

NEW METALLIC MATERIALS AND SYNTHETIC METALS

PACS numbers: 61.44.Br, 62.23.Pq, 68.35.Np, 81.05.Ni, 81.65.Kn, 82.45.Bb

Особенности растворения квазикристаллических сплавов-наполнителей $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ и $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ в процессе пропитки композиционных материалов латунной связкой

Е. В. Суховая, Ю. В. Сыроватко

*Днепро́вский національний університет імені Олесь Гончара,
просп. Гагарина, 72,
49010 Днепр, Україна*

В работе исследована структура квазикристаллических сплавов $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ и $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$, а также композиционных материалов на их основе, полученных методом печной пропитки. Используются методы металлографического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализов. В сплаве $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ квазикристаллическая декагональная фаза сосуществует с кристаллическими фазами $Al_4(Co, Cu)_3$ и $Al_3(Cu, Co)_2$, а в сплаве $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ — с фазами $Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$ и $Al_9(Ni_{1-x}Co_x)_2$. Содержание квазикристаллической фазы в сплавах колеблется в пределах 60–65% об. С помощью оригинальной методики автоматизированного структурного анализа построены кривые распределения коэффициентов поглощения света, использованные для расчёта энтропии фаз. В ходе пропитки латунной связкой марки Л62 гранул наполнителей, изготовленных из сплавов $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ или $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$, расплавленная связка растворяет кристаллические фазы наполнителя, проникая до центра гранул. При этом квазикристаллическая фаза наполнителей растворяется с гораздо меньшей скоростью. В структуре композиционного материала, упрочнённого сплавом-наполнителем $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, содержание квазикристаллической фазы на 15% об. превышает содержание этой фазы в композиционном материале с

Corresponding author: Olena Viktorivna Sukhova
E-mail: sukhovaya@ukr.net

*Oles Honchar Dnipro National University,
72 Gagarin Ave., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

Citation: O. V. Sukhova and Yu. V. Syrovatko, Peculiarities of Quasicrystalline $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ and $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ Fillers Dissolution during Composites Impregnation Process with Brass-Binder, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1171–1185 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.09.1171](https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1171).

наполнителем $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$. Для объяснения различия скоростей растворения фаз наполнителя при пропитке расчётным путём определены количество и среднегеометрическая частота колебаний осцилляторов в их структуре. Используются модельные представления теории сильно анизотропных кристаллов. Показано, что наибольшее количество осцилляторов и наименьшую частоту их колебаний имеет квазикристаллическая фаза наполнителей. Расчёты также подтверждают, что квазикристаллическая фаза сплава-наполнителя $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ характеризуется большей стойкостью к воздействию расплавленной связки при пропитке, чем аналогичная фаза сплава-наполнителя $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$. В то же время, кристаллические фазы сплава $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ растворяются с большей скоростью, что обеспечивает прочную адгезионную связь между наполнителем и затвердевшей связкой. Сплав-наполнитель $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ рекомендован для использования в составе композиционных материалов, предназначенных для работы в условиях сухого трения и действия кислых сред.

Ключевые слова: квазикристаллические сплавы-наполнители, пропитка, композиционный материал, границы раздела, скорость растворения, модель сильно анизотропных кристаллов.

У роботі досліджено структуру квазікристалічних сплавів $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ та $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$, а також композиційних матеріалів на їх основі, отриманих методом пічного просочування. Застосовано методи металографічного, рентгеноструктурного, електронно-мікроскопічного та мікрорентгеноспектрального аналізів. У сплаві $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ квазікристалічна декагональна фаза співіснує з кристалічними фазами $\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$ та $\text{Al}_3(\text{Cu}, \text{Co})_2$, а в сплаві $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ — з фазами $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ та $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$. Вміст квазікристалічної фази в сплавах коливається в межах 60–65% об. За допомогою оригінальної методики автоматизованого структурного аналізу побудовані криві розподілу коефіцієнтів поглинання світла, використані для розрахунку ентропії фаз. У ході просочування латунною зв'язкою марки Л62 гранул наповнювачів, виготовлених зі сплавів $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ або $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$, розплавлена зв'язка розчиняє кристалічні фази наповнювача, проникаючи до центра гранул. При цьому квазікристалічна фаза наповнювачів розчиняється з набагато меншою швидкістю. В структурі композиційного матеріалу, зміцненого сплавом-наповнювачем $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$, вміст квазікристалічної фази на 15% об. перебільшує вміст цієї фази в композиційному матеріалі з наповнювачем $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$. Для пояснення різниці швидкостей розчинення фаз наповнювача при просочуванні розраховано кількість і середньгеометричну частоту коливань осциляторів у їх структурі. Застосовано модельні уявлення теорії сильно анизотропних кристалів. Показано, що найбільшу кількість осциляторів і найменшу частоту їх коливань має квазікристалічна фаза наповнювачів. Розрахунки також підтверджують, що квазікристалічна фаза сплаву-наповнювача $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ характеризується більшою стійкістю до дії розплавленої зв'язки під час просочування, ніж аналогічна фаза сплаву-наповнювача $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$. У той же час, кристалічні фази сплаву $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ розчиняються з більшою швидкістю, що забезпечує міцний адгезійний зв'язок між наповнювачем і затверділою зв'язкою. Сплав-наповнювач $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ рекомендовано для використання в складі ком-

