1150$  K) [44] приблизно становить  $E = 110$  ГПа

Квазікристали мають низьку в'язкість. Їх коефіцієнт тріщиностійкості ( $K_{Ic1} = 1,64 \pm 0,16$  МПа) є величиною того ж порядку, що і  $K_{Ic1}$  для кремнію і кераміки (табл. 5). Більш тверді і крихкі, ніж ікосаедричні квазікристали, інтерметаліди Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> та Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> мають крихкий злам по типу сколу. Поверхня зламу  $\psi$ -фази виглядає більш шерсткою, має вигляд квазісколу.

Наявність часток  $\psi$ -фази в матриці, що складається з інтерметалідів Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, змінює вигляд зламу від крихкого до квазікрихкого, ефективно покращує в'язкість, призводить до збільшення стійкості до тріщиноутворення. Тріщина рідко пересікає квазікристал, вона намагається обігнути частинку  $\psi$ -фази і розвивається в матриці.

Квазікристали можливо віднести до суттєво крихких матеріалів, однак це не означає, що вони не можуть зазнавати будь-якої пластичної деформації. Просто в цих матеріалах величина пластичної деформації обмежена, рух дислокацій затруднений. Деформування шляхом пластичного зрізу, як правило не призводить до розтріскування квазікристалів. У них виявлена анізотропія пластичних властивостей, знайдені сприятливі й несприятливі напрямки руху

дислокацій. На рис. 4 показані сприятливі і несприятливі напрямки руху у квазікристалах сплаву  $Al_{86}Mn_{14}$  [39].

За механічними властивостями квазікристали відрізняються від полікристалів і металічних стекел, вони спроможні пластично деформуватися при значних навантаженнях і є менш крихкі, ніж ковалентноз'язані кристали, такі як кремній (рис. 5).

(до 1000 мкОм при температурі 4 К) [45], що на два порядки вище, ніж в аморфних структурах і метастабільних квазікристалах [46]. Він подібний до значень опору стабільних квазікристалів систем Al-Pd-Mn [47], Al-Cu-Ru [45], напівпровідників та кераміки.

На опір квазікристалічних сплавів значний вплив має їх хімічний склад. Незначна зміна складу від

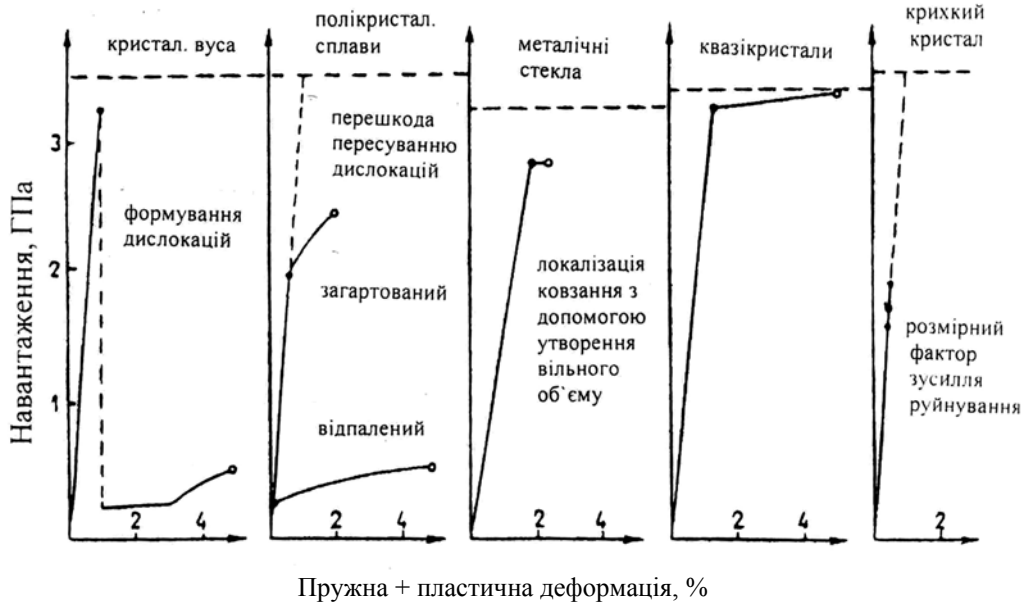


Рис. 5. Схема порівняння механічних властивостей різних типів твердих тіл [39].

