МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Гайворонський Ігор Володимирович

УДК: 531:544.273.4:549.2(043.5)

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ АЛЮМІНІЮ, ТИТАНУ ТА ЦИРКОНІЮ ПІСЛЯ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ЛЕГУВАННЯ ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

01.04.13 − фізика металів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович,
завідувач кафедри фізики твердого тіла,
Запорізького національного університету

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Мудрий Степан Іванович,
завідувач кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка

доктор фізико-математичних наук, професор
Семенько Михайло Петрович,
професор кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Захист відбудеться «____» _____ 2019 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано «____» вересня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Розширення сфери практичного використання алюмінієвих сплавів обмежується невідповідністю їх деяких експлуатаційних характеристик високим технологічним вимогам, зокрема твердості, зносостійкості тощо. Ефективними способами підвищення фізико-механічних властивостей таких сплавів є модифікування їх структури шляхом дифузійного насичення легуючими компонентами всього об'єму матеріалу, що не завжди є економічно доцільним. Тому виникає необхідність пошуку методів підвищення фізико-механічних властивостей поверхневих шарів деталей за рахунок зміцнення локальних ділянок готових виробів. Таким методом є метод лазерного легування. Використання імпульсного випромінювання дозволяє забезпечити високу нерівноважність умов кристалізації в зоні лазерного легування, що може приводити до формування в поверхневих шарах готового виробу ділянок зі специфічною гетерофазною дисперсною структурою, однією із компонент якої може бути квазікристалічна (QC) фаза. Наявність такої структури повинна зумовлювати різке підвищення експлуатаційних характеристик виробу. Метод лазерного легування є високотехнологічним, він має суттєві переваги порівняно з іншими методами впливу на поверхню матеріалу (наприклад, методами напилення): високі показники адгезії легованого шару з матеріалом матриці, відсутність додаткових середовищ при охолодженні розплаву, можливість формування унікальних структур в зоні лазерного впливу, у тому числі квазікристалічних. Проблема формування QC-фаз в локальних областях алюмінієвих сплавів при імпульсному лазерному легуванні в науковій літературі практично не розглядалася. Тому актуальність вирішення цієї проблеми визначається не тільки важливістю подальшого вивчення процесів кристалізації у високонерівноважних умовах, що приводять до формування дисперсних структур, які можуть містити квазікристалічні фази, але й має прикладне значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні результати дисертаційного дослідження відповідають науковому напрямку кафедри фізики твердого тіла Запорізького національного університету та були отримані в рамках таких держбюджетних тем:

- держбюджетна тема «Фізичні основи формування квазікристалічних структур у сплавах на основі алюмінію при лазерному легуванні» (№ держреєстрації 0109U008187, 2010-12 рр.);
- держбюджетна тема «Розробка технології формування властивостей поверхні деталей газотурбінних двигунів з жароміцних титанових сплавів методом лазерної обробки» (№ держреєстрації 0115U000760; 0115U002239, 2015-2016 рр.);
- держбюджетна тема «Формування дисперсних квазікристалічних та кристалічних фаз в умовах нерівноважної кристалізації при лазерному легуванні металевих сплавів» (№ держреєстрації 0117U000511, 2017-2019 рр.).

Мета і завдання досліджень. Метою роботи було встановлення механізмів структуроутворення в поверхневих шарах алюмінію, титану та цирконію при

лазерному легуванні сумішами порошків металів, взятих у співвідношеннях, що відповідають стехіометричним пропорціям компонентів для ікосаедричних фаз у системах Al-Cu-Fe та Ti-Ni-Zr.

У відповідності із зазначеною метою були поставлені такі завдання:

а) виявити вплив відпалів на стабільність фазового складу в поверхневих шарах технічного алюмінію після лазерного легування міддю та залізом;

б) дослідити структурно-фазовий склад поверхневих шарів технічного цирконію та титану після лазерного легування сумішами порошків перехідних металів;

в) з метою уніфікації процесу ідентифікації дифракційних картин від ікосаедричних фаз розробити модель оберненої гратки квазікристалічної ікосаедричної структури методом розмноження груп точок, утворених кінцями базисних векторів.

Об'єкт досліджень. Структурно-фазовий склад лазерно-легованих сплавів систем Al-Cu-Fe та Ti-Zr-Ni.

Предмет досліджень. Формування гетерогенної дисперсної структури, що може містити у своєму складі квазікристалічну фазу, в поверхневих шарах алюмінію, титану та цирконію в умовах нерівноважної кристалізації та її вплив на механічні властивості приповерхневих шарів цих металів після імпульсного лазерного легування.

Методи дослідження. В роботі було використано такі методи дослідження: якісний рентгенівский фазовий аналіз (дослідження фазового складу сплавів до і після лазерного легування; прецизійні вимірювання параметрів граток кристалічних фаз); металографічний аналіз (дослідження мікроструктури та встановлення розмірів структурних складових зони лазерного легування); метод растрової електронної мікроскопії (оцінка розмірів дисперсних складових окремих областей зони лазерного легування, хімічний аналіз структурних складових в локальних областях та за глибиною зони); метод вимірювання мікротвердості (оцінка розподілу середніх значень мікротвердості на поверхні зразків та за глибиною зони лазерного легування).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. Вперше встановлено, що високі швидкості охолодження при імпульсній лазерній обробці литого сплаву квазікристалічного складу, обумовлюють зростання кількості ікосаедричної фази в зоні оплавлення.
2. Показано, що відпали лазерно-легованих сплавів системи Al-Cu-Fe супроводжуються формуванням інтерметалідної фази Al_7Cu_2Fe в структурі зони лазерного легування, що обумовлює зростання середніх значень мікротвердості та їх вирівнювання за глибиною зони.
3. Вперше використано спосіб лазерного зміцнення поверхевих шарів титанових сплавів за рахунок формування у структурі зони оплавлення карбідів титану, що є наслідком активної взаємодії матриці з легувальними органічними сполуками.
4. Вперше було використано метод розмноження груп точок, утворених кінцями базисних векторів, для побудови тривимірної моделі оберненої

квазікристалічної ікосаедричної гратки та використано її перерізи для ідентифікації дифракційних рефлексів від ікосаедричних фаз.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати можуть бути використані для створення зносостійких покриттів на контактних ділянках сплавів на основі алюмінію, титану та цирконію в авіабудуванні при виготовленні деталей двигунів для літаків. Розроблену модель оберненої гратки ікосаедричного квазікристалу можна застосовувати при індексації експериментальних електронограм від ікосаедричних фаз. Результати роботи впроваджено в навчальний процес у лекційному курсі «Аморфні та квазікристалічні матеріали», в лабораторному практикумі з курсу «Дифракційні методи досліджень» та використано при виконанні магістерських робіт на кафедрі фізики твердого тіла Запорізького національного університету (для спеціальності 104 «Фізика та астрономія»).

Особистий внесок. Тематика досліджень була запропонована науковим керівником, доктором фізико-математичних наук В. В. Гіржоном. Постановка і планування завдань, розробка та апробація теоретичних підходів і методів, вибір об’єктів дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання основних положень та висновків дисертації були виконані здобувачем у співпраці з науковим керівником. Результати досліджень були отримані здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Автором було узагальнено експериментальні дані, отримані особисто на базі кафедри фізики твердого тіла Запорізького національного університету. Підготовку об’єктів для досліджень, проведення лазерного легування, дифракційні дослідження, металографічні та електронномікроскопічні дослідження, статистичну обробку отриманих результатів для вимірювань мікротвердості було проведено здобувачем особисто. Здобувач брав активну участь на всіх етапах підготовки публікацій до друку.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались на українських і Міжнародних наукових конференціях:

- Международная конференция «Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций» (Севастополь, 2011);
- Міжнародний семінар “Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла” (Запоріжжя, 2012);
- Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2012);
- International young scientists forum on applied physics (Dnipropetrovsk, 2015);
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017» (Львів, 2017).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 5 статтях у вітчизняних та міжнародних наукових фахових виданнях, 3 з яких індексовані у базі даних “Scopus”, 1 патенті на винахід, 1 матеріалі конференції, індексованому у базі даних “Scopus” та у 7 тезах доповідей у збірниках конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів і додатків. Повний обсяг дисертації складає 152 сторінки, 52 рисунки, 52 формули, 4 таблиці та перелік посилань на 23 сторінках, що містить 215 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання, описано методи досліджень, вказані наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про апробацію результатів дослідження, кількість публікацій за темою дисертації, структуру та обсяг роботи.