позиційних матеріалів, призначених для роботи в умовах сухого тертя та дії кислих середовищ.

Ключові слова: квазікристалічні сплави-наповнювачі, просочування, композиційний матеріал, границі поділу, швидкість розчинення, модель сильно анізотропних кристалів.

The structure of quasicrystalline $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ and $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ alloys as well as composites on their base fabricated by furnace impregnation is investigated in this work. The methods of metallography, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectrometry are applied. In the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ alloy quasicrystalline decagonal phase co-exists with crystalline $\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$ and $\text{Al}_3(\text{Cu}, \text{Co})_2$ phases, and in the $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ alloy—with $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ and $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ phases. Volume fraction of quasicrystalline phase in the alloys ranges from 60 to 65% vol. Using original method of automatized structural analysis, distribution curves of absorption factors are plotted to calculate entropy of the phases. During impregnation of the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ or $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ filler granules by brass L62 binder, the molten binder dissolves crystalline phases of the fillers penetrating up to the centre of the granules. At that, quasicrystalline phase of fillers dissolves at much lesser rate. In the structure of the composites reinforced with $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ filler, a volume fraction of the quasicrystalline phase exceeds by 15% vol. this phase content in the composites reinforced with $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ filler. To explain the difference in the dissolution rates of the filler's phases during infiltration, a quantity and an average geometric vibration frequency of oscillators in their structure are calculated. The model conceptions of theory of strongly anisotropic crystals are used. The quasicrystalline phase of the fillers is characterized by the largest amount and the lowest vibration frequency of oscillators. The calculations also confirm that the quasicrystalline phase of the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ filler has higher resistance to molten binder influence during impregnation compared with that of the quasicrystalline phase of the $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ filler. At the same time, crystalline phases of the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ alloy dissolve with the higher rate, which assures strong adhesion between the filler and the solidified binder. The $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ filler is recommended for fabrication of the composites designated for operation under dry friction and effect of acidic solutions.

Key words: quasicrystalline fillers, impregnation, composites, interfaces, dissolution rate, model of strongly anisotropic crystals.

(Получено 14 марта 2019 г.; окончат. вариант — 13 июня 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей при создании макронеоднородных композиционных материалов является контроль над процессами контактного взаимодействия между наполнителем и связкой в процессе пропитки. Эффективный подход к решению этой задачи заключается в выборе оптимальной структуры сплава-наполнителя. За счет варьиро-

вания типа и объемной доли фаз наполнителя, отличающихся стойкостью к воздействию расплавленной связки, можно влиять на формирование границ раздела растворно-диффузионного типа между этими структурными составляющими [1]. В работе [2] проведено сравнение интенсивности процессов контактного взаимодействия на границах раздела с кристаллическими, микрокристаллическими и квазикристаллическими фазами наполнителя. Микрокристаллическая структура фаз формируется при повышении скорости охлаждения при изготовлении гранул наполнителя до 10^3 – 10^4 К/с [3]. При пропитке композиционных материалов скорость растворения микрокристаллических фаз наполнителя эвтектического типа в расплавленной связке уменьшается [4], а перитектического типа — увеличивается [5, 6]. Фазы наполнителя, имеющие квазикристаллическую структуру, практически не растворяются в ходе пропитки [7]. Соответственно, на границах раздела с этими фазами отсутствуют зоны контактного взаимодействия, что существенно снижает прочность этих границ. Адгезионную связь можно обеспечить за счет присутствия в структуре сплавов-наполнителей не только квазикристаллических, но и кристаллических фаз, скорость растворения которых в расплавленной связке значительно превышает скорость растворения квазикристаллов. Кроме того, желательно, чтобы эти фазы имели перитектическое происхождение.