Більшість квазікристалічних сплавів мають дуже низький коефіцієнт тертя. Динамічна твердість сплавів із квазікристалічною структурою коливається від 3 до 3,3 ГПа (табл. 6).

$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  до  $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$  призводить до значної зміни опору від 4600 до 10500 мкОм·см. Це є специфічною особливістю електронної структури квазікристалів.

Таблиця 6

Матеріал	HV <sub>0,03</sub> , ГПа	μ <sub>B</sub> (R = 0,79 мм)	μ <sub>D</sub> (R = 0,79 мм)	μ <sub>D</sub> (R = 0,02 мм)	Динамічна твердість, ГПа
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	$5,2 \pm 1,5$	$0,14 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	3,3
$Al_{64}Cu_{18}Fe_{10}Cr_8$	$5,5 \pm 1$	$0,17 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	3,3
$Al_{67}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}Si_3$	$7,0 \pm 0,5$	$0,13 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	3,0
Al-сплав (AU4G)	$0,87 \pm 0,15$	$0,55 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	0,35
Сталь вуглецева	$1,2 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$	0,8
Сталь нержавіюча	$1,95 \pm 0,35$	$0,15 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	1,6
Мідь	$0,48 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	0,4

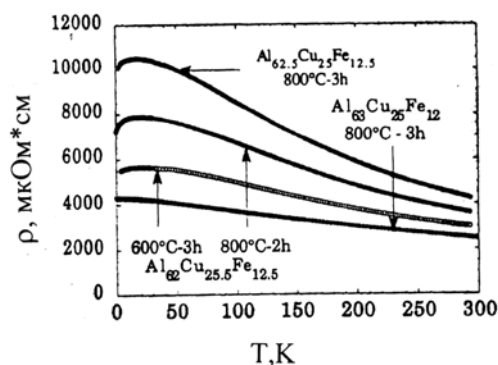
Примітка: вимірювання проводилися при постійному навантаженні  $F_n = 10$  Н і незначній шершавості поверхні кульковими інденторами із загартованої сталі (B), або алмазу (D)

Стабільні квазікристали мають незвичайні електричні властивості. Сплави AlCuFe відрізняються тим, що можуть утворювати ікосаедричну ψ-фазу з дуже досконалою структурою. Ця бездефектна фаза, отримана спінінгуванням з наступною термічною обробкою, має значний електричний опір

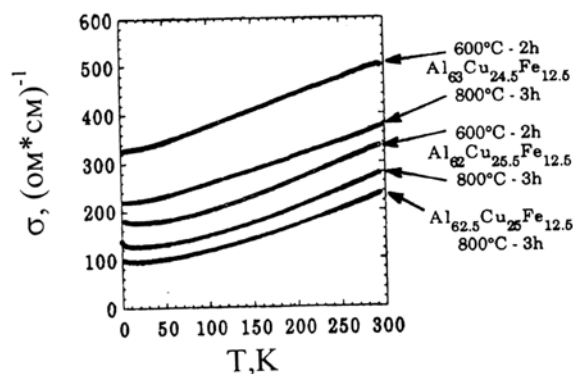
Електричний опір квазікристалів залежить від досконалості їх кристалічної структури, він збільшується з усуненням структурних дефектів у результаті відпалу. Це протилежно поведінці кристалів, опір яких зростає при збільшенні дефектності їх структури. Для усунення структурних

дефектів у квазікристалах сплаву необхідний багато-годинний відпал при температурі 800 °С, при цьому електроопір зростає. Обробка відпалом при більш низькій температурі 600 °С не усуває структурних дефектів, але опір також підвищується за рахунок зменшення в структурі кристалічної складової [48].

