

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Чердынцев Виктор Викторович

Твердофазное формирование квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук

Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: В последние десятилетия в мире наблюдается неослабевающий интерес исследователей к материалам с квазикристаллической структурой. Как и открытие аморфных металлических фаз, открытие квазикристаллов кардинально изменило существующие представления о структуре материалов. Квазикристаллами называют интерметаллические соединения, атомная структура которых характеризуется наличием «запрещенных» классической кристаллографией осей симметрии пятого, восьмого, десятого и двенадцатого порядков.

Квазикристаллы имеют несколько особенностей, отличающих их от кристаллических или аморфных фаз:

- дифракция вдоль одной из осей имеет “запрещенную” для кристалла симметрию;
- на электронограмме нельзя выделить двумерную “ячейку” плоской сетки обратной решетки, то есть прямая и обратная решетки не имеют трансляционной симметрии;
- электронограмма имеет четкие рефлексы, что говорит о наличии в исследуемом объекте дальнего порядка (при его отсутствии будет только диффузное рассеяние, как в аморфной фазе).

К настоящему времени как стабильные, так и метастабильные квазикристаллические фазы обнаружены в значительном числе двойных и многокомпонентных металлических систем. Принадлежность квазикристалла к какому-либо симметричному типу определяется не только системой, но и технологией получения (методика получения, скорость охлаждения, отжига).

К свойствам квазикристаллов, которые представляют интерес с точки зрения практических применений, относятся низкий коэффициент трения и низкая «смачиваемость», высокая твердость, износостойкость, значительная радиационная стойкость структуры, низкие электро- и теплопроводность и необычные оптические свойства. Вместе с тем возможности использования квазикристаллов ограничены из-за высокой хрупкости и низкой пластичности при низкой температуре. В качестве перспективного решения, обеспечивающего реализацию полезных свойств квазикристаллов, в настоящее время рассматривается их использование в качестве наполнителя для композиционных материалов. В качестве перспективных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, упрочненных квазикристаллами, рассматриваются материалы на основе легких металлов, преимущественно алюминия и его сплавов, а также на полимерной основе. Помимо необходимого уровня физико-механических и трибологических свойств, к таким композитам предъявляются требования низкой удельной массы и устойчивости в агрессивных средах.

Важным является также выбор подхода к получению квазикристаллических порошковых материалов. В физическом материаловедении широкое распространение получили экстремальные методы воздействия на металлические материалы, позволяющие получать различные метастабильные структуры, в том числе пересыщенные твердые растворы, аморфные, квазикристаллические и нанокристаллические фазы. Особый интерес представляют методы, приводящие к формированию метастабильных состояний путем твердофазного деформационного воздействия на исходные вещества. Применительно к задачам получения порошковых материалов реализация твердофазного деформационного воздействия может осуществляться методом механоактивационной обработки. Частным случаем

механоактивационной обработки является получение сплавов путем совместной механоактивации элементарных металлических порошков, такой подход получил название механического сплавления. Использование метода механического сплавления для получения сплавов в неравновесном состоянии дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Механическое сплавление не требует специальной подготовки образцов и имеет относительно небольшие энергетические затраты. Твердофазная деформационная обработка приводит к значительному расширению концентрационных интервалов существования фаз, что особенно важно для получения химических соединений. Кроме того, реакции при механосплавлении протекают в твердой фазе, что позволяет избежать возникающих при использовании технологии переплава проблем, связанных с флуктуациями концентрации в жидкой фазе. Одним из наиболее важных для исследователя преимуществ механосплавления является возможность контролировать и менять в широких пределах степень воздействия на вещество, что позволяет изучать кинетику образования метастабильных состояний. Таким образом, исследования процессов формирования квазикристаллических порошковых сплавов на основе алюминия при механическом сплавлении и последующей термической обработке, исследования процессов структурообразования и эволюции фазового строения в таких сплавах и выявления движущих сил таких процессов, равно как и изучение особенностей взаимодействия квазикристаллических структур с матричными материалами, являются актуальными задачами современного физического материаловедения.

Цель работы: выявление фундаментальных закономерностей фазовых и структурных превращений при твердофазной деформационной обработке и последующем нагреве, определяющих формирование квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.

Основные задачи:

1. Анализ особенностей взаимодействия компонентов в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr и двойных краевых системах при твердофазном деформационном воздействии.
2. Определение условий формирования квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве.
3. Исследование процессов фазообразования в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве, анализ определяющих эти процессы закономерностей
4. Выявление и анализ термодинамических движущих сил, определяющих последовательность фазовых превращений в порошковых сплавах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве.
5. Исследование эволюции конфигураций локального атомного окружения в процессе формирования квазикристаллической фазы.
6. Исследование механизмов зарождения и роста квазикристаллических монокристаллов при термической обработке механосплавленных порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.
7. Выявление и анализ особенностей взаимодействия квазикристаллических фаз с металлическими и полимерными матрицами.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование процесса твердофазного формирования квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr. Впервые установлено, что последовательность фазовых превращений как при твердофазной

деформационной обработке, так и при последующей термической обработке в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr определяются параметрами термодинамического взаимодействия в краевых двухкомпонентных системах. Впервые обнаружено, что фазовые превращения при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов исследуемых систем протекают в том числе через плавление в микрообъемах, установлено, что наблюдаемые эффекты строго соответствуют невариантным равновесиям в тройных системах. Для системы Al-Cu-Fe впервые экспериментально получены значения стандартных энтальпий образования упорядоченных по структурному типу B2 трехкомпонентных твердых растворов на основе α -Fe. Для системы Al-Cu-Cr впервые механическим сплавлением и последующим отжигом получена декагональная квазикристаллическая фаза. Впервые исследован рост одиночных квазикристаллических зерен в свободных условиях, установлена возможность формирования моноквазикристаллов как путём роста из жидкой фазы, так и по механизму вторичной рекристаллизации. Впервые исследовано влияние квазикристаллических наполнителей на реологическое поведение композитов на основе инженерных термопластов, дано объяснение наблюдаемым особенностям поведения.

На защиту выносятся следующие положения и результаты

1. Стандартные энтальпии образования двойных и тройных сплавов системы Al-Cu-Fe, в том числе квазикристаллических.
2. Механизм образования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении, термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении.
3. Топологические закономерности атомного упорядочения в интерметаллидах системы Al-Cu-Fe при формировании квазикристаллической фазы из кристаллических предшественников
4. Основанные на термодинамических параметрах взаимодействия в двойных краевых системах закономерности, определяющие последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и последующей термической обработке в тройных системах
5. Механизм фазовых превращений при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов, заключающийся в плавлении микрообъемов в соответствии с невариантными превращениями в тройных системах
6. Закономерности роста и огранки одиночных квазикристаллических зерен путем вторичной рекристаллизации, механизм формирования крупных ограненных квазикристаллических зерен путем их роста за счет жидкой фазы из сохранившихся при частичном плавлении одиночных квазикристаллических зёрен

Практическое значение полученных результатов:

Показано, что порошковые квазикристаллические сплавы обладают хорошим потенциалом для применения в качестве наполнителей для создания композиционных материалов. Для металлматричных композитов выявлен эффект повышения термической стабильности структуры композиционных материалов при переходе от порошковых композитов к объёмным. Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации при формировании композиционных материалов способствует повышению физико-механических характеристик получаемых статическим компактированием порошков объёмных композитов за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой

матрице. Получены образцы материалов, обладающие антифрикционными характеристиками, превосходящими традиционные материалы на алюминиевой основе, за счет упрочнения квазикристаллическим наполнителем достигнуто существенное увеличение износостойкости пар трения, изготовленных из композиционных материалов.

Для композитов на полимерной основе установлен эффект стабилизирующего воздействия квазикристаллов на реологическое поведение полимерных расплавов, обеспечивающий сохранение хорошей текучести расплава вплоть до содержания квазикристаллического наполнителя 40 масс. %. Показано, что введение квазикристаллов в полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости композитов, при этом увеличение содержания квазикристаллов приводит к более высоким значениям модуля упругости композитов, как при растяжении, так и при изгибе. Введение в полимер 5 масс. % квазикристаллического порошка повышает износостойкость при сухом трении в 50 раз.

Практически важным результатом проведенных исследований композиционных материалов является установленный как для металлической, так и для полимерной матрицы эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей.

Научно-технические проекты под руководством автора, в которых описаны полученные результаты

1. «Механосплавленные квазикристаллические Al-Cu-Fe фазы и новые материалы на их основе», грант Минобразования России на проведение молодыми учеными научных исследований в ведущих научно-педагогических коллективах высших учебных заведений и научных организаций Минобразования России, шифр гранта PD02-2.9-67, 2002-2004 гг.

2. «Композиционные материалы на основе Al, упрочненные наноразмерными частицами квазикристаллического сплава Al-Cu-Fe», ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы», государственный контракт от «06» марта 2006 г. № 02.442.11.7563, 2006 г.

3. «Твердофазное формирование полимерных нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами», Аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.2/6257, 2009-2011 гг.

4. «Термодинамические движущие силы процессов фазообразования при механическом сплавлении», Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг, государственный контракт № П700 от 12 августа 2009 г., 2009-2011 гг.

5. «Твердофазный деформационный синтез разномасштабных полимерных нанокомпозитов», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг, государственный контракт № П996 от 20 августа 2009 г., 2009-2011 гг.

6. «Разработка твердофазной технологии вторичной переработки полиэтилентерефталата и получения высокопрочных износостойких нанокомпозитов на его основе», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг, государственный контракт № П1350 от 2 сентября 2009 г., 2009-2011 гг.

7. «Исследование процессов фазообразования в литых и порошковых сплавах системы Al-Cu-Cr», Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры

инновационной России» на 2009-2013 гг, государственный контракт № 14.740.11.1012 от 23 мая 2011 г., 2011-2013 гг.

8. «Композиционные материалы нового поколения на основе наполненных квазикристаллами термопластичных полимерных матриц», ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России от 05.06.2014 г. № 14.578.21.0003, 2014-2016 гг.

9. «Износостойкие антифрикционные материалы для узлов, функционирующих в режимах упругогидродинамического, смешанного и граничного трения, на основе наполненных нанодисперсными материалами термостойких полимеров», ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России от 27.10.2015 г. № 14.578.21.0108, 2015-2017 гг.

10. «Высоконаполненные теплопроводящие композиты на основе термопластов», Фундаментальные исследования "Для долгосрочного развития и обеспечения конкурентноспособности общества и государства" (47 ГП), государственное задание, мнемокод 0718-2020-0036, 2020-2022 гг.

Апробация работы: Основные результаты исследования докладывались и обсуждались более чем на 50 российских и международных конференциях, опубликовано более 30 статей в российских и международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и списка использованных источников из 589 наименований. Работа изложена на 424 страницах, содержит 31 таблицу и 188 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы, определены основные задачи и цель работы.

В главе 1 диссертационной работы рассмотрены особенности взаимодействия компонентов в тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr, а также в образующих их краевых системах. Приведены данные о фазообразовании в исследуемых системах как в равновесных условиях, так и при экстремальных воздействиях, включая твердофазную деформационную обработку.

Фазовые равновесия в тройной системе Al-Cu-Fe можно считать достаточно хорошо изученными. Согласно представлениям, сформировавшимся к концу 90-х годов XX века, в системе Al-Cu-Fe может формироваться значительное количество тройных фаз со сложной кристаллической структурой. Вместе с тем результаты более поздних работ указывают на то, что значительная часть этих фаз может являться метастабильными.

В обогащенной алюминием области этой системы существует термодинамически стабильная квазикристаллическая икосаэдрическая фаза, её область существования при температуре 800 °С оценивается как $Al_{58-66}Cu_{23-28}Fe_{11-14}$, при охлаждении она сохраняет стабильность только в узком интервале концентраций, близком к составу $Al_{62,3}Cu_{24,9}Fe_{12,8}$. При нагреве икосаэдрическая фаза стабильна вплоть до температуры 882 °С, при которой она разлагается по перитектической реакции.

Термодинамические свойства тройных сплавов системы Al-Cu-Fe исследованы недостаточно, в частности, известна только одна работа, посвященная экспериментальному

определению энтальпии образования квазикристаллической фазы этой системы, поэтому были проведены исследования по экспериментальному определению энтальпий образования квазикристаллической и близких по составу кристаллических фаз системы Al-Cu-Fe. Методом высокотемпературной калориметрии растворения экспериментально получены стандартные энтальпии образования двойных и тройных сплавов системы Al-Cu-Fe, в том числе квазикристаллических. Квазикристаллический сплав получали как механическим сплавлением с последующим отжигом (I), так и переплавом (II). Экспериментальные результаты и некоторые литературные данные приведены в таблице 1. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными литературными данными. Впервые выполнено экспериментальное определение энтальпий образования упорядоченного по типу B2 твердого раствора системы Al-Cu-Fe, построена тройная диаграмма энтальпий исследуемой системы. На основе построенной диаграммы энтальпии сделано предположение о том, что в упорядоченных по типу B2 твердых растворах системы Al-Cu-Fe область с тенденцией к упорядочению с образованием сложных сверхструктур смещается в сторону больших, по сравнению с двойными Al-Fe сплавами, концентраций алюминия.

Таблица 1. Теплоты растворения в жидком алюминии и стандартные энтальпии образования сплавов системы Al-Cu-Fe

Состав сплава	Структурный тип (структура)	Q_{∞} , кДж/моль	ΔH_{298} , кДж/моль	Источник
Al ₂ Cu	C16	$36,5 \pm 1,6$	$-17,3 \pm 1,8$	н.р.
		$33,9 \pm 0,1$	$-15,9 \pm 3,3$	[1]
Al ₇₁ Cu ₁ Fe ₂₈	Орторомбическая, Cmcm	$26,8 \pm 3,4$	$-30,7 \pm 3,1$	н.р.
Al ₅ Fe ₂ (Al _{71,4} Fe _{28,6})		$38,1 \pm 1,7$	$-30,5 \pm 1,7$	[2]
Al ₅₀ Fe ₅₀	B2	$5,6 \pm 1,6$	$-27,3 \pm 4,1$	н.р.
		$4,8 \pm 1,4$	$-27,0 \pm 1,6$	[3]
Al _{50,4} Cu _{19,6} Fe ₃₀		$14,9 \pm 2,4$	$-28,2 \pm 2,9$	н.р.
Al ₂₅ Cu ₅ Fe ₇₀		$18,1 \pm 3,8$	$-76,2 \pm 6,5$	н.р.
Al ₅₀ Cu ₁₀ Fe ₄₀		$21,4 \pm 3,4$	$-43,6 \pm 7,8$	н.р.
Al ₄₀ Cu ₁₀ Fe ₅₀		$19,5 \pm 4,4$	$-54,3 \pm 6,5$	н.р.
Al ₃₃ Cu ₇ Fe ₆₀		$45,1 \pm 6,4$	$-73,2 \pm 8,9$	н.р.
Al ₂₈ Cu ₁₂ Fe ₆₀		$12,2 \pm 2,9$	$-60,4 \pm 5,1$	н.р.
Al ₄₀ Cu ₁₇ Fe ₄₃		$-12,1 \pm 1,9$	$-25,6 \pm 4,2$	н.р.
Al ₃₅ Cu ₁₄ Fe ₅₁		$-14,2 \pm 3,4$	$-23,2 \pm 4,5$	н.р.
Al ₅₀ Cu ₁₄ Fe ₃₇		$31,9 \pm 3,7$	$-51,6 \pm 6,1$	н.р.
Al ₆₅ Cu ₂₃ Fe ₁₃	квазикристалл (I)	$29,4 \pm 1,8$	$-21,3 \pm 2,1$	н.р.
Al ₆₂ Cu _{25,5} Fe _{12,5}	квазикристалл (II)	$30,1 \pm 3,0$	$-22,7 \pm 3,4$	н.р.
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂	квазикристалл	$28,7 \pm 0,2$	$-22,2 \pm 0,6$	[1]

[1] Saâdi N., Harmelin M., Faudot F., Legendre B. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 153 - 154. P. 500–503;

[2] Gąsior W., Dębski A., Moser Z. // Intermetallics. 2012. V. 24. P. 99 – 105;

[3] Rzyman K., Moser Z. Miodownik A.P., Kaufman L., Watson R.E., Weinert M. // Calphad. 2000. V. 24. P. 309 – 318

Тройная система Al-Cu-Cr, в целом является менее изученной, нежели система Al-Cu-Fe и образующие её двойные системы. В системе Al-Cu-Cr может образовываться значительное количество двойных и тройных фаз, при этом термодинамическая стабильность образующихся фаз, особенно тройных, во многих случаях не может считаться установленной в достаточной степени. Исследования фазовых равновесий в этой системе достаточно активно велись на

протяжении последних тридцати лет. Данные о термодинамических свойствах тройных сплавов этой системы в литературе отсутствуют.

Для системы Al-Cu-Cr образования равновесных квазикристаллических фаз обнаружено не было, с большой степенью достоверности можно утверждать, что квазикристаллические фазы в этой системы являются метастабильными. Сплавы системы Al-Cu-Cr с икосаэдрической квазикристаллической структурой, в том числе однофазные, были получены в основном закалкой из жидкого состояния. Помимо икосаэдрической фазы, в этой системе также было обнаружено образование декагональной квазикристаллической фазы, при этом декагональная фаза в основном образуется при отжиге быстрозакаленных сплавов или переплавом с медленным охлаждением. На рисунке 1 приведен разрез равновесной фазовой диаграммы с нанесенными составами экспериментально обнаруженных квазикристаллических фаз. Видно, что как икосаэдрическая, так и декагональная квазикристаллические фазы образуются при содержании хрома от 10 до 20 ат. %, при этом содержание алюминия варьируется от 60 до 85 ат. % для икосаэдрической фазы и от 65 до 82 для декагональной фазы, содержание меди варьируется от 0 до 25 ат. % для икосаэдрической фазы и от 5 до 15 ат. % для декагональной фазы.

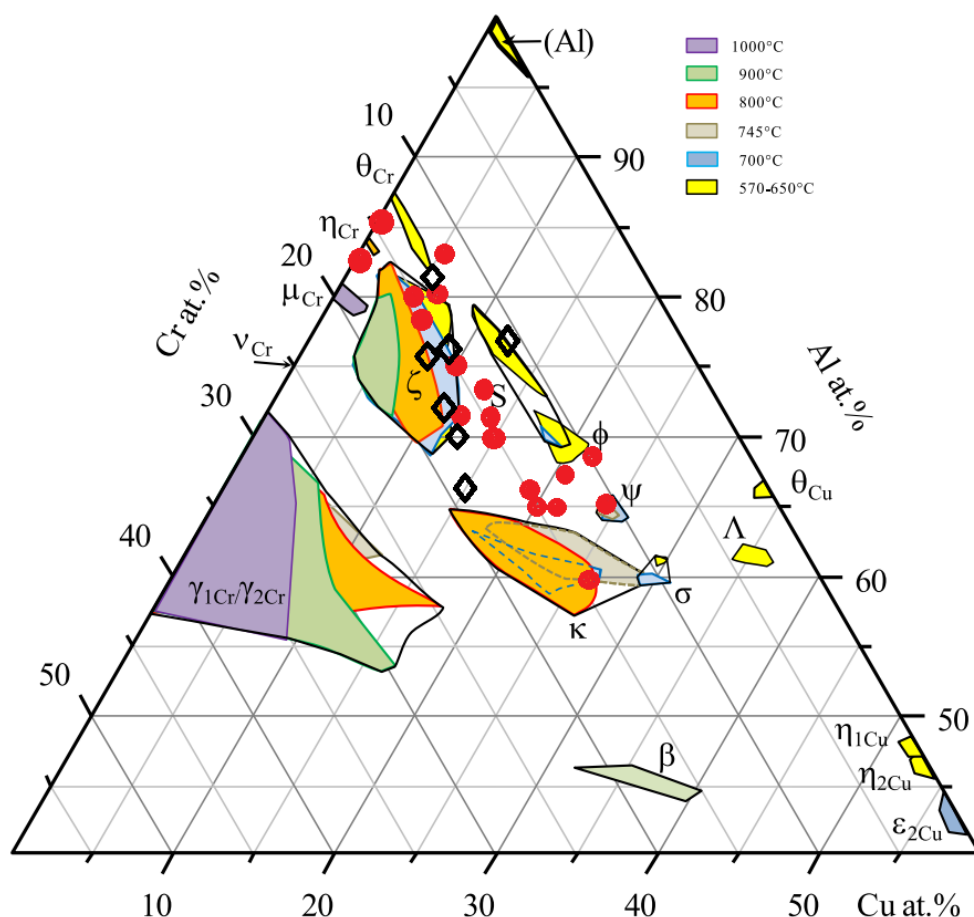


Рисунок 1. Обобщающий разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr с указанием областей существования равновесных фаз при различных температурах ([4] Grushko B. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 729. P. 426 – 437) с нанесенными составами существования икосаэдрической (показаны кружками) и декагональной (показаны ромбами) квазикристаллических фаз

Работ, посвященных использованию твердофазной деформационной обработки для получения квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Cr, практически нет, в двух известных работах кратко излагаются результаты экспериментальных исследований, указывающие на возможность формирования икосаэдрической квазикристаллической фазы состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ как непосредственно при механическом сплавлении, так и при отжиге механосплавленных порошков.