В последние годы особое внимание уделяют созданию композиционных материалов, упрочненных квазикристаллическими сплавами-наполнителями [8]. Интерес вызван уникальными свойствами, присущими квазикристаллам, такими как высокие твердость и износостойкость, сверхнизкие значения коэффициента трения и стойкость к действию коррозионных сред [8–10]. Кроме того, использование квазикристаллических сплавов в качестве наполнителей композиционных материалов помогает устранить их основной недостаток — повышенную хрупкость. Благодаря комбинации свойств пластичной связки и квазикристаллического сплава-наполнителя можно создать композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами.

В качестве наполнителей композиционных материалов используют литые сплавы Al–Cu–Fe, в которых квазикристаллическая икосаэдрическая фаза образуется при обычных скоростях охлаждения. Недостатком таких композиционных материалов является негативное влияние температуры технологического процесса на содержание квазикристаллической фазы [11]. Эту проблему можно решить путем использования в качестве наполнителей композиционных материалов сплавов Al–Co–Cu и Al–Co–Ni, в структуре которых формируется квазикристаллическая декагональная фаза, стабильная вплоть до температуры ее плавления, находящейся в

интервале 1323–1373 К [12, 13]. Эта фаза также образуется при обычных скоростях охлаждения и сохраняется после термообработки.

Поэтому в работе изучали особенности контактного взаимодействия квазикристаллических сплавов $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ и $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ с расплавленной латунной связкой марки Л62 с целью выбора оптимального состава наполнителя для разработки состава композиционного материала, предназначенного для работы в условиях сухого трения и действия кислых сред.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Сплавы-наполнители номинального состава $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ и $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ выплавляли из химически чистых материалов (99,99%) с учетом сведений о концентрационном диапазоне существования декагональной квазикристаллической D-фазы, приведенных в работах [12, 13]. Скорость охлаждения образцов составляла 50 К/с. Средний химический состав сплавов измеряли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке СЕФ-01-М «Спрут». Микроструктуру образцов исследовали с помощью металлографических микроскопов «GX-51» и «Neophot». Локальный химический состав фаз определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6491LV с использованием энергодисперсионного анализатора. Рентгеноструктурные исследования проводили на аппарате ДРОН-УМ в характеристическом излучении CuK_{α} .

Для идентификации и измерения объемной доли фаз в структуре наполнителя, а также расчета их энтропии использовали автоматизированный метод структурного анализа [14]. С этой целью сканировали оцифрованные изображения структуры сплавов и получали распределение плотности вероятности попадания коэффициентов поглощения света в заданный интервал. Для каждой гауссианы, которая соответствовала определенной фазе в структуре сплава-наполнителя, находили среднеквадратичное отклонение σ , необходимое для расчета энтропии фазы.

Макрогетерогенные композиционные материалы изготавливали методом печной пропитки. Для этого сплавы-наполнители предварительно измельчали в мельнице на гранулы размером 0,25–1,5 мм. В качестве сплава-связки использовали латунь марки Л62. Пропитку выполняли при температуре 1273 К в течение 40–45 минут.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре сплава-наполнителя $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ образуется квазикри-

сталлическая декагональная D-фаза (рис. 1, *a*), химический состав которой согласно данным рентгеноспектрального микроанализа соответствует $\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$ (табл. 1). Вследствие различия локальных условий роста длина граней квазикристаллов в поперечном сечении изменяется в пределах от 40 до 60 мкм. Их доля составляет около 65% от объема сплава (табл. 2).

D-фаза кристаллизуется в результате перитектического взаимодействия жидкости и кристаллов первичной фазы $\text{Al}(\text{Co}, \text{Cu})$. В дальнейшем не растворившиеся остатки фазы $\text{Al}(\text{Co}, \text{Cu})$ превращаются в вакансионно-упорядоченную фазу $\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$. Поэтому в центре кристаллов D-фазы видны округлые включения этой фазы