На рис. 6 наведена залежність питомого опору  $\rho$



а)

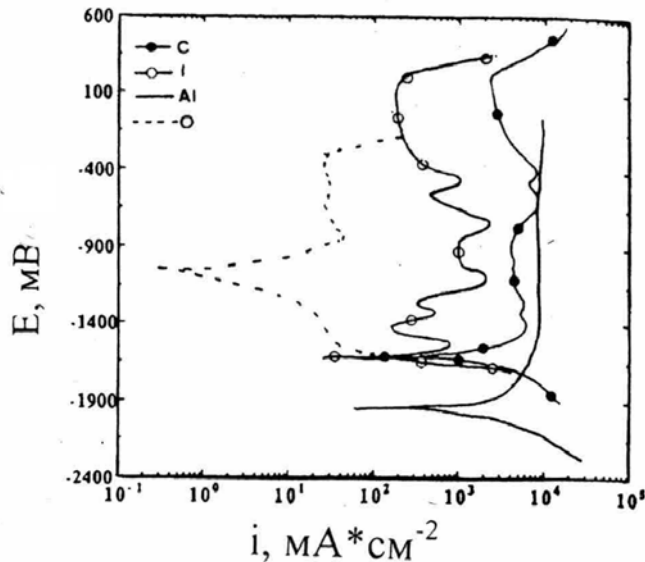


б)

**Рис. 6.** Температурна залежність електроопору(а) та електропровідності (б) сплавів системи Al-Cu-Fe в залежності від хімічного складу і термообробки [49].

електропровідності сплавів системи Al-Cu-Fe від складу і структурного стану. Температурна залежність електропровідності є величиною незалежною

ні сплави  $Al_7Cu_2Fe$  протистоять цьому агресивному середовищу значно сильніше чистого Al (рис. 7). Найбільшу корозійну стійкість має сплав



**Рис. 7.** Потенціостатичні криві, що характеризують корозію в розчині NaOH, pH = 13 (хлорсрібний електрод порівняння) для сплавів: с-кристалічного  $Al_7Cu_2Fe$ , і – квазікристалічного  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ , о – з орторомбічною структурою, близькою до декагональної  $Al_{70}Cu_9Fe_{10.5}Cr_{10.5}$  і чистого Al [45].

від хімічного складу та структурної досконалості квазікристалів, що є їх специфічною характеристикою. Аналогічна залежність спостерігається в системах Al-Pd-Mn [47], Al-Cu-Ru [45].

Вважається, що високі значення електричного опору пов'язані, насамперед, із порушенням трансляційної інваріантності упаковки атомів квазікристалів, що характеризується глибоким мінімумом

$Al_{70}Cu_9Fe_{10.5}Cr_{10.5}$ , його швидкість корозії більш ніж на три порядки нижче, ніж швидкість корозії чистого Al. Порівнюючи сплав  $Al_{70}Cu_9Fe_{10.5}Cr_{10.5}$  із кристалічним сплавом  $Al_7Cu_2Fe$ , цей ефект пояснюється не стільки квазікристалічним станом, скільки вдалим вибором хімічного складу сплаву. Подібно до аморфних матеріалів, добавка хрому поліпшує корозійні властивості AlCuFe-сплавів, не тільки в



розчинах лугів, але і в оцтовій кислоті [37].

Квазікристали призвели докорінні зміни в класичній кристалографії і не дивлячись на те, що їх структура вже достатньо вивчена, через двадцять вісім років після їх відкриття дослідники все ще шукають застосування для виняткових властивостей цих нових матеріалів.

Підсумовуючи відомості про розглянуту нами стабільну ікосаедричну фазу системи Al-Cu-Fe відмічаємо, що вона твердіша кварциту, її твердість досягає 10 ГПа [39], має невелику густину ( $4\text{--}5\text{ г/см}^3$ ) і високу корозійну стійкість в сполученні з низьким коефіцієнтом тертя ( $\mu = 0,1\text{--}0,2$ ) [45], характеризується високою спроможністю до пружного відновлювання ( $H/E > 0,08$ ) [42] і низькою теплопровідністю ( $1\text{--}2\text{ Вт/см}\cdot\text{К}$ ) на рівні теплопровідності кераміки  $\text{ZrO}_2$ , високим рівнем питомого електричного опору ( $7,8\text{--}10,5\cdot 10^3\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ) [45]. Суттєвим недоліком  $\psi$ -фази є її крихкість ( $K_{c1} = 1,64\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), це обмежує застосування квазікристалічних сплавів у вигляді масивних виробів, але дозволяє використовувати їх в якості покриттів і тонких плівок, що суттєво змінює механіку і корозійну стійкість поверхні.

