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

На правах рукописи

Чердынцев Виктор Викторович

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

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук

Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……5
1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ Al-Cu-Fe И Al-Cu-Cr.....16
1.1 Взаимодействие компонентов в тройной системе Al-Cu-Fe.....16
1.1.1 Экспериментальное определение энтальпии образования квазикристаллической и кристаллических фаз системы Al-Cu-Fe.....23
1.2 Взаимодействие компонентов в тройной системе Al-Cu-Cr.....39
1.3 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах тройных систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.....53
1.3.1 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах с отрицательной теплотой смешения.....53
1.3.1.1 Взаимодействие компонентов в системе Al-Fe.....53
1.3.1.2 Взаимодействие компонентов в системе Al-Cu.....62
1.3.1.3 Взаимодействие компонентов в системе Al-Cr.....68
1.3.1.4 Закономерности взаимодействия компонентов в системах Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr.....74
1.3.2 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах с положительной теплотой смешения.....76
1.3.2.1 Взаимодействие компонентов в системе Cu-Fe.....76
1.3.2.2 Взаимодействие компонентов в системе Cu-Cr.....85
1.3.2.3 Термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении в системах с положительной теплотой смешения.....96
1.3.2.3.1 Экспериментальное исследование фазообразования в системах медь-железо и медь – хром при механическом сплавлении.....97
1.3.2.3.1.1 Методика экспериментальных работ по исследованию фазообразования в системах медь-железо и медь–хром при механическом сплавлении.....97
1.3.2.3.1.2 Результаты экспериментальных исследований фазообразования в системах медь-железо и медь – хром при механическом сплавлении.....98
1.3.2.3.1.2.1 Результаты экспериментальных исследований фазообразования для состава $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ при механическом сплавлении.....98
1.3.2.3.1.2.2 Результаты экспериментальных исследований фазообразования для состава $Cu_{50}Cu_{50}$ при механическом сплавлении.....103
1.3.2.3.2 Формирование пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении: движущие силы и ограничения.....116
1.4 Заключение по Главе 1.....129

2 ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВЛЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ....136
2.1 Механоактивационные аппараты, использованные для получения экспериментальных образцов....136
2.1.1 Вибрационная мельница конструкции ИХФ РАН....136
2.1.2 Планетарная шаровая мельница АГО-2У....139
2.1.3 Планетарная шаровая мельница АПФ-3....143
2.2 Эволюция фазово-структурного состояния в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и термических обработках....146
2.2.1 Эволюция фазово-структурного состояния в системе Al-Cu-Fe при механическом сплавлении и термических обработках....147
2.2.1.1 Влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Fe....147
2.2.1.2 Механизм твердофазного формирования икосаэдрической квазикристаллической фазы при нагреве....175
2.2.1.3 Формирование квазикристаллической фазы состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ при механическом сплавлении порошков чистых металлов с последующим отжигом....180
2.2.1.4 Формирование квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe при двухэтапном механическом сплавлении с последующим отжигом....194
2.2.1.5 Компактированние механосплавленнных порошков системы Al-Cu-Fe...203
2.2.2 Эволюция фазово-структурного состояния в системе Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и термических обработках....210
2.2.2.1 Влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Cr....210
2.2.2.2 Формирование декагональной квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al-Cu-Cr....233
2.2.2.3 Формирование квазикристаллической фазы состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ при механическом сплавлении порошков чистых металлов с последующим отжигом....,....239
2.2.2.4 Формирование квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr при двухэтапном механическом сплавлении с последующим отжигом....252
2.3 Заключение по Главе 2....259

3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ И РОСТЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМ Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.....265
3.1 Закономерности образования интерметаллических фаз при механическом сплавлении.....265
3.2 Последовательность фазовых превращений при образовании квазикристаллической структуры в механосплавленных порошках.....273
3.3 Закономерности эволюции гранулометрического состава и морфологии порошковых смесей при механическом сплавлении.....277
3.4 Закономерности эволюции фазового состава при механическом сплавлении и последующем отжиге порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.....295
3.5 Закономерности роста и огранки зерен квазикристаллов при отжиге механосплавленных порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.....303
3.6 Заключение по Главе 3.....316
4 КВАЗИКРИСТАЛЛЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ.....319
4.1 Композиционные материалы на основе алюминия.....319
4.1.1 Механоактивационное формирование композиционных материалов.....319
4.1.2 Статическое формирование объёмных композиционных материалов.....325
4.1.3 Динамическое формирование объёмных композиционных материалов.....333
4.2 Композиционные материалы на полимерной основе.....344
4.2.1 Влияние квазикристаллических наполнителей на реологическое поведение полимера.....344
4.2.2 Квазикристаллы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в композиционном материале на основе полифениленсульфида.....353
4.2.3 Квазикристаллы $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в композиционном материале на основе фторированного этиленпропилена.....358
4.3 Заключение по Главе 4.....369
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....372
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....375

