

Структура і фізико-механічні властивості матеріалів

УДК 620.178.015;669.715:620.1 <https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.051>

Термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості квазікристалів системи Al—Cu—Fe

Ю. В. Мільман, С. І. Чугунова, О. А. Голубенко,
І. В. Гончарова*, М. О. Єфімов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

*E-mail: irina@ipms.kiev.ua

Наведено результати термоактиваційного аналізу температурної залежності твердості ікосаедричних квазікристалів (КК) системи Al—Cu—Fe. За експериментальними та літературними даними температурних залежностей твердості за Віккерсом $HV(T)$ розраховано значення енергії активації руху дислокації U та активаційного об'єму V ряду ікосаедричних КК та показано, що $U \approx 0,97—1,83$ eV; $V \approx (65—132) \cdot 10^{-24}$ см³. У порівнянні з кристалічними матеріалами значення U та V для КК є близькими щодо тугоплавких сполук (карбідів, боридів), які мають ковалентну складову в міжатомному зв'язку.

Ключові слова: квазікристали, енергія активації руху дислокації, активаційній об'єм, твердість, температура.

Вступ

Квазікристали (КК) — це тверді тіла з упаковкою атомів, що характеризується далеким порядком у розташуванні атомів та поворотною симетрією з осями 5-го, 8-го, 10-го або 12-го порядку, яка заборонена класичною кристалографією кристалів [1]. Більшість квазікристалів утворюються в процесі швидкого охолодження розплаву та є метастабільними. Однак існує ряд стабільних квазікристалічних фаз у системах Al—Cu—Fe, Al—Pd—Mn, Al—Co—Ni та ін. [2].

Стабільні квазікристали системи Al—Cu—Fe відповідно до діаграми фазових рівноваг можна отримати у вигляді зливка при порівняно повільному охолодженні розплаву або у вигляді швидко охолодженого порошку. У цьому випадку утворюються квазіперіодичні у всіх трьох напрямках тривимірного простору ікосаедричні КК, які мають 12 поворотних осей симетрії 5-го порядку.

Для практичного використання найбільший інтерес представляє система Al—Cu—Fe, КК якої мають високу твердість (до 10 ГПа); велике значення модуля Юнга (до 200 ГПа), що відображає високий рівень сил зв'язку в КК; невелику щільність (~4,5 г/см³); низький коефіцієнт тертя та

коефіцієнт теплового розширення (КТР), значення якого близьке до КТР металів [3].

Як було показано [4], структура КК утворюється ікосаедричними кластерами розміром 0,9—1 нм. Були побудовані моделі таких кластерів, які складаються з 51 атома для системи Al—Pd—Mn [5] та 33 атомів для Al—Cu—Fe [6]. Для Al—Cu—Fe кластер формується навколо елементарного ікосаедра з 12 атомів Al переважно з ковалентним типом зв'язку [6].

Ковалентний характер міжатомного зв'язку та виявлена псевдощільнина на кривій щільності станів поблизу поверхні Фермі КК [7] призводять до високого електроопору КК (до 10^4 Ом·см для Al—Cu—Fe), яке знижується з підвищенням температури та збільшенням дефектності.

Специфіка структури КК обумовлює унікальний характер фізико-механічних властивостей, завдяки чому КК знаходять широке застосування у вигляді термобар'єрних покриттів, захисних хімічно інертних покриттів та покриттів на деталях з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Незважаючи на незначну пластичність та невисоку тріщиностійкість ($K_{Ic} = 0,5—1,5$ МПа·м^{1/2}), КК успішно використовуються у вигляді покриттів, які, як правило, працюють в умовах вигину, коли деформація носить переважно пружний характер і ймовірність крихкого руйнування незначна.

Визначення механічних властивостей малопластичних матеріалів (у тому числі КК) стандартними методами випробувань (розтяг, стиск) дуже обмежено у зв'язку з їх крихким руйнуванням під напруженнями, близькими до границі плинності і нижче. Однак під час локального навантаження індентором навіть крихкі матеріали можуть бути деформовані до значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування. Для покриттів індентування є єдиним методом, який дозволяє вивчати їх механічну поведінку в широкому інтервалі температур.

Механічна поведінка КК суттєво відрізняється від такої поведінки кристалічних матеріалів, для яких характерно деформаційне зміцнення, а відпал призводить до зменшення дефектності структури та зниження напруження плинності. Квазікристали поведуться інакше: відпал призводить до підвищення напруження плинності, а пластична деформація — до її зниження [8, 9].

Побудова кривих деформації КК системи Al—Cu—Fe методом індентування в інтервалі температур 293—993 К [8] показала, що за всіх температур криві містять ділянку як зміцнення, так і розміцнення. У цьому випадку стадія зміцнення за кімнатної температури набагато більша, ніж за підвищених температур.

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

У зв'язку з цим метою даної роботи є визначення та аналіз енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V у КК методом термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності (твердості).

Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження було КК покриття системи Al—Cu—Fe, отримане високошвидкісним повітряно-паливним напиленням (ВППН) водорозпиленних порошків на сталеву підкладку [10]. Цей метод застосовується для нанесення тепло- та зносостійких металевих та композиційних покриттів. Особливістю методу ВППН є відносно низька температура газової фази, що дозволяє використовувати дрібнодисперсні порошки без перегріву частинок, у цьому разі не відбуваються інтенсивне окиснення та зміна структури матеріалу, який розпилюється.