У **першому розділі** виконано огляд сучасних уявлень про структуру, фізичні властивості та методи отримання квазікристалічних сплавів і матеріалів на їх основі. Систематизовано дані про системи сплавів на основі алюмінію з перехідними металами, в яких можливим є утворення квазікристалічної ікосаедричної фази. Розглянуто особливості формування квазікристалічних фаз в системах сплавів Al-Cu-Fe та Ti-Ni-Zr. Висвітлено закономірності описання структури одновимірних та двовимірних квазікристалів, розглянуто атомні кластерні моделі, які описують формування тривірного квазікристалу. Узагальнено особливості кристалізації в умовах високих швидкостей нагріву та охолодження. Розглянуто методики поверхневого зміцнення при поверхневій лазерній обробці металів і сплавів та лазерному легуванні поверхні металевих сплавів. Наведений аналіз літературних даних показав, що за умов охолодження розплаву з високими швидкостями, які забезпечуються при імпульсній лазерній обробці, можуть створюватися умови для формування QC-фаз у поверхневих шарах матриці. При цьому в багатьох областях зони легування відбувається фіксація локальних ділянок з хімічним складом, який відповідає стехіометрії квазікристалічних фаз. Зазначено, що не достатньо вивченими залишаються питання про формування ікосаедричних фаз при імпульсному лазерному легуванні сплавів сумішами порошків перехідних металів.

У **другому розділі** наведено методики проведення експериментальних досліджень. За матеріали досліджень було обрано зразки технічного алюмінію, титану та цирконію. Лазерне легування (ЛЛ) здійснювалося за допомогою імпульсного твердотільного YAG-лазера (λ = 1,06 мкм) шляхом нанесення обмазки. За зв'язуючий елемент між елементами легувальної суміші використовувався клей на органічній основі. Для легування обиралися суміші порошків технічно чистих металів Cu-Fe, Zr-Ni та Ti-Ni (розмір фракції порошків складав 25...50 мкм) у певних атомарних співвідношеннях при різних значеннях густин потужностей (q, МВт/м^2) лазерного випромінювання, тривалостей імпульсів (τ, мс), частоти їх слідування (ν, Гц) та ступеня розфокусування лазерного променя.

Фазовий склад зони лазерного легування (ЗЛЛ) контролювався методами рентгенівського фазового ДРОН-3М (Cu-K_α та Co-K_α-випромінювання), металографічного (Epiquant, Zeiss Axiovert 40Mat) та растрового електронно-

оптичного (РЕМ-106 І) аналізів. Середні значення мікротвердості вимірювалися за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3.

У **третьому розділі** досліджено процеси фазоутворення поверхневих шарів технічного алюмінію А8 після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза. Співвідношення між легувальними елементами обиралося згідно зі стехіометрією ікосаедричної (ψ) фази в системі сплавів Al-Cu-Fe [1]. Рентгенографічно було встановлено, що після лазерного легування алюмінію сумішшю порошків міді та заліза фазовий склад зони лазерного легування (ЗЛЛ) містив квазікристалічну ψ-фазу, кубічну β-фазу та α-фазу (ГЦК-твердий розчин на основі алюмінію). Підвищення густини потужності лазерного променя викликало зростання інтенсивностей дифракційних максимумів інтерметалідних фаз, що вказувало на збільшення їх вмісту в структурі ЗЛЛ. При цьому зміни фазового складу не фіксувалося.

У науковій літературі містяться суперечливі дані щодо термічної стабільності ікосаедричної фази. Для дослідження стабільності утвореного в ЗЛЛ фазового складу були проведені ізотермічні відпали зразків, легованих при q = 500 МВт/м^2, протягом 2, 4 і 6 годин при температурі 773 К.

Рентгенографічний аналіз повехневих шарів ЗЛЛ після відпалу протягом двох годин вказував на зміну вихідного фазового складу зони: разом із зменшенням інтенсивностей ліній β- і ψ-фаз, фіксувалися також дифракційні максимуми від гратки тетрагональної ω-фази. Збільшення тривалості витримки зразків не приводило до істотної зміни фазового складу, що свідчило про термічну стабільність сформованої в ЗЛЛ структури.

Вимірювання середніх значень мікротвердості ЗЛЛ зразків, легованих з q = 500 МВт/м^2, свідчили про те, що значення H_μ зростали приблизно в 7…10 разів у порівнянні з мікротвердістю вихідної алюмінієвої матриці, що пов’язано, як з диспергізацією вихідної структури, так і з формуванням інтерметалідних фаз, включаючи квазікристалічну ψ-фазу. Після відпалів зразків протягом шести годин при температурі 773 К фіксувалося вирівнювання мікротвердості за всією глибиною ЗЛЛ, що вказувало на утворення в ній більш однорідної структури. При цьому, було зафіксовано зростання значень H_μ у 1,5…2 рази порівняно з мікротвердістю ЗЛЛ безпосередньо після ЛЛ. Таке подальше зростання значень мікротвердості пояснюється дією декількох факторів: підвищенням дисперсності ЗЛЛ, яка пов’язана з розпадом метастабільних фаз і формуванням нових більш твердих інтерметалевих фаз. Відомо, що інтерметалеві сполуки в системах типу Al-ПМ характеризуються високими значеннями твердості, співрозмірними із твердістю QC-фази.

З метою підвищення глибини ЗЛЛ було проведено легування зразків при максимально можливих значеннях q, при яких ще не наступало випаровування легувальних елементів (900 МВт/м^2).

Дані якісного фазового рентгенівського аналізу вказували при цьому на наявність в ЗЛЛ α-, β- і ψ-фаз. Для перевірки термічної стабільності утвореного в ЗЛЛ фазового складу після ЛЛ з максимальними значеннями q, були проведені відпали зразків при температурах 573 *К*, 673 *К* і 773 *К* протягом однієї години. Згідно з рентгенівськими даними після відпалів в ЗЛЛ в

додатково фіксувалися відбивання від гратки ω-фази. Дані металографічного аналізу (рис. 1) свідчили про утворення нерівноважної дисперсної структури в ЗЛЛ з нерівномірним розподілом легувальних елементів, на що вказувала наявність капілярного ефекту Марангоні-Гіббса. Подекуди виявлялися ділянки, збагачені міддю та залізом. Навколо таких ділянок фіксувалися дисперсні включення двох фаз. Перша, світліша, виявлялася у вигляді рівноосних зерен. Друга, темніша, мала переважно голчасту форму.

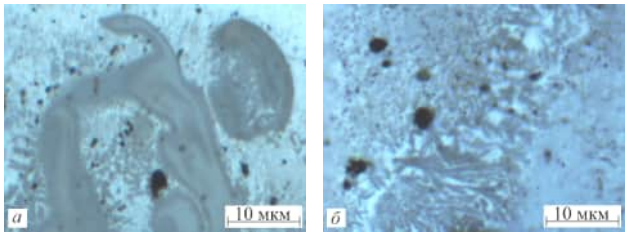

Рис. 1. Особливості мікроструктури ЗЛЛ. Ділянки, збагачені легувальними елементами (*а*); інтерметалідні включення (*б*).

Порівнюючи отримані дані з дифрактометричними даними, можна зазначити, що ці включення вказують саме на наявність ψ- і ω-фаз у структурі ЗЛЛ. Отже, ікосаедрична фаза виявила відносну термічну стійкість у достатньо широкому інтервалі температур. Проте додатково було виявлено формування стабільної ω-фази та збільшення її кількості в структурі ЗЛЛ при зростанні температури відпалу.Тому були проведені дослідження термічної стабільності структури ЗЛЛ за умов тривалих ізотермічних нагрівів при температурі, яка була достатньо близькою до температури плавлення алюмінієвої матриці. При цьому густину потужності при ЛЛ було дещо знижено (q = 850 МВт/м^2), щоб уникнути випаровування алюмінію. Відпал проводили впродовж 50 годин при температурі 873 *К*.