Исследованы закономерности взаимодействия компонентов в краевых системах Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr с отрицательной теплотой смешения компонентов. Рассмотрены равновесные фазовые диаграммы систем, приведены актуализированные данные по фазовым равновесиям в двойных системах. Эти системы имеют между собой довольно много общего. Так, равновесная растворимость алюминия во втором компоненте во всех трех случаях достаточно велика, для компонентов с ОЦК структурой (железо и хром) наблюдается упорядочение твердого разупорядоченного раствора со структурой A2 по структурному типу B2, также для этих трех систем в богатой вторым компонентом области характерно упорядочение более сложного характера.

Равновесная растворимость железа, меди и хрома в алюминии при низких температурах незначительна (менее 0,1 ат. %). Для всех трех систем характерно образование значительного количества промежуточных интерметаллических соединений. Концентрационные зависимости стандартных энтальпий образования рассматриваемых систем имеют вид кривых с минимумом, составляющим ~ -30, -23 и -20 кДж/моль для систем Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr, соответственно. Минимальные значения энтальпии образования соответствуют областям интервалов существования интерметаллических соединений.

Согласно литературным данным, твердофазная деформационная обработка, в том числе механическое сплавление, ведет к образованию пересыщенных твердых растворов, растворимость компонентов в алюминии при механическом сплавлении достигает 10 ат. % для железа и 5 ат. % - для меди и хрома, растворимость алюминия в железе для механосплавленных сплавов может составлять до 75 ат. %, растворимость алюминия в меди – до 25 ат. %. Для систем Al-Fe и Al-Cr наблюдалась при механическом сплавлении для богатых алюминием сплавов наблюдалось образование аморфной фазы, для системы Al-Cu аморфизации при механическом сплавлении не происходило. Образование промежуточных интерметаллических соединений в рассматриваемых системах наблюдалось как непосредственно в процессе механического сплавления, так и при отжиге сплавов, полученных механосплавлением.

Исследованы закономерности взаимодействия компонентов в краевых системах Cu-Fe и Cu-Cr с положительной теплотой смешения компонентов. Фазовые равновесия в системе Cu-Fe являются хорошо изученными. В твердом состоянии взаимная растворимость компонентов невелика, при 700 °C растворимость Cu в α -Fe составляет ~0,3 ат. %, а Fe в Cu - не более 0,5 ат. %, образования промежуточных интерметаллидных фаз не наблюдается.

Исследования фазообразования при механическом сплавлении в системе Cu-Fe очень интенсивно велись в 90-е годы XX века, эти работы позволили создать достоверную картину процессов, протекающих в системе Cu-Fe при механоактивационной обработке. Механическое сплавление в системе Cu-Fe идет с образованием твердых растворов на основе меди и железа, в отдельных работах наблюдали образование незначительных количеств аморфной фазы. Железо

при механическом сплавлении растворяет в себе от 20 до 30 ат. % меди, растворимость железа в меди при механическом сплавлении может составлять 60 ат. % и более.

Фазовые равновесия в системе Cu-Cr также можно считать хорошо изученными, исследования последних десятилетий окончательно подтвердили существование стабильного расслаивания в жидком состоянии, существование которого, по данным более ранних работ, носило спорный характер. В твердом состоянии взаимная растворимость компонентов ничтожно мала, при 400 °C растворимость Cr в Cu составляет 0,02 – 0,04 ат. %, растворимость Cu в Cr при 1150 °C составляет ~0,08 ат. %. образования промежуточных интерметаллидных фаз не наблюдается.

Литературные данные по формированию пересыщенных твердых растворов при в системе медь – хром достаточно противоречивы, но их анализ позволяет сделать определенные выводы. Механическое сплавление, очевидно, позволяет получать пересыщенные твердые растворы на основе компонентов, достигаемая растворимость хрома в меди не превышает 10 ат %, растворимость же меди в хrome может достигать 25 – 30 ат. %. Сравнивая обнаруженные величины растворимости с достигаемыми в системе железо – медь, можно заключить, что взаимная растворимость компонентов при механическом сплавлении в системе Cu-Cr не столь велика, как в системе Cu-Fe. Кроме того, по данным многих исследователей растворение компонентов в системе Cu-Cr при механическом сплавлении не происходило или происходило ограниченно даже для составов в рамках указанных пределов растворимости.

Рассмотрены ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении в системах с положительной теплотой смешения. Анализ литературы показал, что для несмешивающихся систем Cu-Fe и Cu-Cr со схожими равновесными фазовыми диаграммами состояния, для которых характерна практически полное (менее 0,5 ат. %) отсутствие взаимной растворимости при низких температурах наблюдается существенное различие в способности образовывать пересыщенные твердые растворы при механическом сплавлении. Если в системе железо – медь ограничений по растворимости при механическом сплавлении не наблюдается, а двухфазная область, наблюдающаяся в области концентраций, где теплоты образования ОЦК и ГЦК фаз близки друг к другу, представляет собой смесь двух пересыщенных твердых растворов, то в системе медь – хром экспериментально наблюдаемая растворимость ограничена, анализ имеющихся данных указывает на явное существование концентрационных ограничений взаимного перемешивания компонентов на атомарном уровне при твердофазном деформационном воздействии.

Проведены экспериментальные исследования фазообразования при механическом сплавлении выбранных составов этих двух систем. Для состава Fe_{86,5}Cu_{13,5} при механическом сплавлении. Зависимость фазового состава образцов от времени обработки имеет ярко выраженный двухстадийный характер. На начальном этапе механического сплавления сколь-нибудь значительного растворения Cu в α -Fe не наблюдается, на втором этапе начинается увеличение содержания фазы α -Fe(Cu), в результате достигается однофазное α -Fe(Cu) состояние. Двухстадийный характер превращений связан с тем, что на первом этапе происходит растворение Fe в ГЦК решетке меди, а образование твердого раствора на основе α -Fe начинается только на втором этапе.

Для состава Cu₅₀Cu₅₀ при механическом сплавлении при тех же условиях образование однофазного твердого раствора достигнуто не было. На начальном этапе механического

сплавления происходит увеличение количества ОЦК фазы, достигаемое на последующих этапах стационарное содержание ОЦК фазы составляет ~65 ат. %, при дальнейшей обработке изменение фазового состава не наблюдается. Оценка показывает, что ОЦК структура на основе Cu растворяет в себе до 30 ат. % меди. Увеличение энергонапряженности механоактивационного процесса ведет к ускорению фазового превращения, рост же температуры ведет, напротив, к замедлению процесса образования твердого раствора.

Рассматривается возможный механизм формирования пересыщенных твердых растворов при деформационном воздействии и факторы, способные ограничивать реализацию этого механизма. Показано, что наблюдаемые закономерности могут быть объяснены с помощью термодинамической модели, в которой механическое сплавнение рассматривается как результат действия двух главных типов превращений кристаллической структуры - деформации и последующей релаксации. Предполагается, что процесс взаимодействия компонентов при локализуется на границе зерна, которая подвергается уширению и разупорядочению при деформации по механизму зернограничного проскальзывания, в рассматриваемой модели деформацию можно связать с уширением границы зерна, а релаксацию - с возвращением системы к исходной ширине межфазных границ зерен. Предполагается, что в пределах ширины межзеренной границы достигается локальное термодинамическое равновесие, и к такой локальной части системы можно применить бинарную фазовую диаграмму. Зернограничная фаза рассматривается как аморфная, и в качестве её энтальпии принимаются теплоты плавления компонентов.

Предложенная модель позволяет обосновать экспериментально наблюдающуюся последовательность фазовых превращений на основе термодинамических движущих сил процесса. Показано, что для системы Cu-Fe релаксация активированной границы зерна соответствует ее кристаллизации в γ -фазу со стороны зерна Cu и в α -фазу со стороны зерна Fe . Разработанные модельные представления хорошо описывают результаты экспериментальных исследований и позволяют качественно объяснить двухстадийный характер зависимостей фазового состава от времени механического сплавления для системы Fe-Cu . На рисунке 2 приведена схема перемещения границы зерна при образовании пересыщенного твердого раствора Fe-Cu . Рисунки 2 а,б иллюстрируют изменение энтальпии атомов лежащих в границе зерна (аморфная фаза) при уширении границы в процессе деформации. На рисунке 2, б приведены также кривые для энтальпии образования кристаллических твердых растворов на основе $\alpha\text{-Fe(Cu)}$ и $\gamma\text{-Cu(Fe)}$ фаз и соответствующие движущие силы превращения. В сплаве Fe-Cu уширенная механоактивацией граница зерна кристаллизуется легче со стороны Cu , поскольку энергия образования $\gamma\text{-Cu(Fe)}$ ниже, чем $\alpha\text{-Fe(Cu)}$. В результате кристаллизации аморфной фазы граница зерна смещается в сторону зерна $\alpha\text{-Fe}$ (рисунок 2,в) и образуются пересыщенные твердые растворы на основе железа и меди, причем раствора на основе меди образуется больше. Это объясняет тот факт, что на начальном этапе механического сплавления в этой системе всегда будет идти преимущественное растворение Fe в ГЦК решетке меди. На этом этапе при деформации межфазной границы реализуется часть диаграммы движущих сил превращений от 0 до ~75 ат. % Cu (рисунок 2, г). В этом случае кристаллизация аморфной фазы при релаксации деформированной границы уже будет приводить к заметному растворению меди в ОЦК решетке $\alpha\text{-Fe}$, как это показано на рисунке 2, д.

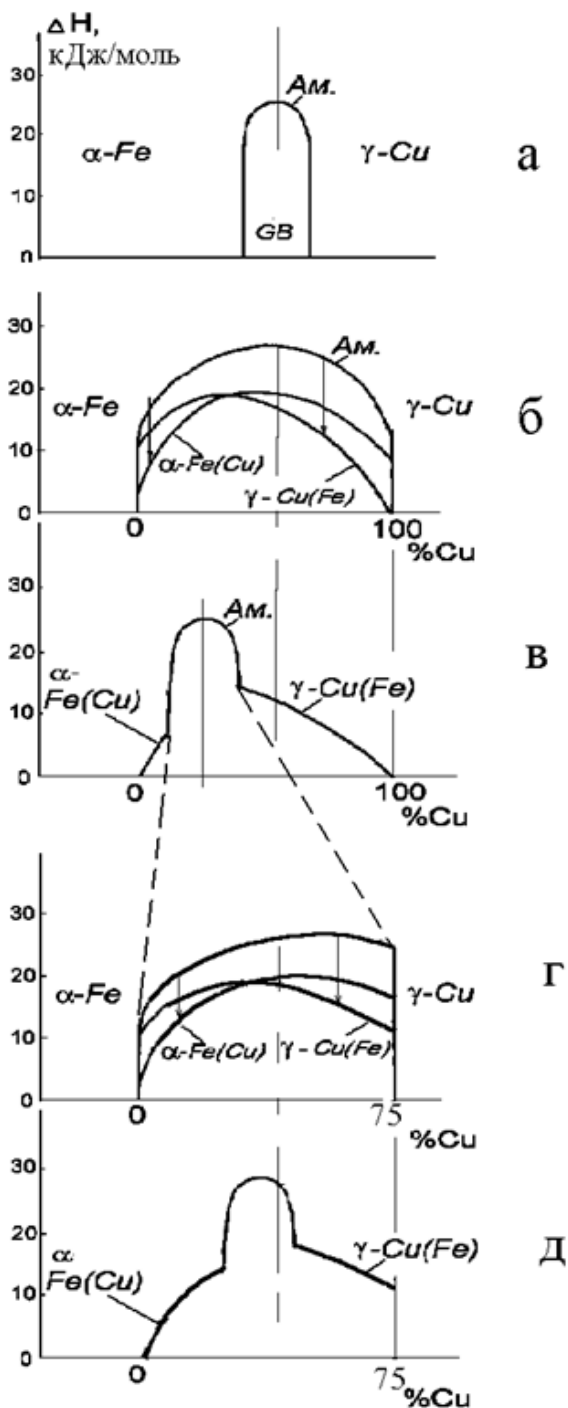


Рисунок 2. Схема превращений на межфазной границе зерна (ГЗ) при механосплавлении для системы Fe-Cu. (а) - энергетический профиль исходного состояния межфазной границы зерна (ГЗ); (б) - то же для деформационно уширенной ГЗ; (в) - смещение ГЗ в результате последующей релаксации кристаллической структуры; (г) и (д) - то же, что (б) и (в), только для случая взаимодействия зерна чистого Fe с зерном твердого раствора Fe в ГЦК решетке меди.

Таким образом, схема, рассматривающая механическое сплавление металлических материалов как результат действия двух процессов - деформации и релаксации межфазных границ, позволяет обосновать экспериментально наблюдающуюся последовательность фазовых превращений на основе термодинамических движущих сил процесса. Разработанные модельные представления хорошо описывают результаты экспериментальных исследований и, в частности, позволяют качественно объяснить двухстадийный характер зависимостей фазового состава от времени механического сплавления для системы Fe-Cu.

В рамках термодинамической модели механического сплавления было предложено учитывать концентрационную зависимость энтальпии образования зернограницной фазы в уширенном деформацией межфазном объеме. Для системы Fe-Cu даже без учета химического взаимодействия между атомами в аморфной фазе энтальпия зернограницной фазы,

соответствующая теплоте плавления компонентов, оказывается сравнимой с энтальпией образования твердого раствора. Соединив на кривых концентрационных зависимостей энтальпий образования сплавов системы железо - медь линией теплоты плавления чистых компонентов, можно увидеть (рисунок 3,а), что значения энтальпий образования пересыщенных твердых растворов и лежат ниже этой соединительной линии, что подтверждает корректность модельных представлений, приведенных на рисунке 2, и согласуется с известными данными о том, что истинные твердые растворы могут существовать во всем диапазоне концентраций Fe-Cu. Применив такую же процедуру к концентрационным зависимостям энтальпий образования для системы Cu-Cr, можно увидеть (рисунок 3,б), что линия, соединяющая точки, соответствующие теплотам плавления компонентов, пересекает кривые энтальпии растворов, точки пересечения определяют максимальные растворимости в

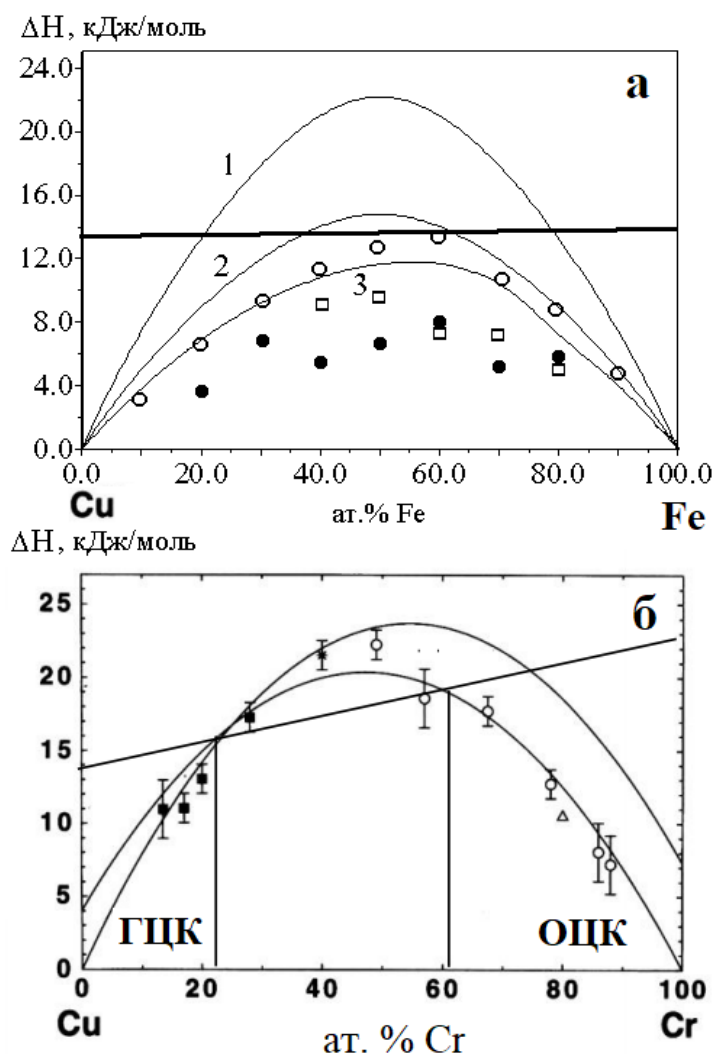


Рисунок 3. Оценка растворимости компонентов в ГЦК и ОЦК фазах системы Cu-Fe (а) и Cu-Cr (б), см. комментарии в тексте. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) концентрационные зависимости энтальпий образования для систем Cu-Fe и Cu-Cr приведены по данным ([5] Чердынцев В.В. Фазообразование в системах Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Cu, Cu-Cr при механическом сплавлении // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М.:2000. - 189 С.) и ([6] Michaelsen C., Gente C., Bormann R. // Journal of Materials Research. 1997. V. 12. P. 1463 – 1467.), соответственно

позволяют объяснить наблюдаемые особенности механического сплавления в системах с положительной теплотой смешения компонентов.

В **главе 2** диссертационной работы представлены результаты работ, направленных на определение методов и режимов получения квазикристаллических фаз в исследуемых тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующих термических обработках. Для получения сплавов исследуемых систем методом механического сплавления использовали вибрационную мельницу и два типа планетарных мельниц, приведены сведения о конструкции и технических характеристиках этих аппаратов, даны сведения о температурно-

этой системе. Как видно из рисунка 3, б, эти концентрации составляют 25 ат. % Cr в ГЦК фазе и 40 ат. % Cu в ОЦК фазе. Таким образом, показано, что для системы Fe-Cu кривая энтальпии образования аморфной фазы во всем концентрационном интервале лежит выше энтальпии образования кристаллических фаз, и следовательно, термодинамических ограничений для полной взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении для этой системы не существует, тогда как для системы Cu-Cr концентрационная зависимость энтальпии аморфной фазы пересекается с кривыми энтальпий образования твердых растворов, точки пересечения соответствуют максимальным концентрациям пересыщенных твердых растворов, которые могут быть достигнуты при механическом сплавлении.

Таким образом, был предложен механизм образования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении, рассмотрены термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении, обусловленные соотношением термодинамических свойств конкурирующих фаз, предложенные представления хорошо согласуются с экспериментальными данными и

энергетических условиях воздействия на обрабатываемый материал, реализуемых в этих аппаратах.

Проведены экспериментальные исследования влияния химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Fe. Составы исходных порошковых смесей выбирались исходя из известной области существования стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы в исследуемой системе и с учетом возможных отклонений состава образующегося сплава от исходной шихты. Показано, что для устранения отклонений химического состава механосплавленных порошков от состава исходной шихты необходимо проводить механическое сплавление в присутствии поверхностно-активных веществ, используя при этом минимальную интенсивность, и, при возможности, минимальную продолжительность обработки. Механическим сплавлением получен ряд порошковых сплавов составов, относящихся к указанной области. Показано, что образование примитивной квазикристаллической икосаэдрической фазы возможно непосредственно в процессе механического сплавления, тогда как для образования равновесной гранецентрированной икосаэдрической квазикристаллической фазы требуется дополнительная термическая обработка материала. Показано, что атмосфера отжига существенно влияет на фазовый состав обработанного порошка, присутствие азота в атмосфере способствует образованию при отжиге кубической фазы вместо икосаэдрического квазикристалла, тогда как для обеспечения формирования квазикристаллической фазы отжиг должен проводиться в атмосфере чистого аргона.

Показано, что твердофазные превращения, происходящие при нагреве механосплавленных образцов, сопровождаются значительным выделением тепла (20 – 25 кДж/моль). Фазообразование при нагреве механосплавленных порошков исследуемых составов носит достаточно сложный характер, на калориметрических кривых для разных составов сплавов можно выделить не менее трех стадий. В процессе отжига химический состав фазы на основе твердого раствора постепенно приближается к химическому составу квазикристаллической фазы, при этом твердый раствор претерпевает сложную эволюцию, которая включает диффузионное взаимодействие с оставшимися чистыми элементами и их растворение в нем, частичный распад, упорядочение и переход в квазикристаллическую фазу. Показано, что равновесная икосаэдрическая квазикристаллическая фаза образуется из метастабильной кубической фазы при температурах 520 – 600 °C.