Були отримані безпористі покриття КК товщиною 350 мкм зі стабільними по перерізу значеннями твердості $HV = 7,35 \pm 0,45$ ГПа.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що вміст ікосаедричної фази в КК покритті становить 75% (мас.).

У температурному інтервалі 77—1073 К вимірювання мікротвердості КК покриттів проводили алмазним індентором Віккерса з навантаженням 1 Н. За такого навантаження на індентор отримано якісні відбитки без тріщин і руйнування. Значення твердості визначали як середнє з 10—15 вимірів за кожної температури.

За кімнатної температури вимірювання здійснювали на приладі ПМТ-3, високотемпературну твердість КК покриттів визначали в процесі нагрівання зразків від 293 до 1073 К у вакуумі на установці ВІМ1 [11], а за температури 77 К вимірювання виконували під шаром рідини (рідкого азоту) на установці ПМТН [12].

Отримані дані щодо температурної залежності твердості КК покриттів системи Al—Cu—Fe використано для проведення термоактиваційного аналізу за методикою, запропонованою Ю. В. Мільманом та В. І. Трефіловим у роботі [13].

Основу методики визначення енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V становить аналіз експериментальної температурної залежності критичного напруження зсуву $\tau_{кр}$ (або напруження плинності $\sigma_s = 2\tau_{кр}$). Розвинені в роботі [13] уявлення дозволили описати температурну залежність напруження плинності σ_s за допомогою єдиного механізму (термічно активованого руху дислокацій), який характеризується однією енергією активації як для високих, так і для низьких температур у досить широкому температурному інтервалі.

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

Знання параметрів термоактиваційного процесу деформації (U та V) необхідне для розуміння фізичної природи міцності та пластичності матеріалів. Потенційні бар'єри характеризуються висотою U , яка відповідає енергії активації руху дислокацій, та напівшириною a , що пов'язана з активаційним об'ємом V ($V \sim a$). Чим вище потенційний бар'єр (більше U) і чим він вужче (менше a і V), тим менша швидкість дислокацій у кристалі [14].

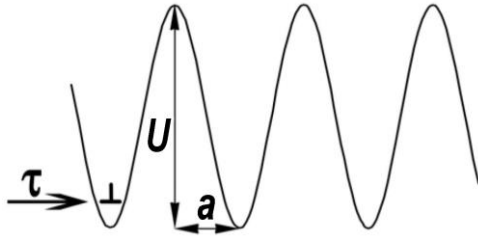


Рис. 1. Рух дислокацій у потенційному рельєфі Пайєрлса.

Для широкого колу матеріалів зі значною ковалентною складовою у міжатомному зв'язку, для яких не можна отримати залежність $\sigma_s(T)$ із стандартних механічних випробувань, в роботі [13] була розроблена методика розрахунку термоактивційних параметрів (U та V) за температурною залежністю твердості $H(T)$.

Як було показано Тейбором [15], твердість відповідає напруженню плинності матеріалу σ_s за середньої деформації ε під індентором на контактній площадці індентор—зразок в напрямку прикладеного навантаження (для індентора Віккерса $\varepsilon \approx 7,6\%$), у цьому випадку між твердістю та напруженням плинності виконується співвідношення $H \approx 3\sigma_s$.

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

$$\text{для високих температур} \quad H_T = C_3 \sqrt[3]{\frac{C_1 \dot{\varepsilon} k T}{V}} \exp \frac{U}{3kT} \quad (1)$$

та для низьких —

$$H_T = C \frac{(U - kT \ln(M/\dot{\varepsilon}))}{V}, \quad (2)$$

де H_T — термічна компонента твердості матеріалу; C , C_1 та M — константи матеріалу; $\dot{\varepsilon}$ — швидкість деформації; k — стала Больцмана; T — температура (К).

Відповідно до схеми температурної залежності твердості (рис. 2) у температурному інтервалі $0 \text{ К}—T_1$ виконується рівняння (2) — твердість H лінійно зменшується зі збільшенням температури. За високих температур, вище T_2 , виконується рівняння (1), тобто спостерігається експоненційна залежність твердості від температури.

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

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

Лінійна ділянка на рис. 2 відповідає експоненційній залежності на рис. 3 (вище за температуру T_2). На цій ділянці визначається $\text{tg } \alpha$ із співвідношення

$$\text{tg } \alpha = U/3k, \quad (3)$$

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

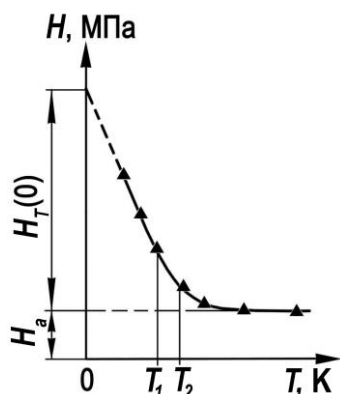


Рис. 2. Залежність твердості від температури [13].