ВВЕДЕНИЕ

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. В зависимости от наличия оси симметрии пятого, восьмого, десятого или двенадцатого порядка квазикристаллы подразделяются на икосаэдрические, октагональные, декагональные и додекагональные.

Первое сообщение о получении квазикристаллов появилось в журнале Physical Rewiev Letters в ноябре 1984 года [1]. Первое наблюдение и первую интерпретацию предложил Даниэль Шехтман, которым при исследовании быстрозакаленного сплава Al-Mn методом дифракции электронов была обнаружена ось 5-го порядка. Полный анализ дифракционной картины показал наличие шести осей симметрии пятого порядка, десяти осей симметрии третьего порядка, пятнадцати осей второго порядка и позволил сделать заключение о том, что структура имеет точечную группу симметрии икосаэдра. Было показано, что набором элементарных икосаэдров, не заполняющих весь объем полностью, можно воспроизвести дифракционную картину, весьма напоминающую полученную в эксперименте. За это открытие Д. Шехтману в 2011 году была присвоена Нобелевская премия по химии.

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 симметрийному типу определяется

не только системой, но и технологией получения (методика получения, скорость охлаждения, отжиги).

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.

Разработка композиционных материалов в настоящее время является одним из перспективных и быстро развивающихся направлений создания новых материалов. Композиционные материалы находят широкое применение в строительстве, машиностроении, производстве контактных материалов, в сварочных технологиях, а также во многих других отраслях промышленности. Важнейшее достоинство таких материалов – возможность получения заданных свойств, наиболее полно отвечающих характеру и условиям работы. Многообразие упрочняющих и матричных материалов позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур и другие свойства путем подбора состава, изменения соотношения компонентов и макроструктуры композита. Разработка подходов и способов создания новых композиционных материалов является и будет являться в среднесрочной перспективе одним из наиболее актуальных направлений развития науки и техники. Это обуславливает актуальность исследования процессов формирования порошковых квазикристаллических материалов и структурно-физических аспектов их взаимодействия с матричными материалами. 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 последние десятилетия 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 преимуществом 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 квазкристаллических структур с матричными материалами, являются актуальными задачами современного физического материаловедения.

Цель и задачи работы:

Целью работы является 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 нонвариантным 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 квазикристаллическсих

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 нонвариантными превращениями в тройных системах

6. Закономерности роста и огранки одиночных квазикристаллическсих 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 металломатричных 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 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.

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 деформационных 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 обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

1. Международные симпозиумы по метастабильным, механически сплавленным и нанокристаллическим материалам (International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, ISMANAM):

-ISMANAM-99, Дрезден, Германия, 30 августа – 3 сентября 1999 г.;

-ISMANAM-2000, Оксфорд, Великобритания, 9 – 14 июля 2000 г.;

-ISMANAM-2002, Сеул, Корея, 8 – 12 сентября 2002 г.;

-ISMANAM-2003, Фоц до Игуацу, Бразилия, 24 – 28 августа 2003 г.;

-ISMANAM-2004, Сендай, Япония, 22 – 26 августа 2004 г.;

-ISMANAM-2007, Корфу, Греция, 26 – 30 августа 2007 г.;

-ISMANAM-2010, Цюрих, Швейцария, 4 – 9 июля 2010 г.;

-ISMANAM-2012, Москва, Россия, 18 – 22 июня, 2012 г;

-ISMANAM-2016, Нара, Япония, 3 – 8 июль 2016 г.

2. Международные конференции по механохимии и механическому сплавлению (International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, INCOME):

-INCOME-2003, Брауншвейг, Германия, 7 – 11 сентября 2003 г.;

-INCOME-2006, Новосибирск, Россия, 2 – 6 июля 2006 г.;

-INCOME-2008, Ямшедпур, Индия, 1 – 4 декабря 2008 г.;

-INCOME-2014, Краков, Польша, 22 – 26 июня 2014 г.