Исследования процессов фазообразования как при механическом сплавлении, так и при отжиге механосплавленного порошка показано, что формированию квазикристаллической структуры предшествуют процессы упорядочения в трехкомпонентном твердом растворе $A_2/B_2 \rightarrow D_{03} \rightarrow D_{83}$, а также образование интерметаллида Al_7Cu_2Fe , при этом непосредственным предшественником квазикристаллической фазы при нагреве является твердый раствор, упорядоченный по структурному типу D_{83} и (в значительно меньшей степени) фаза Al_7Cu_2Fe .

Формирование однофазных квазикристаллических сплавов и процессы термической релаксации в них в области температур 650 – 820 °C изучались с помощью мёссбауэровской спектроскопии. В таблице 2 приведены характеристики тонкой структуры по данным мёссбауэровской спектроскопии в сравнении с полученной из рентгеноструктурных данных при излучении $Co\ K\alpha_1$ интегральной шириной пика (322002) W_i . В целом значения изомерного

сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ дублетов 1 и 2 хорошо согласуются с литературными данными для квазикристаллической фазы системы Al–Cu–Fe.

Увеличение температуры и времени отжига приводит к постепенному исчезновению дублета 3. Кроме того, для дублетов 1 и 2 наблюдаются изменения ширины линии на полувысоте $\Gamma_{1/2}$ и квадрупольного расщепления Δ , что свидетельствует об изменениях в локальном окружении атомов железа. Э изменения указывают на релаксацию дефектов квазикристаллической решетки и эволюцию окружения атомов железа в направлении равновесной конфигурации.

Таблица 2. Параметры мёсбауэровских спектров и интегральная ширина пика (322002) на рентгеновских дифрактограммах для полученного механическим сплавлением с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме а1 сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ после отжига в аргоне при указанных температуре и продолжительности отжигов.

Условия отжига		Дублет 1				Дублет 2				S_2/S_1	Дублет 3				$W_i, ^\circ$
T, $^\circ\text{C}$	Время, мин.	$\Gamma_{1/2}$, мм/с	δ , мм/с	Δ , мм/с	S_1 , %	$\Gamma_{1/2}$, мм/с	δ , мм/с	Δ , мм/с	S_2 , %		$\Gamma_{1/2}$, мм/с	δ , мм/с	Δ , мм/с	S_3 , %	
650	15	0,27	+0,25	0,22	31,2	0,31	+0,26	0,47	53,1	1,75	0,32	+0,12	0,37	15,7	0,91
730	40	0,27	+0,25	0,22	33,3	0,30	+0,26	0,48	56,1	1,73	0,32	+0,12	0,45	10,6	0,70
800	15	0,27	+0,24	0,19	32,1	0,29	+0,26	0,48	60,8	1,94	0,20	+0,12	0,52	7,1	0,68
820	30	0,26	+0,24	0,19	34,5	0,27	+0,25	0,49	62,0	1,82	0,12	+0,12	0,55	3,5	0,56

Процесс термической релаксации квазикристаллической структуры отражается также и на ширине дифракционных линий, отвечающих квазикристаллической фазе. Дефекты, связанные как с разупорядочением кристаллической структуры, так и с локальным смещением атомов относительно их кристаллографических позиций вносят вклад в ширину рентгеновской линии. Уменьшение интегральной ширины пика (322002) при увеличении температуры и продолжительности отжига указывает на постепенное повышение совершенства квазикристаллической структуры. Таким образом, показано, что при высокотемпературных отжигах происходит релаксация дефектов квазикристаллической решетки и эволюция окружения атомов железа в направлении равновесной конфигурации, что сопровождается перераспределением атомов железа между характерными позициями в квазикристаллической решетке.

Для понимания возможных механизмов эволюции кристаллической структуры, обеспечивающих формирование квазикристаллической фазы, были исследованы и сопоставлены атомные конфигурации в квазикристаллической фазе и в близких по составу кристаллических фазах системы Al–Cu–Fe. Показано, что с точки зрения локальных атомных конфигураций икосаэдрический квазикристалл не является исключением, а представляет собой аналог кристаллических фаз Al_2Cu (C16), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (E9_a), твердого раствора со структурой B2 и сверхструктур на его основе. Локальный топологический порядок, аналогичный атомной конфигурации 43343, характерной для кристаллических фаз Al_2Cu (C16), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (E9_a) и твердого раствора со структурой B2, можно обнаружить в квазикристаллической структуре, построенной из ромбоэдров Аммана. На рисунке 4 представлены результаты компьютерного моделирования икосаэдрических квазикристаллов. Квазикристалл был построен из сплюснутых и вытянутых ромбоэдров Аммана с атомами Al в вершинах. На рисунках 4 а и б, дана суперпозиция четырех- и двухплоскостных сеток в плоскости, перпендикулярной оси

симметрии третьего порядка, то есть рисунки представляют собой проекции положений всех атомов, лежащих в слоях толщиной 2 Å и 1 Å, соответственно. Сетки, подобные конфигурации 43343 в икосаэдрическом квазикристалле также могут наблюдаться в одной атомной плоскости (возможно, с некоторой незначительной волнистостью) в направлениях, отличных от двух-, трех- или пятикратных осей симметрии

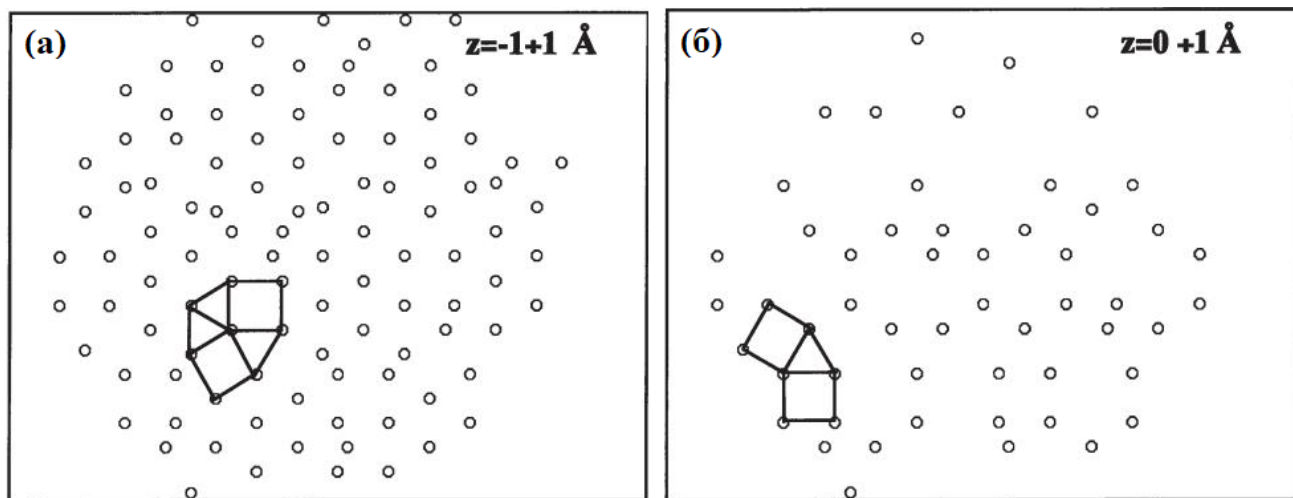


Рисунок 4. Атомные сетки в икосаэдрическом квазикристалле, построенном из ромбоэдров Аммана в плоскости, перпендикулярной оси симметрии третьего порядка. Линиями обозначена конфигурация, аналогичная атомной конфигурации 43433 для кристаллических фаз.

Таким образом, показано, что структурные элементы и атомные конфигурации, присутствующие в кристаллических интерметаллидах, также существуют в икосаэдрическом квазикристалле Al–Cu–Fe. Для описания экспериментально наблюдаемого процесса упорядочения предложен механизм формирования квазикристаллической фазы путем атомного упорядочения в тройных интерметаллидах, обеспечивающийся топологически сходными структурными элементами и атомными конфигурациями в квазикристалле и его кристаллических предшественниках.

Выполнено подробное исследование фазовых превращений в сплаве $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ при механическом сплавлении и последующих отжигах. Показано, что при разной продолжительности механоактивационной обработки ход фазовых превращений при отжиге носит сходный характер, при этом все превращения в сплаве, подвергнутом более длительной механоактивационной обработке, протекают при более низких температурах. Образец, после механоактивации в течение 2 часов, содержит две интерметаллидные фазы: твердый раствор с ОЦК структурой типа A2 и двойную фазу Al_2Cu . Кроме того, в сплаве содержится значительное количество непрореагировавших исходных элементов – Al, Cu и Fe. Увеличение времени механоактивации до 4 часов привело к значительному снижению содержания чистых Al и Fe, присутствие Cu в образце, обработанном в течение 4 часов, не обнаружено. Увеличение времени обработки привело к увеличению количества фазы со структурой A2 и упорядочиванию твердого раствора по структурному типу D0₃.

На рисунке 5 приведены зависимости фазового состава от температуры нагрева. Общий ход фазовых превращений для обоих исследованных образцов носит сходный характер, при этом все превращения в сплаве, подвергнутом более длительной механоактивационной

обработке, протекают при более низких температурах. В обоих случаях на начальном этапе нагрева ($T = 25 - 290^\circ\text{C}$) происходит превращение тройной фазы со структурой A2 в фазу со структурой $D0_3$. На этом этапе также происходит постепенное растворение в интерметаллической матрице непрореагировавших при механосплавлении чистых элементов, содержание двойного интерметаллида Al_2Cu при этом возрастает до 10-15 об. %.

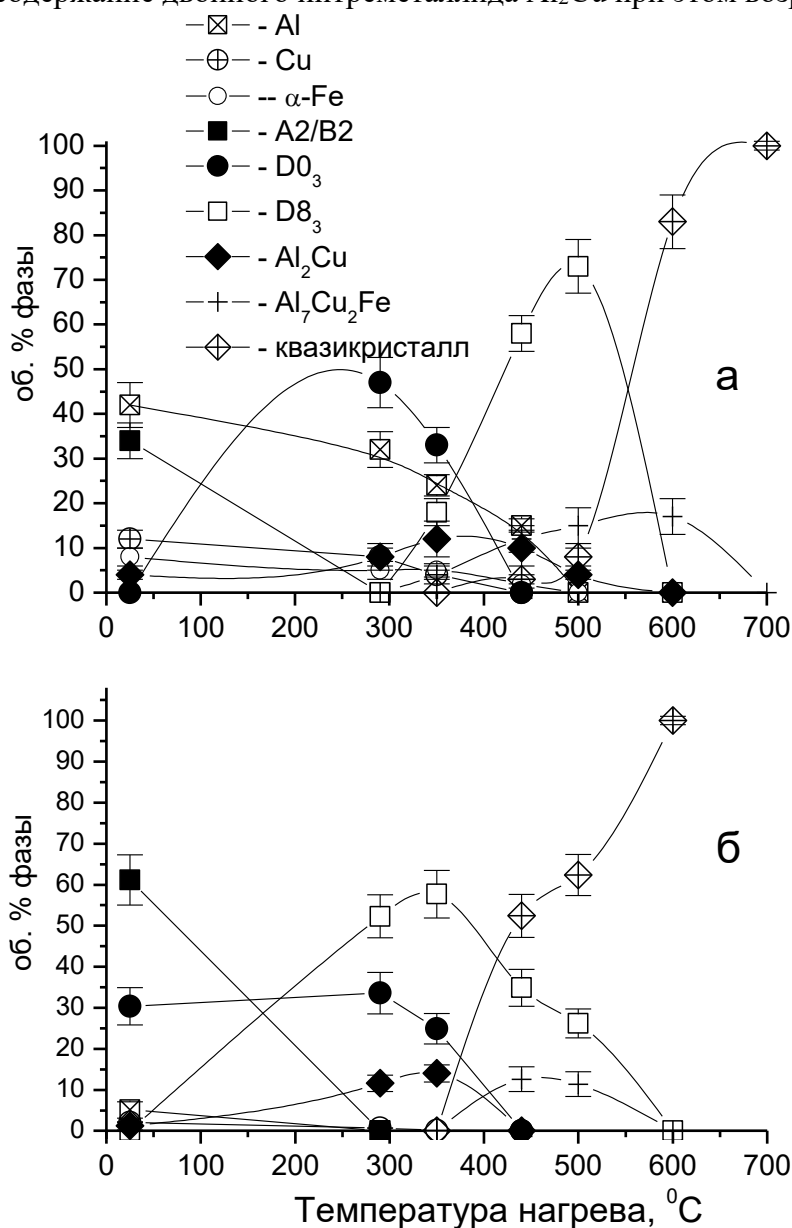


Рисунок 5. Эволюция фазового состава при нагреве образцов $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, полученных совместной механоактивацией порошков чистых металлов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У со скоростью вращения валика 685 мин^{-1} в течение (а) двух и (б) четырех часов.

В следующем температурном интервале ($T = 350 - 500^\circ\text{C}$ для сплава, обработанного в течение двух часов и $290 - 350^\circ\text{C}$ для сплава, обработанного в течение четырех часов) происходит превращение фазы со структурой $D0_3$ в фазу со структурой $D8_3$. В интервале $350 - 440^\circ\text{C}$ для обоих образцов наблюдается образование фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, образование квазикристаллической фазы начинается при нагреве выше 440°C и 350°C для образцов, обработанных в течение 2 и 4 часов, соответственно. Рентгенографически однофазное квазикристаллическое состояние в этих образцах наблюдается, соответственно, при достижении температур 700°C и 600°C .

На рисунке 6 показаны изменения параметров мессбауэровских спектров для сосуществующих фаз при нагреве. Для дублета, связанного с фазой $D0_3$, температура отжига не влияет на значения δ и Δ , тогда как для фазы $D8_3$ начало образования квазикристаллической фазы при 440°C

приводит к значительным изменениям δ для обоих дублетов, можно предположить, что начало выделения квазикристаллов из фазы $D8_3$ сопровождается заметным изменением её химического состава.

Квазикристаллическая фаза, начинающая образовываться при 440°C , была, в аппроксимирована двумя симметричными дублетами с близкими изомерными сдвигами и

различными квадрупольными расщеплениями. Дальнейший нагрев сплава до 500 °С приводит к уменьшению Δ для второго дублета квазикристаллической фазы до значения, близкого к значению для стабильной fQC-фазы. С учетом того, что содержание фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ в сплавах после отжига при температурах 440 и 500 °С одинаково, наблюдаемое изменение значения параметра Δ можно рассматривать как свидетельство перехода примитивной фазы pQC в стабильную фазу fQC. Дальнейший нагрев сплава до 500 °С приводит к уменьшению Δ для второго дублета квазикристаллической фазы до значения, близкого к значению для стабильной fQC-фазы.

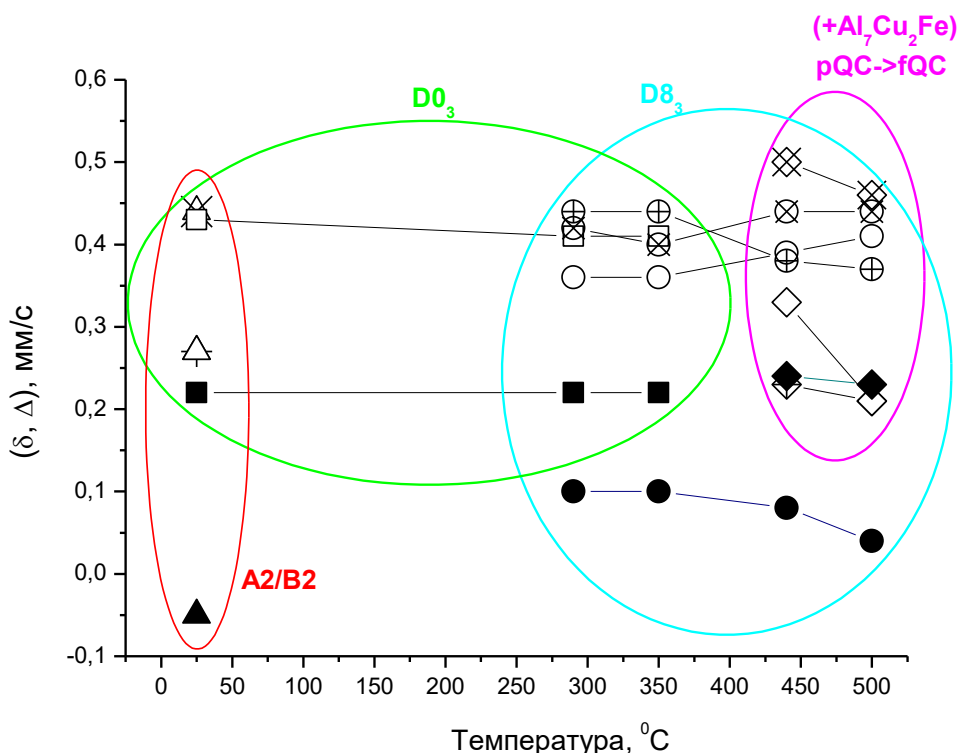


Рисунок 6. Влияние температуры нагрева на значения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ при аппроксимации центральной составляющей мессбауэровских спектров сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У со скоростью вращения водила 685 мин⁻¹ в течение четырех часов, несколькими компонентами.

Зная площадь подспектров, относящихся к каждой фазе, можно рассчитать относительное количество атомов Fe, относящихся к каждой из железосодержащих фаз. На рисунке 7 показаны зависимости количества атомов Fe в различных фазах от температуры нагрева. Поскольку точный химический состав фаз A2/B2, D0₃ и D8₃ неизвестен, корректное количественное сравнение данных о фазовом составе, полученных с помощью рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, невозможно; тем не менее, зависимости содержания фаз от температуры, полученные обоими

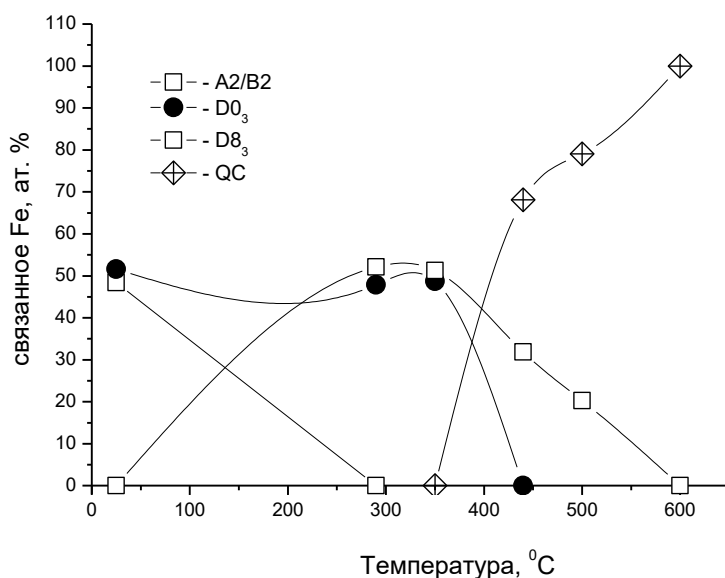


Рисунок 7. Зависимости количества атомов Fe, связанных в различных фазах, от температуры нагрева сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, полученного механоактивацией в планетарной шаровой мельнице АГО-2У со скоростью вращения водила 685 мин⁻¹ в течение четырех часов

методами, показывают одинаковые тенденции, ср. рисунки 5 и 7.

Следует также отметить, что мёссбауэровская спектроскопия позволила подтвердить сделанный на основе рентгенофазового анализа вывод о том, что фаза D8₃ содержит значительное количество железа, то есть её химический состав очень далек от ее прототипа – фазы Al₄Cu₉. Это подтверждает предположение о том, что фаза D8₃, как и D0₃, образовалась путем дальнейшего упорядочения твердого раствора со структурой A2/B2, и химический состав этих фаз с нагревом меняется плавно и достаточно близок к таковому для исходного твердого

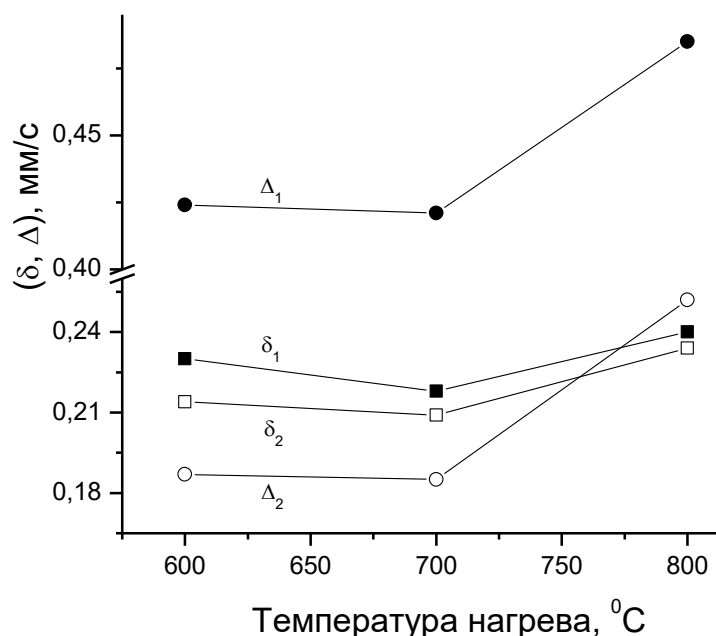


Рисунок 8. Влияние температуры нагрева на значения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ при аппроксимации мёссбауэровских спектров квазикристаллического сплава Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов, двумя дублетами.