В процесі газотермічного напилення високий рівень швидкостей охолодження дає можливість одержати зі сплавів AlCuFe покриття з високим вмістом ікосаедричної  $\psi$ -фази. Перші газотермічні покриття з цього сплаву були напилені у Франції для одержання кухонного посуду з алюмінію [50]. У порівнянні з тефлоновими покриттями, що використовували раніше, квазікристалічні термостабільні, нетоксичні, корозійностійкі, мають значну твердість (не бояться дряпання) і мають відмінні антипригарні властивості. Антипригарність виробів обумовлена низькою поверхневою енергією цього квазікристалічного матеріалу [51].

Американські дослідники планують замінити гальванічні покриття з хрому на відповідальних ділянках двигуна (мотор, вал, ротори, несучі опори) корабля "Шатл", а також використовувати квазікристалічні покриття для теплового захисту деталей авіаційних двигунів, для захисту від зносу робочої поверхні матриць лиття під тиском, в автомобільній та сільськогосподарській промисловості [52,53].

В Європі проводять роботи по застосуванню теплозахисних квазікристалічних покриттів для конструкційних елементів літаків, використовуючи низьку теплопровідність, а також пластичність деяких квазікристалів при підвищених температурах [54].

В Україні квазікристалічні покриття, одержані за іонно-плазмовою технологією, рекомендовано в авіа-і машинобудуванні для роботи при температурі  $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  (корпуси літаків, деталі двигунів) [55].

При нанесенні покриттів газотермічними методами виникають труднощі пов'язані з отриманням якісних порошків і збереженням хімічного складу матеріалу, що напилюється, бо, як відомо, структура  $\psi$ -фази дуже чутлива до зміни концентрації елементів. За літературними даними [53,56,57] і власними дослідженнями, проведеними в Інституті

електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України [58,59] встановлено, що для одержання квазікристалічних покриттів необхідно мати порошки з максимальним вмістом квазікристалічної фази. Цим вимогам відповідають розпилені порошки сферичної форми, кристалізація яких пройшла при значних швидкостях охолодження. Кількість  $\psi$ -фази в таких порошках досягає 74 мас.%. Порошки, одержані механічним подрібненням зливків, містять тільки 43 мас.% квазікристалічної фази [58].

При напиленні найменші частинки порошку розміром кілька мікрон випаровуються. Частки більші за розміром, внаслідок низької теплопровідності, перегріваються, з їх поверхні вибірково випаровується Al, і вони виходять за межі існування квазікристалічної фази. Дуже великі частки не встигають прогрітися й сформувати якісні покриття. Тому важливо для кожного методу газотермічного напилення визначити оптимальний розмір часток порошку. Для плазмового напилення оптимальний розмір часток –  $25\text{--}50\text{ мкм}$ , немінучі при напиленні втрати Al не перевищують 5-8 мас.%. Сферична форма часток дозволяє сформувати найменш пористі, щільні покриття з вмістом квазікристалічної фази 70 мас.%. З цих міркувань покриття, одержані за французькою технологією з механічно подрібнених порошків крупної фракції, пористі і лише частково квазікристалічні.

Втрати Al при напиленні можливо компенсувати підбором складу сплаву, зменшити втрату цього елемента – вдосконаленням технології, використанням високошвидкісних методів газотермічного напилення.

Для збільшення квазікристалічної складової рекомендується проводити термообробку порошку ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 години), що переводить розпилені частки практично в однофазне квазікристалічне становище, а також наносити покриття на підігріту основу, тобто проводити термообробку покриття, що кристалізується.

Разом із тим, покриття з комбінованою структурою можуть бути, в деяких випадках, більш ефективні при використанні. Ларіков у своїй роботі [55] стверджує, що покриття зі сплаву  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , отримані з використанням іонно-плазмової технології, складаються з дуже дисперсної суміші наноквазікристалів  $\psi$ -фази і нанокристалів супутніх фаз, мають усі властивості квазікристалічної фази. Крім того, нанокристалічні фази збільшують пластичність і міцність зчеплення покриття з основою, завдяки прискоренню дифузійної взаємодії між ними.