Дифрактометричний аналіз зразків (рис. 2) після ЛЛ свідчив про наявність у зоні лазерного легування трьох фаз: α-твердого розчину на основі алюмінію, β- і ψ-фаз. Найвищу інтенсивність при цьому мали відбиття від гратки β-фази. Треба відзначити низьку інтенсивність відбиттів від гратки алюмінію, що свідчило про його затрати на формування інтерметалідних фаз в ЗЛЛ (рис. 2, *а*). Після відпалу протягом 10 год на дифрактограмах додатково були зафіксовані відбиття від гратки тетрагональної ω-фази Al_7Cu_2Fe. Підвищення тривалості відпалів до 20 годин приводило до підвищення збільшення кількості означеної фази (рис. 2, *б*). Збільшення тривалості витримки зразків до 30 годин викликало частковий розпад β-фази фази, що супроводжувалось зменшенням інтенсивностей відповідних дифракційних ліній. Дана тенденція була зафіксована і при подальших відпалах зразків. При цьому зростала інтенсивність відбиттів від гратки алюмінієвої матриці.

Така зміна інтенсивностей може бути пов’язаною з тим, що відбувався дифузійний перерозподіл легувальних компонентів у ЗЛЛ з проникненням їх вглиб матриці. При цьому тривалий відпал при температурі, близькій до температури плавлення алюмінію, показав, що квазікристалічна фаза при таких умовах термічного впливу виявилася стабільною. Вимірювання мікротвердості показали (рис. 3), що в ЗЛЛ у результаті відпалів відбувалося вирівнювання значень H_μ по всій глибині зони. При цьому середні значення мікротвердості зростали зі збільшенням тривалості ізотермічної витримки.

Таким чином, дослідження лазерно-легованих міддю та залізом зразків алюмінію, відпалених при температурі 873 *К* протягом 50 годин показали, що квазікристалічна фаза при цьому була термічно стабільною.

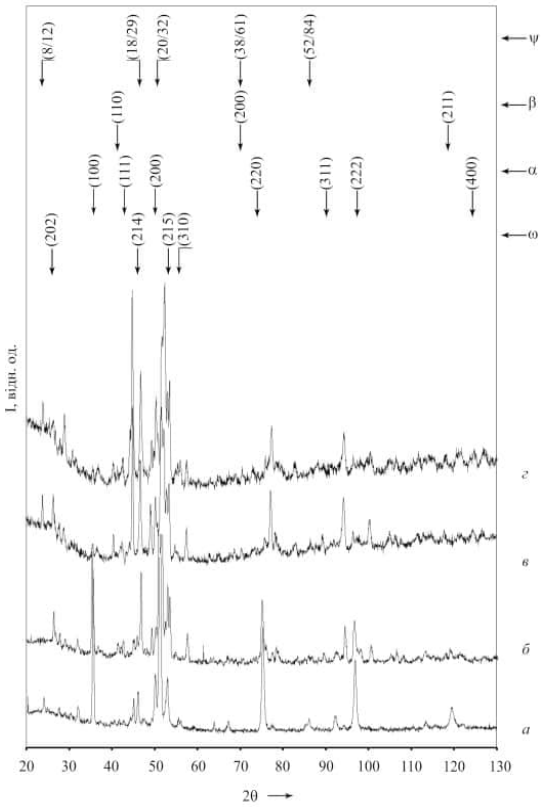

Рис 2. Дифрактограми ЗЛЛ зразків після ЛЛ з q = 850 МВт/м^2 *а*) та після проведення ізотермічних відпалів при температурі 873 К протягом 10 годин *б*); 30 годин *в*); 50 годин *г*) (Co-K$_\alpha$).

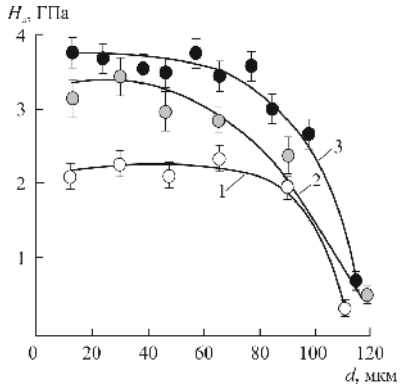

Рис. 3. Розподіл мікротвердості за глибиною зони лазерного легування після ізотермічних нагрівів протягом 10 годин (1), 30 годин (2) та 50 годин (3).

Відомо, що область гомогенності ікосаедричної фази є досить вузькою, тому при отриманні квазікристалічних сплавів, завдяки відмінностям в кінетичних параметрах кристалізації різних ділянок розплаву, часто спостерігається утворення ряду інтерметалідних фаз, близьких за хімічним складом до *ψ*-фази.

Імпульсна лазерна обробка (ІЛО) литих сплавів може суттєво змінювати їх структуру. Тому було досліджено вплив ІЛО в режимі оплавлення поверхні на структурно-фазовий стан сплаву $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$, хімічний склад якого був близьким до центру області гомогенності *ψ*-фази. Оскільки сплав було отримано методом зонно-тигельної плавки, при якому кінетичні параметри кристалізації відрізнялися за об’ємом зливка, то у вихідному стані рентгенографічно було зафіксовано наявність трьох фаз: ікосаедричної (*ψ*-фаза), кубічної (*β*-фаза) та тетрагональної *θ*-(фаза) (рис. 4, *а*). Після проведення ІЛО фазовий склад в ЗЛО змінився (рис. 4, *б*): на дифрактограмах, окрім відбиттів від граток *ψ*-, *β*-, та *θ*-фаз, було зафіксовано дифракційні максимуми з невисокою відносною інтенсивністю, які були ідентифіковані як сліди орторомбічної *R*-фази Al_5Fe_2. Аналіз дифрактограм свідчив про те, що при ІЛО в деяких ділянках зони лазерної дії відбулося зміщення хімічного складу від області гомогенності *ψ*-фази, що викликало зменшення її вмісту.

Металографічно було чітко виявлено три фази, що не суперечило дифрактометричним даним. Вимірювання мікротвердості показали, що значення H_μ для фаз світлого, сірого та темного кольору травлення складали 4,23 ГПа, 8,11 ГПа і 7,13 ГПа, відповідно. Це дало можливість точної

ідентифікації фазового складу: ділянки темного, сірого та світлого кольору травлення належали θ-, ψ- та β-фазам.

ІЛО сплаву обумовлювала формування двох підзон в зоні лазерної дії: зони оплавлення та зони термічного впливу (рис. 5, *а*). Структура зони оплавлення характеризувалася високою дисперсністю – розмір структурних складових не перевищував 1…2 мкм. У зоні термічного впливу ІЛО також приводила до диспергізації вихідної структури, хоча її рівень був нижчим від рівня дисперсності структури в зоні оплавлення. При цьому ЗТВ характеризувалася наявністю зерен переважно витягнутої голчастої форми, які належали θ- та β-фазам з напрямком росту, спрямованим у бік максимального відводу тепла та оболонкоподібних включень світло-сірого кольору травлення, що належали ψ-фазі. Згідно з металографічними даними глибина зони лазерного впливу складала приблизно 500…600 мкм. Вимірювання мікротвердості за глибиною ЗЛВ показали, що значення H_μ змінювалися немонотонно, досягаючи в приповерхневих шарах зони оплавлення 4,1…7,2 ГПа.

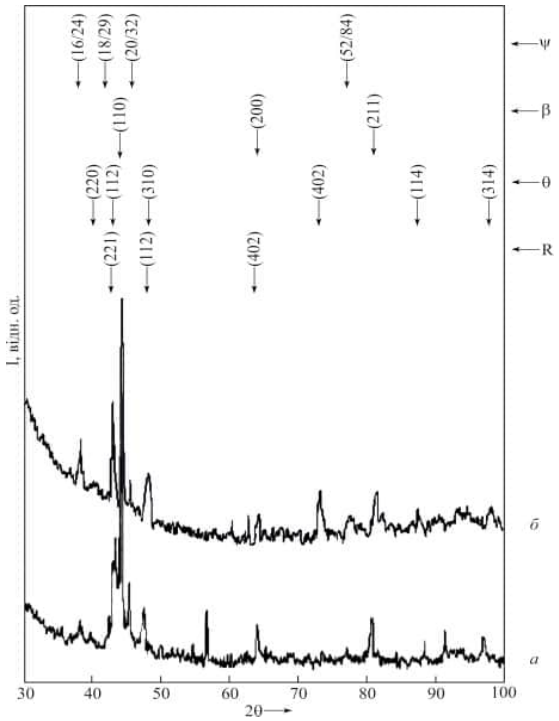

Рис. 4. Дифрактограми від поверхні зразків литого сплаву $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$ у вихідному стані (*а*) та після ІЛО (*б*) (Cu-K_α).