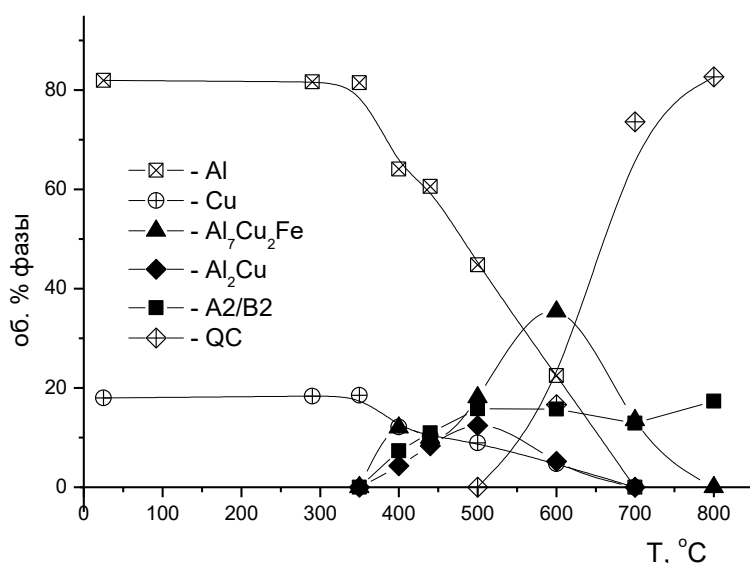


Рисунок 9. Эволюция фазового состава при нагреве образцов сплава Al₆₇Cu₂₂Fe₁₁, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин

раствора. Мёссбауэровская

спектроскопия также подтверждает, что в отожженных до 600 °C образцах, находящихся, по данным рентгеноструктурного анализа, в однофазном квазикристаллическом состоянии, при дальнейшем нагреве происходят процессы упорядочения и релаксации, параметры, соответствующие полностью упорядоченному однофазному квазикристаллическому состоянию достигаются (рисунок 8) только после нагрева до температуры 800 °C.

Исследованы процессы фазообразования при использовании в качестве исходного материала предварительно сформированного пересыщенного твердого раствора железа в меди, который затем механически сплавляли с алюминием. Показано, что при нагреве механосплавленной смеси (рисунок 9) происходит распад пересыщенного твердого раствора Cu(Fe) и одновременное образование фаз Al₂Cu, Al₇Cu₂Fe и твердого раствора со структурой A2, в котором при дальнейшем нагреве происходит упорядочение по структурному типу B2, при этом формирование фазы Al₇Cu₂Fe

происходит не через взаимодействие фаз Al_2Cu и твердого раствора, как наблюдалось при отжиге механосплавленной смеси чистых металлов, а непосредственно из исходных компонентов. Важным отличием эволюции фазового состава при механическом сплавлении алюминия и твердого раствора $\text{Cu}(\text{Fe})$ от синтеза сплава из чистых компонентов является то, что при отжиге не происходит упорядочение твердого раствора по более сложным структурным типам D0_3 и D8_3 .

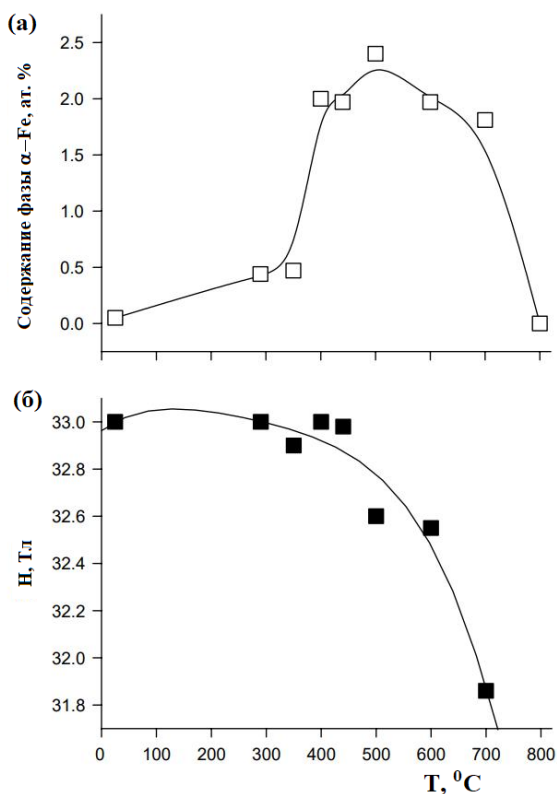


Рисунок 10. Зависимости содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$ (а) и сверхтонкого внутреннего магнитного поля на ядрах железа (б) от температуры отжига сплава $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин

Мёссбауэровские спектры этих образцов после механоактивации представляет собой аморфоподобный секстет и отвечают пересыщенному твердому раствору $\text{Cu}(\text{Fe})$ с содержанием Fe около 60 ат.%, спектры указывают на наличие в образцах небольшого количества $\alpha\text{-Fe}$, количество которого возрастает после нагрева сплава до 350 $^{\circ}\text{C}$. Мёссбауэровские спектры образцов, нагретых в диапазоне 400 – 700 $^{\circ}\text{C}$, состоят из слабого секстета $\alpha\text{-Fe}$ и центральной компоненты, являющейся суперпозиций нескольких неразрешенных субкомпонентов, относящихся к атомам Fe в фазах A2/B2 , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и квазикристаллической фазе. Рисунок 10, а, показывает, что содержание фазы $\alpha\text{-Fe}$ резко увеличивается между 350 и 400 $^{\circ}\text{C}$, что доказывает, что она образуется непосредственно в результате распада пересыщенного раствора $\text{Cu}(\text{Fe})$. На рисунке 10, б показана зависимость сверхтонкого магнитного поля секстета $\alpha\text{-Fe}$ от температуры нагрева, эта величина стабильна до 440 $^{\circ}\text{C}$, ее уменьшение при более высоких температурах может быть связано с растворением Al в фазе $\alpha\text{-Fe}$.

Компактированием получены объёмные образцы квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Fe . Показано, что консолидированные квазикристаллические сплавы могут наследовать структурную неоднородность, обусловленную особенностями фазовых превращений при нагреве. Структуру компактированного квазикристаллического образца исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Зерна квазикристаллов имеют размеры более 500 нм и характеризуются относительно ровными границами. В этих зернах проявляется контраст, отражающий так называемую субзеренную структуру с характерным размером 20 нм. Обнаружены структурные неоднородности в виде пакетов линейных цепей или длинных частиц с размерами до 150 нм, ориентированных в двух, а иногда в трех направлениях, такие структуры «паркетного» типа характерны для модулированных периодических и квазипериодических структур, формирующихся в результате спинодального расслоения твердого раствора на две фазы с изоморфными кристаллическими решетками. При вращении образца вокруг направления,

соответствующего одному плотному ряду рефлексов на электронограмме обнаружено периодическое появление и исчезновение контраста и периодическое погасание и высвечивание промежуточных рефлексов в этом ряду. На дифракционной картине, представленной на врезке к рисунку 11, видны плотные ряды рефлексов, состоящие из основных и дополнительных рефлексов. В ряду между двумя интенсивными рефлексами (например, нулевым и *b* на рисунке 11) наблюдаются еще два меньшей интенсивности. Темнопольное изображение, сформированное в рефлексе «с» проявляет обратный контраст по отношению к темнопольному изображению в рефлексе «*b*». Это подтверждает, что основные и дополнительные рефлексы сформированы дифрагированными лучами от разных участков модулированной субзеренной структуры.

Внутри зерна обнаруживаются нарушения периодичности и ориентированности квазипериодической модулированной структуры. Показано, что наблюдаемые особенности структуры отвечают образованию проявляющихся в виде квазипериодической модулированной структуры доменов упорядочения в икосаэдрической квазикристаллической фазе.

Исследовалось влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Cr. Квазикристаллические фазы в этой системе обнаруживались в достаточно широком

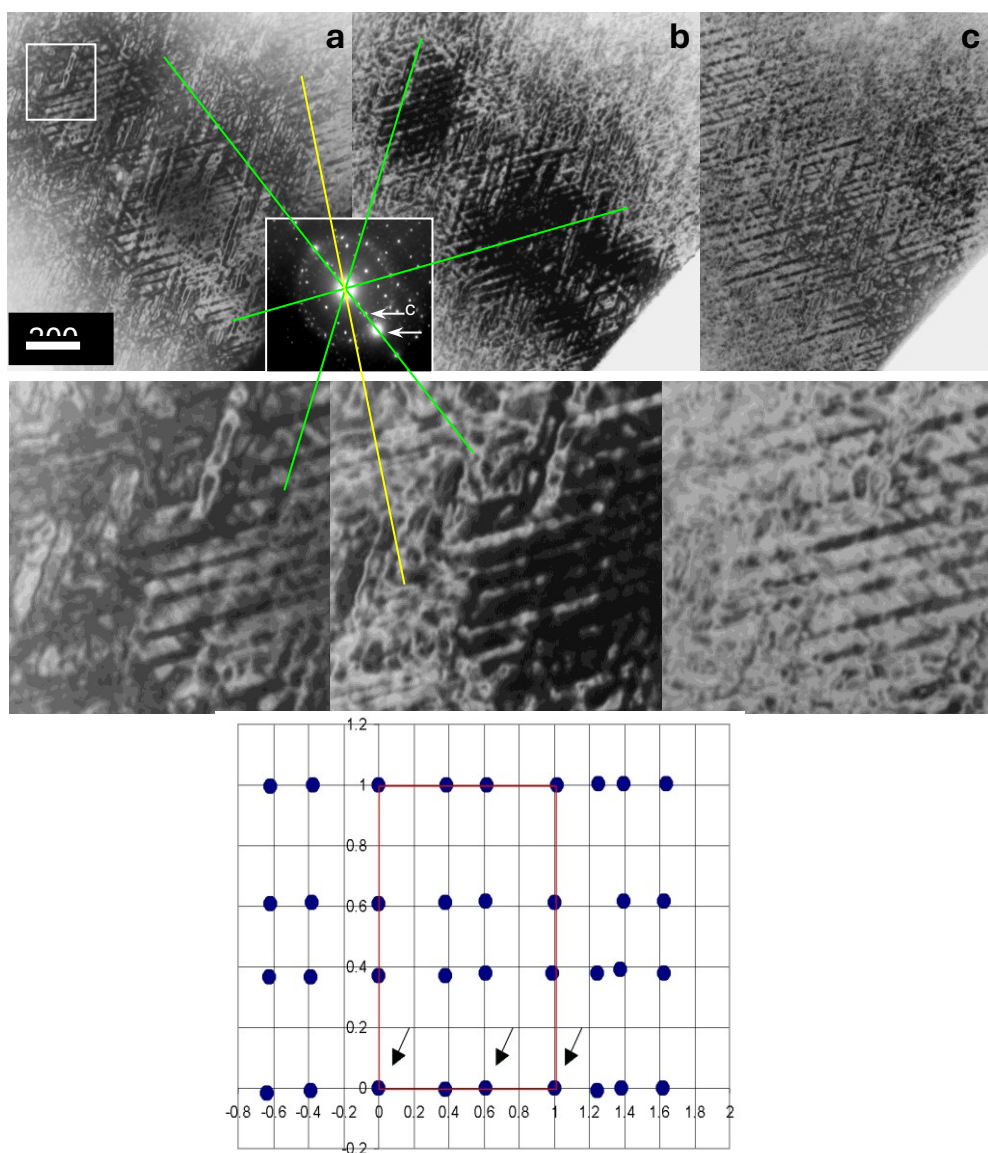


Рисунок 11. Электронномикроскопические изображения компактированного квазикристаллического образца, полученного механическим сплавлением из чистых металлов в течение 4 часов сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, компактированного под давлением 4.5 ГПа при температуре 800 °С с выдержкой под давлением 10 с. а - светопольное изображение, б,с - темнопольные изображения в рефлексах, отмеченных на электронномикроскопической дифракционной картине на врезке. На схеме приведены рефлексы с электронномикроскопического изображения квазикристалла. Стрелками указаны нулевой рефлекс и рефлексы *b* и *c*.

концентрационном интервале (рисунок 1), при этом сведения о формировании квазикристаллических фаз этой системы в механосплавленных материалах в литературе практически отсутствуют, поэтому для исследований были выбраны, с учетом литературных данных, составы в широком интервале концентраций (рисунок 12).

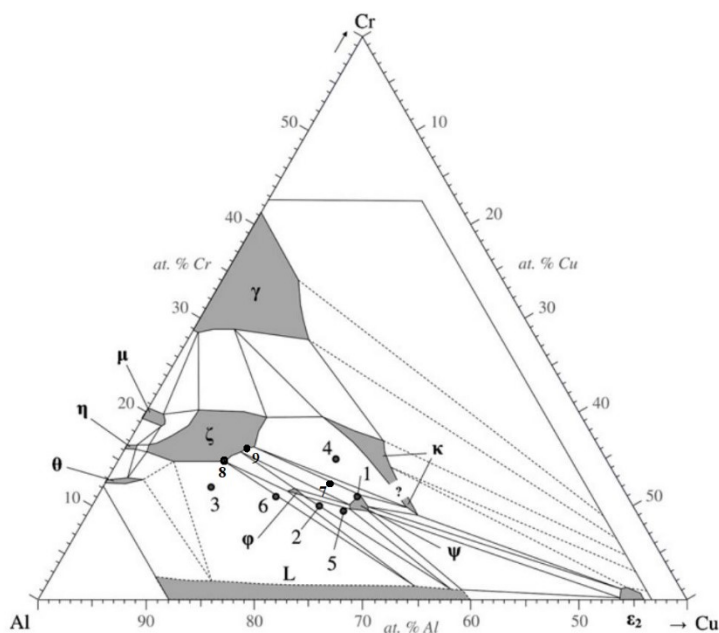


Рисунок 12. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Al–Cu–Cr при 700 °C [96] и составы сплавов: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Cr}_{11}$ (1), $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{21}\text{Cr}_{10}$ (2), $\text{Al}_{78}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{12}$ (3), $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ (4), $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{23,5}\text{Cr}_{9,5}$ (5), $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16,5}\text{Cr}_{11,5}$ (6), $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{13}$ (7), $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{15}$ (8), и $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ (9).

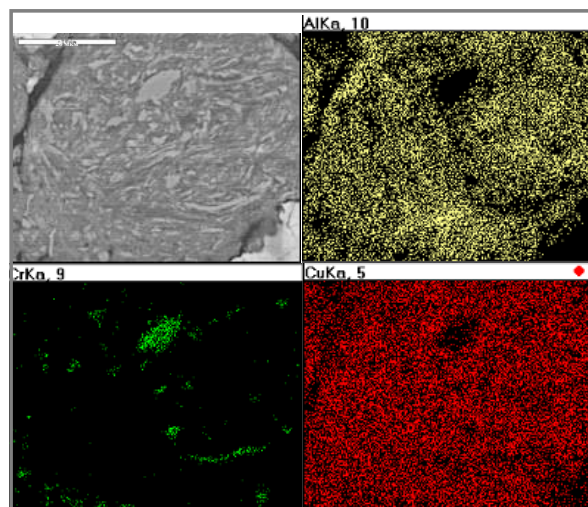


Рисунок 13. Микроструктура порошка сплава $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{21}\text{Cr}_{10}$ (2) после 1 часа механического сплавления

Показано, что при механическом сплавлении в этой системе происходит формирование механокompозитов со слоистой структурой (рисунок 13), толщина слоев в зависимости от условий и времени обработки может уменьшаться до 1 мкм. Установлено, что слои главным образом формируются из более мягких алюминия и меди, в то время как хром, обладающий более высокой твердостью, остается в виде отдельных частиц сферической формы.

Отжиг механосплавленных образцов этой системы показал формирование значительного количества двойных и тройных фаз, в том числе и фазы, идентифицированной как декагональный квазикристалл. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что при отжиге механосплавленных порошков системы Al–Cu–Cr образуется декагональная квазикристаллическая фаза с периодом трансляции вдоль оси десятого порядка 1,26 нм, то есть относящаяся к семейству декагональных квазикристаллов D_3 . Все исследованные составы системы Al–Cu–Cr при отжиге содержали различное количество декагональной квазикристаллической фазы, ее максимальное содержание (~90–95 об.%) было достигнуто в сплавах $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{21}\text{Cr}_{10}$ и $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16,5}\text{Cr}_{11,5}$, после отжига при 635 °C в течение 1 ч.

Для получения дополнительной информации о составе и термической стабильности декагональной квазикристаллической фазы исследуемой системы и для выявления состава сплава, обеспечивающего формирование однофазной квазикристаллической структуры при механическом сплавлении и последующем отжиге, были получены и исследованы литые сплавы нескольких составов. Установлено, что состав образующийся в литых сплавах

декагональной фазы лежит в диапазоне 71–73 ат.% Al, 8–13 ат.% Cu и 15–20 ат.% Cr. Декагональная фаза в сплаве $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{21}\text{Cr}_{10}$, который содержит только две фазы, имеет состав $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$, поскольку для этого сплава внутри зерен декагональной фазы не обнаружено никаких примесей или включений дополнительных фаз, то есть состав декагональной фазы, определенный для этого сплава, является наиболее точным. Поэтому состав $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ был выбран для дальнейших исследований по формированию однофазного декагонального квазикристаллического сплава путем совместной механоактивации порошков чистых металлов и последующего отжига.

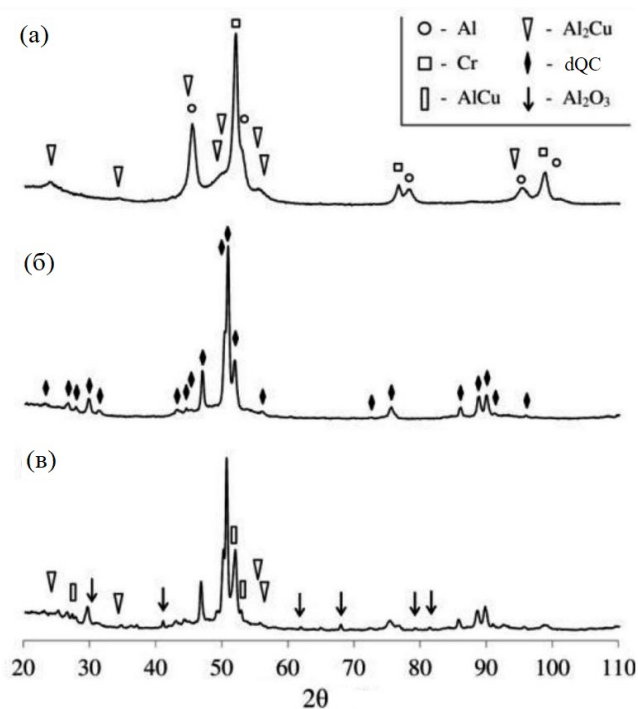


Рисунок 14. Рентгеновские дифрактограммы механосплавленного в течение 14 часов порошка $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ (а), того же порошка, отожжённого при 700 °С в течение 1 часа (б) и того же порошка, отожжённого при 700 °С в течение 1 часа с последующим нагревом в калориметре до 1250 °С



Рисунок 15. Светлопольное изображение (просвечивающий электронный микроскоп) (а) и картины дифракции электронов вдоль осей 10-го (б) и 2-го (в) порядков для сплава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$, приготовленного путем механосплавления в течение 14 часов с последующим отжигом при 700 °С в течение 1 часа

Механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав состава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$. Исходный механосплавленный порошок состоял из фаз исходных Al и Cr, а также двойной фазы Al_2Cu (рисунок 14, а). Отжиг до 700 °С приводит к образованию однофазной декагональной квазикристаллической структуры (рисунок 14, б), что декагональный квазикристалл стабилен до 923 °С, выше этой температуры он претерпевает инконгруэнтное двухстадийное плавление, завершающееся при 1100 °С.