3. Международные конференции по жидким и аморфным металлам (International Conference on Liquid and Amorphous Metals, LAM):

-LAM-11, Иокогама, Япония, 9 - 14 сентября 2001 г.;

-LAM-12, Мец, Франция, 11 – 16 июля, 2004 г.;

-LAM-13, Екатеринбург, Россия, 8 – 14 июля 2007 г.

4. Международные конференции по квазикристаллам (International Conference of Quasicrystals, ICQ):

-ICQ-10, Цюрих, Швейцария, 6 - 11 июля 2008 г.;

-ICQ-12, Краков, Польша, 1 – 6 сентября 2013 г.

5. Международные конференции по быстрозакаленным и метастабильным материалам (International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Matersials, RQ):

-RQ-13, Дрезден, Германия, 24 – 29 августа 2008 г.;

-RQ-16, Леобен, Австрия, 27 августа – 1 сентября 2017 г.

6. Конференции (семинары) по экспериментальным методам и проектированию в области композиционных материалов (Conference (Seminar) on Experimental Techniques and Design in Composite Materials, ETDCM):

-ETDCM-6, Виченца, Италия, 18 – 20 июня 2003 г.;

-ETDCM-9, Виченца, Италия, 30 сентября – 2 октября 2009 г.

7. 11-я Международная конференция по алюминиевым сплавам (11th International conference on aluminium alloys, ICAA), Аахен, Германия, 22 – 26 сентября 2008.

8. 5-й международный симпозиум по промышленному применению эффекта Мёссбауэра (5th International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, ISIAME), Вирджиния Бич, Вирджиния, США, 13 – 18 августа 2000 г.

9. 7-я Европейская конференция по передовым материалам и процессам (7th European Conference on Advanced Materials and Processes, EUROMAT), Римини, Италия, 10 – 14 июня 2001 г.

10. 2-я Международная конференция по наноматериалам, получаемым интенсивной пластической деформацией (2nd International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, nanoSPD), Вена, Австрия, 9 – 13 декабря 2002 г.

11. Дискуссионная встреча по термодинамике сплавов (Discussion Meeting on Thermodynamic of Alloys, TOFA-2006), Пекин, Китай, 18 – 23 июня 2006 г.

12. Международные конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий” (International conference “Fundamental Basis of Mechanochemical Technologies”, FBMT):

-FBMT-II, Новосибирск, Россия, 15 – 17 июня 2004.

-FBMT-III, Новосибирск, Россия, 27 – 30 мая 2009.

13. 13-я Международная конференция по нанонауке и нанотехнологиям (13th International Conference on Nanosciences &Nanotechnologies – NN16), Салоники, Греция, 5 - 8 июля 2016 г.

14. Семинары “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий”, МНТ:

-МНТ-VII, Обнинск, Россия, 16 - 19 июня 2003 г.;

-МНТ-IX, Обнинск, Россия, 12 - 16 июня 2007 г.;

-МНТ-X, Обнинск, Россия, 16 - 19 июня 2009 г.

15. Международная конференция “Эффект Мёссбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика”, Казань, Россия, 26 июня – 1 июля 2000 г.

16. Международные конференции “Мёссбауэровская спектроскопия и ее применение”:

-VIII Конференция, Санкт-Петербург, Россия, 8 - 12 июля 2002 г.;

-IX Конференция, Екатеринбург, Россия, 21 - 25 июня 2004 г.

17. Российско-японский семинар “Материаловедение и металлургия. Перспективные материалы и технологии”, Москва, Россия, 25 марта 2003 г.

18. III-й Российско-японский семинар “Оборудование и технологии производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов”, Москва, Россия, 12 апреля 2003 г.

19. Евразийские научно-практические конференции “Прочность неоднородных структур” (ПРОСТ):

-I-я конференция, Москва, Россия, 16 - 18 апреля 2002 г.

-II-я конференция, Москва, Россия, 20 - 22 апреля 2004 г.;

-III-я конференция, Москва, Россия, 18 - 20 апреля 2006 г.

20. Российская школа-конференция “Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия”, Белгород, Россия, 25 сентября – 1 октября 2006 г.

21. Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, Россия, 21 – 24 октября 2008 г.

