

01

Ламельная структура и наномеханические свойства квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe

© Е.В. Шалаева^{1,2}, Ю.В. Чернышев¹, Е.О. Смирнова³, С.В. Смирнов³

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт машиноведения УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: shalaeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.)

В квазикристаллообразующих сплавах Al–Cu–Fe с составами из области стабильности икосаэдрической (i) фазы изучена кинетика структурно-фазовых превращений. Показано, что в зависимости от развития метастабильных превращений $i \rightarrow$ пентагональные фазы $P1$, $P2$ в сплавах формируется однородная ламельная структура ($i + P1 + P2$) или полизеренная i -фаза. P - h -диаграммы, полученные при наноиндентировании, атомно-силовая и сканирующая микроскопия отпечатков демонстрируют признаки упругопластической деформации для сплавов с ламельной и полизеренной структурой. В отличие от полизеренных сплавов с нормальным размерным эффектом наноиндентирования для сплавов с ламельной структурой обнаружены немонотонная зависимость твердость–максимальная нагрузка (P_{\max}) и эффект деформационного упрочнения в диапазоне нагрузок $50 \leq P_{\max} < 500$ мН. Упрочнение рассматривается как результат сопротивления границ ламельной структуры развитию пластической деформации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-02-00602а).

1. Введение

С момента открытия в сплавах металлов аперiodических квазикристаллических фаз значительное внимание уделяется изучению их прочностных свойств [1,2]. Икосаэдрические (3D-аперiodические) квазикристаллы Al–TM (переходный металл), в том числе в системе Al–Cu–Fe, обнаруживают высокие значения модулей упругости [3] и микротвердости [4]. Все это дает основание для их использования в качестве дисперсионно-упрочняющих фаз и износостойких материалов [5,6]. Перечисленные практические приложения требуют исследования механических свойств не только в объемном состоянии, но и при микро- и наноконтактном воздействии методом индентирования. Обнаружены существенные различия механических свойств квазикристаллов при микро- (или нано-) индентировании и макроскопических тестах [6–9]. При комнатных температурах, как показывают испытания на растяжение и сжатие, квазикристаллы являются хрупкими материалами. Пластические свойства этих фаз проявляются при высоких температурах благодаря термически активируемому процессам зарождения и движения дислокаций [1,2]. В случае микро- (и нано-) индентирования свойства моно- и полизеренных квазикристаллов Al–TM в области низких температур демонстрируют признаки интенсивной пластической деформации [6–10]. Один из вопросов, требующих исследования, это вопрос о влиянии исходного структурного состояния квазикристаллического сплава на пластические свойства при наноконтактном воздействии.

Известно, что для кристаллических сплавов микроструктурные состояния, такие как полизеренная и ламельная структура, могут существенно влиять на механические свойства. Можно полагать, что подобные механизмы будут работать и для квазикристаллических сплавов. Ранее на ультрадисперсных полизеренных квазикристаллических покрытиях Al–Cu–Fe методом индентирования был продемонстрирован эффект упрочнения [11]. Образование ламельных структур, как правило, является результатом структурно-фазовых превращений, связанных либо с допированием, либо с использованием температурной обработки. С этой точки зрения система Al–Cu–Fe представляет особый интерес. В узком концентрационном интервале, граничащем с ее областью стабильности, икосаэдрическая (i) фаза системы Al–Cu–Fe испытывает ряд структурных превращений в пентагональные аппроксимантные $P1$ -, $P2$ -фазы [12,13]. Эти превращения реализуются как в равновесном состоянии, так и в быстрозакаленных сплавах. По сравнению с икосаэдрической структурой $P1$ -, $P2$ -фазы теряют аперiodичность в одном направлении и могут выделяться в виде когерентно-сопряженных с икосаэдрической матрицей планарных вкрастаний. Обнаружено также, что в квазикристаллообразующих закаленных сплавах Al–Cu–Fe с составами из области стабильности i -фазы на стадиях получения совершенной икосаэдрической структуры идет образование скоплений планарных дефектов в виде вкрастаний $P1$ -структур [14].

Наибольший интерес с точки зрения практического применения вызывают сплавы с составами из области

стабильности икосаэдрической фазы, а также модифицирование их прочностных свойств в результате формирования однородной ламельной структуры с планарными вкраплениями пентагональных аппроксимантов.

В настоящей работе с помощью просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и метода проекций и сечений в 6D-пространстве исследована кинетика превращений икосаэдрической (*i*) квазикристалл → пентагональные фазы в квазикристаллообразующих сплавах $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$, $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ с составами из области стабильности *i*-фазы. Показана возможность формирования однородной ламельной структуры пентагональных фаз. Методом наноиндентирования исследованы зависимости кривых нагружения и наномеханических характеристик от максимальной нагрузки (диапазон 5–500 мН) для двух типов квазикристаллических сплавов: с ламельной структурой пентагональных фаз и однофазной икосаэдрической полизеренной структурой. Установлен эффект упрочнения для квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe с ламельной структурой.

2. Методическая часть

2.1. Методика приготовления и исследования сплавов. Детали приготовления закаленных квазикристаллообразующих сплавов изложены в работе [14]. Изотермические отжиги проводились в атмосфере гелия при температурах 550 и 650 °С, время отжига составляло 4, 8, 10, 24 ч. Локальный химический анализ выполнен методом электронно-зондового микроанализа на микроанализаторе Cameca SX 100 с ускоряющим напряжением 15 кВ и током 29 нА. Стандартные отклонения в содержании компонентов Al, Fe, Cu составляют 0.14, 0.09 и 0.15 at.% соответственно.

Структурные исследования выполнялись методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM 200-CX). Для электронно-микроскопического исследования полученные чешуйки закаленного сплава электролитически полировались в стандартной смеси (метанол + азотная кислота) после предварительного механического утонения.

Наномеханические характеристики исследованы на электролитически полированных поверхностях сплавов. Диаграммы нагружения $P-h$ получены в режиме регистрации силы вдавливания (P) и глубины отпечатка (h) в процессе индентирования. В области нагрузок 5–50 мН измерения выполнены с использованием комплекса для наномеханических испытаний „Tribointenter“ T1900, оснащенного атомно-силовым микроскопом; в области нагрузок 50–500 мН — на приборе для измерения микротвердости FICHERSCOPE HM2000. В комплексе „Tribointenter“ T1900 использован индентор Берковича с радиусом закругления 100 нм. В приборе FICHERSCOPE измерения выполнены с использованием индентора Виккерса.