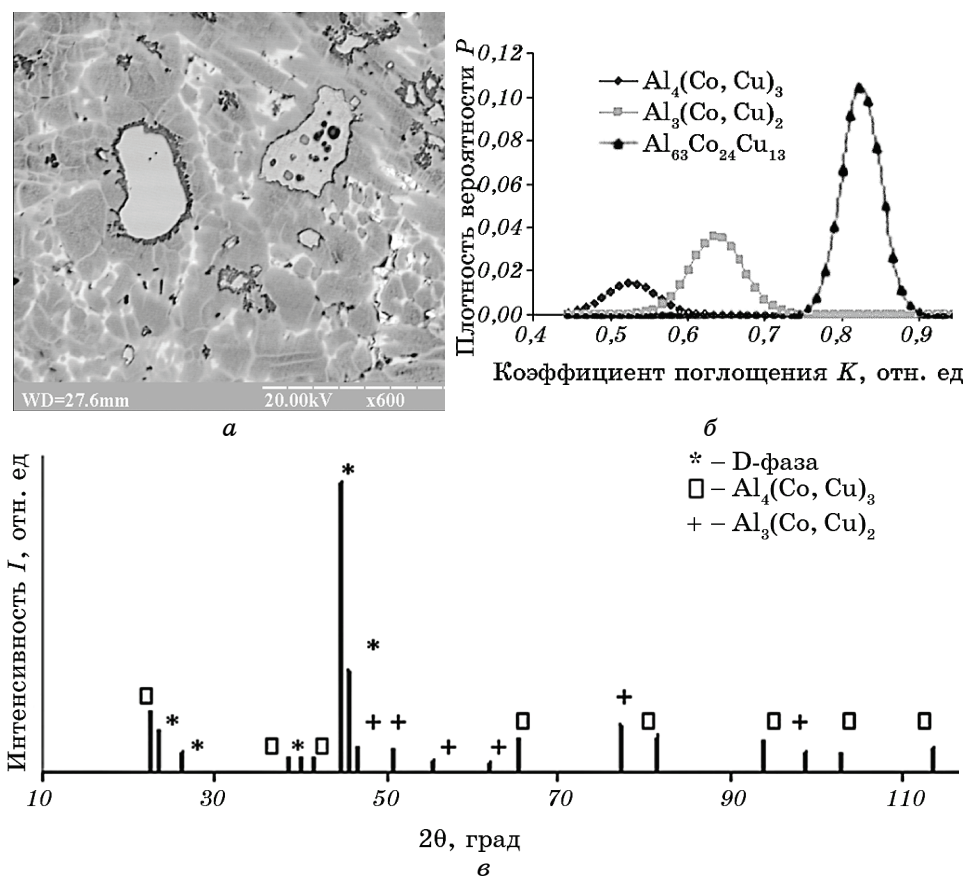


Рис. 1. Сплав $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$: сканированная микрограмма в отраженных электронах (*a*), кривые распределения коэффициентов поглощения света (*b*), дифрактограмма (*c*).

Fig. 1. $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ alloy: back-scattered SEM image (*a*), distribution curve of absorption factors (*b*), X-ray powder diffraction pattern (*c*).

ТАБЛИЦА 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$, ат. %.**TABLE 1.** Chemical composition of the phases of the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ alloy determined by energy dispersive X-ray spectrometer, at. %.

Элемент \ Фаза	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{13}\text{Co}_{24}$ (D-фаза)	$\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$	$\text{Al}_3(\text{Cu}, \text{Co})_2$
Al	62,99	56,39	59,48
Cu	12,99	9,75	30,91
Co	24,02	33,86	9,61

(рис. 1, а). Остаток жидкости затвердевает с образованием кристаллической фазы $\text{Al}_3(\text{Cu}, \text{Co})_2$. Вид кривых распределения для квазикристаллической и двух кристаллических фаз сплава, полученных после разложения коэффициентов поглощения света на гауссианы, приведен на рис. 1, б. Описанный фазовый состав сплава $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ также подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1, в).

В структуре сплава $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ идентифицированы три фазы (рис. 2). Приблизительно 60% от его объема занимают кристаллы первичной квазикристаллической D-фазы размерами 50–80 мкм (табл. 2). По данным рентгеноспектрального микроанализа ее стехиометрический состав описывается формулой $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ (табл. 3). Кристаллы D-фазы окаймлены ободками фазы $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. Она образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \text{D} \rightarrow \text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. Ввиду различной степени завершенности перитектической реакции состав фазы $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ находится в пределах (ат. %): 72,04–79,53 Al; 11,85–11,29% Ni; 16,11–9,18% Co. Остаток жидкости затвердевает с выделением фазы $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$. Результаты металлографического анализа коррелируют с результатами построения кривых теоретического распределения коэффициентов поглощения света, приведенных на рис. 2, б. При разложении коэффициентов поглощения света на гауссианы получены три кривые. Две из них соответствуют кристаллическим фазам $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, третья — квазикристаллической фазе $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$. Методом рентгеноструктурного анализа сложно отделить линии кристаллических фаз $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, так как они имеют одинаковую моноклинную решетку с близкими параметрами (рис. 2, в).