Полученный декагональный квазикристаллический сплав исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 15, а, показано светлопольное изображение наноструктурного порошка со средним размером зерна около 60 нм. Две картины дифракции электронов (рисунок 15, б и в) указывают на то, что отожженный образец сплава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ представляет собой декагональный

квазикристалл. Дифракционный спектр на рисунке 15, б, в основном снятый от одного зерна, показывает 10-кратную симметрию, тогда как приведенная на рисунке 15, в, дифракционная картина является типичной для съёмки вдоль оси 2 порядка. Периодичность вдоль 10-кратной оси, измеренная на основе с рисунка 15, в, и уточненная путем индексации соответствующей картины рентгеновской дифракции, составляет 1,264 нм, что совпадает как с литературными данными, так и результатами полученными для декагональной квазикристаллической фазы в механосплавленных и отожженных сплавах других составов.

Исследованы процессы фазообразования при использовании в качестве исходного материала предварительно сформированной механическим сплавлением смеси хрома и меди, который затем механически сплавляли с алюминием. На дифрактограмме образца после механического сплавления присутствуют отражения только от фазы Al_2Cu и ОЦК фазы (рисунок 16, а). На калориметрической кривой этого сплава можно отметить два экзотермических эффекта, первый эффект, наблюдаемый в широком интервале температур (~ 250 - 570 °C), возможно, соответствует образованию кристаллической фазы со структурой $D0_3$ и началу образования декагональной фазы (дифрактограмма этого состояния приведена на рисунке 16, б), а второй – переходу в однофазное квазикристаллическое состояние, подтвержденная дифрактограммой, представленной на рисунке 16, в.

Учитывая возможный химический состав для фазы со структурой $D0_3$, можно предположить, что эта фаза идентична фазе $\lambda-Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$, имеющей кубическую структуру. С учетом идентичности фаз $D0_3$ и λ -фазы, последовательность фазовых превращений при формировании однофазной декагональной квазикристаллической структуры при использовании в качестве исходного материала предварительно сформированной механическим сплавлением смеси хрома и меди, который затем механически сплавляли с алюминием сходна с наблюдаемой для случая механосплавления из смеси чистых металлов, с тем отличием, что в первом случае λ -фаза образуется в значительных количествах.

Таким образом, для состава $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$ механическим сплавлением с последующим отжигом получен

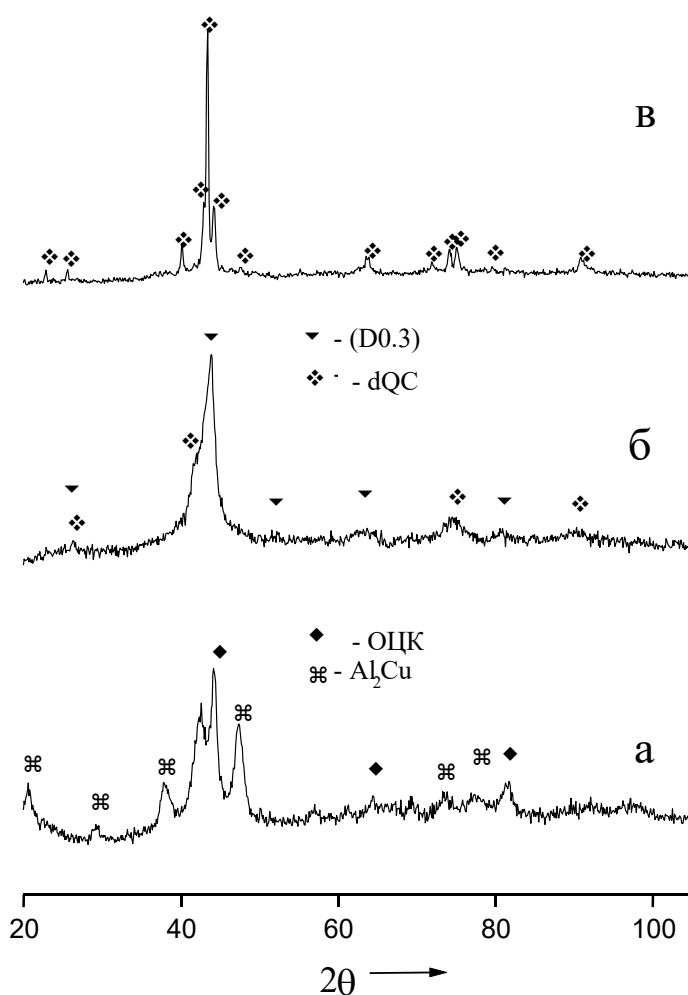


Рисунок 16. Дифрактограммы образца, подвергнутого дополнительной механоактивационной обработке в планетарной мельнице МАПФ-2М в течение 10 + 20 минут: а - непосредственно после обработки; б - нагрев до 540 °C; в - нагрев до 720 °C.

однофазный квазикристаллический сплав. Состав этого сплава $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{22}\text{Cr}_{11}$ достаточно далек от состава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$, для которого однофазная квазикристаллическая структура была получена механическим сплавлением порошков чистых металлов с последующим отжигом. Следует заключить, что образование декагональной квазикристаллической фазы в исследуемой системе возможно в достаточно широком концентрационном интервале компонентов.

В главе 3 на основе литературных и экспериментальных данных рассмотрены и проанализированы закономерности, определяющие образование тех или иных равновесных кристаллических фаз при механическом сплавлении и последующих отжигах в исследуемых тройных и двойных краевых системах, последовательность эволюции фазового состава, ведущей к формированию квазикристаллических фаз исследуемых систем, последовательность эволюции микроструктуры порошковых сплавов исследуемых систем, их морфологии и гранулометрического состава, структуры и фазового состава в исследуемых системах при механосплавлении и последующих термических обработках.

Выполнен анализ закономерностей формирования интерметаллических соединений в исследуемых тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr и двойных краевых системах при механическом сплавлении и последующих отжигах. Показано, что фазообразование при механическом сплавлении и последующих отжигах в исследуемых тройных системах, равно как и в двойных краевых системах, носит избирательный характер. Показано, что при механическом сплавлении и последующем отжиге наблюдается преимущественное образование фаз с кристаллической решеткой, относящейся к классу симметрии более высокого порядка и обладающих большим равновесным концентрационным интервалом существования. Установлено, что как в системе Al-Cu-Fe , так и в системе Al-Cu-Cr при отжиге может реализоваться последовательное упорядочение ОЦК структуры $A2 \rightarrow D0_3 \rightarrow D8_3$ с последовательным приближением состава фазы к общему составу сплава.

Определены общие закономерности, определяющие последовательность протекающих при механическом сплавлении и нагреве механоактивированных сплавов Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr фазовых превращений. Химическое взаимодействие компонентов в двойных системах, образующих исследуемую тройную, весьма различно. В системах Al-Cu и Al-Fe наблюдается отрицательная теплота образования химических соединений, в то время как система Fe-Cu имеет значительную положительную теплоту смешения. Силы химического отталкивания между атомами железа и меди играют важную роль в перераспределении элементов между фазами в процессе нагрева смеси. Схема фазовых превращений, представленная на рисунке 17, а, показывает, что фазы, образующиеся на начальных этапах нагрева, обогащены либо Cu (Al_2Cu), либо Fe (фазы со структурой $A2/B2$ или $D0_3$), то есть на начальном этапе превращений медь и железо максимально отдалены друг от друга. При дальнейшем нагреве происходит постепенное приближение химических составов сосуществующих фаз к среднему химическому составу сплава. Тройные фазы образуются из двойных или псевдодвойных фаз на основе Al , что сопровождается ярко выраженным экзотермическим эффектом, то есть, несмотря на химическое отталкивание атомов Fe и Cu , тройные фазы более химически устойчивы, нежели двойные интерметаллиды. Химический состав образующихся при дальнейшем повышении температуры фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и фазы со структурой $D8_3$ уже близки к общему составу сплава; на последней стадии превращения происходит формирование стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы, соответствующей изучаемому составу $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$.

В случае механического сплавления чистого Al и твердого раствора Cu–Fe фазы A2 и Al_2Cu образуются на одной и той же стадии нагрева, как это показано на рисунке 17, б. Как твердый раствор на основе α -Fe со структурой A2, так и интерметаллид термодинамически предпочтительны по отношению к пересыщенному твердому раствору Cu–Fe. Превращение при нагреве в данном случае сопровождается частичной сегрегацией Fe из пересыщенного твердого раствора Cu–Fe, о чем свидетельствуют данные мёссбаэровской спектроскопии, см. рисунок 10.

Схема перераспределения компонентов при формировании однофазного квазикристаллического сплава при механическом сплавлении смеси чистых компонентов для системы Al–Cu–Cr приведена на рисунке 17, в, для случая формирования однофазной квазикристаллической структуры при двухступенчатом механическом сплавлении схема будет носить сходный характер с тем отличием, что формирование двойного интерметаллида Al_2Cu происходит уже на этапе отжига. При механосплавлении как из чистых так и из смеси алюминия и предварительно механоактивированной смеси меди и хрома на промежуточных этапах отжига наблюдается сосуществование фаз Al_2Cu и D0_3 , что, в сочетании с образованием фазы D0_3 в значительных количествах, периодом решетки этой фазы, значительно отличающимся от значений для равновесной фазы λ и отсутствием в

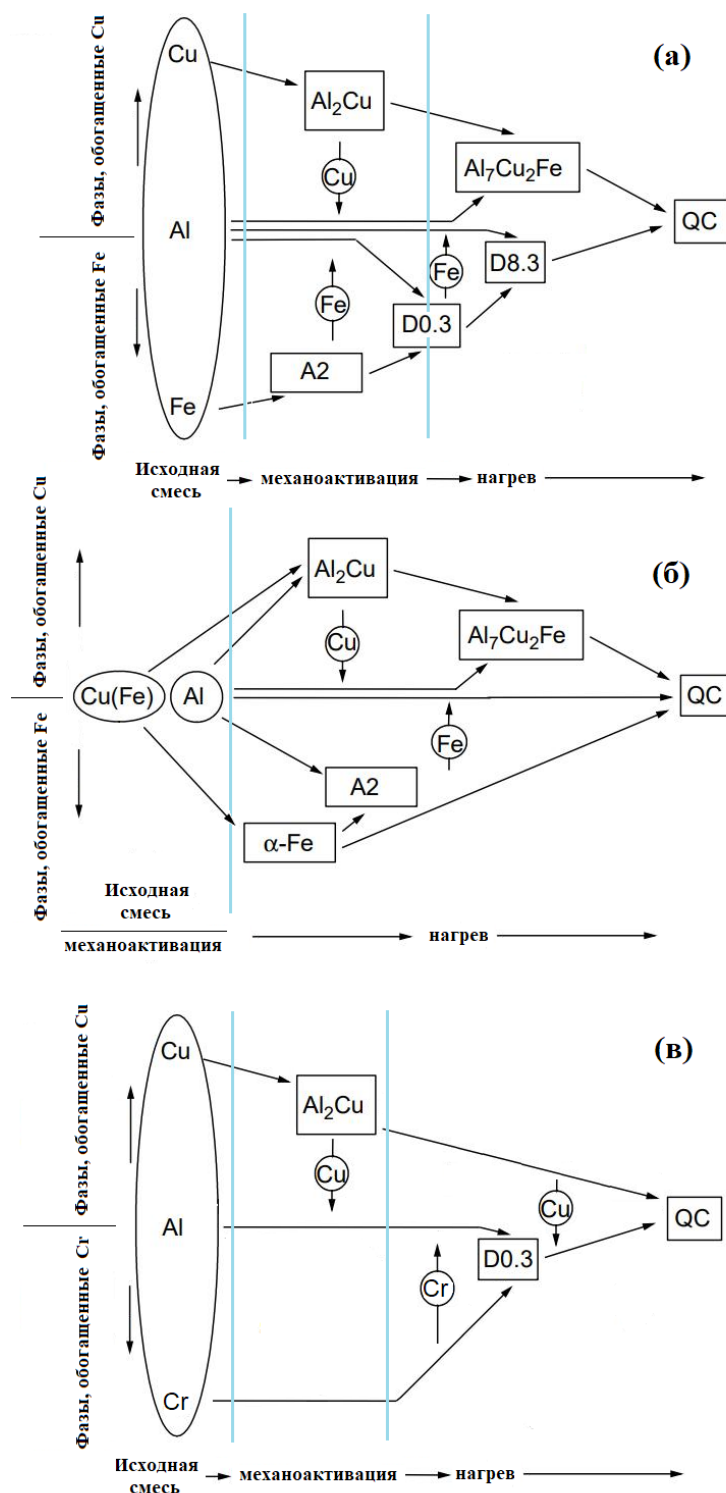


Рисунок 17. Схемы перераспределения элементов между образующимися фазами (а) в процессе механосплавления из чистых компонентов и последующего нагрева сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, (б) в процессе двухэтапного механосплавления и последующего нагрева сплава $\text{Al}_{70}(\text{CuFe})_{30}$, и (в) в процессе механосплавления из чистых компонентов и последующего нагрева сплава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$

структуре фазы чистого хрома говорит о том, что фаза со структурой $D0_3$ обогащена хромом относительно общего состава сплава. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к формированию из смеси фаз Al_2Cu и $D0_3$ с преобладанием последней фазы (для двухступенчатого механосплавления) или смеси фаз Al_2Cu и $D0_3$ с присутствием следов чистого хрома, в однофазную квазикристаллическую структуру.

Таким образом, последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и при последующей термической обработке в тройных системах определяется термодинамическими параметрами взаимодействия в двойных краевых системах. Показано, что фазовые и структурные превращения в тройных системах $Al-Cu-Fe$ и $Al-Cu-Cr$ при механическом сплавлении и последующем нагреве определяются тенденцией к гомогенизации химического состава сплавов, при этом последовательность фазовых превращений обусловлена термодинамическими характеристиками существующих в исследуемой системе фаз, прежде всего – отрицательной теплотой смешения в двойных системах $Al-Fe$, $Al-Cu$ и $Al-Cr$, и положительной теплотой смешения в двойных системах $Cu-Fe$ и $Cu-Cr$.

Исследована эволюция морфологии и гранулометрического состава порошковых смесей $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, а проведен анализ влияния параметров механоактивационной обработки и гранулометрических характеристик получаемых порошков на формирование квазикристаллических фаз при механическом сплавлении и последующем отжиге. На рисунке 18, а, представлена эволюция кривых распределения частиц порошков по размерам с увеличением продолжительности механоактивационной обработки. На первой стадии механического сплавления, кривая представляет собой бимодальное распределение, отвечающее крупным чешуйчатым частицам Al , покрытым мелкими частицами Cu , Cr или Fe . На второй стадии механического сплавления распределения трансформировались из бимодальных в ассиметричные одномодальные, положение основного пика сместилось с 430 до 60 мкм для $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и с 515 до 50 мкм для $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, на втором этапе происходит радикальное изменение морфологии и размеров частиц порошковых смесей. При переходе от второй к третьей стадии механического сплавления одномодальное распределение приобретает симметричный характер, основной пик смещается с 65 до 20 мкм для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, и с 50 до 15 мкм для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. На третьей стадии механического кривая распределения частиц по размерам не меняется.

На рисунке 18, б, представлена зависимость d_{50} в системах $Al-Cu-Fe$ и $Al-Cu-Cr$ от времени МА, полученная методом лазерной дифракции. Кривые для обеих систем можно разделить на три этапа: на первом происходит постепенное увеличение размера частиц, на втором этапе резкое уменьшение значения d_{50} , и, наконец, на третьем этапе достигается стационарное состояние. Закономерности эволюции макроструктуры и гранулометрического состава порошков систем $Al-Cu-Fe$ и $Al-Cu-Cr$ при механическом сплавлении, определяются конкуренцией процессов холодной сварки и хрупкого разрушения. На первом этапе частицы пластичных металлов деформируются и приобретают чешуйчатую форму, на втором этапе агломерированные частицы упрочняются, что приводит к доминированию механизма хрупкого разрушения, при этом форма частиц изменяется от чешуйчатой до равноосной, на третьем этапе достигается стационарное состояние, обусловленное равновесием между процессами хрупкого разрушения и холодной сварки. Для классификации образующихся при отжиге механосплавленных порошков квазикристаллов на основе данных о гранулометрическом

составе порошка и параметров процесса механического сплавления использовали метод машинного обучения с применением модели сверточной сети, результаты моделирования указывают на метастабильную природу декагональной квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr и позволяют предсказывать преимущественное формирование декагональной фазы в четырехкомпонентной системе Al-Cu-Fe-Cr при механическом сплавлении и последующем отжиге.

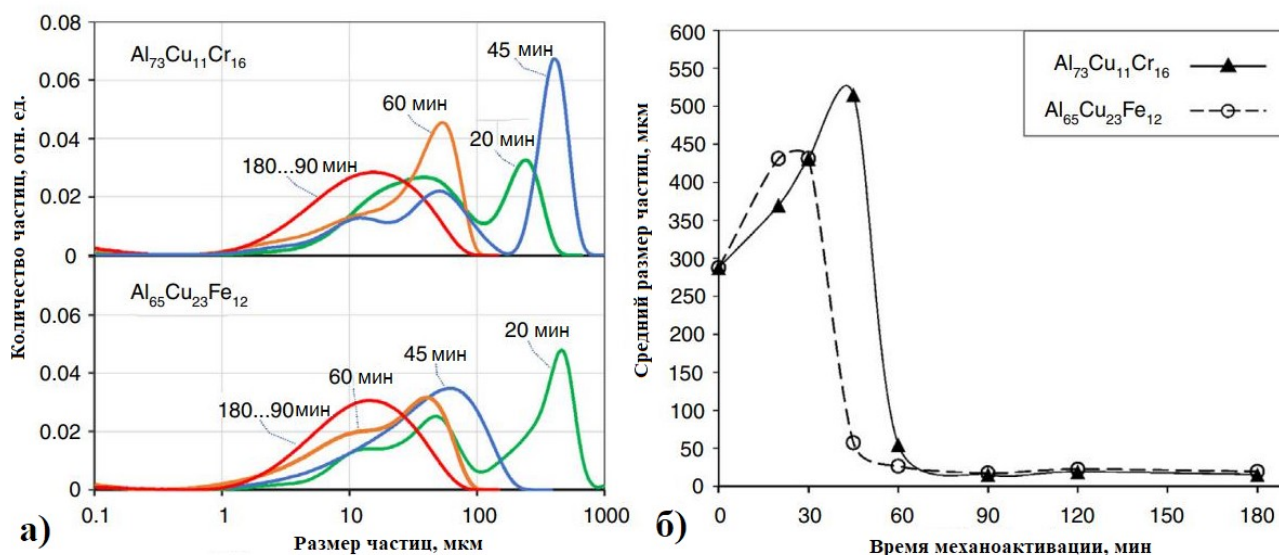


Рисунок 18. Эволюция распределения частиц по размеру (а) и среднего размера частиц d50 (б) порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в процессе механического сплавления.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и дифференциального термического анализа выполнен анализ фазовых превращений при нагреве механосплавленных порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Используемые режимы механоактивационной обработки обеспечили сохранение в образцах значительного количества остаточного алюминия или твердых растворов на его основе, что позволило наблюдать и идентифицировать протекающие при нагреве реакции с участием жидкой фазы.

Кривые дифференциального термического анализа представлены на рисунке 19. Чувствительность используемого прибора позволяет регистрировать не только широкие экзотермические максимумы, но и узкие эндотермические пики. Экзотермические эффекты можно связать с твердофазными реакциями компонентов, которые взаимодействуют с образованием интерметаллидов. Эндотермические пики более выражены при меньшей продолжительности механического сплавления, можно предположить, что они связаны с процессами плавления, которые будут обсуждаться позже.

После исключения эндотермических пиков выявляются следующие характерные особенности экзотермических эффектов:

а) Для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$: 1) размытый эффект в диапазоне 25 - 400 °C с максимумом при 150 - 200 °C; 2) размытый эффект в диапазоне 415 - 520 °C с максимумом при 450 °C; 3) ряд незначительных эффектов в диапазоне 550-750 °C.

б) Для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$: 1) размытый эффект в диапазоне 25 - 500 °C; 2) широкий пик в диапазоне 500 - 600 °C с максимумом при 550 °C; 3) пик при 675 °C.