Измерительные комплексы оснащены программой обработки кривых нагружения $P-h$ по методике Оливера–Фарра, оценивающей значение твердости по параметрам разгрузочной ветви диаграммы $P-h$ и учитывающей поправку на упругое восстановление размеров отпечатков и отклонение формы кончика индентора от идеальной [15,16]. Твердость (H) определяется как усредненное давление в контакте (твердость по Мейеру) и рассчитывается по формуле

$$H = P_{\max}/A(h_c), \quad (1)$$

где P_{\max} — максимальная нагрузка, $A(h_c)$ — спроектированная площадь контакта индентора с материалом для контактной глубины h_c ,

$$h_c = h_{\max} - \eta P_{\max}/S, \quad (2)$$

h_{\max} — глубина контакта при P_{\max} , $S = dP/dh$ — жесткость в контакте, η — геометрический коэффициент, учитывающий тип индентора. Спроектированная площадь контакта оценивается по формуле

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16}, \quad (3)$$

где $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ — коэффициенты, которые определяются по стандартному образцу (плавленому кварцу). Для инденторов Берковича и Виккерса с идеальной формой контактная площадь одинакова и составляет $A = 24.5h_c^2$. В приборе FICHERSCOPE HM2000 определяется также пластическая твердость (H_{pl}), которая рассчитывается для остаточной (h_f) глубины контакта. Приборная точность определения глубины отпечатка h составляет 0.1 нм. Экспериментальные значения H, h_c, S, A определялись по серии измерений диаграмм нагружения (от 4 до 7) для нескольких образцов каждого типа сплава и каждой нагрузки.

2.2. Методика электронно-дифракционного и электронно-микроскопического анализа. Для анализа электронно-дифракционных картин и описания обратной решетки икосаэдрической фазы использован метод проекций и сечений из шестимерного пространства [17,18], согласно которому

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\perp}, \quad (4)$$

где \mathbf{G} — вектор периодической обратной решетки икосаэдрической фазы в шестимерном пространстве, $\mathbf{g}_{\parallel}, \mathbf{g}_{\perp}$ — компоненты вектора обратной решетки в трехмерном параллельном (физическом пространстве) и перпендикулярном пространстве, определяемые шестимерной матрицей проектирования. Моделирование сечений обратной решетки икосаэдрической фазы в физическом пространстве выполнено в трехмерной кубической системе координат с использованием матрицы (3×6) . Матрица (3×6) трансформирует шестимерный вектор обратной решетки $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ *i*-фазы, в котором она описывается периодической структурой, в физический

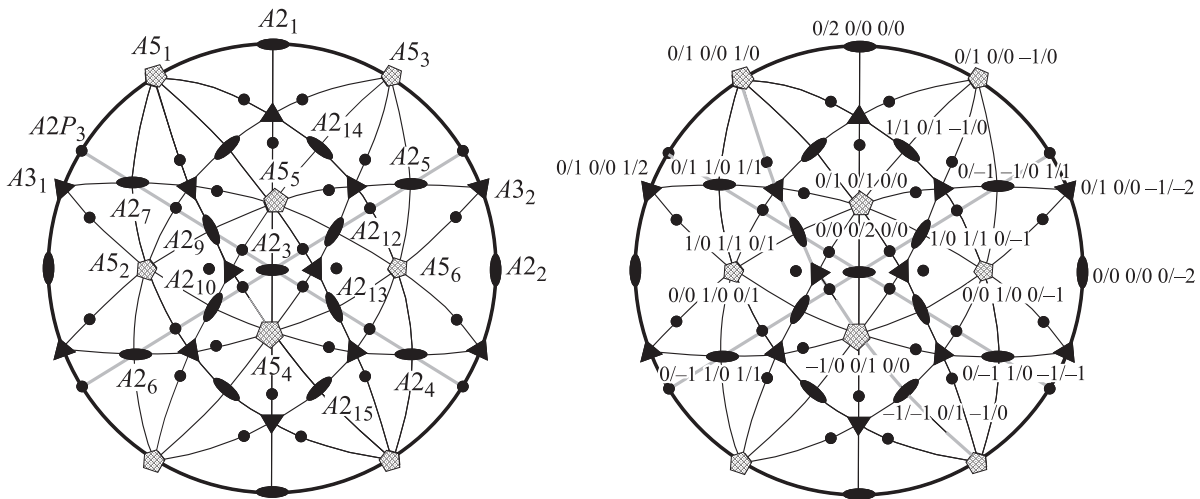


Рис. 1. Стереографические проекции для икосаэдрической пространственной группы ($m\bar{3}5$) в направлении оси симметрии второго порядка A_{23} [0/0 0/2 0/0]. Направления осей симметрии проиндексированы в шестииндексовой системе Канна [17].

трехмерный аperiodический вектор $(h + \tau h', k + \tau k', l + \tau l')$

$$g_{\parallel} = \begin{pmatrix} h + \tau h' \\ k + \tau k' \\ l + \tau l' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$. Моделирование и индцирование дифракционных векторов g_{\parallel} ($h/h', k/k', l/l'$) и направлений на электронограммах для ι -фазы системы Al–Cu–Fe (обратная 6D-решетка ОЦК-типа) произведено в рамках примитивной ячейки со сверхструктурными рефлексами в позициях $(n_1 + 1/2, n_2 + 1/2, n_3 + 1/2, n_4 + 1/2, n_5 + 1/2, n_6 + 1/2)$, предложенной в работе [19]. Стереографические проекции для ориентации решетки ι -фазы ($m\bar{3}5$), использованной в работе, приведены на рис. 1.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Формирование ламельной структуры квазикристаллообразующих сплавов Al–Cu–Fe, электронно-дифракционное и электронно-микроскопическое исследования. На рис. 2, 3 приведены характерные электронно-микроскопические изображения и электронно-дифракционные картины квазикристаллообразующих сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ (с составами из области стабильности ι -фазы), отожженных при температурах 550, 650°C с различной длительностью (4, 8, 10, 24 h).