В ходе пропитки композиционных материалов расплавленная латунная связка марки Л62 контактирует с гранулами сплавов-наполнителей $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ или $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$, вызывая преимущественное растворение кристаллических фаз в их структуре [15]. В результате наблюдается так называемая «сквозная» пропитка, при

ТАБЛИЦА 2. Результаты определения объемной доли фаз в сплавах $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ и $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$, % об.

TABLE 2. Volume fraction of phases in the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ and $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ alloys, % vol.

Сплав	Фазы	Объемная доля
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$	$\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$	$64,2 \pm 1,3$
	$\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$	$8,2 \pm 0,2$
	$\text{Al}_3(\text{Co}, \text{Cu})_2$	$27,6 \pm 0,6$
$\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$	$\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$	$59,2 \pm 1,2$
	$\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2, \text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$	$40,8 \pm 0,5$

которой пропитывающий металл проникает по границам квазикристаллической D-фазы в структуре гранулы наполнителя, достигая ее центра. Благодаря «сквозной» пропитке обеспечивается надежная адгезионная связь на границах раздела и достигаются высокие антифрикционные и антикоррозионные свойства композиционных материалов [15]. Проникая вдоль межфазных границ, расплавленная связка вызывает частичное растворение поверхностных слоев квазикристаллической фазы и изменение ее морфологии при последующем охлаждении. Вместо ограненных кристаллов наблюдаются закругленные включения D-фазы размерами 30–40 мкм в матрице на основе меди. Причем при пропитке квазикристаллическая D-фаза в сплаве-наполнителе $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ растворяется быстрее, чем эта же фаза в сплаве $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$. Как следствие, содержание квазикристаллической фазы в композиционном материале со сплавом-наполнителем $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ в среднем на 15% выше и достигает 55%.

Полученный результат можно объяснить, проанализировав скорости растворения кристаллических и квазикристаллических фаз наполнителей в расплавленной связке с помощью известной формулы статистической физики [16]

$$\varepsilon = E / N = \hbar \omega, \quad (1)$$

где E — энергия, поглощенная фазой сплава-наполнителя при контакте с расплавленной связкой, ε — энергия, распределенная в фазе в расчете на один осциллятор, \hbar — постоянная Планка, N — количество структурных осцилляторов, распределенных в фазе, ω — среднегеометрическая частота колебаний осцилляторов.

Среднегеометрическую частоту ω колебаний осцилляторов в фазе наполнителя можно рассчитать по формуле [16]

$$\varpi = RTe [N_a \hbar \exp(S / C)]^{-1}, \quad (2)$$

где S — энтропия фазы, C — теплоемкость фазы, T — температура, N_a — число Авогадро, R — газовая постоянная, e — основа натурального логарифма.

Энтропию фаз S можно вычислить, зная среднеквадратическое отклонение σ распределения от наиболее вероятного значения (рис. 1, б и рис. 2, б), по формуле [16]