Автори роботи [60] відмічають позитивні властивості покриттів зі сплаву AlCuFe із комбінованою структурою при триботехнічних випробуваннях. Так, випробування на зношування покриттів з комбінованою ( $\psi + \beta$ ) структурою та покриттів з однофазною квазікристалічною структурою показали, що останні – твердіші ( $7,3 \pm 2$  та  $8,27 \pm 1,75$  ГПа, відповідно) та більш зносостійкі. Але двофазні покриття мають більш

низький коефіцієнт тертя (0,1) у порівнянні з однофазними (0,4). Це можливо пояснити пом'якшуючою дією кристалічної  $\beta$ -фази, яка поліпшує дряпаючий ефект твердих часток покриття, що відколотися.

Завдяки нетрадиційній будові і незвичайним властивостям квазікристали привертають до себе особливу увагу дослідників. Велика кількість робіт присвячена відкриттю різних за хімічним складом і

будовою квазікристалів і квазікристалічних фаз, дослідженню їх структури і деяких властивостей. Але повне дослідження їх різноманітних властивостей і, завдяки цьому використання у різних галузях народного господарства в якості квазікристалічних захистних покриттів відбудеться, напевне, в найближчому майбутньому.

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratiss, J. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // *Phys. Rev. Letters*, **53**(20), pp.1951-1953 (1984).
- [2] Д. Гратиа. Квазікристаллы // *УФН*, **156**(2), сс.347-364(1988).
- [3] V. Paidar. Close-packed structure and icosahedral symmetry // *Phil. Mag.*, **57**(2), pp.301-306(1988).
- [4] П.А. Кулагин, А.Ю. Китаев, Л.С. Левитов.  $Al_{0,84}Mn_{0,14}$ -шестимерный кристалл // *Письма в ЖЭТФ*, **41**(3), сс. 119-121 (1985).
- [5] X.Z. Li, K.H. Kuo. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al-Ni alloys // *Phil. Mag. Letters*, **58**(3), pp.167-171(1988).
- [6] N. Wang, H. Chen, K.H. Kuo. Two dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry // *Phys. Rev. Letters*, **59**, pp.1010-1013 (1987).
- [7] Z. Zhang, H.Q. Ye, K.H. Kuo. A new icosahedral phase with m. 35 symmetry // *Phil. Mag. A*, **52**(6), pp. 146-152 (1985).
- [8] C. Beeli, T. Ishivasa, H.U. Nissen. Orientation relation between icosahedral and crystalline phases in Al-Mn alloys // *Phil. Mag. B*, **57**(5), pp.599-608 (1988).
- [9] V. Elser, L. Henley. Crystal and quasicrystal structures in Al-Cu-Si alloy // *Phys. Rev. Letters*, **55**, pp.2883-2886 (1985).
- [10] U. Cornier-Quiguandon, A. Quivy, S. Lefebvre et al. Neutron-diffraction study of icosahedral Al-Cu-Fe single quasicrystals // *Phys. Rev. B*, **44**(5), pp. 2071-2084 (1991).
- [11] T. Ohashi, N. Fukatsu, K. Asai. Crystallization and precipitation structures of quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-X ternary alloys // *J. Mater. Sci.*, **24**, pp.3717-3724 (1989).
- [12] K. Urban, M. Moser, Kronmuller. Phase transitions between the quasicrystalline, crystalline and amorphous phases in Al-14at. % Mn // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **91**, pp.411-422 (1985).
- [13] Y. Cheng, M.J. Hul, F.H. Li. An intermediate state between the decagonal and monoclinic phases in an Al-Cu-Fe alloy // *Phil. Mag. Letters*, **64**(3), pp.129-132 (1991).
- [14] Н.И. Носкова, Н.Ф. Вильданова. Квазікристаллы в аморфных металлических сплавах // *Физика и механика новых материалов*, Ижевск: МинНВШИТТ РФ, сс.98-103 (1992).
- [15] K.N. Ishihara, S.R. Nishitani, P.H. Shingu. Quasicrystals formed by rapid quenching // *Transactions ISIJ*, **28**, pp. 1-6 (1988).
- [16] H. Jones. Splash cooling and metastable phases // *Rep. Prog. Phys.*, **36**(11), pp.1425-1497 (1973).
- [17] Н.И. Носкова, Е.Р. Пономарев, С.В. Ярцев, А.Ф. Прекул. Квазікристаллические фазы в Al-Mn и Al-Cu-Fe сплавах // *ФММ*, **79**(2), сс. 80-86 (1995).
- [18] Н.И. Носкова, С.В. Ярцева. Квазікристаллы и квазікристаллические фазы // *ФММ*, **78**(6), сс. 34-48 (1994).
- [19] S. Takeuchi. Synthesis of amorphous phases in Ti-Ni-Cu system by mechanical alloying // *Scripta Met.*, **24**, pp. 1819-1824 (1990).
- [20] В.С. Крапошин. Структура закаленных металлических расплавов и диаграммы состояния // *MuTOM*, **10**, сс. 2-12 (1994).
- [21] P. Sainfort, B. Dubast. Stable Al-Cu-Li i-quasicrystals // *J. Physic.*, **47**, pp.3-321 (1986).
- [22] M. Audier, P. Guyot, Y. Brechet. High-temperature stability and faceting of icosahedral Al-Cu-Fe phase // *Phil. Mag. Letters*, **61**(2), pp. 55-62 (1990).
- [23] A. Sadoc. Local order description of an icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal // *Phil. Mag. Letters*, **60**(5), pp.195-200 (1989).
- [24] A.J. Bradley, H.J. Goldschmidt. // *J.Inst. Met.*, **65**, pp.403-418 (1939).
- [25] А.П. Преварский. Исследование системы Fe-Cu-Al // *Изв.АН СССР. Металлы*, **4**, сс. 220-222 (1971).
- [26] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto. // *J.Appl. Phys.*, **26**, L 1505 (1987).
- [27] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devand-Rzepski et. al. The phase diagram and structures of the ternary Al-Cu-Fe system in the vicinity of the icosahedral region // *Non-Cryst. Solids*, **153, 154**, pp.482-488 (1993).
- [28] F.W. Gayle, A.I. Shapiro, F.S. Biancanello, W.J. Boettinger. The Al-Cu-Fe phase diagram Fe and 50 to 75 at Pct Al-equilibria involving the icosahedral phase // *Metallurgical. Trans. A*, **23A**, pp.2409-2417 (1992).