Электронно-микроскопические изображения квазикристаллообразующих сплавов (рис. 2, а), отожженных

при температуре 550°C в течение 4 или 8 h, проявляют полосчатый контраст, характерный для планарных дефектов в квазикристаллических структурах с вектором смещения R на границе дефекта. Эти планарные дефекты располагаются во всех плоскостях ι -структуры с осями симметрии пятого порядка. Типичная дифракционная картина, полученная от области скопления таких дефектов, и ее схема приведены на рис. 3, а, б. В дополнение к рефлексам ι -фазы, расположенным по квазипериодическому закону, система новых рефлексов наблюдается на электронно-дифракционных картинах, полученных в направлении оси второго порядка A_2 (рис. 1) и ближайшей к ней оси A_{2P} плоскости зеркального отражения. Ряды этих рефлексов периодически располагаются вдоль направления оси пятого порядка, нормальной к плоскости залегания дефектов, и аperiodически в плоскости залегания дефектов. Анализ экспериментальной электронно-дифракционной картины и картины, рассчитанной для идеальной икосаэдрической структуры, а также определение компонент вектора смещения R на границе дефектов выполнены нами ранее в работе [14]. Показано, что планарные дефекты — это вращающиеся $P1$ -пентагонального аппроксиманта, формирование решетки $P1$ -аппроксиманта происходит в соответствии с фазонным механизмом и определяется матрицей фазонного сдвига [12,13]. Позиции рефлексов $P1$ -фазы, определенные из эксперимента и рассчитанные с использованием матрицы фазонного сдвига $\iota \rightarrow P1$, демонстрируют высокую степень соответствия.

Формирование прослоек $P1$ -фазы в икосаэдрической матрице рассматривалось нами как результат неравновесного превращения ι -квазикристалл \rightarrow пентагональная фаза, инициируемого локальными отклонениями химического состава и напряженным состоянием, характерными для быстрозакаленных сплавов [14]. С увеличением длительности отжига можно предполагать даль-

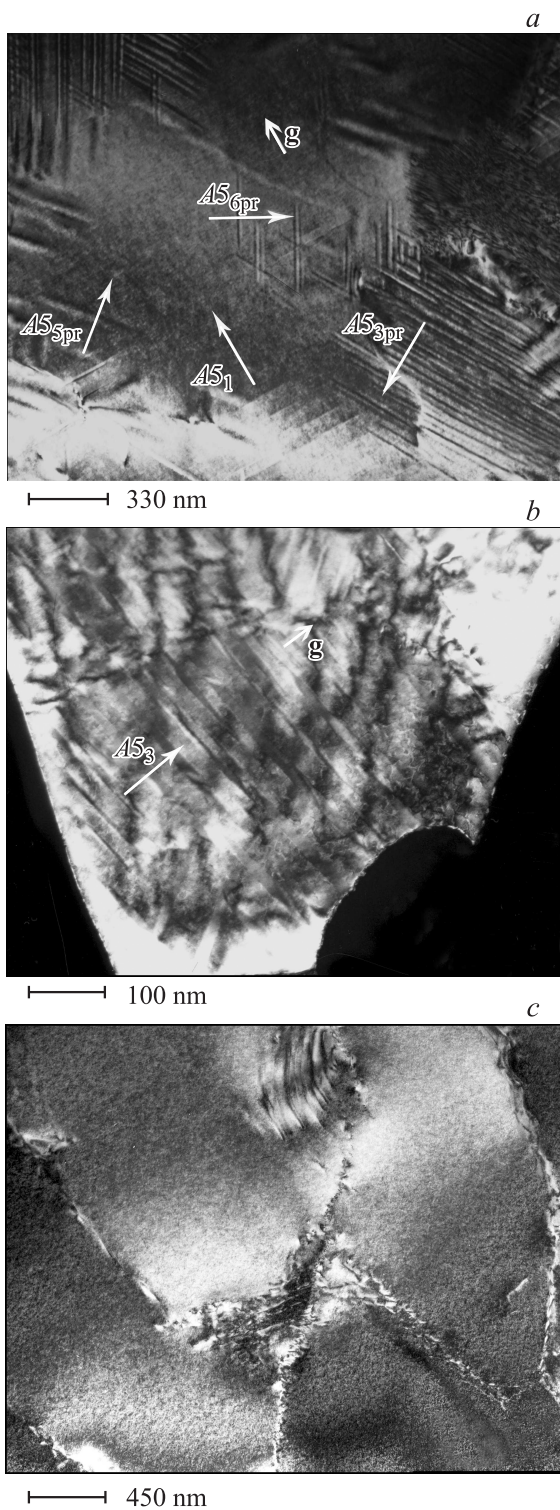


Рис. 2. Темнопольные электронно-микроскопические изображения квазикристаллообразующего сплава $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$. *a* — планарные вращающиеся *P1*-фазы по плоскостям с осями симметрии типа $A5$, ориентация фольги $[-1/0\ 1/3\ 0/1]_i$ (ось $A2P_1$), отжиг $550^\circ C$, 4, 8 h; *b* — ламели *P1*-, *P2*-, *t*-фаз, ориентация фольги $[0/0\ 0/2\ 0/0]_i$ (ось $A2_3$), отжиг $550^\circ C$, 10, 24 h; *c* — полизеренная *t*-фаза, отжиг $650^\circ C$, 8 h. Действующие рефлексы во всех случаях типа $(2/3\ 0/0\ 1/2)_i$, $(2/3\ 0/0\ -1/-2)_i$.

нейшее развитие превращения и формирование прослоек *P2*-пентагонального аппроксиманта, что свойственно превращениям *t*-фазы в быстрозакаленных сплавах с составами из области ее структурной неустойчивости [12,20]. Этот процесс может сопровождаться образованием однородной ламельной структуры с чередующимися прослойками *P1*- и *P2*-фаз.

Обширные области с ламельной структурой наблюдаются уже в двухфазном состоянии (*t* + *P1*). Сплавы $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$, отожженные в течение 10 или 24 h, демонстрируют формирование однородной ламельной структуры с границами, параллельными плоскостям с осями симметрии пятого порядка $A5$ (рис. 2, *b*). Сравнение экспериментальных электронно-дифракционных картин, полученных в направлении оси симметрии $A2$, и соответствующей дифракционной картины, рассчитанной для идеальной квазикристаллической структуры, позволяет обнаружить наличие дополнительных дифракционных пятен и диффузных эффектов (рис. 3, *c, d*).