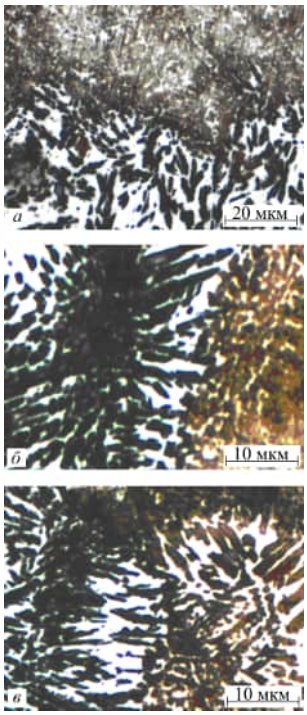

Рис. 5. Мікроструктура сплаву $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$ після ІЛО.

Значні розбіжності середніх значень H_μ не дали можливості коректно побудувати криву розподілу $H_\mu(d)$, хоча при цьому мала місце тенденція до поступового зростання інтегральної У середній частині ЗЛВ на глибині близько 250…400 мкм значення H_μ досягали 8,3…9,2 ГПа, поступово знижуючись по мірі наближення до матриці. Зростання мікротвердості у середній частині ЗЛО можна пояснити одночасною дією двох факторів: диспергізацією вихідної структури сплаву та наявності у структурі ЗЛО інтерметалідних фаз (у тому числі ψ-фази), що характеризуються високими значеннями мікротвердості. Область гомогенності ψ-фази неперервно розширюється за хімічним складом

при зниженні температури. Лазерна обробка приводила до перекристалізації структури сплаву. Кількість ψ-фази в середній частині ЗЛО збільшувалася за рахунок того, що швидкості охолодження розплаву в середній частині її були нижчими, ніж у верхній чи придонній. Внаслідок цього відбувалася фіксація структури, яка на діаграмі стану системи Al-Cu-Fe відповідала ділянкам з нижчими ізотермічних перерізів, на яких область гомогенності ψ-фази є ширшою. мікротвердості за глибиною зони.

У **четвертому розділі** було досліджено можливість формування ікосаедричної ψ-фази у системі Ti-Ni-Zr методом лазерного легування. Згідно з відповідними діаграмами фазових рівноваг в системі сплавів Zr-Ti-Ni можливим є формування стабільної ікосаедричної фази. ЇЇ концентраційна область існування являє собою нешироку ділянку на діаграмах фазових рівноваг системи Ti-Ni-Zr навколо хімічного складу сплаву $Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$ ат.%.

На першому етапі було досліджено структурно-фазовий стан технічного цирконію після ЛЛ сумішшю порошків титану та нікелю. ЛЛ цирконієвої матриці здійснювали порошками титану та нікелю, взятих у масовому співвідношенні 2:1. Товщина обмазки при цьому складала приблизно 120 мкм. Густина потужності енергії лазера обиралася таким чином, щоб забезпечити достатні для легування умови, але щоб не відбувалося помітної ерозії зразків. Легування проводилося в різних режимах в атмосфері повітря та в захисному середовищі аргону. Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу структура ЗЛЛ після лазерного легування в середовищі повітря (q= 1,1 ГВт/м^2) містила три фази: твердий розчин на основі α-Zr, нітрид цирконію ZrN з ГЦК-граткою невелику кількість високотемпературної β-фази цирконію з ОЦК-граткою. Формування нітриду цирконію було обумовлено тим, що ЛЛ проводилося в атмосфері повітря. У системі Zr-Ti характерним є утворення ряду твердих розчинів з необмеженою розчинністю без утворення хімічних сполук, що вказує на формування саме твердого розчину на основі α-Zr. Високий ступінь розчинності титану в гратці цирконію обумовлений ізоморфністю цих хімічних елементів. Відсутність у структурі фаз, що містили нікель, можна було пояснити його розчиненням в гратці β-Zr.

Стабільна квазікристалічна ікосаедрична фаза утворюється при температурах 773…873 К, тому було вирішено змінити режими обробки (густину потужності випромінювання, частоту слідування імпульсів, тривалість імпульсу), що приводить до зміни швидкості охолодження розплаву та зміни розподілу хімічних елементів у зоні легування і може привести до фіксації структури, яка відповідає області гомогенності ψ-фази. Обробка з меншою густиною потужності випромінювання приводить до зменшення об’єму ванни розплавленого металу, що в свою чергу супроводжується збільшенням швидкості охолодження розплаву. Тому ЛЛ інших зразків була проведена з густиною потужності $q \approx 900$ МВт/м^2 з частотою 10 Гц та 15 Гц в атмосфері аргону з метою запобігання формування нітриду цирконію в структурі ЗЛЛ. Проте, такий вибір режимів обробки привів до зміни фазового складу. На дифрактограмах фіксувалося лише підвищення інтенсивностей відбивань від гратки β-Zr, що свідчило про збільшення її вмісту в структурі ЗЛЛ. Це можна

було пояснити зростанням швидкості охолодження розплаву, що обумовлювало можливість фіксації високотемпературної модифікації β-Zr.

Вимірювання середніх значень мікротвердості показало, що мікротвердість в ЗЛЛ зростала в 5…6 разів порівняно з вихідним станом зразка цирконію. Це було обумовлено двома факторами: диспергізацією вихідної структури та утворення твердої фази β-Zr при лазерному легуванні.

Отримані результати свідчили про недостатню взаємодію матриці з металами легувальної суміші. Тому було вирішено за матричний матеріал, який є більш легкоплаким відносно цирконію. Лазерне легування титану цирконієм та нікелем проводили з масовим співвідношенням між легувальними елементами, яке відповідало центру області гомогенності ψ-фази. Товщина обмазки при цьому складала приблизно 50, 75 та 100 мкм. Згідно з даними рентгенографічного аналізу (рис. 6, *а*) після лазерного легування з густиною потужності променя $q \approx 850$ МВт/м^2 було зафіксовано відбиття від ГЩУ гратки α-Ti, ОЦК гратки β-Ti, гратки типу $MgZn_2$ фази Лавеса TiZrNi та ГЦК гратки карбіду титану TiC. Підвищення товщини обмазки від 50 до 75 мкм при заданій густині потужності не привело до зміни фазового складу (рис. 6, *б*), а викликало лише незначний перерозподіл відносних інтенсивностей дифракційних максимумів, що може бути наслідком формування текстури в зразках внаслідок направленого тепловідводу при кристалізації.

Згідно з діаграмою фазових рівноваг системи Ti-Zr, її компоненти утворюють неперервний ряд твердих розчинів. Тоді можна вважати, що в зразках з товщиною обмазки 100 мкм утворювався твердий розчин заміщення на основі α-Ti. Дотримуючись припущення про те, що причиною відсутності квазікристалічної фази було те, що в ЗЛЛ не було досягнуто необхідного хімічного скаду, було виконано легування з трьома різними співвідношеннями між металами в суміші, що відповідало трьом різним точкам на діаграмах фазових рівноваг системи Ti-Ni-Zr навколо області гомогенності ψ-фази. Дані рентгенографічного аналізу (рис. 7) вказували на те, що після легування в зразках зі зменшеною кількістю нікеля (Zr:Ni = 5:1) виявилася присутньою нова фаза. Про це свідчила формування нових дифракційних максимумів, які не фіксувалися на попередніх (рис. 7, *а*, *б*) дифрактограмах, що відповідали ділянкам, збагаченим нікелем відносно області гомогенності ікосаедричної фази. Ці дифракційні максимуми вказували (рис. 4.11, *в*) на наявність в структурі ЗЛЛ кристалічної ОЦК 1/1-апроксиманти (типу Бергмана) ψ-фази з періодом гратки $a = 1{,}432$ нм. Крім того, зміна відносних інтенсивностей дифракційних максимумів свідчила про зменшення кількості фази Лавеса та деякого зростання кількості карбіду титану.