$$S = -R \ln \sqrt{2\pi\sigma^2}. \quad (3)$$

Для энергии и теплоемкости кристаллических фаз наполнителя

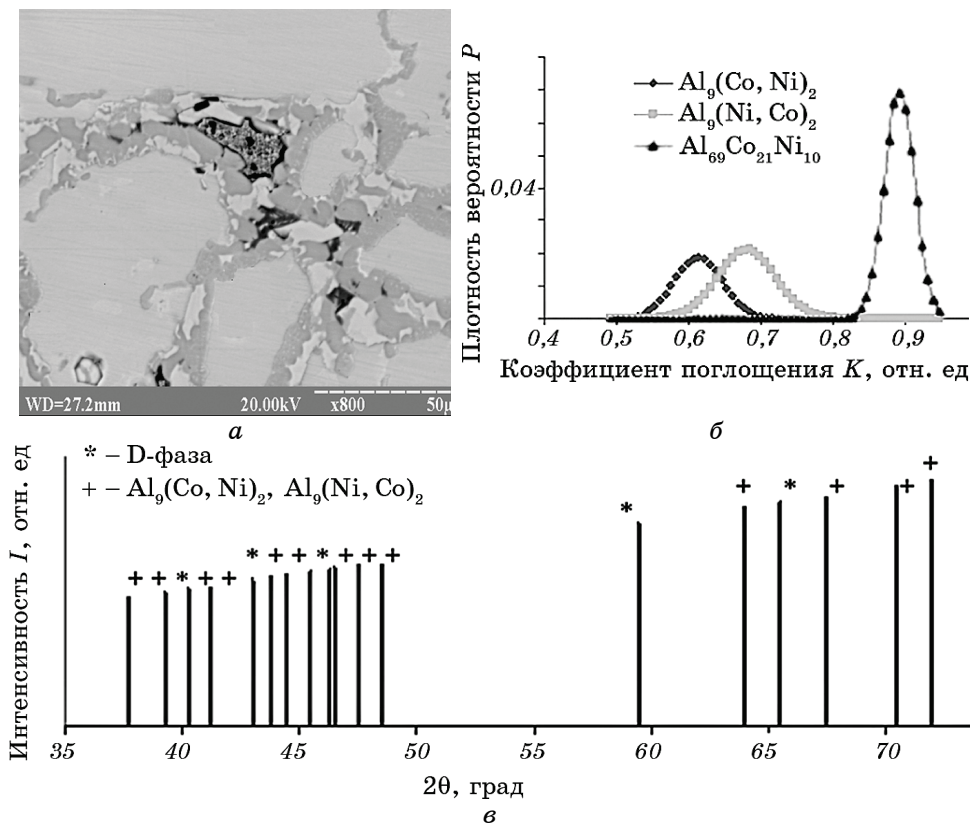


Рис. 2. Сплав Al₇₂Co₁₈Ni₁₀: сканированная микрограмма в отраженных электронах (а), кривые распределения коэффициентов поглощения света (б), дифрактограмма (в).

Fig. 2. Al₇₂Co₁₈Ni₁₀ alloy: back-scattered SEM image (a), distribution curve of absorption factors (б), X-ray powder diffraction pattern (в).

ТАБЛИЦА 3. Результаты рентгеноспектрального микроанализа сплава $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$, ат. %.

TABLE 3. Chemical composition of the phases of the $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ alloy determined by energy dispersive X-ray spectrometer, at. %.

Элемент \ Фаза	$\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$ (D-фаза)	$\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$	$\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$
Al	68,75	81,81	72,04
Ni	9,93	5,10	18,64
Co	21,32	13,09	9,32

при температуре пропитки можно записать:

$$E = 3RT, \quad C_V = 3R. \quad (4)$$

Тогда среднегеометрическую частоту ω колебаний и количество N структурных осцилляторов в кристаллических фазах наполнителя можно рассчитать по формулам:

$$\omega = \frac{RTe}{N_a \hbar \exp(S / (3R))}, \quad (5)$$

$$N = 3N_a \exp(S / (3R)) / e. \quad (6)$$

Для вычисления энергии и теплоемкости квазикристаллической D-фазы квазикристалл рассматривали как слоистую структуру, в которой присутствует взаимодействие между слоями [17]. В такой структуре наблюдаются как колебания в самих слоях, так и колебания слоев один относительно другого. Тогда частоту колебаний ω_3 в системе можно представить следующим образом:

$$\omega_3^2 = u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4, \quad (7)$$

где u_z — скорость звуковых волн, связанная с колебаниями слоев один относительно другого, γ — коэффициент, зависящий от поперечной жесткости слоев, χ — коэффициент жесткости, определяемый из выражения $\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$, k_x , k_y , k_z — волновые вектора в направлениях x , y , z .

Для свободной энергии F можно получить интегральное соотношение [16]:

$$F = 4T \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4} \right) \right] \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \chi d\chi dk_z, \quad (8)$$

где V — объем моля вещества.

После замены верхних границ интегрирования на конечные значения — частоты Дебая $\sim \omega_D$ или соответствующие им волновые вектора для свободной энергии квазикристаллической фазы можно записать:

$$F = \frac{8VT}{(2\pi)^3} \int_0^{k_z^{\max}} dk_z \int_0^{\chi_{\max}^2} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar}{T} \sqrt{u_z^2 k_z^2 + \gamma^2 \chi^4} \right) \right) 2\pi\chi d\chi. \quad (9)$$

Выражение (9) отображает различие дисперсионных законов для декагональных квазикристаллов в плоскости $dx dy$ ($\text{const} \cdot \pi\chi^2$) и в перпендикулярном к ней направлении оси z ($\text{const} \cdot k_z$).

Для внутреннего интеграла можно получить следующее выражение:

$$\frac{\pi T}{\gamma \hbar} \int_0^x \ln(1 - e^{-z}) dz = 4 \frac{\pi T}{\gamma \hbar} \left[x \ln(1 - e^{-x}) - \int_0^x \frac{z dz}{e^z - 1} \right], \quad (10)$$

где

$$z = \frac{\hbar}{T} \sqrt{a + \gamma^2 \chi^4},$$

a — параметр $\sim u_z^2 k_z^2$, $x = (\hbar / T) \sqrt{a + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$ — граница интегрирования.