Дополнительные дифракционные эффекты для сплава с длительными отжигами могут быть соотнесены с двумя дополнительными обратными решетками. Трансляционные векторы обратных решеток $|\mathbf{g}_{period}|$, связанные с физическим обратным пространством, имеют следующие соотношения с вектором обратной решетки для рефлекса $(2/30/0-1/-2)$ *t*-фазы: $|\mathbf{g}_{period}| = 1/25 |\mathbf{g}_{||}(2/30/0 - 1/ - 2)| = 1/52.3 \text{ \AA}^{-1}$ для первой решетки, $|\mathbf{g}_{period}| = 1/40 |\mathbf{g}_{||}(2/30/0 - 1/ - 2)| = 1/83.9 \text{ \AA}^{-1}$ для второй решетки. Эти трансляционные векторы соответствуют периодичностям обратных решеток двух *P1*- и *P2*-пентагональных фаз, тогда как в сплавах, отожженных в течение 4, 8 h, наблюдалась только *P1*-фаза (рис. 3, *a, b*). Положения рефлексов обеих подрешеток на экспериментальных дифракционных картинах совпадают с позициями рефлексов *P1*- и *P2*-фаз, рассчитанными с использованием матрицы $\epsilon_{i \rightarrow P}$ линейного фазонного сдвига, предложенной в работе [12]:

$$[\mathbf{g}_{||P}] = [\mathbf{g}_{||i}] + {}^t\epsilon_{i \rightarrow P}[\mathbf{g}_{\perp i}], \quad (6)$$

$${}^t\epsilon_{i \rightarrow P1} = \frac{1}{\tau^4 \cdot \tau^{1/2}} \begin{pmatrix} 1 & (-\tau)^{-1} & 0 \\ \tau & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$${}^t\epsilon_{i \rightarrow P2} = \frac{-1}{\tau^6 \cdot 5^{1/2}} \begin{pmatrix} 1 & (-\tau)^{-1} & 0 \\ \tau & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $[\mathbf{g}_{||P1}]$, $[\mathbf{g}_{||P2}]$ — векторы обратной решетки *P1*- и *P2*-пентагональных аппроксимантов в физическом пространстве.

Получены изображения решетки в двух рефлексах *P2*-фазы с $\Delta d = d_{000005} = 16.9 \text{ \AA}$ для строгой ориентации фольги в направлении оси симметрии $A2$ (рис. 4, вставка). На изображениях для сплавов $Al-Cu-Fe$, отожженных в течение 24 h, можно видеть, что лишь отдельные

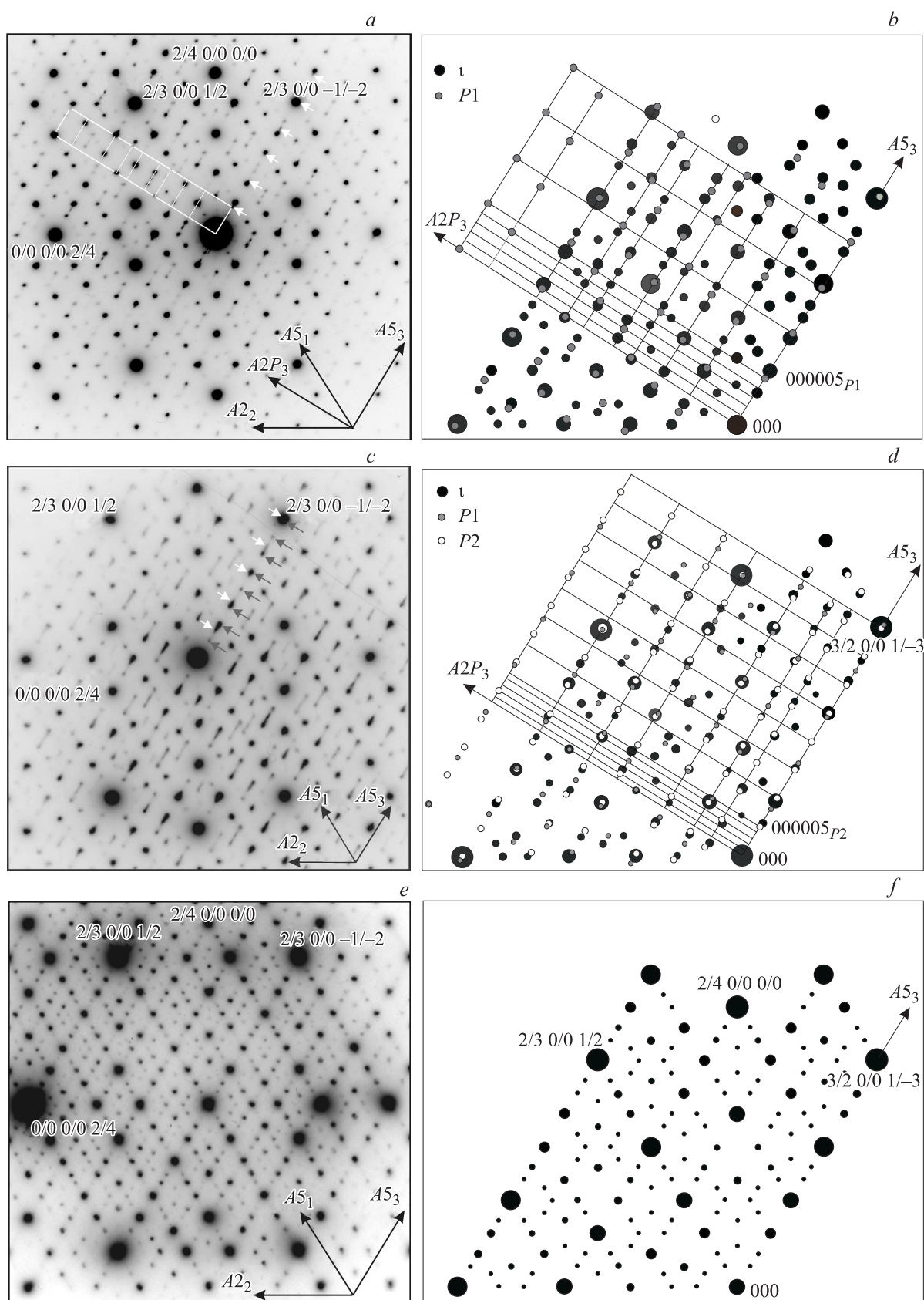


Рис. 3. Электронно-дифракционные картины (*a, c, e*), полученные для отожженных сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$, и рассчитанные схемы (*b, d, f*). *a, b* — с прослойками *P1*-фазы в *i*-матрице; *c, d* — с ламельной структурой *P1*-, *P2*-, *i*-фаз; *e, f* — с полизеренной однофазной *i*-структурой. Ориентация в направлении $[0/0\ 0/2\ 0/0]$, ось $A2_3$. Светлыми и темными стрелками указаны положения периодических рефлексов *P1*- и *P2*-пентагональных фаз в нулевом ряду.