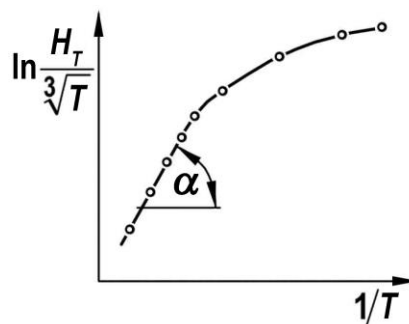


Рис. 3. Типова залежність

$$\ln \frac{H_T}{\sqrt[3]{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad [13].$$

Для визначення величини активаційного об'єму V використовують рівняння (2). Криву температурної залежності твердості (рис. 2) екстраполюють на 0 К (ця ділянка показана пунктиром). Екстраполяція можлива, тому що крива $H(T)$ за низьких температур має лінійний характер, що виходить з рівняння (2) і підтверджується наявними експериментальними результатами [13].

Термічна компонента твердості за температури 0 К з урахуванням рівняння (2) визначається за формулою

$$H_T(0) = C(U/V). \quad (4)$$

$H_T(0)$ для досліджуваного матеріалу розраховують за залежністю на рис. 2, а активаційний об'єм — з виразу (4).

У цьому дослідженні термоактиваційний аналіз температурної залежності твердості вперше застосовано для визначення параметрів U і V квазікристалів системи Al—Cu—Fe, а також виконано порівняння цих параметрів з даними для кристалічних матеріалів, розрахованих за цією ж методикою.

Результати та їх обговорення

На рис. 4 наведено температурні залежності твердості $HV(T)$ для квазікристалічного покриття $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (дані цієї роботи), масивного квазікристалу $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, отриманого компактуванням водорозпошеного порошку в камері високого тиску в умовах квазігідростатичного стиску за температури 700 °С з наступним відпалом у вакуумній печі (700 °С, 2 год) для отримання однофазного квазікристалічного стану [8] та для зливка складу $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0.44}$, отриманого методом плавлення в дуговій печі зі швидкістю охолодження 300 град/с. Додавання Sc сприяє збільшенню вмісту ікосаедричної фази в КК [8].

В усьому досліджуваному інтервалі 77—1073 К температурні залежності мають схожий характер (рис. 4). Слід зазначити, що КК незалежно від способу отримання (покриття, компакт, зливки) мали розмір зерна ~50—100 мкм.

Значення HV за кімнатної температури з урахуванням розкиду однакове для всіх станів, однак з підвищенням температури твердість покриття дещо

нижче твердості компактного матеріалу. На рис. 5 наведено літературні дані температурної залежності твердості для ікосаедричних КК системи Al—Pd—Mn: монокристалу $\text{Al}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [16] та полікристалу $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_8$ [17]. За температури нижче 293 К дані відсутні.

Було встановлено [18], що немає суттєвої різниці в границі плинності для моно- та полікристалічних КК системи Al—Pd—Mn, тому що ікосаедричні КК мають ізотропну структуру, а також досить багато еквівалентних систем ковзання, і тому границі зерен не можуть бути ефективним бар'єром для поширення пластичної деформації.

Як видно на рис. 5, залежності $HV(T)$ КК систем Al—Pd—Mn та Al—Cu—Fe мають аналогічний характер. Серед досліджених ікосаедричних КК найвищу твердість (~8,25 ГПа) за кімнатної температури має монокристал $\text{Al}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$.

Кожна система КК сплавів має власний температурний інтервал пластичної деформації. На кривих $HV(T)$ спостерігаються дві ділянки. Для

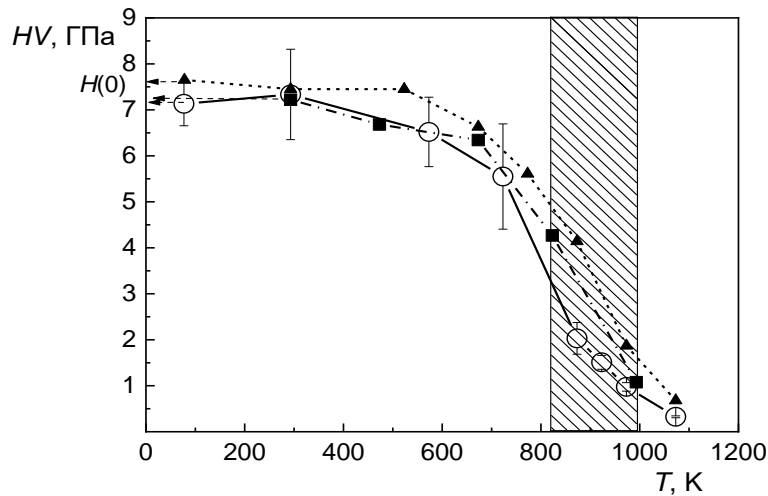


Рис. 4. Залежність твердості системи Al—Cu—Fe від температури: \circ — КК покриття $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$; \blacktriangle — компактний КК $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ [8]; \blacksquare — зливочок $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Sc}_{0.44}$ [8].