За даними рентгенівського аналізу можна були вважати, що хімічний склад у різних ділянках ЗЛЛ міг сильно відрізнятися, на що вказувала наявність фаз, які знаходяться в різних областях діаграми фазових рівноваг системи Ti-Ni-Zr за хімічним складом. Дифрактометрично формування ікосаедричної фази не було зафіксовано. Проте, гетерогенна структура ЗЛЛ містила кубічну апроксиманту цієї фази, яка, також маючи вузьку область гомогенності, займає широку область існування у рівновазі разом із фазою α-Ti. Це вказувало на те, що

кінетичні умови формування структури в ЗЛЛ були близькими до того, щоб сформувати ψ-фазу.

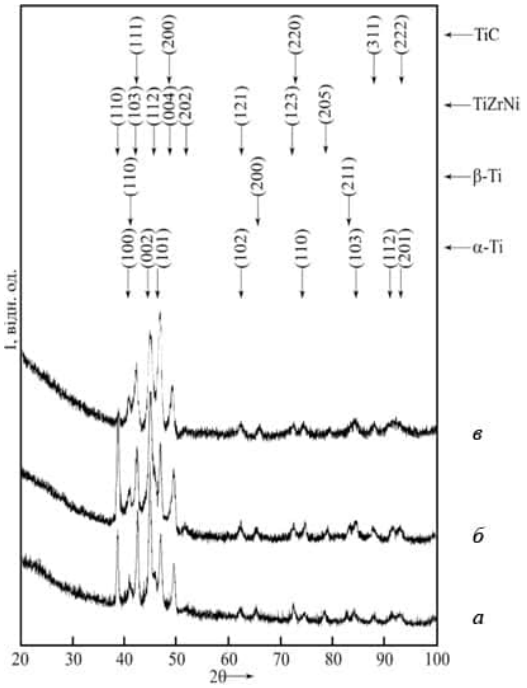

Рис. 6. Дифрактограми від поверхні зразків титану після ЛЛ при товщині обмазки 50 мкм (*а*), 75 мкм (*б*) та 100 мкм (*в*) (Co-K_α).

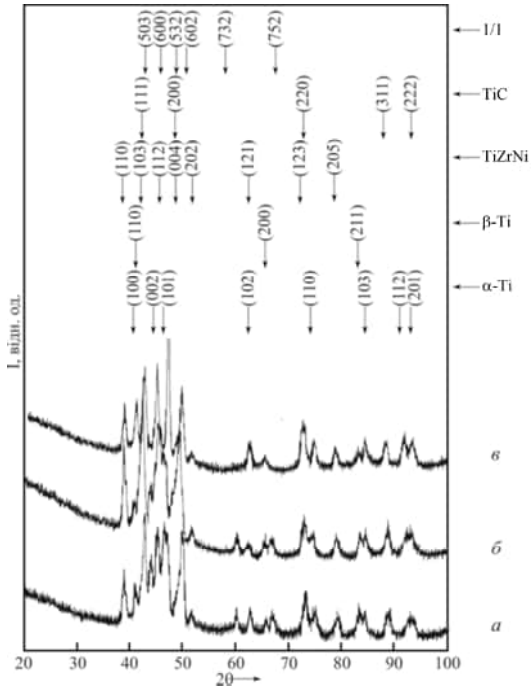

Рис. 7. Дифрактограми від поверхні зразків титану, легованих цирконієм і нікелем у співвідношенні 3:1 мас.% (*а*); 4:1 мас.% та 5:1 мас.% (*в*), відповідно (Co-K_α).

Металографічні дослідження усіх зразків після ЛЛ показали, що в приповерхневих шарах титанової матриці формувалася дисперсна гетерофазна структура, яка характеризувалася значною неоднорідністю як за розподілом її складових, так і за морфологією (рис. 8). Фіксувалися яскраво виражені вихори, які обумовлювалися термокапілярним ефектом Марангоні-Гіббса (рис. 8, *а*). Характерною особливістю мікроструктури була наявність дисперсних рівноосних включень, з розмірами 1…3 мкм, які можна було віднести до інтерметалідних фаз (рис. 8, *б*). Також металографічно фіксувалися широкі ділянки з голкоподібною структурою, характерною для фазових перетворень мартенситного типу (рис. 8, *в*). Такі структури могли вказувати на часткове β→α-перетворення в структурі ЗЛЛ. Відомо, що метали з кубічною граткою значно спрощують формування високотемпературної β-фази і виступають в ролі її стабілізаторів. Порівнюючи металографічні дані з дифрактометричними, можна припустити, що при гартуванні з високими швидкостями охолодження відбувалося як формування β-фази, так і часткове β→α-перетворення. В придонних ділянках ЗЛЛ слід відзначити наявність структури, близької до дендритної, спрямованої за напрямками максимального тепловідводу (рис. 8, *г*).

Вимірювання середніх значень мікротвердості ЗЛЛ усіх досліджених зразків (рис. 9) показали, що значення H_μ зросли у 4…5 разів. Таке зростання мікротвердості було обумовлено сумарним впливом декількох факторів: а) різким зростанням ступеня дисперсності структурних складових (більше, ніж

на порядок, порівняно з матеріалом матриці) внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву при автогартуванні та підвищенням внаслідок цього дефектності структури; б) формуванням нових дисперсних інтерметалідних фаз; в) твердорозчинним зміцненням внаслідок формування пересичених розчинів легувальних компонентів у гратці матриці.

Таким чином, імпульсне лазерне легування не приводило до формування ікосаедричної фази в системі Ti-Ni-Zr. Причинами цього була неможливість досягнення енергетичних параметрів, достатніх для взаємодії матричного матеріалу з перехідними металами, що входили до складу обмазки.

Висока хімічна активність титану обумовлювала формування в структурі ЗЛЛ карбіду та нітридів титану, що було наслідком активної його взаємодії з органічними хімічними сполуками зв'язуючої речовини. Побічним результатом досліджень виявилося те, що дієвим способом поверхневого зміцнення титану та його сплавів може бути лазерне лазерне карбідування і нітридування при легуванні матриці лише з використанням зв'язуючої речовини. Для вирішення цієї задачі було проведено ЛЛ шаром клею БФ-6 з товщиною 100 мкм при густині потужності імпульсного лазера 900 МВ/м^2.Дифрактометричний аналіз після лазерного легування виявляв формування карбіду титану з ГЦК-граткою. Вимірювання мікротвердості вказували на те, що значення H_μ після ЛЛ зростали приблизно в три рази у порівнянні з вихідними. Таким чином, було запропоновано простий в реалізації і дешевий спосіб поверхневого зміцнення, який полягав у лазерному легуванні органічними сполуками титанової матриці.

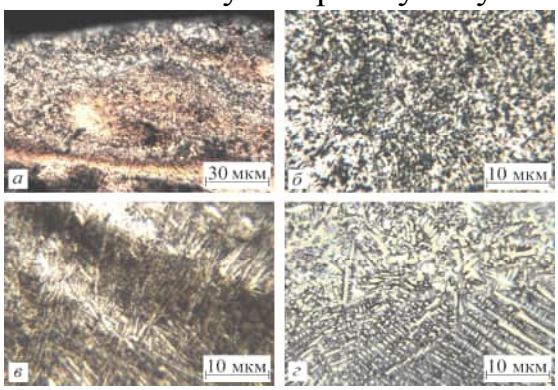

Рис. 8. Мікроструктура зони лазерного легування.

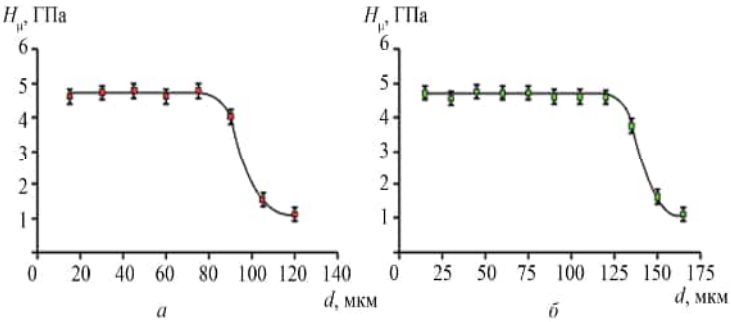

Рис. 9. Розподіл мікротвердості за глибиною ЗЛЛ зразків: Zr:Ni = 5:1 мас.% (*а*); Zr:Ni = 3:1 мас.% (*б*).