22. Всероссийские конференции по наноматериалам (НАНО):

-II-я конференция, Новосибирск, Россия, 13 – 16 марта 2007 г.;

-III-я конференция, Екатеринбург, Россия, 20 – 24 апреля 2009 г.

23. Всероссийская конференция с международным Интернет – участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии», Ижевск, Россия, 27 - 29 июня 2007 г.

24. XVII-я Международная конференция по химической термодинамике в России (RCCT 2009), Казань, Россия, 29 июня – 3 июля 2009 г.

25. II-е Всероссийское совещание по квазикристаллам, Москва, Россия, 8 - 9 июня 2006 г.

26. XVI-я Международная конференция “Физика прочности и пластичности материалов”, Самара, Россия, 26 – 29 июня 2006 г.

27. III-я Международная школа – конференция «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения», Тольятти, Россия, 24 – 28 сентября 2007 г.

28. XII-я Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция “Быстрозакаленные материалы и покрытия”, Москва, Россия, 26 – 27 ноября 2013 г.

29. Международная научно-техническая конференция “Нанотехнологии функциональных материалов” (НФМ’16), Санкт-Петербург, Россия, 21 – 25 июня 2016 г.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 36 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, входящих в базы Scopus/Web of Science/РИНЦ.

Структура и объём диссертации. 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.

1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ Al-Cu-Fe И Al-Cu-Cr

В настоящей главе приведены данные о фазообразовании в исследуемых системах как в равновесных условиях, так и при экстремальных воздействиях, включая твердофазную деформационную обработку. Дан анализ литературных данных по формирующимся в исследуемых системах двух- и трехкомпонентным фазам, включая их термодинамические параметры, проведены экспериментальные исследования для получения недостающих данных.

1.1 Взаимодействие компонентов в тройной системе Al-Cu-Fe

На рисунке 1 представлен изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Fe при 600 °С согласно справочным данным [2]. В системе Al-Cu-Fe существует стабильная квазикристаллическая икосаэдрическая фаза (I), которая существует в достаточно узкой области концентраций, обогащенной алюминием. Область существования (здесь и далее все концентрации выражены в ат. %) квазикристаллической I-фазы оценивается как $Al_{62-66}Cu_{22-28}Fe_{10-12,5}$ при температурах 560 – 600 ^{0}C [3], $Al_{56-67}Cu_{24-31}Fe_{9-13}$ и $Al_{58-66}Cu_{23-28}Fe_{11-14}$ при температурах 700 и 800 ^{0}C, соответственно [4]. Согласно [5], при 680 ^{0}C область существования I-фазы (икосаэдрическая область) ограничена точками 62,4 – 24,4 – 13,2, 65 – 23 – 12 и 61 – 28,4 – 10,6 по содержанию Al, Cu и Fe, соответственно, при этом отмечается, что I-фаза сохраняет стабильность при дальнейшем охлаждении только в узком интервале концентраций, близком к составу $Al_{62,3}Cu_{24,9}Fe_{12,8}$. При нагреве I-фаза стабильна вплоть до температуры 882 ^{0}C, при которой она разлагается по перитектической реакции I $\rightarrow$ L + $Al_{13}Fe_4$ + α [6].

Согласно приведенной на рисунке 1 диаграмме, I-фаза при 600 °С находится в равновесии с двумя тройными фазами: тетрагональной Al_7Cu_2Fe (τ_2) (a = 0,66336 нм, c = 1,487 нм), гексагональной $Al_{10}Cu_{10}Fe$ (τ_3), с двойной моноклинной фазой $Al_{13}Fe_4$ (или Al_3Fe) с ограниченной растворимостью Cu в фазе (a = 1,5489 нм, b = 0,80831 нм, c = 0,2476 нм, β = 107,72°), а также с твердым раствором на основе α-Fe. В таблице 1 приведены основные сведения по структуре тройных и некоторых двойных фаз исследуемой системы в соответствии со справочными данными [2, 7]. Следует отметить, что твердый раствор на основе Fe в системе Al-Cu-Fe может существовать как неупорядоченном состоянии (структурный тип A2), так и упорядочиваться по структурным типам B2 и $D0_3$ [8]. Как

отмечено в работе [9], дальнейшее упорядочение структур A2/B2 может протекать также по структурному типу $D8_3$.