- [29] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessiere, S.M. Lefebvre. Cornier-quiquandon and D. Gratias // *J. De Phys.*, **51**, p.417 (1990).
- [30] M. Bressiere, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devand-Rzepski, Y. Calvayrac. // *J. De Phys.*, **11**, p.1823 (1991).
- [31] M. Audier, Y. Brechet, M. de Boissieu, P. Guyot et. al. // *Philos. Mag.*, **63**, p.11375 (1991).
- [32] M. Audier, P. Guyot, M.de Boissieu, N. Menguy. Crystal-to-quasicrystal transformation // *J.of Non-Crystalline Solids*, **153, 154**, pp.591-594 (1993).
- [33] Nasu Saburo, Miglierine Marcel. Transformation from icosahedral quasicrystalin to amorphous structure in Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> // *Met. Abstr. Light Metals and Alloys*, **26**, pp. 155-156 (1992-1993)
- [34] D. Zhiqian, L. Songrui, Y. Danqing, L. Jian. Исследование термической стабильности квазикристаллов сплавов AlCuFe // *J.Cent.-S.Inst. Min. and Met.*, **23**(3), pp.310-317 (1992).
- [35] F. Hippert, R.A. Brand, J. Pelloth, Y. Cavayrac. Concentration dependence of the local electronic properties of AlCuFe quasicrystals and crystalline approximants // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **50**(6), pp.11189-11209 (1994).
- [36] J.M. Dubois. The e/a-constant line and Hume-Rothery phases in Al-Cu-Fe and Al-Cu-Fe-Cr quasicrystallin systems // *Rev.met.*, **90**(9), p. 1115 (1993).
- [37] J.M. Dubois, A. Prener, B. Bucaille et. al. Quasicrystalline coating with reduced adhesion for cookware // *Ann. Chim.*, **19**(1), pp.3-25(1994).
- [38] S. Ranganathan, K. Chattonadhyay. Quasicrystals // *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, pp.437-462 (1991).
- [39] E. Hornbogen, M. Schandl. Probing mechanical properties of quasicrystallin aluminium alloys // *Z. Metallkd.*, **83**(2), pp.128-131 (1992).
- [40] S.B. Bhaduri, J.A. Sekhar. // *Nature*, **37**, p.306 (1987).
- [41] P. Saintfort, B. Dubost, in: Quasicrystalline materials, eds. C. Janot, J.M.Dubois (World Scientific, Singapore) p. 361(1988).
- [42] W. Lui, H. Liebertz, M. Michel. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys // *J. of Non-Crystalline Solids*, **153, 154**, pp.446-452 (1993).
- [43] B.R. Lown, V.R. Howes. // *J. Mater. Sci.*, **16**, p.2745 (1988).
- [44] D.J. Skinner, M. Zedais. // *Scripta Met.*, **22**, pp.128-131.
- [45] J.M. Dubois, S.S. Kang, Y. Massiani. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals // *J. of Non-Cryst. Solids.*, **153, 154**, pp.443-445 (1993).
- [46] S.J. Poon. // *Adv. Phys.*, **41**, p. 303 (1992).
- [47] M.A. Howson, B.L. Gallagher. // *Phys. Rep.*, **170**, p.265 (1988).
- [48] P. Lanco, T. Klein, C. Berger et. al. // *Europhys. Lett.*, **18**, p.227 (1992).