П'ятий розділ присвячено моделюванню оберненої гратки ікосаедричних квазікристалів. Необхідність побудови такої моделі виникла у зв'язку з неоднозначністю індексації рефлексів на експериментальних електронограмах від ікосаедричних фаз. Для моделювання оберненої гратки ікосаедричних квазікристалів було використано алгоритм, запропонований в [2] для декагональних QC. Відмінність полягала у тому, що за вихідну групу I_1 було обрано 12 вузлів, які задають вершини ікосаедра. Вектори, проведені від початку координат до вузлів групи I_1 було прийнято за базисні. Групу I_2 отримували додаванням 12 груп I_1, зміщених відносно початку координат на базисні вектори. На наступному етапі будували групу I_3 шляхом додавання до групи I_2 12 груп, ідентичних до I_2, які зміщували на вектори, збільшені в τ

разів ($\tau \approx 1.618034\ldots$). Наступну групу I_4 отримували при додаванні до групи I_3 груп вузлів, ідентичних до I_3, із зміщенням у τ^2 разів більшим.

Алгоритм побудови групи I_5 є подібним до побудови попередніх груп, але зі зміщенням вузлів модельної групи I_4 у τ^3 разів більшим. Тоді загальний алгоритм побудови оберненої ікосаедричної гратки можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} &I_2 = I_1 + \{q_i\}I_1 \to I_3 = I_2 + \{\tau q_i\}I_2 \to I_4 = I_3 + \{\tau^2 q_i\}I_3 \to I_5 = I_4 + \{\tau^3 q_i\}I_4 \to \\ &I_6 = I_5 + \{\tau^4 q_i\}I_5 \to I_7 = I_6 + \{\tau^5 q_i\}I_6 \to I_8 = I_7 + \{\tau^6 q_i\}I_7 \ldots \end{aligned} \tag{1}$$

Тоді побудову *n*-ої модельної групи можна представити у вигляді рекурентного виразу:

$$I_n = I_{n-1} + \{\tau^{n-2} q_i\}I_{n-1} \tag{2}$$

Накладання пронормованої модельної групи I_5 на реальну електронограму від ікосаедричного квазікристалу підтвердило коректність у розташуванні вузлів у перерізі модельної групи. Проте, аналіз моделі вказував на появу додаткової незначної кількості вузлів, які були відсутні на експериментальній електронограмі. Вихід з цієї невідповідності було знайдено шляхом настпної модифікації алгоритму, яка полягала в тому, що зростання базисних векторів при зміщенні здійснювали вже на другому кроці в τ разів, на третьому – в τ^2, на четвертому – в τ^3 і т. д. Модифікований алгоритм можна представити так:

$$\begin{aligned} &I_2 = I_1 + \{\tau \boldsymbol{q}_i\} I_1 \to I_3 = I_2 + \{\tau^2 \boldsymbol{q}_i\} I_2 \to I_4 = I_3 + \{\tau^3 \boldsymbol{q}_i\} I_3 \to I_5 = I_4 + \{\tau^4 \boldsymbol{q}_i\} I_4 \to \\ &I_6 = I_5 + \{\tau^5 \boldsymbol{q}_i\} I_5 \to I_7 = I_6 + \{\tau^6 \boldsymbol{q}_i\} I_6 \to I_8 = I_7 + \{\tau^7 \boldsymbol{q}_i\} I_7 \ldots \end{aligned} \tag{3}$$

або у загальному вигляді:

$$I_n = I_{n-1} + \{\tau^{n-1} \boldsymbol{q}_i\} I_{n-1} \tag{4}$$

На рис. 10, *а* представлено площини модельної групи I_5, які проходять через початок координат і орієнтовані перпендикулярно до осей симетрії V-го порядку модельного кластера. На рис. 10, *б* наведено експериментальну електронограму сплаву системи $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$ [3] відповідної орієнтації. Порівняння модельної групи I_5 з відповідною електронограмою (рис. 10, *в*) вказувало на коректність запропонованого способу моделювання.

При побудові моделі методом розмноження модельних груп було встановлено кореляцію між кількістю самонакладань вузлів та інтенсивністю рефлексів, отриманих експериментально. Під «самонакладаннями вузлів» мається на увазі накладання вузлів наступної модельної групи на вузли, одержані на попередніх етапах побудови моделі. Інтенсивність дифракційних

рефлексів експериментальних електронограм обернено пропорційна квадрату модуля проекції вектора $\left|Q^{\perp}\right|^2$ цього рефлексу. На рис. 11 наведені перерізи моделі перпендикулярно осі симетрії V-го порядку в порівнянні з експериментальною електронограмою [3] відповідної орієнтації. На них діаметр модельних вузлів прямо пропорційний до кількості самонакладань.

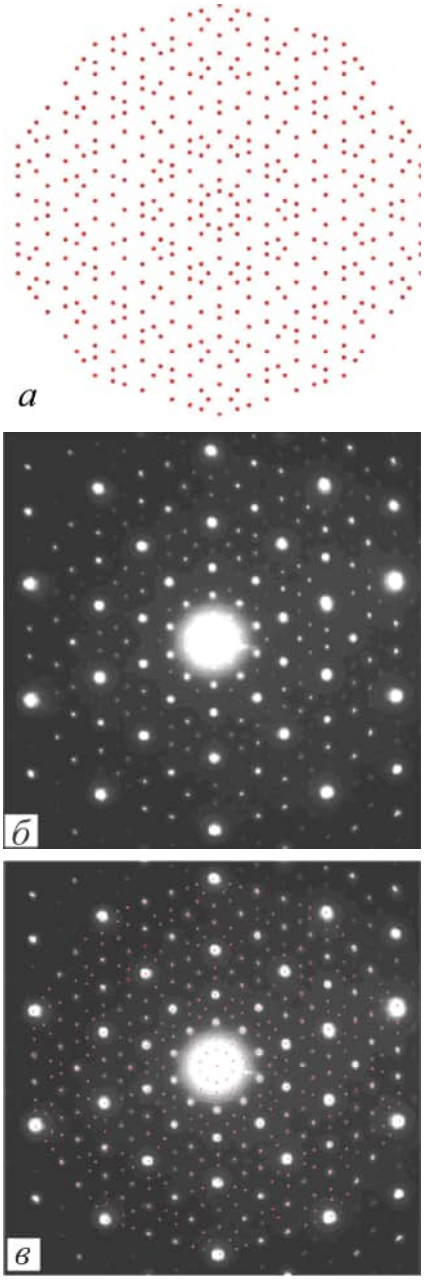

Рис. 10. Порівняння перерізу модельної групи I_5 (*а*), побудованої за алгоритмом (4) перпендикулярно осі V-го порядку з експериментальною ефектронограмою (*б*) від фази $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$ [3]; накладання перерізу модельної групи на відповідну електронограму (*в*).

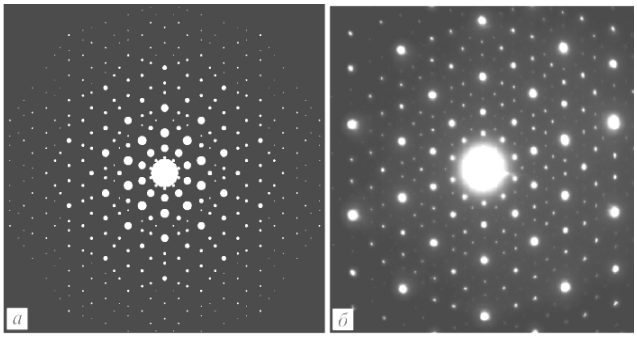

Рис. 11. Порівняння теоретичної (*а*) та експериментальної (*б*) [3] інтенсивності рефлексів (вісь симетрії V-го порядку).

Із співвідношення між базисними векторами $\sum_{i=1}^{6} \boldsymbol{q}_i = 2\tau \boldsymbol{q}_6$ ікосаедра, випливає, що будь-який вузол оберненої гратки може бути представленим у вигляді лінійної комбінації базисних векторів. Тобто, кожному вузлу цієї гратки можна приписати індекси, які є цілочисловими коефіцієнтами при відповідних базисних векторах, а порівнюючи модельну гратку з дифракційною картиною від квазікристалу можна встановити індекси дифракційних рефлексів.