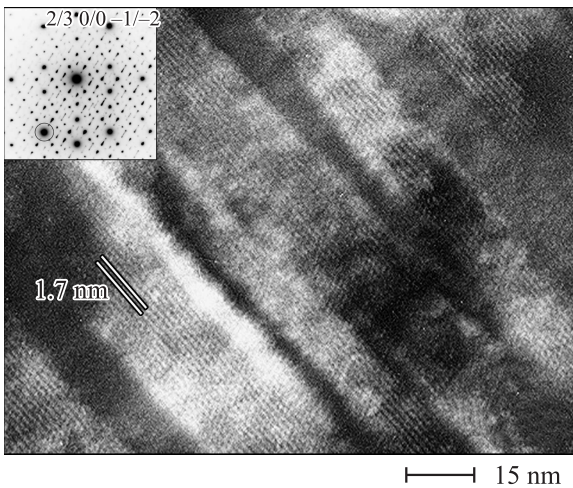


Рис. 4. Изображение периодических плоскостей решетки (000005) $P2$ -пентагональной фазы с $\Delta d = 1.69$ нм в отдельных ламелях сплава $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ ($T_{ann} = 550^\circ C$, 24 h). Ориентация фольги $[0/0\ 0/2\ 0/0]$, параллельная плоскостям $(000001)_{P2}$. На дифракционной картине (вставка) указаны действующие рефлекссы.

ламели принадлежат $P2$ -фазе. Остальные ламели, очевидно, имеют структуру ι -фазы и $P1$ -пентагонального аппроксиманта.

Стабильная однофазная икосаэдрическая полизеренная структура сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ формируется в результате отжига быстрозакаленного состояния при температуре $650^\circ C$ в течение 8 h (рис. 2, c). На электронограммах наблюдаются только дифракционные пятна в позициях, соответствующих расчетной обратной решетке ОЦК-типа идеальной икосаэдрической структуры системы Al–Cu–Fe (рис. 3, e, f).

Электронно-микроскопическое и электронно-дифракционное исследования кинетики структурно-фазовых превращений показывают, что с увеличением длительности отжига при температуре $550^\circ C$ в закаленных квазикристаллообразующих сплавах $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ с составами из области стабильности ι -фазы развиваются последовательно неравновесные превращения $\iota \rightarrow P1$ и $\iota \rightarrow P2$. Трехфазное состояние ($\iota + P1 + P2$) приводит к формированию однородной ламельной структуры сплава с размерами ламелей 200–400 Å.

В следующем разделе представлены результаты тестов наноиндентирования для двух типов квазикристаллических сплавов с ламельной структурой пентагональных фаз и однофазной икосаэдрической полизеренной структурой.

3.2. $P-h$ -диаграммы и наномеханические характеристики квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe с ламельной и полизеренной структурой, эффекты упрочнения. Типичные диаграммы нагружения $P-h$, полученные

для квазикристаллических сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ с полизеренной икосаэдрической и ламельной структурой, представлены на рис. 5. Диаграммы нагружения для сплава $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ имеют аналогичный вид. Все диаграммы имеют нелинейные участки ветви нагружения и значительные величины глубины остаточного отпечатка ($h_f \sim (0.6-0.7)h_{max}$). Это соответствует наличию режима пластической деформации, что ранее уже наблюдалось при наноиндентировании квазикристаллических сплавов с икосаэдрической и декагональной структурами [6–10].

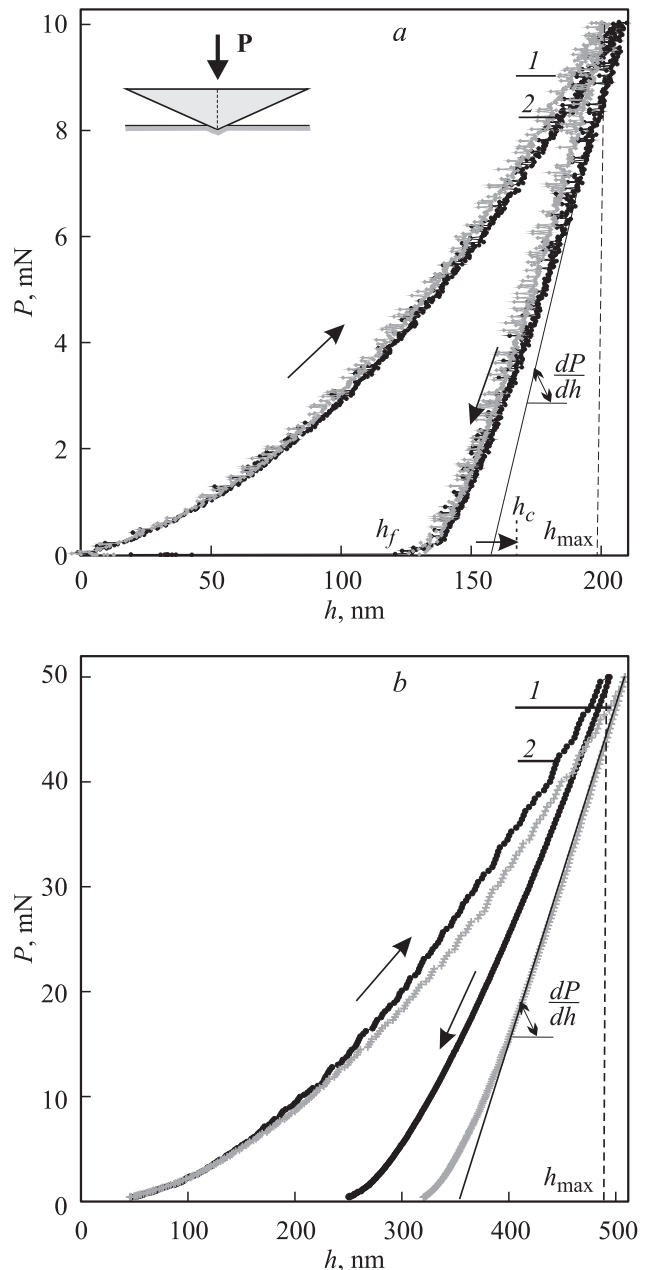


Рис. 5. Диаграммы нагружения $P-h$ квазикристаллообразующих сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ с полизеренной икосаэдрической (1) и ламельной (2) структурой. $P_{max} = 10$ (a) и 50 мН (b).