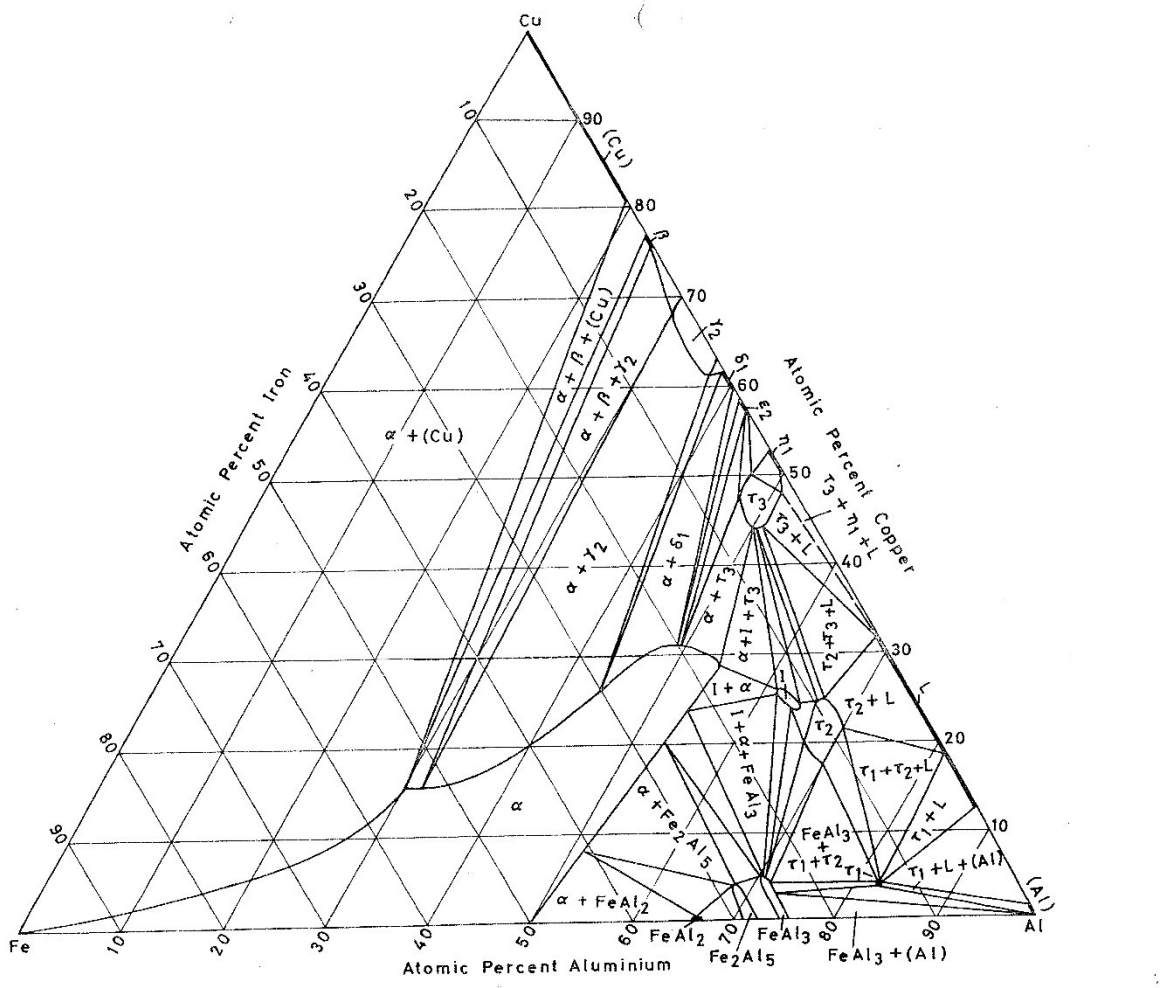
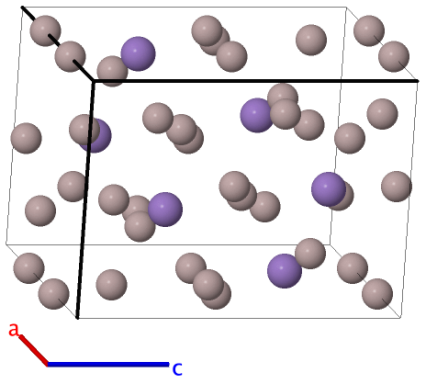
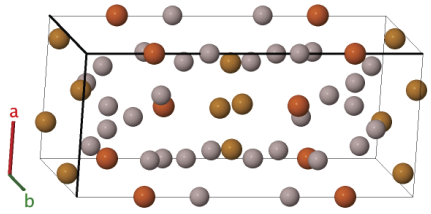
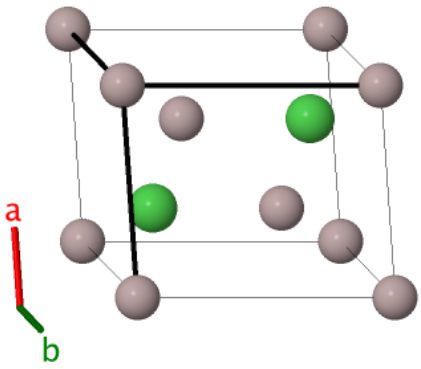
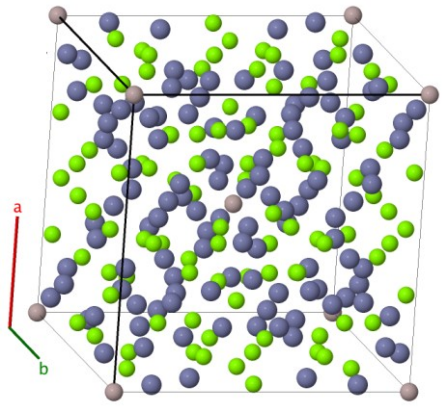
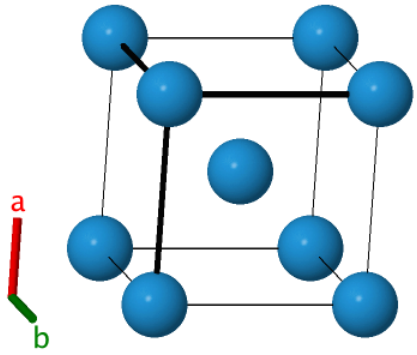
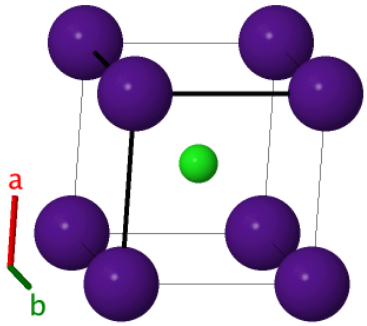
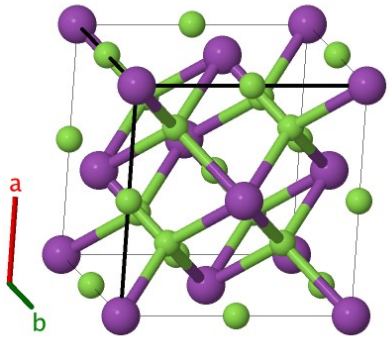