Каном було запропоновано індексацію дифракційних картин від ікосаедричних квазікристалів за допомогою двох цілих чисел *N* і *M*. Цей метод грунтується на проеціюванні періодичної шестивимірної оберненої кубічної гіпергратки на тривимірний простір. Шестивимірний вектор цієї гратки можна задати у вигляді:

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{Q}_{\parallel} + \boldsymbol{Q}_{\perp} = \sum_{i=1}^{6} n_{\mathrm{i}} \boldsymbol{q}_{\mathrm{i}} \qquad (5)$$

де n_{i} – цілі числа; $\left|\boldsymbol{Q}_{\parallel}\right|$ та $\left|\boldsymbol{Q}_{\perp}\right|$ – складові шес-

тивимірного вектора у фізичному та перпендикулярному просторах, відповідно; $\boldsymbol{q}_i$ – вектори базису періодичної шестивимірної оберненої гіпергратки, ортогональні між собою. Покажемо, що таке позначення можна використовувати і в запропонованому методі моделювання. Для цього скористаємося наступною системою векторів $\boldsymbol{q}_i$:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{q}_1 &= (1\ \tau\ 0\bar{\tau}\ 1\ 0),\\
\boldsymbol{q}_2 &= (\tau\ 0\ 11\ 0\ \bar{\tau}),\\
\boldsymbol{q}_3 &= (0\ 1\ \tau 0\ \bar{\tau}\ 1),\\
\boldsymbol{q}_4 &= (\bar{1}\ \tau\ 0\tau\ 1\ 0),\\
\boldsymbol{q}_5 &= (\tau\ 0\ \bar{1}1\ 0\ \tau),\\
\boldsymbol{q}_6 &= (0\ \bar{1}\ \tau 0\ \tau\ 1)
\end{aligned} \qquad (6),$$

де перші трійки компонентів векторів $\boldsymbol{q}_i$ визначають координати вектора у “фізичному” просторі ($|\boldsymbol{Q}_{\parallel}|$), а останні трійки – у “перпендикулярному” ($|\boldsymbol{Q}_{\perp}|$). Індекси тривимірного вектора в паралельному та перпендикулярному просторах можна виразити через індекси шестивимірного вектора (5):

$$\begin{aligned}
&N = 2\sum_{i=1}^{6} n_i;\\
&M = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2 + 2n_1n_5 + 2n_1n_6 + 2n_5n_6 +\\
&+ 2n_1n_2 + 2n_4n5 + 2n_2n_3 + 2n_2n_6 + 2n_3n_4 + 2n_3n_6 + 2n_4n_6 -\\
&- 2n_1n_3 - 2n_3n_5 - 2n_1n_4 - 2n_2n_4 - 2n_2n_5
\end{aligned} \qquad (7)$$

З формул (7) випливає, що вузол (100000) має індекси $N = 2, M = 1$. Використовуючи це, а також прийнявши базисний вектор моделі за одиничний з індексами $N = 2, M = 1$ (або (2, 1) згідно з позначеннями Кана), було проіндексовано експериментальні електронограми від ікосаедричних квазікристалів $Ti_{42}Zr_{40}Ni_{13,5}Co_{4,5}$ та $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$ у порядку зростання $|\boldsymbol{Q}_{\parallel}^2|$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено термічну стабільність гетерогенної структури зони лазерного легування, що містить квазікристалічну ікосаедричну фазу. Експериментально доведено, що ікосаедрична ψ-фаза є термічно стабільною при тривалих відпалах зони лазерного легування в структурі лазерно-легованих сплавів Al-Cu-Fe до температур, близьких до температури плавлення алюмінієвої матриці.
2. Встановлено, що ізотермічні відпали лазерно-легованих сплавів системи Al-Cu-Fe супроводжуються формуванням в структурі зони лазерного легування інтерметалідної фази Al_7Cu_2Fe, близької за хімічним складом до ψ-фази, що обумовлює зростання середніх значень мікротвердості та їх вирівнюванням за глибиною зони.

3. Вперше досліджено структурно-фазовий стан литого сплаву з хімічним складом поблизу області гомогенності ψ-фази. Виявлено, що високі швидкості охолодження розплаву при імпульсній лазерній обробці литих сплавів системи Al-Cu-Fe поблизу квазікристалічного складу, обумовлюють зростання кількості ікосаедричної фази в зоні оплавлення. Це обумовлено тим, що формування перекристалізованої структури в зоні лазерної дії відбувалося при таких кінетичних умовах, які приводили до розширення області гомогенності ψ-фази за хімічним складом.
4. Вперше запропоновано спосіб лазерного зміцнення поверхневих шарів титанових сплавів за рахунок формування карбідів та нітридів титану в зоні лазерної дії, який досягається лазерним оплавленням поверхні з органічним покриттям.
5. Вперше метод розмноження груп точок, утворених кінцями базисних векторів, було використано для побудови тривимірної моделі оберненої квазікристалічної ікосаедричної гратки та використано її перерізи для ідентифікації дифракційних рефлексів від ікосаедричних фаз.
6. Виявлено, що теоретичі інтенсивності, отримані накладаннями вузлів відповідних модельних груп, корелюють з інтенсивностями рефлексів на відповідних експериментальних електронограмах від ікосаедричних фаз.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Raghavan V. Al-Cu-Fe (Aluminium-Copper-Iron) / V. Raghavan // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2005. – V. 26, N. 1. – P. 59-64.
2. Girzhon V. V. Modeling of decagonal quasicrystal lattice / V. V. Girzhon, V. M. Kovalyova, O. V. Smolyakov and M. I. Zakharenko // Journal of non-crystalline solids. – 2012. – V. 358, Iss. 2. – P. 137-144.
3. Векилов Ю. Х. Квазикристаллы / Ю. Х. Векилов, М. А. Черников // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, № 6. – С. 561-586.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гайворонский И. В. Термическая стабильность структуры поверхностных слоев алюминия после лазерного легирования металлами меди и железа из смеси / И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, А. В. Смоляков // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – Т. 34, № 5. – С. 697-704.
2. Гайворонський І. В. Вплив тривалого відпалу на структуру технічного алюмінію після лазерного легування міддю та залізом / І. В. Гайворонський // Вісник Запорізького національного університету [Серія – Фізико-математичні науки]. − 2014. − № 2. − С. 14-17.
3. Гайворонский И. В. Лазерная обработка циркония / И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2015. – № 5. – С. 59-62.
4. Гіржон В. В. Моделювання оберненої гратки ікосаедричних квазікристалів / В. В. Гіржон, О. В. Смоляков, І. В. Гайворонський // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. − 2017. − Вип. 54.− С. 13-19.

5. Гиржон В. В. Влияние различных видов термического воздействия на структуру сплава системы Al-Cu-Fe, содержащего квазикристаллическую фазу / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Гайворонский // Металлофизика и новейшие технологии. – 2018. – Т. 40, № 7. – С. 909-918.
6. Пат. на винахід №114036, Україна, МПК (2017.01) C07F 7/28 (2006.01) B23K 26/00 (2006.01). Спосіб лазерного зміцнення поверхні титанових сплавів / Гіржон В.В, Смоляков О.В., Гайворонський І.В. ; заявник Державний вищий навчальний заклад «Запорізький національний університет» Міністерства освіти і науки України. — № а 201511274 ; заявл. 16.112015; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7, 2017 р.
7. Гайворонский И. В. Структурное состояние поверхностных слоёв алюминия после лазерного легирования переходными металлами / И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, В. М. Ковалёва, А. В. Смоляков // Международная научно-техническая конференция «Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций» 21-28 августа 2011, Севастополь, Украина: Сборник тезисов. – С. 37-38.
8. Гиржон В. В. Структура циркония и его сплавов после лазерной обработки / В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Гайворонский // Международная научно-техническая конференция «Перспективные материалы, покрытия и технологии. Предельные состояния элементов конструкций», 20-26 августа 2012, Севастополь, Украина: Сборник тезисов. – С. 45.
9. Гайворонський І. В. Зміна структурного стану поверхневих шарів алюмінію, легованого міддю та залізом, в умовах тривалих відпалів / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // Міжнародний семінар «Взаємодія атомних частинок і кластерів з поверхнею твердого тіла», 24-27 вересня 2012, Запорізький національний університет, Запоріжжя, Україна: Програма та тези доповідей. – С. 14-15.
10. Гайворонський І. В. Структурний стан поверхневих шарів алюмінію, легованого міддю та залізом, в умовах тривалих ізотермічних нагрівів / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон, О. В. Смоляков // III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 10-13 жовтня 2012, Київ, Україна: Збірник тез. – С. 176-178.
11. Гайворонський І. В. Моделювання структури ікосаедричних квазікристалів / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014», 15-17 травня 2014, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна: Тези доповідей. – С. 51.
12. Ададурова Т.А. Структура лазерно-легованих сплавів системи Zr-Ti-Ni / Т.А. Ададурова, І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2015», 13-15 травня 2015, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна: Тези доповідей. – С. 7.