После разложения в ряд e^z до третьего члена, а e^x до второго члена, выражение (10) принимает вид:

$$\frac{\pi T}{\gamma \hbar} [x \ln x - 2 \ln(1 + x/2)] = \frac{\pi T}{\gamma \hbar} \left(x \ln x - 2 \left[\frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{24} - \frac{x^4}{64} \right] \right). \quad (11)$$

Для интегрирования по k_z можно выполнить замену переменной $x = (\hbar / T) \sqrt{u_z^2 k_z^2 + b}$, где $b = \gamma^2 \chi_{\max}^4$, $y = (\hbar / T) \sqrt{u_z^2 k_z^2_{\max} + b}$. Тогда с учетом коэффициента, находящегося перед двойным интегралом в формуле (9), можно записать:

$$F = \frac{VT^3}{\pi^2 \gamma u \hbar^2} \left[\int_0^y x \ln x dx - 2 \int_0^y \left(\frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{24} - \frac{x^4}{64} \right) dx \right]. \quad (12)$$

После почленного интегрирования

$$F = \frac{VT^3}{\pi^2 \gamma u \hbar^2} \left[\frac{y^2}{2} \ln y - \frac{3}{4} y^2 + \frac{1}{12} y^3 - \frac{1}{48} y^4 + \frac{1}{160} y^5 \right]. \quad (13)$$

Учитывая, что $y = \frac{\hbar}{T} \sqrt{u^2 k_{z \max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4}$, $\frac{V}{2\pi^2 \gamma u} (u^2 k_{z \max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4) = 3R$ и $\hbar \sqrt{u^2 k_{z \max}^2 + \gamma^2 \chi_{\max}^4} \approx \hbar \omega_D = \theta$, для энергии и теплоемкости квазикристаллической D-фазы можно записать

$$E = F + TS = 3R \left[T + \frac{\theta}{6} - \frac{\theta^2}{12T} + \frac{3\theta^3}{80T^2} \right], \quad (14)$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3R \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right], \quad (15)$$

где θ — температура Дебая, которую можно вычислить по формуле

$$\theta = \frac{\hbar}{k_b} \left(\frac{6\pi^2 N_a}{V} \right)^{1/3} v_s, \quad (16)$$

где v_s — скорость звука в веществе, k_b — константа Больцмана. Расчет показывает, что для сплава $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ температура Дебая квазикристаллической D-фазы составляет 780 К, а для сплава $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ — 800 К.

Соответственно среднегеометрическую частоту ω колебаний и количество N осцилляторов в квазикристаллической фазе можно определить по формулам:

$$\omega = \frac{RTe}{N_a \hbar \exp \left(\frac{S}{3R} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right)^{-1} \right)}, \quad (17)$$

$$N = 3 \left[T + \frac{\theta}{6} - \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T} + \frac{3}{80} \frac{\theta^3}{T^2} \right] \frac{N_a}{Te} \exp \left(\frac{S}{3R} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{\theta^2}{T^2} - \frac{3}{40} \frac{\theta^3}{T^3} \right)^{-1} \right). \quad (18)$$

Результаты вычислений в расчете на один моль сплавов $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ и $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ приведены в табл. 4, из которой следует, что наименьшую среднегеометрическую частоту колебаний и наибольшее количество структурных осцилляторов имеют квазикристаллические D-фазы в структуре этих сплавов. Поэтому, по сравнению с кристаллическими фазами наполнителей, при пропитке квазикристаллы растворяются в расплавленной связке с гораздо меньшей скоростью. Кроме того, квазикристаллическая D-фаза сплава $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ характеризуется большей частотой колебаний атомов и меньшим количеством структурных осцилляторов, чем D-фаза сплава $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$. Поэтому после пропитки в структу-

ТАБЛИЦА 4. Результаты расчета энтропии, среднегеометрической частоты колебаний атомов и количества осцилляторов для сплавов $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ и $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$.

TABLE 4. Calculated values of entropy, average geometric vibration frequency and quantity of oscillators for the $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ and $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ alloys.

Сплав	Фазы	Энтропия S , Дж/(моль·К)	Частота ω , $\times 10^{14}$ рад/с	Количество осцилляторов N , $\times 10^{23}$ моль $^{-1}$
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$	$\text{Al}_{63}\text{Co}_{24}\text{Cu}_{13}$	59,34	0,43	75,6
	$\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$	48,14	0,66	45,6
	$\text{Al}_3(\text{Co}, \text{Cu})_2$	53,12	0,54	55,7
$\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$	$\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Ni}_{10}$	56,37	0,49	66,3
	$\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$	48,47	0,65	46,4
	$\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$	45,57	0,72	41,5

ре композиционного материала, упрочненного сплавом-наполнителем $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$, сохраняется больший объем нерастворившейся квазикристаллической фазы. Это позволяет рекомендовать сплав-наполнитель $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ к использованию в составе макроготерогенных композиционных материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях сухого трения и действия кислых сред [15].