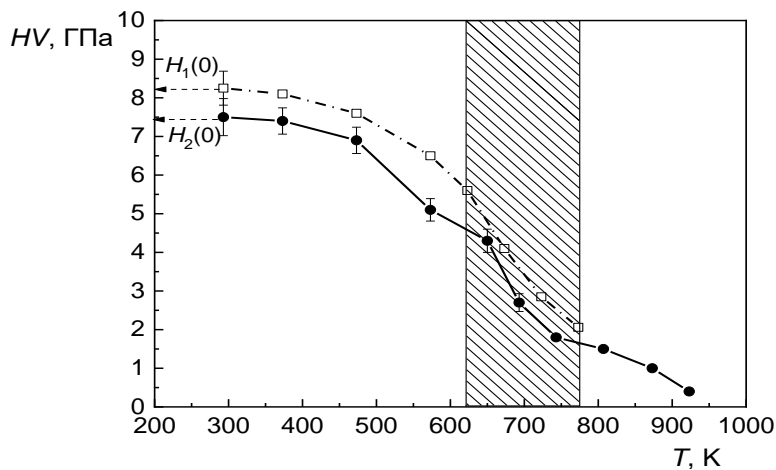


Рис. 5. Температурна залежність твердості ікосаедричних КК системи Al—Pd—Mn: \square — $\text{Al}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [16]; \bullet — $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_8$ [17].

системи Al—Cu—Fe: низькотемпературна ділянка (77—600 K) з високою та практично незалежною від температури твердістю та ділянка (>600 K), на якій твердість різко знижується зі збільшенням температури. Для КК Al—Pd—Mn виявляється низькотемпературна ділянка в інтервалі 293—500 K з незначним зниженням твердості та ділянка (>500 K) із різким зниженням твердості.

Пряме дослідження структури монокристалів Al—Pd—Mn методом просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) в експерименті на розтяг *in-situ* показало, що деформація в КК має переважно дислокаційний характер [19].

У літературі [20—22] розглядаються можливі механізми пластичної деформації квазікристалів: зародження повних дислокацій, рух дислокацій через суто дифузійне переповзання, деформація внаслідок мартенситного перетворення, а також як найімовірніший механізм — деформація в результаті накопичення специфічних фазонних дефектів.

У квазікристалах, на відміну від кристалічних матеріалів, неможливо побудувати лінійний дефект з постійним значенням вектора Бюргерса. У КК вектор Бюргерса повної дислокації складається з ненульового компонента реального простору (фононного) та компонента псевдопростору (фазонного) [20, 23]:

$$\vec{b} = \vec{b}_{\text{фон}} + \vec{b}_{\text{фаз}}$$

де фононна $\vec{b}_{\text{фон}}$ — це звичайна трансляційна складова, фазонна складова $\vec{b}_{\text{фаз}}$ формує фазонні дефекти, які є локальними порушеннями атомної структури КК.

Відповідно до сучасних уявлень [20, 23] саме фазонні дефекти відіграють вирішальну роль у пластичній деформації квазікристалів. Фазонні дефекти можуть переміщуватися за рахунок дифузії, що разом із високим напруженням Пайерлса призводить до високого значення границі плинності та твердості КК.

Атермічна ділянка на кривих $HV(T)$ (рис. 4, 5) схожа на виявлену раніше в ковалентних кристалах кремнію та германію [24]. Автори роботи [24] експериментально показали, що механізм формування відбитку твердості за низьких температур в ковалентних кристалах з ґраткою алмаза є результатом локального фазового переходу під індентором з утворенням металевої фази внаслідок дії високого гідростатичного тиску ($HV \approx P_{\text{кр}}$, де $P_{\text{кр}}$ — тиск фазового переходу).

Але для КК природа атермічної ділянки інша. Це, ймовірно, обумовлено високою щільністю фазонних дефектів, що може призвести до фазового переходу в процесі деформації квазікристал \rightarrow апроксимант, це, наприклад, експериментально підтверджено японським дослідником Іноуе на прикладі $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [25].

Також в експериментах з наноіндентування ікосаедричної фази (*i*-фази) системи Al—Cu—Fe виявлено переривчасту течію, яка найчастіше є наслідком фазового переходу в результаті накопичення в процесі деформації фазонних дефектів та спотворення структури квазікристалу [8].

Мікроіндентування КК системи Al—Cu—Fe виявило утворення

Т а б л и ц я 1. Значення енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V для ікосаедричних квазікристалів

Матеріал	U , eV	V , $\cdot 10^{-24}$ см ³
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ (покриття)	1,68	120
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ (компакт) [8]	1,83	132
Al _{62,56} Cu ₂₅ Fe ₁₂ Sc _{0,44} (зливоч) [8]	1,79	128
Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀ (монокристал) [16]	0,97	65
Al ₇₂ Pd ₂₀ Mn ₈ (полікристал) [17]	1,23	92

пластичних навалів, екструдованих з відбитка твердості [8], що також свідчить про існування фазового переходу квазікристалічної фази в більш пластичну кристалічну апроксимантну фазу. Саме таким фазовим переходом пояснюється наявність атермічної ділянки на кривій температурної залежності твердості 77—600 К.

Відповідно до викладеної методики термоактиваційного аналізу за температурною залежністю твердості були розраховані значення енергії активації руху дислокацій U та активаційного об'єму V ікосаедричних КК систем Al—Cu—Fe та Al—Pd—Mn, значення яких представлені в табл. 1.

Розрахунок величини U виконувався з використанням середніх значень твердості у високотемпературному інтервалі, який позначений штрихуванням на рис. 4 та 5. У цьому інтервалі спостерігається експоненційна залежність $H(T)$ відповідно до рівняння (1).