13. Gayvoronsky I. V. Structural state of zirconium surface layers after laser alloying by titanium and nickel / I. V. Gayvoronsky, V. V. Girzhon // International young scientists forum on applied physics, 29 September - 2 October 2015, Dnipropetrovsk, Ukraine. – doi: 10.1109/YSF.2015.7333244.
14. Гайворонський І. В. Структура лазерно-легованих сплавів системи Ti-Ni-Zr / І. В. Гайворонський, В. В. Гіржон // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017», 16 – 18 травня 2017, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна: Тези доповідей. – С. С2.

АНОТАЦІЯ

Гайворонський І. В., Структурно-фазовий стан поверхневих шарів алюмінію, титану та цирконію після імпульсного лазерного легування перехідними металами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.13 – «фізика металів» – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Робота присвячена дослідженню особливостей структуроутворення в поверхневих шарах алюмінію, титану та цирконію при лазерному легуванні сумішами порошків перехідних металів.

Досліджено термічну стабільність фазового складу поверхневих шарів алюмінію після лазерного легування сумішшю порошків міді та заліза. Гетерогенна структура зони легування містить у своєму складі інтерметалідні фази, у тому числі квазікристалічну ікосаедричну ψ-фазу. Відпали зони лазерного легування зразків обумовлюють формування інтерметаліду-апроксиманти. Показано, що ψ-фаза залишається термічно стійкою при температурі, близькій до температури плавлення алюмінієвої матриці.

Дослідження фазового складу поверхневих шарів титану та цирконію після лазерного легування сумішами порошків перехідних металів (Zr + Ni та Ti + Ni, відповідно) виявили, що імпульсне лазерне легування в системі сплавів Ti-Ni-Zr не приводить до формування ікосаедричної ψ-фази при всіх застосованих режимах обробки, а приводить лише до формування фази-апроксиманти, що свідчить про недостатність енергетичних параметрів лазерного легування. Запропоновано спосіб лазерного зміцнення поверхневих шарів титанових сплавів, який полягає в нанесенні легувальних органічних сумішей на зразок виробу та подальше імпульсне лазерне оплавлення поверхні.

Запропоновано і використано метод моделювання оберненої гратки квазікристалічної ікосаедричної структури на основі інтерпретації послідовності Фібоначчі. Вказаний метод полягає у розмноженні базової групи вузлів, які лежать на кінцях векторів ікосаедра, за одним із запропонованих рекурентних алгоритмів. Виявлено, що кількість самонакладань вузлів у моделі корелює з інтенсивностями відповідних експериметальних рефлексів.

Ключові слова: ікосаедрична фаза, діаграма фазових рівноваг, лазерне легування, фазовий склад, мікротвердість, послідовність Фібоначчі.

ABSTRACT

Gayvoronsky I. V., Structural and phase state of aluminum, titanium and zirconium surface layers after pulse laser alloying with transition metals. – Manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy) in the specialty 01.04.13 – "Physics of metals" – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

The paper is devoted to the research of structural formation peculiarities in surface layers of aluminum, titanium and zirconium after laser alloying with the mixtures of transition metal powders.

It was studied thermal stability of the phase composition of surface layers of aluminum after laser alloying by the mixture of copper and iron powders. It was found that heterogeneous structure of alloying zone contains intermetallic phases including quasicrystalline ψ phase. Annealing of laser alloying zone of the samples caused the formation of intermetallic approximant and the alignment of microhardness average values in zone depth. It was shown that ψ phase remains thermally stable at a temperature which was close to the melting point of the aluminum matrix.

It was shown that high cooling rate during pulse laser treatment of cast alloy with quasicrystalline composition of the Al-Cu-Fe system caused increasing in the quantity of ψ phase in the structure of laser treatment zone which was accompanied by increasing in the values of integral microhardness.

Research of phase composition of the surface layers of titanium and zirconium after laser alloying with mixtures of transition metal powders (Zr + Ni and Ti + Ni respectively) revealed that pulse laser alloying in the Ti-Ni-Zr alloy system did not lead to formation of icosahedral ψ phase at all applied processing modes. It was proposed the method of laser reinforcement of surface layers in titanium alloys which consists in covering the sample by alloying organic mixtures and in subsequent pulse laser treatment in the mode of surface melting. Active interaction of titanium matrix with the substances of the alloying mixture is accompanied by the formation in the structure of its surface layers of titanium carbides and nitrides which in its turn leads to increasing of average microhardness values of the laser treatment zone structure in comparison with the initial microhardness of titanium in several times.

The method of modeling the reciprocal lattice of a quasicrystalline icosahedral structure which was based on the interpretation of Fibonacci sequence was proposed and used. The specified method consists in the reproduction of the base group of nodes which were located at the ends of icosahedron vectors according to one of the recursive algorithms. The cross sections of the model which were oriented perpendicular to the symmetry axis of the II, III and V order, were coexisted with the corresponding experimental diffraction patterns of icosahedral phases. It was found that the quantity of nodes self-assemblies in the model correlated with the intensities of the corresponding experimental reflexes.

The results of the research can be used in engineering (aviation and automobile industry) when creating wear-resistant coatings on parts of tools which affected by frictional wear in contact areas during the operation and in nuclear power engineering

(construction of reactors) during production of constructive fuel cells in the active zone of nuclear reactors.

Key words: icosahedral phase, diagram of phase equilibria, laser alloying, phase composition, microhardness, Fibonacci sequence.

АННОТАЦИЯ

Гайворонский И. В., Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев алюминия, титана и циркония после лазерного легирования переходными металлами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.13 – «физика металлов» – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Работа посвящена исследованию особенностей структурообразования в поверхностных слоях алюминия, титана и циркония при лазерном легировании смесями порошков переходных металлов.

Исследована термическая стабильность фазового состава приповерхностных слоев алюминия после лазерного легирования смесью порошков меди и железа. Гетерогенная структура зоны легирования содержит в своем составе интерметаллидные фазы, в том числе квазикристаллическую икосаэдрическую ψ-фазу. Отжиги зоны лазерного легирования образцов обусловливают формирование интерметаллида-аппроксиманты и выравнивание средних значений микротвердости по глубине зоны. Показано, что ψ-фаза остаётся термически устойчивой при температуре, близкой к температуре плавления алюминиевой матрицы.

Исследование фазового состава поверхностных слоев титана и циркония после лазерного легирования смесями порошков переходных металлов (Zr + Ni и Ti + Ni, соответственно) выявили, что импульсное лазерное легирование в системе сплавов Ti-Ni-Zr не приводит к формированию икосаэдрической ψ-фазы при всех применённых режимах обработки. Предложен способ лазерного упрочнения поверхностных слоёв титановых сплавов, который заключается в нанесении легирующих органических смесей на образец и в дальнейшей импульсной лазерной обработке в режиме оплавления поверхности.

Предложен и использован метод моделирования обратной решетки квазикристаллической икосаэдрической структуры на основе интерпретации последовательности Фибоначчи. Указанный метод заключается в размножении базовой группы узлов, которые лежат на концах векторов икосаэдра, по одному из предложенных рекуррентных алгоритмов. Обнаружено, что количество самоналожений узлов в модели коррелирует с интенсивностями соответствующих экспериментальных рефлексов.

Ключевые слова: икосаэдрическая фаза, диаграмма фазовых равновесий, лазерное легирование, фазовый состав, микротвердость, последовательность Фибоначчи.

Підписано до друку 05.09.2019 Формат 60×90/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура Times.
Умовн. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 180

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41
вул. Жуковського, 66
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 5229 від 11.10.2016