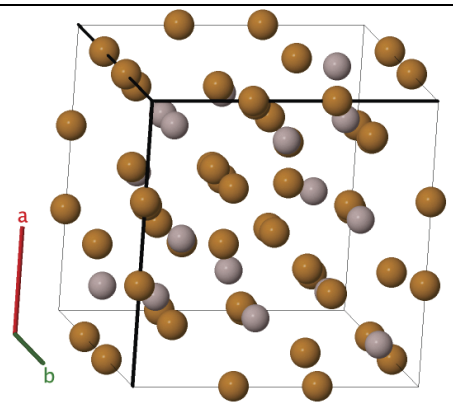
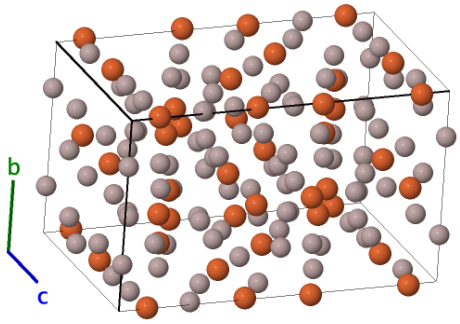
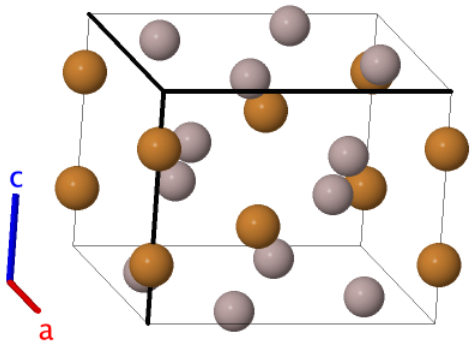
Рисунок 1. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Fe при 600 °C [2]