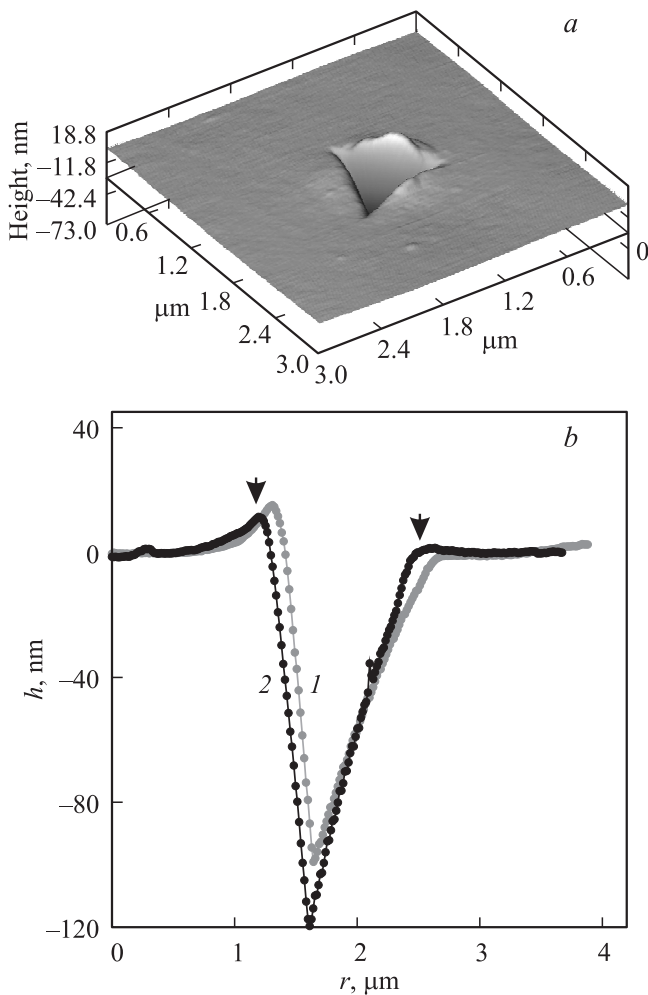


Рис. 6. AFM-изображение (а) и сканированные профили (b) отпечатков после снятия нагрузки для квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe. $P_{\max} = 10$ mN. 1, 2 — сплавы с полизеренной икосаэдрической и ламельной структурой соответственно. Стрелками показаны pile-up (навалы).

Вклад пластической деформации обнаруживается также по данным атомно-силовой микроскопии (AFM). AFM-изображения и сканированные профили отпечатков наноиндентора (рис. 6) демонстрируют „навалы“ (pile-up), типичные для пластически деформируемых материалов [21], в том числе и для квазикристаллов [22]. Изображения отпечатков, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), при максимальных нагрузках $P_{\max} = 50, 500$ mN также демонстрируют эффекты навалов по краям отпечатков, где отмечается осветление контраста (рис. 7). На всех кривых нагружения есть признаки неустойчивой пластической деформации (скачки и ступеньки), характерной для квазикристаллических структур [8,9]. Эти эффекты наиболее сильны на кривых нагружения для $P_{\max} \geq 50$ mN.

Таким образом, оба типа квазикристаллообразующих сплавов проявляют подобные качественные признаки

упругопластической деформации, свойственные квазикристаллам при наноиндентировании. Вместе с тем анализ количественных параметров нагружения и рассчитанных механических характеристик выявляет заметные различия в поведении сплавов с полизеренной икосаэдрической и ламельной структурой (табл. 1, 2, рис. 8).

На рис. 8 представлены зависимости контактной твердости H от прилагаемой максимальной нагрузки P_{\max} для обоих типов сплавов. Для сплавов с икосаэдрической полизеренной структурой в области нагрузок до 50 mN в пределах точности измерений практически нет изменений значений твердости. Во всем диапазоне нагрузок от 5 до 500 mN наблюдается общее снижение твердости в соответствии с нормальным размерным эффектом, характерным для квазикристаллических сплавов [9,23]. Закон Мейера [24], учитывающий нормальный размерный эффект,

$$P_{\max} = Ch_c^n$$

(где C — эмпирическая константа) с хорошей точностью описывает взаимосвязь максимальной нагрузки и контактной глубины для сплавов с икосаэдрической полизеренной структурой (рис. 9). Значение $n = 1.846$. Образцы с полизеренной структурой уже в области нагрузок более $P_{\max} \geq 100$ mN имеют твердость ~ 10 GPa (табл. 1), что близко к значениям, сообщаемым для квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe при больших нагрузках [4]. Значение показателя n менее 2 в соот-

Таблица 1. Параметры диаграмм нагружения $P-h$ и механические характеристики для квазикристаллического сплава с полизеренной икосаэдрической структурой

Параметр/характеристика	P, mN				
	5	10	50	100	500
h_{\max}, nm	136	202	512	754	1819
h_c, nm	107	162	404	606	1441
$A, \mu\text{m}^2$	0.410	0.827	4.0	8.8	49.6
H, GPa	12.2	12.1	12.3	11.3	10.0

Примечание. Погрешность, определенная по разбросу измерений, составляет менее 5%.

Таблица 2. Параметры диаграмм нагружения $P-h$ и механические характеристики для квазикристаллического сплава с ламельной структурой P1-, P2-пентагональных аппроксимантов

Параметр/характеристика	P, mN				
	5	10	50	100	500
h_{\max}, nm	136	204	498	750	2004
h_c, nm	106	163	373	566	1462
$A, \mu\text{m}^2$	0.41	0.83	3.3	7.6	50.1
H, GPa	12.2	12.1	15.1	13.1	10.0

Примечание. Погрешность, определенная по разбросу измерений, составляет менее 5%.