- [49] T. Kien, C. Berger, G. Fourcaudot et. al. Electronic properties of stable quasicrystals: tonard a semiconducting quasicrystal // *J. of Non-Cryst. Solids*, **156-158**, pp.901-904 (1993).
- [50] J.M. Dubois. // *Physica Scripta*, **49A**, pp.17-23 (1993).
- [51] N. Rivier. Non-stick quasicrystalline coatings // *J. of Non-Cryst. Solids.*, **153, 154**, pp.458-462 (1993).
- [52] D.J. Sordelet, P.D. Krotz, R.L. Daniel Jr., M.F. Smith. Microstructure and wear behavior of quasicrystalline thermal sprayed coatings // *Proceedings of the 8-th International Thermal Spray Conference, 11-15 Sept.1995, Houston, Texas*, pp.627-632 (1995).
- [53] D.S. Sordelet, M.F. Besser, I.E. Anderson Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings // *J. of Thermal Spray Thechnology*, **5**(2), pp.161-173 (1996).
- [54] S. De Polo, S. Usmani, K. Kishi et. al. Thermal spray quasicrystalline coatings Part 2: Relationships among processing, phase assemblage and tribological response // *Proceedings of the 15th Internasional Termal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France*, pp. 705-710 (1998).
- [55] Л.Н. Ларіков. Сучасні тверді покриття з нетрадиційною структурою // *Металознавство та обробка металів*. **1-2**, сс.42-46 (2000).
- [56] D.S. Sordelet, M.J. Kramer, O. Unal. Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings // *J. of Thermal Spray Technology*, **4**(3), pp.235-244 (1995).
- [57] D. Sordelet, M. Besser. Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings // *Proc. of NTSC 96, C.C.Berndt(Ed.), Publ. by ASM International, Materials Park, Ohio-USA*, 1996, pp. 419-428 (1996).
- [58] Ю.С. Борисов, М.Т. Панько, Л.И. Адеева. Получение порошков системы Al-Cu-Fe для газотермического напыления покрытий с квазикристаллической структурой // *Автоматическая сварка*, **1**, сс.45-50(2001).
- [59] Ю.С. Борисов, А.Л.Борисова, М.Т.Панько и др. Особенности структуры квазикристаллических покрытий системы Al-Cu-Fe, полученных методами газотермического напыления // *Автоматическая сварка*, **5** сс. 13-17 (2001).
- [60] S.De Palo, S. Usmani, S. Sampath et. al. Fraction and wear behavior of termally sprayed AL-Cu-Fe quasicrystal coating // *Proc. of NTSC 97, C.C.Berndt(Ed.) Publ. by ASM International, Materials Park, Ohio, USA*, pp. 135-139 (1997).

Л.І. Адєєва, А.Л. Борисова

L.I. Adeeva, A.L. Borisova

## **Quasicrystal Alloys as New Perspective Material to Protection Covers**

*E.M. Paton Institute of electric welding of NAS Ukraine,  
11, Bozhenko Str., Kyiv, 03150, Ukraine*

The growth, structure, thermodynamics stability of quasicrystals, as materials with non-general quasicrystal structure are analyzing the mechanical, electrical corrosion, tribo-technical properties of quasicrystal by Ai-Cu-Fe systems and analyzing application of perspective quasicrystal alloys for prospective covers on rockets-, avia- and car-build and on life too.