Зіставлення температурних залежностей твердості та критичного напруження зсуву для Si показало, що на атермічній ділянці твердість не визначається границею плинності [24]. Тому для розрахунку величини V ікосаедричних квазікристалів екстраполяція $H(T)$ на 0 К здійснювалася з урахуванням фазового переходу в процесі деформації квазікристал \rightarrow апроксимант. Для підрахунку V за формулою (4) використовували значення твердості $H(0)$, вказані стрілками на рис. 4 і 5.

Як бачимо, значення U для КК системи Al—Cu—Fe знаходяться в межах 1,68—1,83 eV, а $V = (120—132) \cdot 10^{-24}$ см³. Для системи Al—Pd—Mn значення U і V нижче.

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

На даний час в літературі дуже обмежена інформація про значення U і V для КК. Однак автори статті [26] для ікосаедричного КК Mg₃₆Zn₅₆Y₈ розраховали активаційний об'єм V за температурною залежністю границі плинності, визначеної за різних швидкостей деформації. Об'єм дорівнює $170 \cdot 10^{-24}$ см³, що за порядком є близьким до значень V для інших ікосаедричних КК, які розраховані за температурними залежностями твердості (табл. 1). В роботі [22] в експериментах з наноіндентування i -фази КК Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni₁₇ була виконана оцінка енергії активації пластичної деформації, яка становить $U = 0,71$ eV, що близьке до значень U ікосаедричних квазікристалів.

Т а б л и ц я 2. Характеристики термоактиваційного аналізу процесу пластичної деформації (U та V) різних матеріалів, обчислені за температурною залежністю твердості

Матеріал	Енергія активації руху дислокацій U , eV	Активаційний об'єм $V \cdot 10^{-24}$, см ³	Посилання
Алмаз	2,6	20	[14]
Ковалентні кристали (Ge, Si)	1,5—2,2	56—95	[14]
Тугоплавкі сполуки, карбіди (NbC, WC, ZrC, TiC)	1,2—2,3	62 (WC)	[27, 28]
Тугоплавкі сполуки, бориди (ZrB ₂ , HfB ₂ , TiB ₂)	0,6—1,13	—	[14]
Ікосаедричні квазікристали (AlPdMn, AlCuFe, AlCuFeSc)	0,97—1,83	65—132	Дані цієї роботи
Інтерметаліди (Al ₃ Sc, TiAl, Ni ₃ Al ₂)	0,23—0,25	48—103	[29]
ОЦК метали (Mo, Cr, Nb, W)	0,19—0,49	44—77	[14]
Полікомпонентні ВЕСи з ОЦК граткою	0,16—0,22	38—45	[30]
Полікомпонентні ВЕСи з ГЦК граткою	0,21—0,32	111—194	[31]
ГЦК метали (Al, Cu)	0,093—0,11	2000—13 000	[14]

Раніше за методикою термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження плинності (твердості) визначено термоактиваційні параметри (U та V) матеріалів з різною кристалічною структурою (ОЦК та ГЦК метали, алмаз, ковалентні кристали, карбіди, бориди, інтерметаліди, ВЕСи). У табл. 2 представлено значення U та V для цих матеріалів, а також значення U та V , отримані для ікосаедричних КК.

Як слідує з табл. 2, найвищі значення U та низькі значення V притаманні алмазу та ковалентним кристалом з граткою алмазу. Зі зниженням ковалентної складової в міжатомному зв'язку зменшується енергія активації руху дислокацій, але активаційний об'єм збільшується. Найнижчі значення U та високі значення V мають ГЦК метали. За значеннями U і V ікосаедричні КК близькі до тугоплавких сполук (карбіди, бориди).

Як було доведено [9, 21], квазікристали, як і ковалентні кристали, за кімнатної температури руйнуються крихко без ознак макропластичної деформації за стандартних методів механічних випробувань. І тільки з нагріванням до температури $T \approx 0,85T_{пл}$ у КК з'являється макропластичність — це 877 К для КК системи Al—Cu—Fe [9] та 953 К для КК системи Al—Pd—Mn [21].

За такої ж гомологічної температури в ковалентних кристалах і алмазі з'являється пластичність за стандартних механічних випробувань, що підтверджує роль ковалентної складової міжатомного зв'язку в КК.

Висновки

Досліджено температурні залежності (в інтервалі 77—1073 К) мікротвердості ікосаедричних КК системи Al—Cu—Fe, отриманих у вигляді покриття, масивного компакту та зливка. Показано, що в дослідженому температурному інтервалі незалежно від способу отримання КК характер залежностей аналогічний. Твердість за кімнатної температури для покриття, компакту та зливку з урахуванням розкиду значень приблизно однакова і становить 7,35 ГПа.

На залежностях $HV(T)$ виділяється дві ділянки: атермічна низькотемпературна (77—600 К) і ділянка (>600 К), де твердість різко знижується з підвищенням температури. Природа атермічної ділянки КК системи Al—Cu—Fe пояснюється фазовим переходом у процесі деформації КК в більш пластичну апроксимантну фазу. Фазовий перехід такого типу може бути зумовлений високою щільністю фазонних дефектів, що виникають в процесі деформації та порушують атомну структуру квазікристалів.