Ряд исследований указывает на более сложный характер фазовых равновесий в системе Al-Cu-Fe. В работе [13] указывается на существование нескольких аппроксимантных фаз в этой системе. Аппроксимантными называются фазы, близкие по составу к фазе с правильной квазикристаллической структурой и характеризующиеся близкими к характерным для квазикристаллов параметрами ближнего и среднего порядка, говоря иными словами – фазы со структурой, изоморфной квазикристаллической. В работе [13] указывается на существование в системе Al-Cu-Fe нескольких таких фаз, три из которых являются термодинамически стабильными.

Таблица 1. Структура тройных и некоторых двойных фаз системы Al-Cu-Fe [2, 7]

Фаза, обозначение / состав	Символ Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Прототип	Периоды решетки, нм	Схематичное изображение элементарной ячейки [10 - 12]
I (τ_i) / ~$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	Икосаэдрическая гранецентрированная структура					
τ_1 / $Al_{23}Cu_2Fe_4$	oC28	Cmcm	$D2_h$	Al_6Mn	a = 0,7464 b = 0,6441 c = 0,8786	
τ_2 / Al_7Cu_2Fe	tP40	P4/mnc	$E9_a$	Al_7Cu_2Fe	a = 0,6336 b = 1,4870	
τ_3 / $Al_{10}Cu_{10}Fe$	hP5	$P\bar{3}m1$	$D5_{13}$	Al_3Ni_2	-	

τ_4 / $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	cI162*	$Im\bar{3}$	$D8_e$	$Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$	a = 1,407	
α-Fe(Cu,Al) (β') / широкая область гомогенности	cI2	Im3m	A2	W	a = 0,2908**	
α-Fe(Cu,Al) (β'') / широкая область гомогенности	cP2	Pm3m	B2	CsCl	a = 0,2909**	
α-Fe(Cu,Al) (β_1) / широкая область гомогенности	cF16	$Fm\bar{3}m$	$D0_3$	BiF_3	a = 0,57923***	

α-Fe(Cu,Al) (β’’’) / широкая область гомогенности	cP52	$P\bar{4}3m$	$D8_3$	Al_4Cu_9	a = 0,87068****	
$Al_{13}Fe_4$	mC102	C2/m	-	$Al_{13}Fe_4$	a = 1,5489 b = 0,80831 c = 1,2476 β = 107,72^0	
Al_2Cu	tI12	I4/mcm	C16	Al_2Cu	a = 0,6063 c = 0,4872	

* Ошибочно указан как cI62 в [7]; **Для номинального состава AlFe; *** Для номинального состава $AlFe_3$; **** Для номинального состава Al_4Cu_9

На рисунке 2 представлен изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Fe при 700 ^{0}C по данным [13]. На диаграмме присутствуют следующие аппроксимантные фазы:

-Пентагональная аппроксимантная фаза P1, относящаяся к пространственной группе $\bar{5}m$ и представляющая собой одномерную периодическую структуру с периодом 5,231 нм, расположенную вдоль оси пятого порядка;

-Ромбоэдрическая аппроксимантная фаза R, относящаяся к пространственной группе $R\bar{3}m$, a = 3,214 нм, α = 36^0.

-Орторомбическая аппроксимантная фаза O, относящаяся к пространственной группе Immm, a = 3,216 нм, b = 11,34 нм, c = 1,985 нм.