Анализ отраженных на кривых дифференциального термического превращений позволяет сделать следующие заключения:

- I. Алюминий и медь при нагревании реагируют первыми в обеих системах, чем больше продолжительность время измельчения, тем ниже температура, при которой фазы чистых алюминия и меди окончательно исчезают из рентгеновских дифрактограмм. В системе Al-Cu-Fe фаза чистого алюминия исчезает после отжига при 600, 500 и 400 °С после 1, 2 и 3 часов механоактивационной обработки, соответственно, фаза чистой меди исчезает после отжига при 600 °С после 1 часа механоактивации и после отжига при 400 °С после 2 и 3 часов механоактивации. В системе Al-Cu-Cr превращения при нагреве развиваются медленнее, алюминий исчезает при отжиге до 650 °С после 1 и 2 ч механоактивации и при 600 °С после 3 ч механоактивации, медь исчезает после отжига при 600 °С после 1 часа механоактивации и после отжига при 400 °С после 2 и 3 часов механоактивации. Вероятно, что размытый экзотермический эффект в интервале диапазоне 25 - 400 °С (до 500 °С для сплава Al-Cu-Cr) с характерным максимумом при 150-200 °С для сплава Al-Cu-Fe связан с непрерывным образованием интерметаллида Al_2Cu . Это коррелирует с более высоким химическим сродством между Al и Cu, чем для других комбинаций элементов в этих системах. С учетом состава образующегося интерметаллида можно предположить, что его образование происходит в обогащенных медью областях сплава, вероятно, связанных с исходными частицами Cu.
- II. В механически спавленных порошках нагревании фазы Fe и Cr присутствуют до 650 - 700 °С. Железосодержащий интерметаллид Al_7Cu_2Fe образуется при температуре около 400 °С и существует до 650 - 700 °С. Принимая во внимание состав этого интерметаллида, можно сделать вывод, что он образуется в богатых железом областях механосплавленного порошка.
- III. Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза в системе Al-Cu-Fe образуется в диапазоне 500 - 650 °С с более низкой температурой образования при более длительном времени измельчения. Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза сосуществует с остаточным железом, фазой Al_7Cu_2Fe и твердым раствором в диапазоне 500 - 700 °С, что указывает на диффузионные ограничения твердофазных превращений.
- IV. В системе Al-Cu-Cr декагональная квазикристаллическая фаза при 400 - 600 °С с более низкой температурой образования при большем времени механоактивации. Квазикристаллическая фаза сосуществует с Al_2Cu и остаточными чистыми металлами в диапазоне 400 - 650 °С.
- V. В диапазоне 700-750 °С для системы Al-Cu-Fe наблюдается практически однофазное квазикристаллическое состояние, дальнейший нагрев приводит к образованию кубической фазы B2, что может быть связано с разложением квазикристалла при 870 °С (эндотермический пик на кривой дифференциального термического анализа).

VI. В системе Al-Cu-Cr квазикристаллическая фаза сосуществует с кристаллическими фазами очень близкого к ней химического состава в широком диапазоне температур от 600 до 900 °С.

Для системы Al-Cu-Fe острые эндотермические пики при (α) 543 - 546 °С, (β) 586-588 °С, (γ) 691 - 694 °С, (δ) 735 °С и (ε) 870 °С наблюдаются для сплавов после механического сплавления в течение 1 и 2 часов, см. рисунок 19, а и б. Увеличение времени механоактивации до 3 ч, как видно из рисунка 19, в, приводит к исчезновению пиков (α) - (γ). Пики (α) и (β) можно связать со сложными инвариантными превращениями, в которых твердый раствор на основе Al взаимодействует с интерметаллидами с образованием жидкой фазы L. Пик (α) относится к эвтектической реакции $(Al) + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe \rightarrow L$, которая протекает при 542 - 548 °С. Пик (β) может быть связан с реакцией $(Al) + Al_7Cu_2Fe \rightarrow L + Al_{23}Fe_4Cu$, которая протекает при 590 °С. Следует отметить, что интенсивность пиков (α) и (β) уменьшается с увеличением времени измельчения, что может быть связано с уменьшением количества фаз Al и Al_2Cu при повышенной температуре с увеличением продолжительности механоактивации. Также следует отметить, что фаза $Al_{23}Fe_4Cu$ сохранилась после охлаждения в сплаве после 3 часов механоактивации, то есть превращение (β) в этом случае является частично необратимым. Пик (γ) относится к реакции $B2 + Al_7Cu_2Fe \rightarrow L + iQC$, которая протекает при 695 °С, то есть образование квазикристаллической фазы частично происходит по инвариантному превращению через образование жидкой фазы. Следует подчеркнуть, что для всех механосплавленных образцов присутствие значительных количеств квазикристаллической фазы наблюдается уже

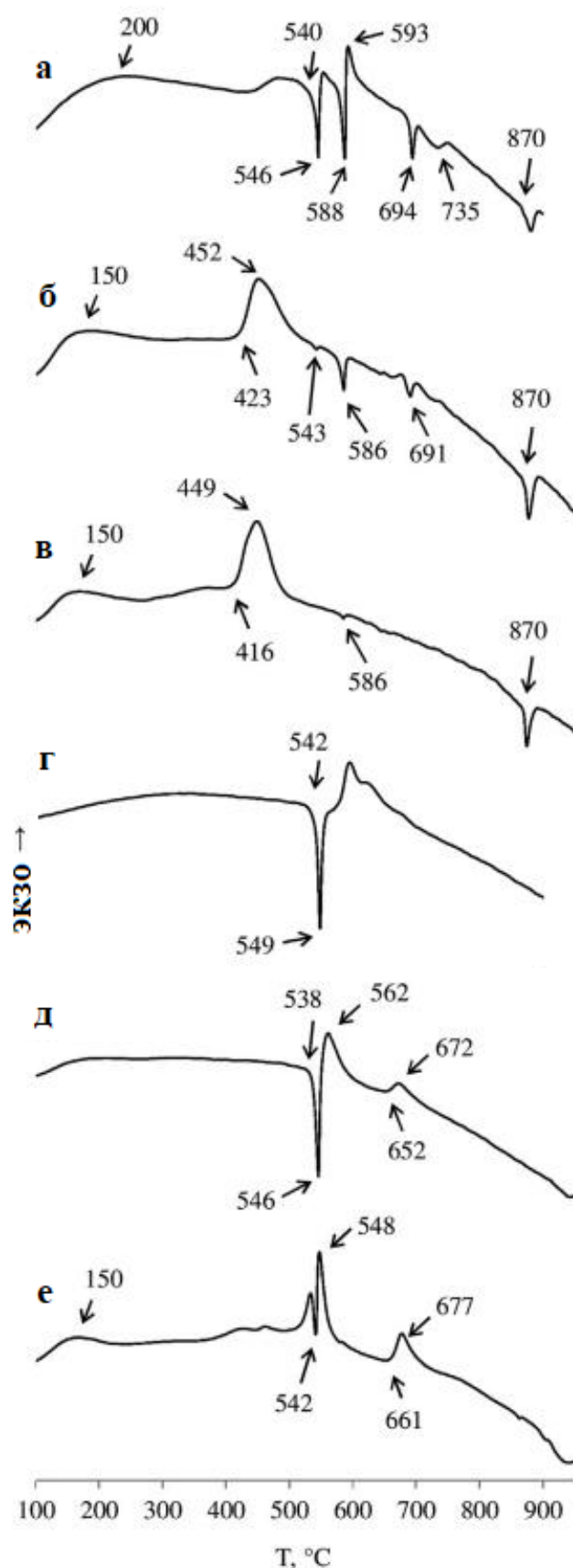


Рисунок 19. Кривые дифференциального термического анализа для порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (а) – (в) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (г) – (е), полученных механическим сплавлением в течение 1 (а), (г), 2 (б), (д) и 3 (в), (е) часов.

при отжиге до температур 400 – 650 °C, то есть наряду с вышеуказанной реакцией реализуется и твердофазный механизм. Очень слабый пик (δ), который присутствует только для образца, полученного механоактивацией в течение 1 ч, может быть связан с превращением $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4 + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe} \rightarrow \text{L} + \text{iQC}$, которое протекает при 740 °C. Следует предположить, что фаза $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ образуется в ходе описанных ранее экзотермических твердофазных процессов, а затем необратимо исчезает через указанную выше реакцию. В отличие от описанных выше эффектов, интенсивность пика (ε) не уменьшается с увеличением времени измельчения. Этот пик, очевидно, относится к тройной перитектической реакции $\text{iQC} \rightarrow \text{L} + \text{Al}_{13}\text{Fe}_4 + \text{B2}$, которая протекает при 882 °C.

Для сплавов системы Al-Cu-Cr на кривых дифференциального термического анализа наблюдается интенсивный эндотермический пик (ζ) при 542-546 °C. Увеличение времени механоактивации приводит к снижению интенсивности пика (ζ), однако он виден даже после обработки в течение 3 ч. К сожалению, для этой системы литературные данные о равновесных фазовых превращениях являются отрывочными. В этой системе, вероятно, существует тройное эвтектическое превращение $(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_{45}\text{Cr}_7 \rightarrow \text{L}$ при 545 °C, и наблюдаемый пик (ζ) может быть связан с этим превращением.

Таким образом, анализ эндотермических тепловых эффектов на кривых дифференциального термического анализа позволил экспериментально установить механизм фазовых превращений при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов, заключающийся в плавлении микрообъемов в соответствии с равновесными нонвариантными превращениями в тройных системах, этот механизм реализуется параллельно с твердофазными фазовыми превращениями, сопровождающимися экзотермическими тепловыми эффектами.

Исследованы связанные с полным или частичным плавлением процессы роста и рекристаллизации квазикристаллических зерен в механосплавленных порошках. Нагрев сплавов в dilatометре до 950 °C и дальнейшее охлаждение со скоростью 30...40 К/мин приводит к образованию грубого агломерата с губчатой спекшейся фракцией и крупными массивными частицами. Температура и скорость нагрева/охлаждения изменяются по сечению образца dilatометра, обеспечивая температурный градиент и различные тепловые условия для плавления и роста зерен, обеспечивающие формирование губчатой фракции в ближе к сердцевине образца и крупных частиц вблизи поверхности.

В агломератах можно выделить крупные частицы двух типов. Первый тип более крупных частиц – «гроздь» - для которых характерна сглаженная форма поверхности - наблюдается в сплаве системы Al-Cu-Fe. Эти частицы образуются при быстром охлаждении расплавленного квазикристаллического порошка. Второй тип – «брёвна» - для которых характерна поверхность с выраженными гранями и рёбрами - наблюдается для сплава системы Al-Cu-Cr. Можно предположить, что «брёвна» образуются в результате вторичной рекристаллизации, то есть за счет преимущественного роста некоторых зерен в квазикристаллическом порошке. Важно отметить, что рентгеноструктурный анализ выявляет в крупных частицах в обеих системах лишь незначительное (менее 5 об. %) присутствие вторых фаз, поэтому эти крупные частицы можно считать однофазными квазикристаллами.

На рисунке 20 представлены детали роста зерен в зонах сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, затронутых плавлением. Не было обнаружено никаких признаков постепенной огранки сферических частиц. Напротив, новые квазикристаллические зерна растут под поверхностью повторно затвердевшего неструктурированного материала: сначала на поверхность выходят ювенильные недекорированные вершины и ребра, затем проявляются новые совершенные грани, не имеющие пространственной координации с линиями роста и винциналами, присутствующими на гладких поверхностях расплавленных частиц (рисунок 20, а, б, в). Более того, рост новых граней приводит к растворению линий роста и винциналей на поверхности грани (рисунок 20, г, д). Рост винциналей также наблюдается, но они сохраняются только в пространстве между новыми большими зернами правильной додекаэдрической формы (рисунок 20, е, ж). Заключительной стадией этого процесса является образование правильного додекаэдра со срезанными ребрами (рисунок 20, и, к), в отличие от острых ребер для зерен, образованных вторичной рекристаллизацией.

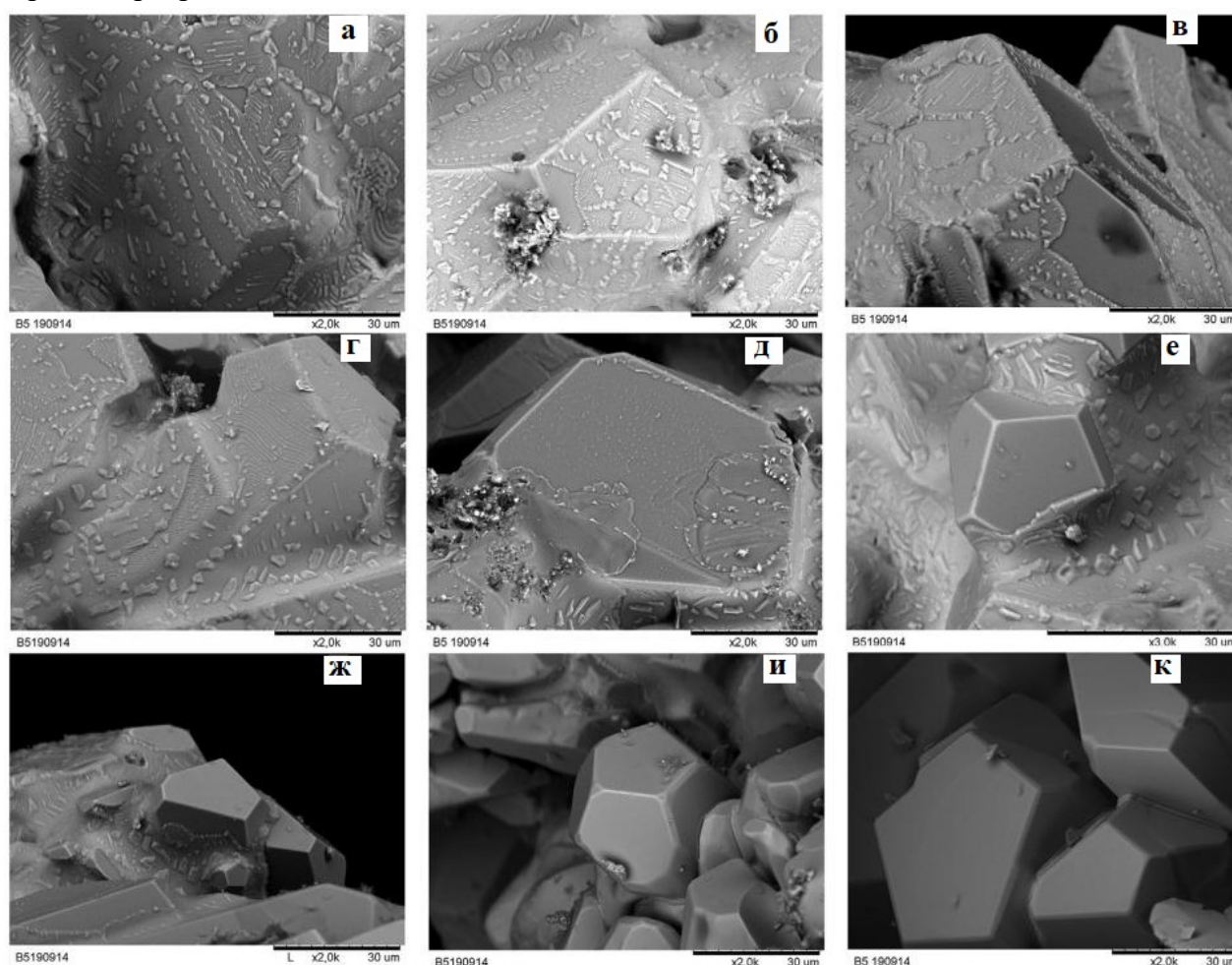


Рисунок 20. Рост новых квазикристаллических зерен из расплавленных зерен квазикристаллической фазы $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$

В отличие от системы Al-Cu-Fe , в системе Al-Cu-Cr может роста зерен за счет кристаллизации из расплава может не проявляться, поскольку температура плавления в этой системе близка к верхнему пределу нагрева, а охлаждение начинается почти сразу (950°C) после начала плавления (923°C). Вторичная рекристаллизация в твердом состоянии приводит к образованию отдельных зерен – «бревен» длиной $100\ldots 200$ мкм и диаметром $20\ldots 50$ мкм (см.

рисунок 21, а), которые сосуществуют с гораздо более мелкими (1..5 мкм) частицами порошка и их агрегатами, унаследованными от исходного механически сплавленного материала. «Бревна» имеют гладкие многоугольные, но почти круглые – можно насчитать 16...20 сторон многоугольника - торцы. Продольные грани «бревна» имеют рельеф с характерной для кристаллов продольной штриховкой роста, которая всегда параллельна действительным или возможным ребрам кристалла, в рассматриваемом случае штриховка роста параллельна оси десятого порядка декагонального квазикристалла. На рисунках 21, б, в, г, можно видеть зоны, где началось плавление. Расплавленный материал охватывает поверхность «бревна» – как на концах, так и вдоль цилиндрической поверхности, заполняет пространство между «бревнами» и заливает оставшийся нерасплавленным порошковый материал. Повторно затвердевший материал имеет стекловидную морфологию и почти не обнаруживает рельефа, линии роста и вицинали на переплавленных участках отсутствуют, в отличие от сплава Al-Cu-Fe.

Рисунки 21, д, е, ж, показывают дальнейшую эволюцию расплавленного материала. Как и для сплавов Al-Cu-Fe, он находится только на границах раздела крупных зерен, в данном случае - «бревен». Вместе с тем, в данном случае штриховка роста выражена гораздо слабее, а на торцах и цилиндрической поверхности образовались ряды вициналей размером около 1 мкм, отстоящие друг от друга на 3...5 мкм. В целом форма «бревен» соответствует декапризматическому типу квазикристаллических зерен, характерному для декагональных квазикристаллов, в том числе системы Al-Cu-Cr.

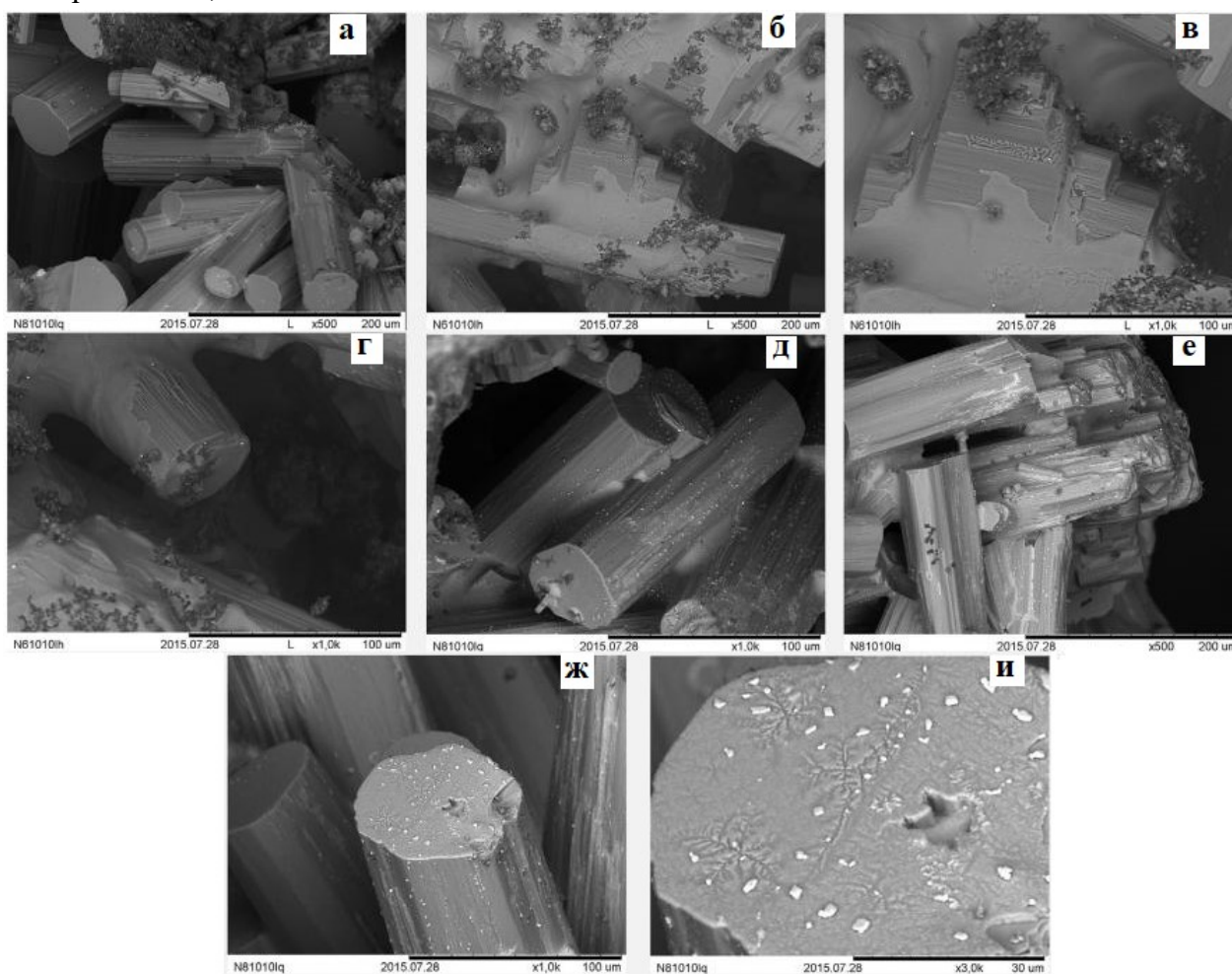


Рисунок 21. Морфология квазикристаллических зерен сплава $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ после нагрева до 950 °C (с частичным плавлением) и быстрого охлаждения

Можно заключить, что использование дилатометра для нагрева и быстрого охлаждения квазикристаллических порошков позволило реализовать механизм формирования крупных квазикристаллических зерен путем их роста за счет жидкой фазы из сохранившихся при частичном плавлении материала одиночных квазикристаллических зёрен, реализующийся для обеих исследованных систем. Для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ наблюдался рост квазикристаллических зерен как за счет вторичной рекристаллизации механосплавленного порошка, так и из жидкой фазы. Для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ вторичная рекристаллизация является единственным наблюдаемым механизмом роста зерен.