Застосування методики термоактиваційного аналізу температурної залежності напруження пластичності В. І. Трефілова та Ю. В. Мільмана дозволило розрахувати за температурною залежністю твердості значення енергії активації руху дислокацій та активаційного об'єму для КК системи Al—Cu—Fe: $U = 1,68—1,83$ еВ, $V = (128—132) \cdot 10^{-24}$ см³; для КК системи Al—Pd—Mn: $U = 0,97—1,23$ еВ, $V = (65—92) \cdot 10^{-24}$ см³, що близько за величиною до значень U і V для тугоплавких сполук (карбідів, боридів), які мають частку ковалентної складової міжатомного зв'язку.

Список літератури

1. Dubois J.-M. Introduction to Quasicrystals. Berlin: Springer Verlag, 1998. 392 p.
2. Dubois J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. 294—296. P. 4—9. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01305-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01305-8)
3. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: учеб. пособие. Москва: МГИУ, 2007. 423 с.
4. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53, No. 20. P. 1951—1953. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>
5. Ebert Ph., Feuerbacher M., Tamura N., Wollgarten M., Urban K. Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, No. 18. P. 3827—3830. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3827>
6. Katz A., Gratias D. Chemical order and local configurations in AlCuFe-type icosahedral phases. *Proc. of the 5th Int. conf. on Quasicrystals* (Avignon, 22—26 May, 1995) / Eds. by Ch. Janot, R. Mosseri. Singapore: World Scientific, 1995. P. 164—167.
7. Dong Ch., Perrot A., Dubois J.M., Belin E. Hume-Rothery phases with constant e/a value and their related electronic properties in Al—Cu—Fe(Cr) quasicrystalline systems. *Mater. Sci. Forum.* 1994. Vol. 150—151. P. 403—416. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.150-151.403>

8. Мильман Ю.В., Ефимов Н.А. Квазикристаллы и наноквазикристаллы — новые перспективные материалы. *Перспективные материалы (к 60-летию доктора технических наук В. В. Рубаника)*. Витебск: УО “ВГТУ”, 2009. С. 31—60.
9. Bresson I., Gratias D. Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase. *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. Vol. 153—154. P. 468—472. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90397-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90397-G)
10. Кисель В.М., Евдокименко Ю.И., Кадыров В.Х., Фролов Г.А. Высоко-скоростное воздушно-топливное напыление — современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2007. № 8 (44). С. 31—35.
11. Гудцов Н.Т., Лозинский М.Г. Изучение процесса старения металлов и сплавов измерением твердости при нагреве в вакууме. *Журн. техн. физики*. 1952. Т. 22, № 8. С. 1249—1252.
12. Мильман Ю.В., Скларов О.Е., Трефилов В.И., Удовенко А.А. Прибор ПМТН для измерения микротвердости при низких температурах под слоем охлаждающей жидкости. Исследование в области измерения твердости. *Труды метрологических институтов СССР, Изд-во стандартов*. 1967. Вып. 91 (151). С. 167—169.
13. Мильман Ю.В., Трефилов В.И. О физической природе температурной зависимости предела текучести. *Механизм разрушения металлов*. Киев: Наук. думка, 1966. С. 59—76.
14. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975. 315 с.
15. Tabor D. *The Hardness of Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1951. 130 p.
16. Yokoyama Y., Inoue A., Masumoto T. Mechanical properties, fracture mode and deformation behavior of Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ single-quasicrystal. *Mater. Transactions, JIM*. 1993. Vol. 34, No. 2. P. 135—145. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.135>
17. Tsai A.-P., Suenaga H., Ohmori M., Yokoyama Y., Inoue A., Masumoto T. Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al—Pd—Mn alloy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31. P. 2530—2531.
18. *Quasicrystals: Handbook of Metal Physics* / Eds Fujiwara T., and Ishii Y. Elsevier, 2008. 374 p.
19. Wollgarten M., Bartschs M., Messerschmidt U., Feuerbacher M., Rosenfeld R., Beyss M. *In-situ* observation of dislocation motion in icosahedral Al—Pd—Mn single quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.* 1995. Vol. 71, No. 2. P. 99—105. doi: <https://doi.org/10.1080/09500839508241001>
20. Kléman M. Imperfections in quasicrystals: Dislocations. *Quasicrystalline Materials*. World Scientific, 1988. P. 318.
21. Feuerbacher M., Metzmacher C., Wollgarten M., Urban K., Baufeld B., Bartsch M., Messerschmidt U. Dislocations and plastic deformation of quasicrystals. *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. Vol. 226—228. P. 943—949. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)80097-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80097-4)
22. Azhazha V.M., Borisova S.S., Dub S.N., Malykhin S.V., Pugachov A.T., Merisov B.A., Khadzhay G.Ya. Mechanical behavior of Ti—Zr—Ni quasicrystals during nanoindentation. *Phys. Solid State*. 2005. Vol. 47. P. 2262—2267. doi: <https://doi.org/10.1134/1.2142888>
23. *Quasicrystals* / Eds. Dubois J.-M., Thiel P.A., Tsai A.-P., Urban K. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 553. Pennsylvania: Warrendale, 1998. 524 p.

24. Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefilov V.I. Phase transition in diamond structure crystals at hardness measurement. *Phys. Status Solidi (A)*. 1972. Vol. 14. P. 177—182. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210140121>
25. Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T. Mechanical properties and deformation behaviour of large Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ single quasi-crystals. *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. Vol. 181—182. P. 850—855. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90754-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90754-4)
26. Saito T., Miyaki K., Kamimura Y., Edagawa K., Takeuchi S. Plastic deformation of Mg—Zn—Y icosahedral quasicrystals under confining pressure. *Mater. Trans.* 2005. Vol. 46, No. 2. P. 369—371. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.369>
27. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 455 с.
28. Milman Yu.V. The effect of structural state and temperature on mechanical properties and deformation mechanisms of WC—Co hard alloy. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, No. 2. P. 65—81. doi: <https://doi.org/10.3103/S1063457614020014>
29. Мордовец Н.М. Температурная зависимость твердости интерметаллидов с участием Al и некоторых эвтектических сплавов на их основе. *Допов. Національної академії наук України*. 2008. № 10. С. 106—111.
30. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Чугунова С.И. Термоактивационный анализ температурной зависимости напряжения течения в твердых растворах с ОЦК решеткой. *Металлофиз. новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 2. С. 219—234. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.02.0219>
31. Фирстов С.А., Роголь Т.Г. Термоактивационный анализ температурной зависимости напряжения течения в твердых растворах с ГЦК решеткой. *Металлофиз. новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 1. С. 33—48. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.01.0033>

References

1. Dubois, J.-M. (1998). Introduction to Quasicrystals. Berlin: Springer Verlag. 392 p.
2. Dubois, J.-M. (2000). New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 294—296, pp. 4—9. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01305-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01305-8)
3. Pozdnyakov, V. A. (2007). Physical Material Science of Nanostructured Materials: Textbook, Moscow: MGIU, 423 с. [in Russian].
4. Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984). Metallic phase long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 53, No. 20, pp. 1951—1953. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>
5. Ebert, Ph., Feuerbacher, M., Tamura, N., Wollgarten, M., Urban, K. (1996). Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 18, pp. 3827—3830. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3827>
6. Katz, A., Gratias, D. (1995). Chemical order and local configurations in AlCuFe-type icosahedral phases. Proc. of the 5th Int. conf. on Quasicrystals, 22—26 May, pp. 164—167, Avignon, Singapore: World Scientific.
7. Dong, Ch., Perrot, A., Dubois, J. M., Belin, E. (1994). Hume-Rothery phases with constant e/a value and their related electronic properties in Al—Cu—Fe(Cr) quasicrystalline systems. *Mater. Sci. Forum.*, Vol. 150—151, pp. 403—416. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.150-151.403>
8. Milman, Yu. V., Efimov, N. A. (2009). Quasicrystals and nano-quasicrystals are new promising materials. Promising materials (to the 60th anniversary of Doctor of Technical Sciences V. V. Rubanik. pp. 31—60, Vitebsk: UO “VGTU” [in Russian].

9. Bresson, I., Gratias, D. (1993). Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase. *J. Non-Cryst. Solids.*, Vol. 153—154, pp. 468—472. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90397-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90397-G)
10. Kisel, V. M., Evdokimenko, Yu. I., Kadyirov, V. H., Frolov, G. A. (2007). High-velocity air-fuel spraying is a modern method for applying heat- and wear-resistant metal and composite coatings. *Aviatsionno-kosmicheskaya tehnika i tehnologiya*, No. 8 (44), pp. 31—35 [in Russian].
11. Gudtsov, N. T., Lozinskiy, M. G. (1952). Study of the aging process of metals and alloys by measuring the hardness during heating in vacuum. *Zhurn. Tehn. Fiziki*, Vol. 22, No. 8, pp. 1249—1252 [in Russian].
12. Milman, Yu. V., Sklyarov, O. E., Trefilov, V. I., Udovenko, A. A. (1967). Device PMTN for measuring microhardness at low temperatures under a layer of cooling liquid. *Research in the field of hardness measurement. Trudyi metrologicheskikh institutov SSSR, Izd-vo standartov*, No. 91 (151), pp. 167—169 [in Russian].
13. Milman, Yu. V., Trefilov, V. I. (1966). On the physical nature of the temperature dependence of the yield strength. *Mechanism of destruction of metals*, pp. 59—76, Kyiv: Nauk. dumka [in Russian].
14. Trefilov, V. I., Milman, Yu. V., Firstov, S. A. (1975). *Physical foundations of the strength of refractory metals*. Kyiv: Nauk. dumka, 315 p. [in Russian].
15. Tabor, D. (1951). *The Hardness of Metals*. Oxford: Clarendon Press, 130 p.
16. Yokoyama, Y., Inoue, A., Masumoto, T. (1993). Mechanical properties, fracture mode and deformation behavior of Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ single-quasicrystal. *Mater. Transactions, JIM*, Vol. 34, No. 2, pp. 135—145. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.135>
17. Tsai, A. P., Suenaga, H., Ohmori, M., Yokoyama, Y., Inoue, A., Masumoto, T. (1992). Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al—Pd—Mn alloy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 2530—2531.
18. Fujiwara, T. and Ishii, Y. (Eds.). (2008). *Quasicrystals: Handbook of Metal Physics*, Elsevier, 374 p.
19. Wollgarten, M., Bartschs, M., Messerschmidt, U., Feuerbacher, M., Rosenfeld, R., Beyss, M. (1995). *In-situ* observation of dislocation motion in icosahedral Al—Pd—Mn single quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.*, Vol. 71, No. 2, pp. 99—105. doi: <https://doi.org/10.1080/09500839508241001>
20. Kléman, M. (1988). Imperfections in quasicrystals: Dislocations / Eds. Janot, C. and Dubois, J. M. *Quasicrystalline Materials*, pp. 318, World Scientific.
21. Feuerbacher, M., Metzmacher, C., Wollgarten, M., Urban, K., Baufeld, B., Bartsch, M., Messerschmidt, U. (1997). Dislocations and plastic deformation of quasicrystals. *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 226—228, pp. 943—949. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)80097-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80097-4)
22. Azhazha, V. M., Borisova, S. S., Dub, S. N., Malykhin, S. V., Pugachov, A. T., Merisov, B. A., Khadzhay, G. Ya. (2005). Mechanical behavior of Ti—Zr—Ni quasicrystals during nanoindentation. *Phys. Solid State*, Vol. 47, pp. 2262—2267. doi: <https://doi.org/10.1134/1.2142888>
23. Dubois, J.-M., Thiel, P. A., Tsai, A.-P., Urban, K. (Eds.). (1998). *Quasicrystals. Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 553, Pennsylvania: Warrendale, 524 p.
24. Gridneva, I. V., Milman, Yu. V., Trefilov, V. I. (1972). Phase transition in diamond structure crystals at hardness measurement. *Phys. Status Solidi (a)*, Vol. 14, pp. 177—182. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210140121>
25. Inoue, A., Yokoyama, Y., Masumoto, T. (1994). Mechanical properties and deformation behaviour of large Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ single quasi-crystals. *Mater. Sci. Eng. A*,