4. ВЫВОДЫ

1. В структуре сплава-наполнителя $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ квазикристаллическая декагональная фаза сосуществует с кристаллическими фазами $\text{Al}_4(\text{Co}, \text{Cu})_3$ и $\text{Al}_3(\text{Cu}, \text{Co})_2$, а сплава $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ — с фазами $\text{Al}_9(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Al}_9(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2$. Объемная доля квазикристаллической фазы в сплавах находится в пределах 60–65% об.

2. При пропитке гранул сплавов-наполнителей $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ и $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$ расплавленной латуной марки Л62 наблюдается «сквозная» пропитка, в ходе которой связка преимущественно растворяет кристаллические фазы наполнителя, проникая внутрь гранул, до самого их центра. За счет этого эффекта обеспечивается прочная адгезионная связь между наполнителем и затвердевшей связкой композиционных материалов. После пропитки объемная доля квазикристаллической фазы в структуре композиционных материалов, упрочненных наполнителем $\text{Al}_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$, на 15% об. превышает содержание этой фазы в композиционных материалах с наполнителем $\text{Al}_{72}\text{Co}_{18}\text{Ni}_{10}$.

3. Различие скоростей растворения кристаллических и квазикри-

сталлических фаз наполнителей в расплавленной связке при пропитке можно объяснить в рамках модели сильно анизотропных кристаллов путем расчета количества и среднегеометрической частоты колебаний структурных осцилляторов в этих фазах.

Квазикристаллическая фаза сплава-наполнителя $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ характеризуется наибольшей стойкостью к воздействию расплавленной связки по сравнению с остальными фазами, что коррелирует с наибольшим значением количества и наименьшим значением частоты колебаний осцилляторов. Поэтому содержание квазикристаллической фазы в структуре композиционных материалов, упрочненных этим наполнителем, достигает максимального значения 55 об.%. При этом кристаллические фазы сплава $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ отличаются наименьшей стойкостью к воздействию расплава, что обеспечивает прочную связь этого наполнителя со связкой.

С учетом экспериментальных и расчетных результатов сплав $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ можно рекомендовать в качестве наполнителя антифрикционных и коррозионностойких композиционных материалов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. O. V. Sukhova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 7: 1001 (2009) (in Ukrainian).
2. E. V. Sukhovaya, *J. Superhard Mater.*, **35**, No. 5: 277 (2013).
3. I. M. Spiridonova, E. V. Sukhovaya, V. F. Butenko, A. P. Zhudra, A. I. Litvinenko, and A. I. Belyi, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **32**, No. 2: 139 (1993).
4. O. Sukhova and Yu. Syrovatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, Special Issue: 371 (2011) (in Russian).
5. I. M. Spiridonova, E. V. Sukhovaya, S. B. Pilyaeva, and O. G. Bezrukavaya, *Metall. Min. Ind.*, No. 3: 58 (2002).
6. I. M. Spiridonova, E. V. Sukhovaya, and V. P. Balakin, *Metallurgia*, **35**, No. 2: 65 (1996).
7. I. M. Spyrydonova, O. V. Sukhova, and G. V. Zinkovskij, *Metall. Min. Ind.*, **4**, No. 4: 2 (2012).
8. E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.*, **363**, Nos. 1–2: 154 (2004).
9. O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, No. 6: 77 (2018) (in Ukrainian).
10. O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1475 (2018) (in Ukrainian).
11. A. S. Ivanov, V. S. Kruglov, A. F. Pal', A. N. Ryabinkin, A. O. Serov, D. S. Shaytura, A. N. Starostin, A. V. Gavrikov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Techn. Phys. Lett.*, No. 19: 57 (2011).
12. B. Grushko, *Philos. Mag. Lett.*, **66**, No. 3: 151 (1992).
13. M. Zhu, G. Yang, and L. Yao, *J. Mater. Sci.*, **45**, No. 14: 3727 (2010).
14. O. Sukhova and Yu. Syrovatko, *The Journal of Zhytomyr State Technological University. Series: Engineering*, No. 2(82): 189 (2018) (in Ukrainian).

15. E. V. Sukhovaya, *The Paton Welding Journal*, No. 1: 20 (2014).
16. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
17. I. M. Lifshits, *JETP Lett.*, 4: 22 (1952) (in Russian).