В **Главе 4** приведены результаты исследований, посвященных применению полученных в настоящей работе квазикристаллических сплавов в качестве наполнителей для металлической и полимерной матриц. Механоактивационная обработка является эффективным методом формирования композиционных материалов, в настоящей работе механоактивационная обработка использовалась для получения композиционных материалов на металлической и полимерной основе.

Совместной механоактивацией порошков алюминия и квазикристаллического сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ были получены металломатричные композиционные порошковые материалы.

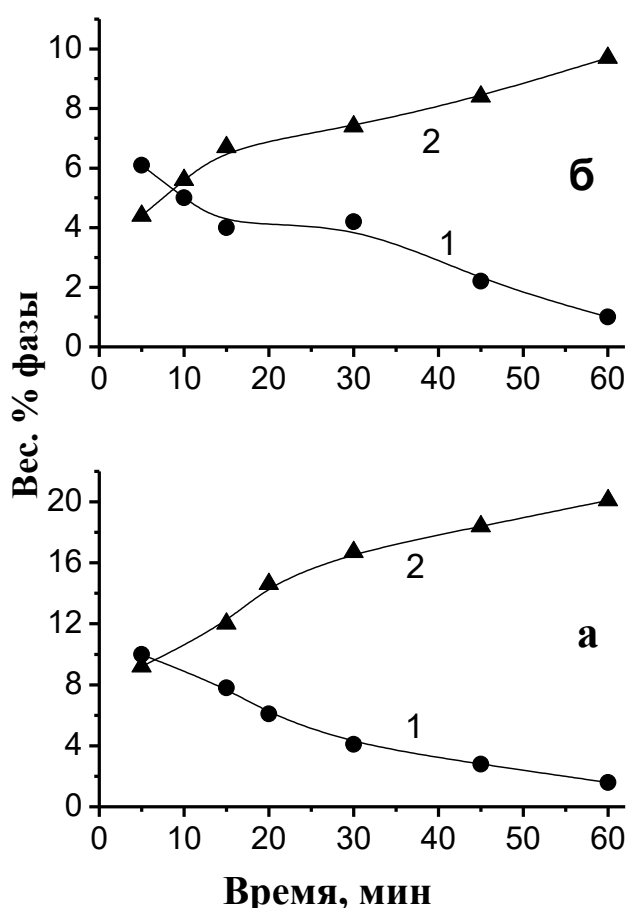


Рисунок 22. Зависимости фазового состава композиционных порошков (а) $Al + 20$ вес. % квазикристаллической фазы и (б) $Al + 10$ вес. % квазикристаллической фазы, нагретых до $500^\circ C$, от времени механообработки. 1 – квазикристаллическая фаза; 2 – фаза Al_7Cu_2Fe .

Термическая устойчивость приготовленных композитов была невысока, взаимодействие квазикристалла с Al матрицей начинается уже при $400^\circ C$. Продолжительность механоактивационной обработки при получении композиционных материалов не оказывает влияния на температуру начала химического взаимодействия квазикристалла с алюминием, интенсивность этого взаимодействия существенно возрастает (рисунок 22) при увеличении продолжительности совместной твердофазной деформационной обработки Al и квазикристаллов. Фазообразование при отжиге полученных механоактивацией композиционных материалов отвечает выявленным в настоящей работе закономерностям образования интерметаллических фаз при механическом сплавлении и последующем отжиге.

Объёмные образцы металломатричных композиционных материалов получали методами статического и динамического компактирования. Сопоставлялась термическая стабильность порошковых композитов и объёмных композитов, полученных из порошковых статическим компактированием.

Выявлен эффект повышения термической стабильности структуры композиционных материалов при переходе от порошковых композитов к объемным. Установлено (рисунок 23), что увеличение продолжительности механоактивации при формировании композиционных материалов способствует повышению физико-механических характеристик получаемых статическим компактированием порошков объемных композитов за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой матрице. Получены образцы материалов, обладающие антифрикционными характеристиками, превосходящими традиционные материалы на алюминиевой основе, за счет упрочнения квазикристаллическим наполнителем достигнуто существенное увеличение износостойкости пар трения, изготовленных из композиционных материалов.

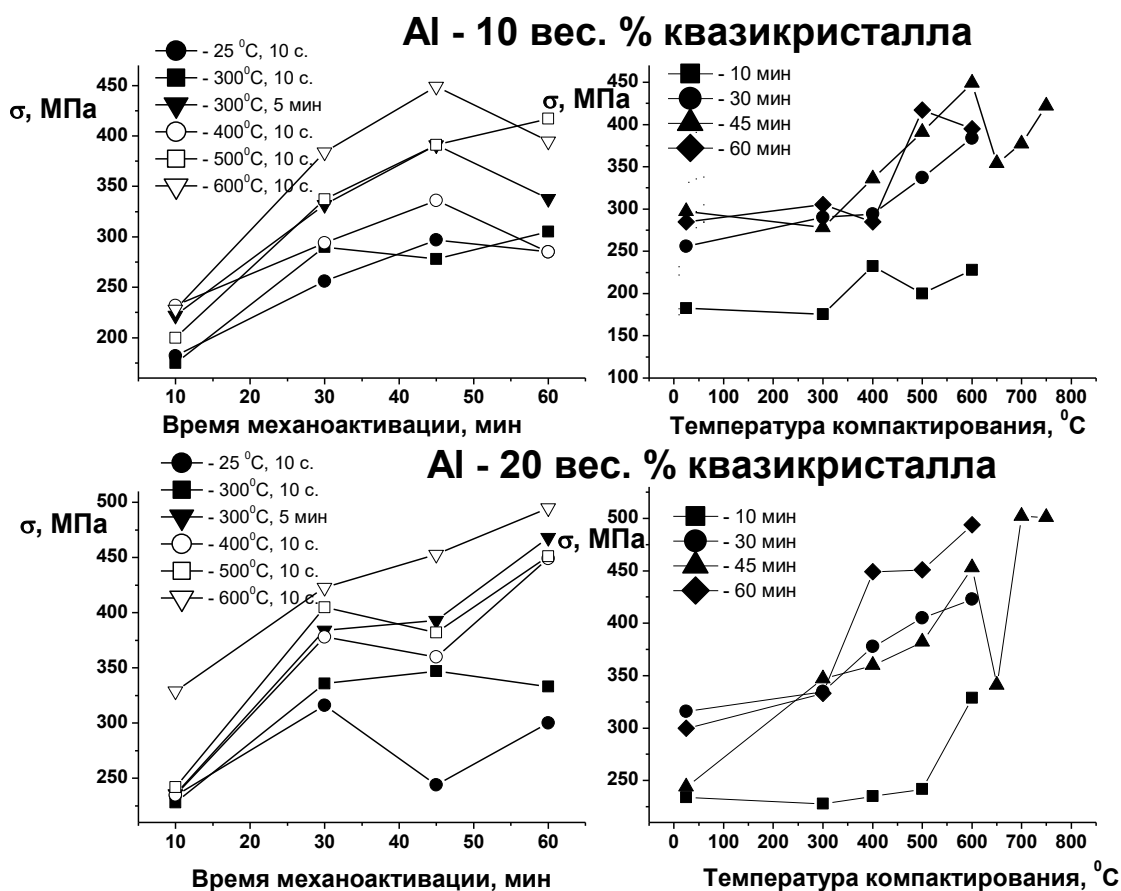


Рисунок 23. Зависимости предела прочности от условий предварительной обработки композиционных материалов на основе Al. Температуры компактирования и длительность выдержки под давлением указаны на рисунке

Показано, что динамическое компактирование механоактивированных металломатричных композитов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe сопровождается процессами фазовых превращений за счет взаимодействия матричного материала и наполнителя. В результате динамического компактирования в частицах квазикристаллического наполнителя образуются включения, представляющие собой сложный набор субмикронных и наноразмерных фаз; кроме того, в матрице алюминия обнаружены наноразмерные включения неясного происхождения.

В зернах алюминия обнаруживаются светлые выделения более плотной фазы размерами 10-20 нм (рисунок 24), форма которых меняется от сферической для мелких частиц до

ограниченной (в виде треугольников) для более крупных. Ограниченность этих частиц хорошо просматривается в темнопольном изображении в дополнительных рефлексах. Кроме того, эти треугольники в большинстве своем ориентированы одинаково, дополнительные рефлексы образуют систему, сопряженную с дифракционной картиной из основных рефлексов, то есть, в зерне алюминия присутствуют когерентно сопряженные наномасштабные выделения второй фазы. При расчете дифракционной картины (рисунок 24, г) получены усредненные значения межплоскостных расстояний, рассчитанные для систем рефлексов, отмеченных на рисунке 24, д, (а) квадратами; (б) кружками. Для рефлексов внутри окружности с волновыми векторами вдвое меньшими, чем для рефлексов (б) параметр ГЦК решетки составляет 1.22 нм и соответствует параметру модельной ячейки квазикристаллической фазы. Таким образом, частицы в зернах алюминия с достаточной уверенностью можно считать выделениями кубической фазы, элементарная ячейка которой имеет параметры близкие к таковой для квазикристаллической фазы. Приведенные выше наблюдения являются убедительным свидетельством в пользу представления о топологически сходных структурных элементах и атомных конфигурациях в квазикристалле и кристаллических фазах предшественниках, обеспечивающих механизм формирования квазикристаллической фазы путем атомного упорядочения в тройных интерметаллидах.

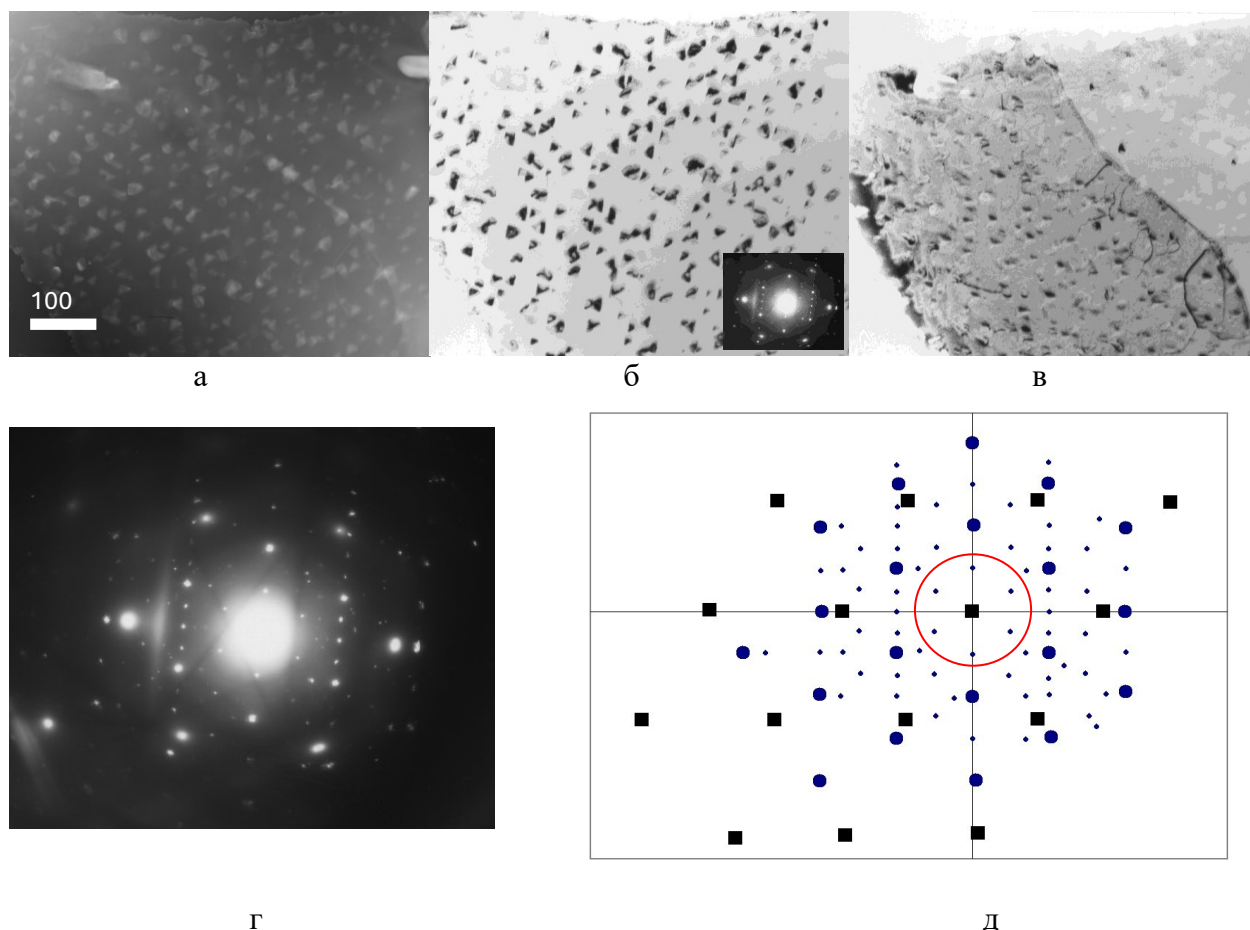


Рисунок 24. Электронномикроскопические изображения (просвечивающая электронная микроскопия) выделений в зерне алюминиевой матрицы (пояснения в тексте): а) светлое поле; б) темное поле в дополнительном рефлексе; в) темное поле в основном рефлексе; г) дифракционная картина; д) схема дифракции.

Таким образом, в композитах после динамического компактирования фазы экспериментально обнаружены выделения с кубической гранецентрированной структурой, изоструктурной квазикристаллу, что является подтверждением механизма формирования квазикристаллической фазы путем атомного упорядочения в тройных интерметаллидах, обеспечивающегося топологически сходными структурными элементами и атомными конфигурациями в квазикристалле и его кристаллических предшественниках. Для исследованных образцов характерна значительная структурная неоднородность. Ряд особенностей структуры позволяет предположить, что процесс динамического компактирования сопровождается плавлением отдельных областей образца; при этом, тем не менее, частицы квазикристаллической фазы сохраняют исходную структуру, характерную для

механосплавленных образцов.

Проведены исследования полимерных композитов, наполненных квазикристаллическими порошками $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ и $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$. Исследовано реологическое поведение квазикристаллических частиц $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ и $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ в матрице этиленвинилацетата. Получены композиты на основе этиленвинилацетата с хорошей перерабатываемостью экструзионным методом. Установлен эффект стабилизирующего воздействия квазикристаллов на реологическое поведение полимерных расплавов, обеспечивающий сохранение хорошей текучести расплава вплоть до содержания квазикристаллического наполнителя 40 масс. % (рисунок 25).

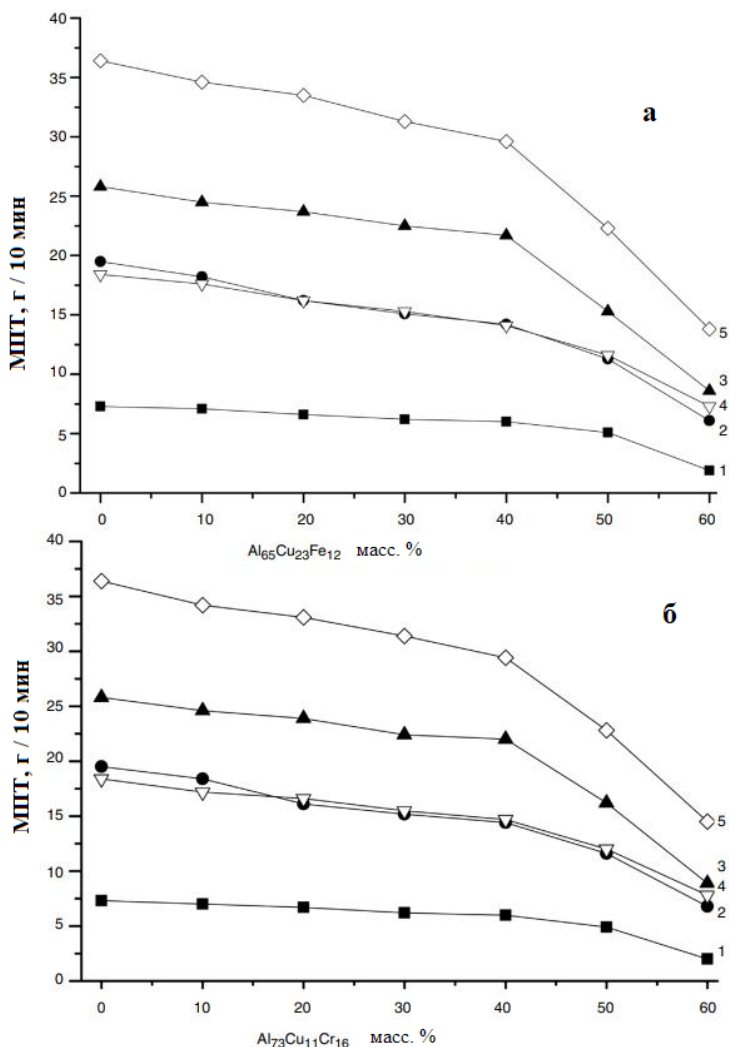


Рисунок 25. Зависимости массового показателя текучести расплава (МПТ) от концентрации наполнителя экструдированных в течение 12 мин при 190 °С композиций на основе этиленвинилацетата, содержащих (а) порошки $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, механосплавленные в течение 120 мин, отожженные в течение 1 ч при 700 °С и обработанные силаном Geniosil GF 56, и (б) порошки $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$, механосплавленные в течение 120 мин, отожженные в течение 1 ч при 750 °С и обработанные силаном Geniosil GF 56. 1 – композиции на основе Evatane 28-05, загрузка 1,2 кг; 2 – композиции на основе Evatane 28-05, загрузка 3,8 кг; 3 – композиции на основе Evatane 28-05, загрузка 5,0 кг; 4 – композиции на основе Эватана 28-40, загрузка 1,2 кг; 5 – композиции на основе Evatane 28-40, загрузка 2,16 кг.

Исследовано влияние квазикристаллического наполнителя $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ на структуру и свойства композиционных материалов на основе полифениленсульфида. Показано, что введение $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ в полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости композитов, при этом более высокое содержание квазикристаллов приводит к более высоким значениям модуля упругости композитов, как при растяжении, так и при изгибе. Увеличение ударной вязкости композитов сопровождается снижением пластичности. Введение $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ в полифениленсульфид приводит также к повышению ударной вязкости и твердости по Бринеллю (рисунок 26).