- Vol. 181—182, pp. 850—855. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90754-4](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90754-4)
26. Saito, T., Miyaki, K., Kamimura, Y., Edagawa, K., Takeuchi, S. (2005). Plastic deformation of Mg—Zn—Y icosahedral quasicrystals under confining pressure. *Mater. Trans.*, Vol. 46, No. 2, pp. 369—371. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.369>
 27. Samsonov, G. V., Upadhaya, G. Sh., Neshpor, V. S. (1974). *Physical Materials Science of Carbides*. Kyiv: Nauk. dumka, 455 p. [in Russian].
 28. Milman, Yu. V. (2014). The effect of structural state and temperature on mechanical properties and deformation mechanisms of WC—Co hard alloy. *J. Superhard Mater.*, Vol. 36, No. 2, pp. 65—81. doi: <https://doi.org/10.3103/S1063457614020014>
 29. Mordovets, N. M. (2008). Temperature dependence of the hardness of intermetallic compounds with the participation of Al and some eutectic alloys based on them. *Dopov. Nats. akad. nauk Ukrainy*, No. 10, pp. 106—111 [in Russian].
 30. Firstov, S. O., Rogul, T. G., Krapivka, M. O., Chugunova, S. I. (2018). Thermoactivation analysis of temperature dependence of a flow stress in solid solutions with a B.C.C. lattice. *Metallofiz. noveyshie tehnologii*, Vol. 40, No. 2, pp. 219—234 [in Russian]. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.02.0219>
 31. Firstov, S. O., Rogul, T. G. (2017). Thermoactivation analysis of the flow-stress—temperature dependence in the F.C.C. solid solutions. *Metallofiz. noveyshie tehnologii*, Vol. 39, No. 1, pp. 33—48 [in Russian]. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.39.01.0033>

Thermoactivation analysis of temperature dependence of hardness in quasicrystals of the system Al—Cu—Fe

Yu. V. Milman, S. I. Chugunova, O. A. Golubenko,
I. V. Goncharova*, M. O. Yefimov

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv

*E-mail: irina@ipms.kiev.ua

The results of thermoactivation analysis of the temperature dependence of hardness for icosahedral quasicrystals (QC) of the Al—Cu—Fe system obtained as a coating, massive compact and ingot are presented. QC as well as covalent crystals at room temperature are brittle without signs of macroplastic deformation at standard methods of mechanical testing and only the method of local indenter loading makes it possible to deform QC to significant degrees of deformation without fracture. In the studied temperature range 77—1073 K, the HV(T) hardness dependences have the same character, despite the state in which the QC was obtained. The HV(T) dependence consists from two sections: an athermal low-temperature section (77—600 K) and a section (>600 K) where the hardness decreases sharply with increasing temperature. The presence of a low-temperature athermal section on the HV(T) dependence is explained by the phase transition of the QC to a more plastic approximant phase. Phase transition of this type can be associated with a high density of phason defects, which are formed during the deformation of the QC that leads to violations of the atomic structure. Based on the experimental data of the temperature dependences of the Vickers hardness (HV) obtained by the authors and the literature data, the values of the activation energy of the dislocation motion U and the activation volume V of a number of icosahedral quasicrystals were calculated. It is shown that the value of $U \approx 0,97—1,83$ eV, and V is $(65—132) \cdot 10^{-24}$ cm³. Previously, the method of thermoactivation analysis of temperature dependence of a flow stress was applied to materials with different crystal structures (BCC, FCC metals, covalent crystals, refractory compounds, intermetallics, high entropy alloys). In comparison with crystalline materials, the values of thermal activation parameters of the deformation process for QC are close to refractory compounds (carbides, borides) which have a covalent component in the interatomic bond.

Keywords: quasicrystals, activation energy of dislocation motion, activation volume, hardness, temperature.