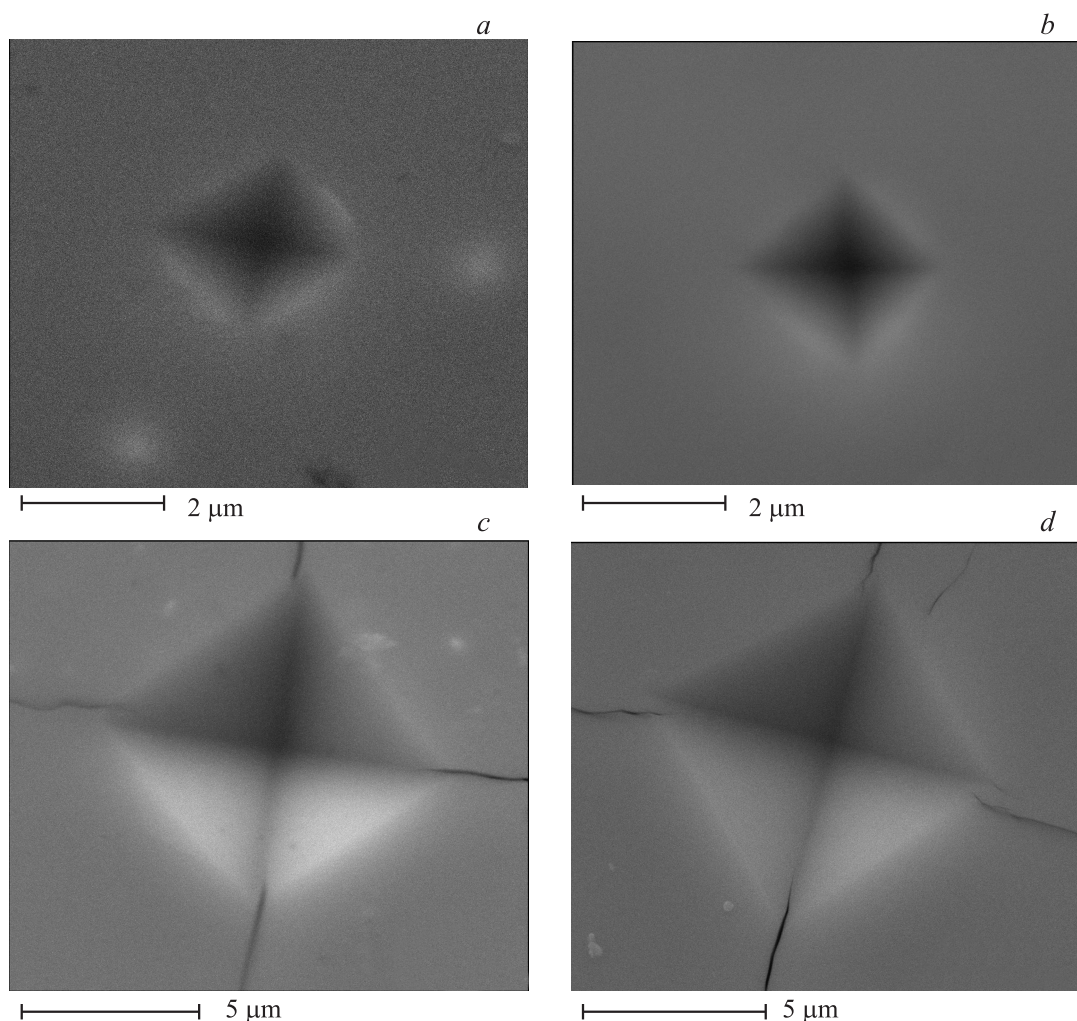


Рис. 7. SEM-изображения остаточных отпечатков для квазикристаллических сплавов с lamellarной структурой пентагональных фаз (*a, c*) и полизеренной икосаэдрической (*b, d*) с максимальной нагрузкой 50 (*a, b*) и 500 мН (*c, d*).

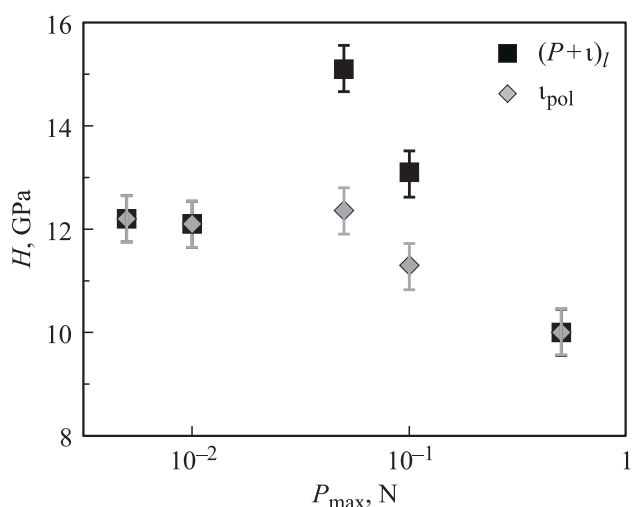


Рис. 8. Зависимость твердость (H)–максимальная нагрузка (P_{\max}) для квазикристаллических сплавов $\text{Al}_{61.7}\text{Cu}_{25.2}\text{Fe}_{13.1}$, $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{13}$ с икосаэдрической полизеренной (t_{pol}) и lamellarной структурой пентагональных фаз ($(P + \iota)_I$) в диапазоне нагрузок $5 \leq P_{\max} \leq 500$ мН.

ношении Мейера означает отсутствие эффектов упрочнения для полизеренных квазикристаллических сплавов [24,25].

Зависимости твердости от нагрузки для сплавов с lamellarной структурой в отличие от образцов с полизеренной икосаэдрической структурой всегда имеют выраженный немонотонный характер с максимумом (рис. 8). С точки зрения размерных эффектов индентирования подобный тип зависимости $H-P_{\max}$ рассматривается как переход от нормального к обратному размерному эффекту. В отсутствие трещинообразования механизм такого перехода обусловлен особенностями развития процесса пластической деформации [25,26]. Например, сменой плоскостей скольжения с различными энергиями активации в случае монокристаллов либо эффектами деформационного упрочнения и дальнейшего разупрочнения. Образование трещин в исследуемых нами сплавах начинается при максимальных нагрузках выше 100 мН, и наблюдаемый пиковый характер зависимости твердость–нагрузка и общее повышение твердости в

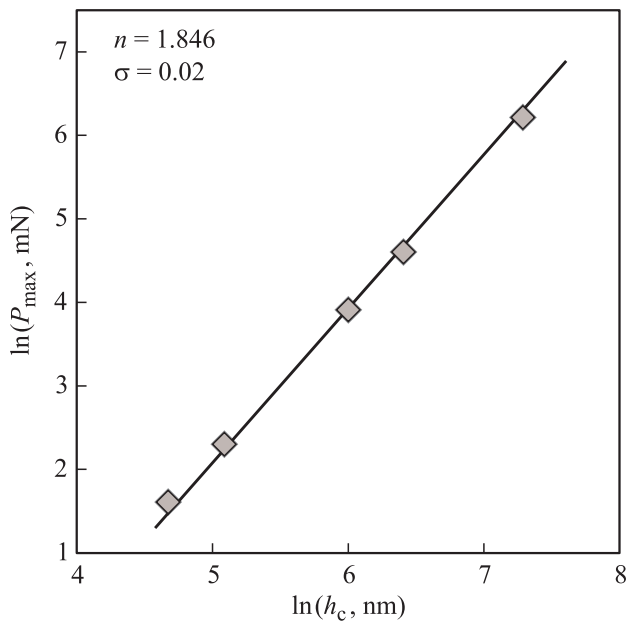


Рис. 9. Зависимости $\ln P_{\max} - \ln h_c$ в соответствии с соотношением Мейера для квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe с поллизеренной икосаэдрической структурой.