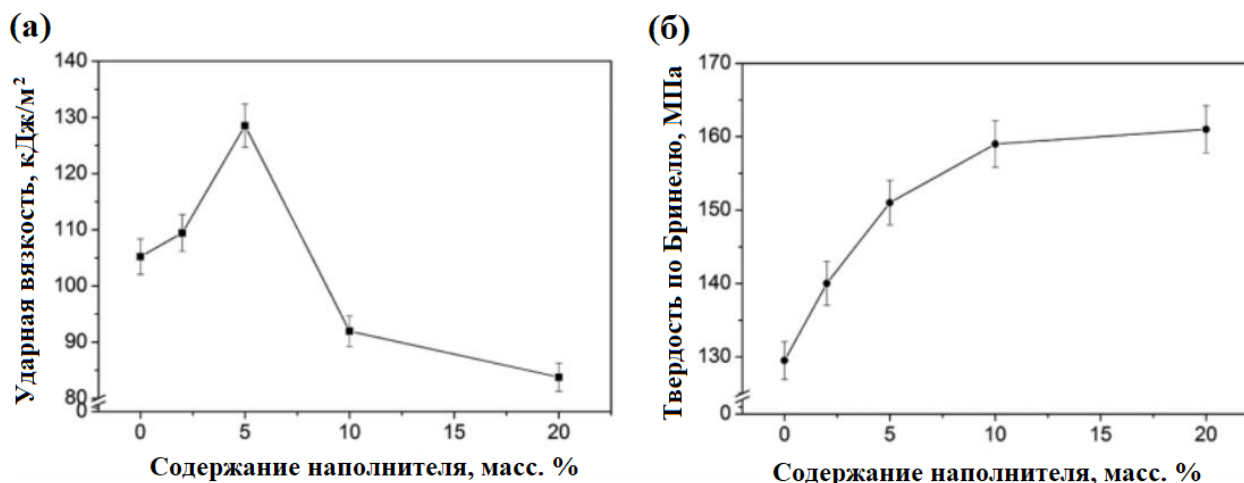


Рисунок 26. Ударная вязкость (а) и твердость (б) композитов на основе ПФС

С применением механоактивационной обработки получены износостойкие композиты на основе фторированного этиленпропилена (ФЭП), упрочненного квазикристаллическими частицами $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$. Полученные композиты обладают высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками, добавление 5 масс. % $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ повышает износостойкость при сухом трении в 50 раз. На рисунке 27 представлена зависимость линейного износа от времени для композитов на основе ФЭП, линейная скорость износа определяется как наклон касательной данной точке кривой. Кривые износа включали два участка: I — стадия приработки, II — стационарный режим. Для чистого ФЭП на стадии приработки наблюдается чрезвычайно высокая скорость износа ($6,5 \times 10^{-4}$ мм/с), снижающаяся до $3,5 \times 10^{-4}$ мм/с в течение 5 мин испытаний. В интервале времени 5 – 30 мин снижение существенно замедляется (с $3,5 \times 10^{-4}$ до $1,2 \times 10^{-4}$ мм/с), однако значение скорости износа после 30 мин скольжения остается на высоком уровне. Для композита, содержащего 2,5 масс. % $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ (рисунок 27, кривая 2), начальная скорость износа снижается в 2 раза и более ($3,3 \times 10^{-4}$ мм/с) относительно незаполненного ФЭП с дальнейшим уменьшением до $1,5 \times 10^{-4}$ мм/с в течение следующих 2 мин скольжения. Через 10 мин скольжения скорость износа композита приближается к нулевому значению. В результате объемный износ после 30 мин скольжения существенно меньше ($0,057 \text{ мм}^3$), чем у чистого ФЭП (1 мм^3). При увеличении концентрации $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ до 5 масс. % (рисунок 27, кривая 3) наблюдается дальнейшее снижение скорости износа на ранней стадии (с $3,3 \times 10^{-4}$ до $2,1 \times 10^{-4}$ мм/с), объемный износ образца F2nP5Q составил $0,02 \text{ мм}^3$. При дальнейшем увеличении содержания $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ до 10 масс. % кривая износа не претерпевает заметных изменений (рисунок 27, кривая 4). Постепенное снижение скорости износа со временем происходит за счет увеличения площади контакта по мере увеличения диаметра пятна

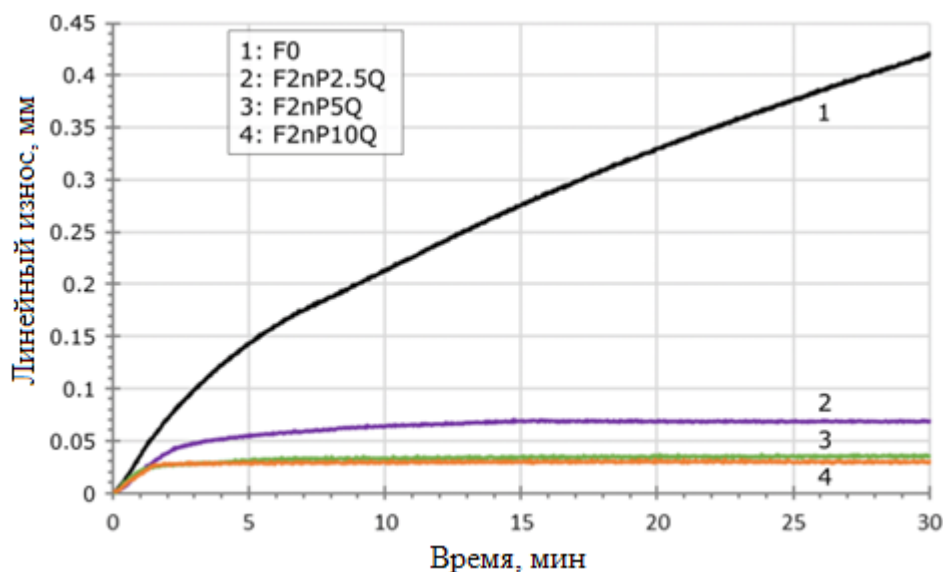


Рисунок 27. Зависимость линейного износа от времени для ФЭП и композитов на его основе

$\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ могут заключаться в образовании устойчивой фрикционной пленки переноса ФЭП/ $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ на поверхности контр-тела, которая защищает композит от воздействий неровностей стального контртела. Это объяснение подтверждается анализом оптических изображений стальных контртел, показывающих фрикционный перенос слоя на поверхность ответной части для композита, содержащего квазикристалл. Таким образом, предложен и экспериментально подтвержден механизм, обеспечивающий повышение износостойкости полимера при введении в него частиц $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$.

Практически важным результатом проведенных исследований композиционных материалов является установленный как для металлической, так и для полимерной матрицы эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты исследований фундаментальных закономерностей фазовых и структурных превращений при твердофазной деформационной обработке и последующем нагреве, определяющих формирование квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr. Проведен анализ особенностей взаимодействия компонентов в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr и двойных краевых системах при твердофазном деформационном воздействии, определены условия формирования квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве, исследована эволюция конфигураций локального атомного окружения в процессе формирования квазикристаллической фазы.

Выполнены исследования процессов фазообразования в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве, проведен анализ определяющих эти процессы закономерностей. Проведен анализ термодинамических движущих сил, определяющих последовательность фазовых превращений в порошковых сплавах Al-Cu-Fe и

износа. Таким образом, добавление $\text{Al}_{73}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{16}$ в матрицу ФЭП приводит к быстрому формированию за счет сокращения периода приработки устойчивого пятна износа (сокращение стадии приработки) с меньшим диаметром (1 мм), чем у незаполненного ФЭП (2,6 мм).

Возможные механизмы повышения износостойкости ФЭП при введении в него частиц

Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующем нагреве. Проведены исследование механизмов зарождения и роста квазикристаллических монокристаллов при термической обработке механосплавленных порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.

Исследованы особенности взаимодействия квазикристаллических фаз с металлическими и полимерными матрицами, показано, что использование квазикристаллических наполнителей обеспечивает получение металлматричных и полимерных композиционных материалов с высоким уровнем физико-механических и трибологических свойств.

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Определены стандартные энтальпии образования двойных и тройных сплавов системы Al-Cu-Fe, в том числе квазикристаллических.

2. Предложен механизм образования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении, определены термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении.

3. Определены условия формирования однофазных квазикристаллических сплавов систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении с последующим отжигом.

4. Рассмотрены топологические закономерности атомного упорядочения в интерметаллидах системы Al-Cu-Fe при формировании квазикристаллической фазы из кристаллических предшественников, предложен механизм формирования квазикристаллической фазы путем атомного упорядочения в тройных интерметаллидах, обеспечивающийся топологически сходными структурными элементами и атомными конфигурациями в квазикристалле и его кристаллических предшественниках, предложенный механизм экспериментально подтверждён обнаружением в зёрнах квазикристаллов выделений с кубической гранецентрированной структурой, изоструктурной квазикристаллу.

5. Обнаружено образование проявляющихся в виде квазипериодической модулированной структуры доменов упорядочения в икосаэдрической квазикристаллической фазе.

6. Установлена закономерность преимущественного образования при механическом сплавлении и последующем отжиге фаз с кристаллической решеткой, относящейся к классу симметрии более высокого порядка и/или обладающих большим равновесным концентрационным интервалом существования

7. Установлено, что последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и при последующей термической обработке в тройных системах определяется термодинамическими параметрами взаимодействия в двойных краевых системах.

8. Показано формирование в механосплавленных порошках системы Al-Cu-Cr декагональной квазикристаллической фазы с периодом трансляции вдоль оси десятого порядка 1,26 нм, то есть относящейся к семейству декагональных квазикристаллов D₃.

9. Установлено, что эволюция макроструктуры и гранулометрического состава порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении обусловлена конкуренцией процессов холодной сварки и хрупкого разрушения.

10. Экспериментально установлен и описан механизм фазовых превращений при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов, заключающийся в плавлении микрообъемов в соответствии с нонвариантными превращениями в тройных системах.

11. Исследованы закономерности роста и огранки одиночных квазикристаллических зерен при нагреве механосплавленных порошков в dilatометре до 950 °C и последующем быстрым

охлаждении. Установлено, что рост квазикристаллических зерен происходит как за счет вторичной рекристаллизации механосплавленного порошка, так и из жидкой фазы. Установлен механизм формирования крупных ограненных квазикристаллических зерен путем их роста за счет жидкой фазы из сохранившихся при частичном плавлении сплава одиночных квазикристаллических зёрен.

12. Совместной механоактивацией порошков алюминия и квазикристаллического сплава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ получены металломатричные композиционные порошковые материалы. Показано, что продолжительность механоактивационной обработки при получении композиционных материалов не оказывает влияния на температуру начала химического взаимодействия квазикристалла с алюминием, но интенсивность этого взаимодействия существенно возрастает при увеличении продолжительности механоактивации.

13. Выявлен эффект повышения термической стабильности структуры композиционных материалов при переходе от порошковых композитов к объёмным. Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации при формировании композиционных материалов способствует повышению физико-механических характеристик получаемых статическим компактированием порошков объёмных композитов за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой матрице.

14. Установлен эффект стабилизирующего воздействия квазикристаллов на реологическое поведение полимерных расплавов, обеспечивающий сохранение хорошей текучести расплава вплоть до содержания квазикристаллического наполнителя 40 масс. %.

15. Как для металлической, так и для полимерной матриц установлен эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. V.V. Tcherdyntsev, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov. "X-ray Study of the Kinetics of Mechanical Alloying" // *Mater. Sci. Forum*, 2000, v. 343-346, p. 338 - 343.
2. V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, E.V.Shelekhov, V.N. Serdyukov. "Alloy formation at ball milling of $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$ and $\text{Fe}_{86.5}\text{Cu}_{13.5}$ " // *Mater. Sci. Forum.*, 2001, vol. 360-362, pp. 361 – 366.
3. A.I. Salimon, A.M. Korsunsky E.V.Shelekhov, T.A.Sviridova, S.D. Kaloshkin, V. Tcherdyntsev, Yu.V. Baldokhin. Crystallochemical Aspects of Solid State Reactions in Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe Quasicrystalline Powders // *Acta Mater.*, 2001, vol, 49, pp. 1821 - 1833.
4. A.I. Salimon, A.M. Korsunsky, S.D. Kaloshkin, V.V.Tcherdyntsev, E.V.Shelekhov, T.A.Sviridova "The Evolution of Crystalline Precursors During the Formation of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Intermetallics in Mechanically Alloyed Powders" // *Mater. Sci. Forum.*, 2001, vol. 360-362, pp. 137 – 142.
5. V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, A.I. Salimon, I.A. Tomilin, A.M. Korsunsky "Quasicrystalline phase formation by heating a mechanically alloyed $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ powder mixture" // *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 312-314, pp. 522-526.
6. S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, A.I. Salimon, I.A. Tomilin, T.Spataru, G. Principi. "Mössbauer and X-Ray Diffraction Study of the Phase and Structure Transformations during Annealing of Mechanically Alloyed $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ " // *Hyperfine Interactions*, 2002, vol. 139/140, pp. 399 – 405.

7. **V.V. Tcherdyntsev**, S.D. Kaloshkin, A.I. Salimon, E. A. Leonova, I. A. Tomilin, J. Eckert, F. Schurack, V.D. Rogozin, S.P. Pisarev, Yu.P. Trykov. "Al-Cu-Fe Quasicrystalline Phase Formation by Mechanical Alloying" // *Materials and Manufacturing Processes*, 2002, vol. 17, pp. 825 – 841.
8. S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, **V.V. Tcherdyntsev** "Thermodynamic Approach to the Description of Steady-State Phase Composition of Alloys Obtained by Mechanical Alloying Technique" // *J. Metast. Nanocryst. Mater.*, 2003, vol. 15-16, pp. 209 – 214.
9. **В.В. Чердынцев**, С.Д. Калошкин, В.Н. Сердюков, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов, Ю.В. Балдохин. "Особенности эволюции фазового состава при механическом сплавлении композиции $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ " // *Физика металлов и металловедение*, 2003, т. 95. N. 4. С. 33 – 38.
10. **В.В. Чердынцев**, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, "Влияние энергетических параметров механоактивации на скорость фазообразования в системах с отрицательной (Fe-Cu) и положительной (Fe-Mn) теплотами смешения при механическом сплавлении" // *Физика металлов и металловедение*, 2003, Т. 95. N. 4. С. 39 – 47.
11. **В.В. Чердынцев**, Е.А. Леонова, С.Д. Калошкин "Формирование декагональной квазикристаллической фазы при механическом сплавлении и последующем нагреве сплава $Al_{67}Cu_{22}Cr_{11}$ " // *Физика металлов и металловедение*, 2003, Т. 95. N. 5. С. 80 – 87.
12. **В.В. Чердынцев**, С. Д. Калошкин, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов, Ю. В. Балдохин, Е.А. Афонина "Термическая стабильность механоактивированных композиционных материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe" // *Физика металлов и металловедение*, 2004, Т. 97. N. 5. С. 53 – 58.
13. **В.В. Чердынцев**, С. Д. Калошкин, В.Н. Сердюков, И. А. Томилин, Е. В. Шелехов "Кинетика механического сплавления в несмешивающейся системе $Cu_{50}Cr_{50}$ " // *Физика металлов и металловедение*, 2004, Т. 97. N. 4. С. 71 – 78.
14. **V.V. Tcherdyntsev**, S.D. Kaloshkin, E.V. Shelekhov, E.A. Afonina, A.M. Blinov, Yu.V. Baldokhin "Thermal Stability of Ball Milled Al / Al-Cu-Fe Quasicrystal Metal Matrix Composites" // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2004, V. 20-21, P. 157 – 162.
15. S.D. Kaloshkin, **V.V. Tcherdyntsev**, A.I. Laptev, A.A. Stepashkin, E.A. Afonina, A.L. Pomadchik, V.I. Bugakov "Structure and Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Al / Al-Cu-Fe Composites" // *Journal of Materials Science*, 2004, V. 39. P. 5399 – 5402.
16. **V.V. Tcherdyntsev**, S.D.Kaloshkin, E.V.Shelekhov, A.I. Salimon, S. Sartori, G. Principi "Quasicrystalline Phase Formation in the Mechanically Alloyed Al-Cu-Fe System" // *Intermetallics*, 2005, v. 13, p. 841 – 847.
17. S.D. Kaloshkin, **V.V. Tcherdyntsev**, A.A. Stepashkin, V.N. Gulbin, B.V. Jalnin, A.I. Laptev, E.V. Obrucheva, V.D. Danilov "Mechanical Alloying of Metal Matrix Composites Reinforced by Quasicrystals" // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2005, V. 24-25, P. 113 – 116.
18. I.A. Tomilin, S.D. Kaloshkin, **V.V. Tcherdyntsev** "Enthalpy of formation of quasicrystalline phase and ternary solid solutions in the Al-Fe-Cu system" // *Rare Metals*, 2006, vol. 25, p. 608 - 614.
19. С.Д. Калошкин, **В.В. Чердынцев**, В.Д. Данилов "Механоактивационное получение квазикристаллических порошковых сплавов системы Al-Cu-Fe и материалов на их основе" // *Кристаллография*, 2007, Т. 52, № 6, с. 989 - 1001.
20. **В.В. Чердынцев**, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов, А.И. Лаптев, А.А. Степашкин, В.Д. Данилов "Структура и свойства механоактивированных композиционных

материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe" // Физика металлов и металловедение, 2007, Т. 104, № 5, с. 517 - 524.

21. **V.V. Tcherdyntsev**, S.D. Kaloshkin, E.V. Shelekhov, G. Principi, A.O. Rodin Driving forces of redistribution of elements during quasicrystalline phase formation under heating of mechanically alloyed Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ powder. Journal of Physics: Conference Series, 2008, V. 98, 052003

22. **В.В. Чердынцев**, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, G. Principi «Закономерности и движущие силы формирования квазикристаллической фазы в Al-Cu-Fe порошках после механоактивации» // Физика металлов и металловедение, 2008, т. 105, С. 647 – 658.

23. В.Н. Гульбин, **В.В. Чердынцев**, Б.В. Жалнин, С.Д. Калошкин “Динамически компактированные композиты алюминий + квазикристалл” // Известия ВолгГТУ, 2008, №3(41), С. 86 – 97.

24. **V.V. Tcherdyntsev**, T.A. Sviridova, A.P. Shevchukov, S.D. Kaloshkin «Formation of decagonal quasicrystals in mechanically alloyed Al-Cu-Cr powders» // Zeitschrift fur Kristallographie, 2008, V. 223, P. 751 – 755.

25. **V.V. Tcherdyntsev**, T.A. Sviridova, A.P. Shevchukov, S.D. Kaloshkin “Quasicrystals Formation in Ball-Milled Al-Cu-Cr Powders” // Journal of Physics: Conference Series, 2009 т. 144 С. 012024.

26. **В.В. Чердынцев**, С.Д.Калошкин "Особенности кинетики фазовых и структурных превращений при механическом сплавлении" // Физика металлов и металловедение, 2010, т. 109, С. 529 – 541

27. В.Н. Гульбин, **В.В. Чердынцев**, Б.В. Жалнин, С.Д. Калошкин “Исследование композита алюминий + наноквазикристалл” // Наноиндустрия, 2010. № 1. С. 28 - 33.

28. T.A. Sviridova, A.P. Shevchukov, E.V. Shelekhov, D.L. Diakonov, **V.V. Tcherdyntsev**, S.D. Kaloshkin "The quasicrystalline phase formation in Al–Cu–Cr alloys produced by mechanical alloying"// Journal of Alloys and Compounds, 2011, V. 509, P. S299 - S303.

29. A.P. Shevchukov, T.A. Sviridova, S.D. Kaloshkin, **V.V. Tcherdyntsev**, M.V. Gorshenkov, M.N. Churyukanova, D. Zhang, Z. Li “Decagonal quasicrystalline phase in as-cast and mechanically alloyed Al–Cu–Cr alloys” // Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 586, P. S391-S394.

30. T.A. Sviridova, A.P. Shevchukov, E.V. Shelekhov, D.L. Diakonov, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, **V.V. Tcherdyntsev**, Z. Li, G. Fan “Nanoquasicrystalline phase in mechanically alloyed and heat-treated Al₇₃Cu₁₁Cr₁₆” // Acta Physica Polonica A, 2014, V. 126, P. 599-602.

31. E.V. Medvedeva, **V.V. Tcherdyntsev**, F.F. Makhin'ko, N.V. Gushchina, V.V. Ovchinnikov “Mechanical alloying of Al₇₃Cu₁₁Cr₁₆ alloy from ion irradiated powders” // Acta Physica Polonica A, 2014, V. 126, P. 979-983.

32. **В.В. Чердынцев**, Е.В. Медведева, Ф.Ф. Махинько, Н.В. Гущина, В.В. Овчинников, С.С. Александрова “Влияние ионного облучения на процесс механоактивационного синтеза порошкового сплава Al” // Физика и химия обработки материалов, 2015, № 2, С. 20 - 28.

33. A.I. Salimon, A.P. Shevchukov, A.A. Stepashkin, **V.V. Tcherdyntsev**, L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin “Mechanical alloying as a solid state route for fabrication of Al-Cu-M(=Fe, Cr) quasicrystalline phases” // Journal of Alloys and Compounds, 2017, V. 707, P. 315-320.

34. A.I. Salimon, A.A. Stepashkin, **V.V. Tcherdyntsev**, L.K. Olifirov, M.V. Klueva, S.D. Kaloshkin “Towards the growth of single quasicrystalline grains in Al-Cu-(Fe, Cr) alloys after mechanical alloying and subsequent high temperature heating” // Journal of Alloys and Compounds, 2017, V. 720, P. 95-104.

35. D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, **V.V. Tcherdyntsev**, L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin “Structure and properties of composites based on polyphenylene sulfide reinforced with Al-Cu-Fe quasicrystalline particles” // Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2018, V. 31, P. 882-895.
36. **V.V. Tcherdyntsev**, A.A. Stepashkin, D.I. Chukov, L.K. Olifirov, F.S. Senatov “Formation of ethylene-vinyl acetate composites filled with Al-Cu-Fe and Al-Cu-Cr quasicrystalline particles” // Journal of Materials Research and Technology, 2019, V. 8, P. 572-589.
37. L.K. Olifirov, A.A. Stepashkin, G. Sherif, **V.V. Tcherdyntsev** “Tribological, mechanical and thermal properties of fluorinated ethylene propylene filled with Al-Cu-Cr quasicrystals, polytetrafluoroethylene, synthetic graphite and carbon black” // Polymers, 2021, V. 13, P. 781.