области нагрузок 50 мН следует рассмотреть как эффект упрочнения в сплавах с ламельной структурой. Это согласуется с более высокими значениями пластической твердости H_{Pl} (табл. 3) в диапазоне нагрузок $P_{\max} \geq 50$ мН для сплавов с ламельной структурой, чем в случае поллизеренных квазикристаллических сплавов.

Механизм обнаруженного эффекта упрочнения в сплавах с ламельной структурой мы связываем не с собственными механическими свойствами аппроксимантных пентагональных фаз, а с затруднениями развития пластической деформации на границах ламелей. При наноиdentировании аппроксимантные фазы с двумерной аперидичностью будут вести себя подобно декагональным 2D-квазикристаллическим фазам, проявляющим, как известно, нормальный размерный эффект и имеющим более низкие значения контактной твердости, чем 3D-квазикристаллы [23].

Таблица 3. Твердость по Мейеру (H) и пластическая твердость H_{Pl} для квазикристаллических сплавов с поллизеренной и ламельной структурами

Параметр	ι -фаза (поллизеренная структура)			ι -фаза + P -фазы (ламельная структура)		
	P_{\max} , мН			P_{\max} , мН		
	50	100	500	50	100	500
H , GPa	12.3	11.3	10	15.1	13.1	10
H_{Pl} , GPa	14.5	12.6	11.3	18.2	15.7	12.1

4. Заключение

Методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции с использованием подхода проекций и сечений в 6D-пространстве исследована кинетика превращений при отжиге закаленных квазикристаллообразующих сплавов $Al_{62.2}Cu_{24.8}Fe_{13}$ и $Al_{61.7}Cu_{25.2}Fe_{13.1}$ с составами из области стабильности икосаэдрической (ι) фазы. Установлено, что с увеличением длительности отжига при температуре 550°C развиваются последовательно неравновесные превращения $\iota \rightarrow P1$ и $\iota \rightarrow P2$. В трехфазном состоянии ($\iota + P1 + P2$) образуется однородная ламельная структура с размерами ламелей 200–400 Å, сменяющая одиночные наноразмерные прослойки $P1$ -фазы в икосаэдрической матрице в двухфазном состоянии ($\iota + P1$). Однофазная икосаэдрическая структура формируется в результате отжига при 650°C.

$P-h$ -диаграммы нагружения и данные AFM и SEM показывают, что оба типа квазикристаллических сплавов (с поллизеренной икосаэдрической и ламельной структурой) в диапазоне нагрузок $5 \leq P_{\max} \leq 500$ мН проявляют признаки упругопластической деформации.

Для сплавов с поллизеренной икосаэдрической структурой зависимость контактная твердость–максимальная нагрузка ($H-P_{\max}$) имеет нормальный размерный эффект. Сплавы с ламельной структурой в диапазоне нагрузок $50 \leq P_{\max} < 500$ мН обнаруживают повышенную твердость H , рост пластической твердости P_{Pl} по сравнению с поллизеренными сплавами и обнаруживают эффект деформационного упрочнения на зависимости $H-P_{\max}$. Эффект упрочнения рассматривается как результат сопротивления пластической деформации, которое оказывают границы наноразмерной ламельной структуры.

Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП УрО РАН „Электронная микроскопия“. Авторы выражают благодарность А.Н. Укусникову и Э.Н. Фризену за техническую помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] M. Feuerbacher, K. Urban. In: Quasicrystals, structure and physical properties / Ed. H.R. Trebin. Wiley-VCH, Weinheim (2003). P. 431.
- [2] K. Urban, M. Feuerbacher, M. Wollgarten, M. Bartsch, In: Physical properties of quasicrystals / Ed. Z. Stadnik. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y. (1999). P. 365.
- [3] K. Tanaka, Y. Mitara, M. Koiwa. Phil. Mag. **73**, 1715 (1996).
- [4] E. Giacometti, N. Baluc, J. Bonneville, J. Rabier. Scripta Mater. **41**, 989 (1999).
- [5] F. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim, D.H. Kim. Met. Mater. Int. **6**, 415 (2000).
- [6] J.M. Dubois. Useful quasicrystals. World Scientific Publ., Singapore (2005). P. 462.

- [7] J. Von Steubut, C. Strobel, J.M. Dubois. In: Proc. 5th Int. Conf. on quasicrystals / Eds C. Jano, R. Mosseri. World Scientific, Singapore (1995). P. 704.
- [8] S.N. Dub, Yu.V. Milman, D.V. Lotsko, A.N. Belous. *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 1043 (2001).
- [9] P. Paufler, B. Wolf. In: Quasicrystals, structure and physical properties / Ed. H.R. Trebin. Wiley-VCH, Weinheim (2003). P. 431.
- [10] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **68**, 1428 (2004).
- [11] Yu. Milman, D.V. Lotsko, S.N. Dub, A.I. Ustinov, S.S. Poloshchuk, S.V. Ulshin. *Surf. Coating Technol.* **201**, 5937 (2007).
- [12] N. Menguy, M. Auder, P. Guyot, M. Vacher. *Phil. Mag. B* **68**, 595 (1993).
- [13] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessiere, Y. Calvayrac. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 2487 (1996).
- [14] Е.В. Шалаева, А.Ф. Прекул, С.З. Назарова, В.В. Хиллер. *ФТТ* **54**, 657 (2012).
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [16] С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршов, А.П. Терновский, Г.Д. Шнырев. *Завод. лаб.* **41**, 1137 (1975).
- [17] J.W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias. *J. Mater. Res.* **1**, 13 (1986).
- [18] C. Jano. *Quasicrystals*. Clarendon Press, Oxford (1994). P. 423.
- [19] J.D. Rzepski, A. Quivy, Y. Calvayrac, M.C. Quiquandon, D. Gratias. *Phil. Mag. B* **60**, 855 (1989).
- [20] D. Gratias, Y. Calvarayc, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy, P.A. Bancek. *J. Non-Cryst. Solids* **135–154**, 482 (1993).
- [21] A. Bolshakov, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **13**, 1049 (1998).
- [22] X. Li, L. Zhang, H. Gao. *J. Phys. D* **37**, 745 (2004).
- [23] N.K. Mikhopadhyay, G.C. Weatherly, J.D. Embry. *Mater. Sci. Eng. A* **315**, 202 (2001).
- [24] E. Meyer, Z. Vereins. *Deutscher Ingenieure* **52**, 645 (1908).
- [25] B. Wolf, S. Swain, M. Kempf, P. Paufler. *J. Mater. Sci.* **35**, 723 (2000).
- [26] K. Sangwall. *Mater. Chem. Phys.* **63**, 145 (2000).