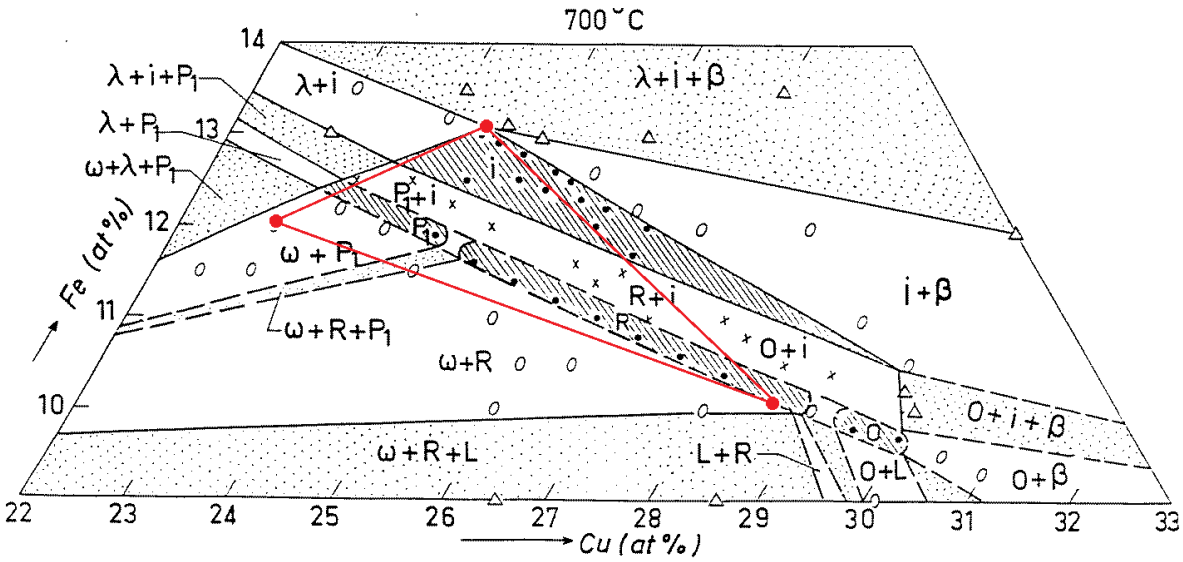


Рисунок 2. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Fe при 700 ^{0}C [13], показывающий области существования идеальной икосаэдрической фазы (i) и ее аппроксимантов: P1 (пентагональная фаза), R (ромбоэдрическая фаза), O (орторомбическая) фазы. Фазы β, λ и ω соответствуют фазам α, $Al_{13}Fe_4$ ($FeAl_3$) и τ_2 (Al_7Cu_2Fe) на Рисунке 1 и в Таблице 1. Цветом выделена икосаэдрическая область согласно [5].

Согласно [13], вышеперечисленные аппроксимантные фазы являются термодинамически стабильными, при температурах 715 – 740 ^{0}C они обратимо превращаются в икосаэдрическую фазу, при температурах ниже 680 ^{0}C пентагональная и орторомбическая фазы так же обратимо превращаются в ромбоэдрическую. Кроме того, в работе [13] указывается также на существование второй пентагональной аппроксимантной фазы P2 с периодом 8,449 нм. Цветом на рисунке 2 выделена икосаэдрическая область согласно работе [5], где под икосаэдрической областью понимается область существования как равновесной квазикристаллической фазы, так и равновесных ромбоэдрической и пентагональной аппроксимантных фаз.

Таким образом, можно считать установленным, что в тройной системе Al-Cu-Fe может формироваться значительное количество тройных фаз со сложной кристаллической структурой. Вместе с тем, большая часть этих фаз может являться метастабильными, так в более поздних расчетных [14] и экспериментальных [4] исследованиях для температуры 700 ^{0}C было установлено существование только двух равновесных интерметаллидных фаз – икосаэдрической фазы и фазы τ_2, при более низких температурах (600 и 580 ^{0}C) расчетные [14] и экспериментальные [15] исследования указывают на формирование дополнительно также и тройной фазы τ_3.

Для получения квазикристаллических сплавов, включая сплавы системы Al-Cu-Fe, используются распространенные методики получения сплавов, такие как переплав, в том

числе дуговая плавка, закалка из жидкого состояния, твердофазная деформационная обработка, в том числе механическое сплавление, электроосаждение, осаждение из газовой фазы и другие способы [16, 17]. Поскольку квазикристаллическая фаза системы Al-Cu-Fe является термодинамически стабильной, она может быть получена переплавом, при этом из-за того, что квазикристаллическая фаза образуются по перитектической реакции, для получения однофазного квазикристаллического состояния необходимы длительные гомогенизирующие отжиги. Вместе с тем, из-за присущей квазикристаллическим фазам хрупкости как немногочисленные реализованные, так большая часть потенциальных применений квазикристаллов основаны на их использовании в порошковом состоянии или в виде покрытий [17 – 20]. Поэтому приготовление порошковых квазикристаллов, в том числе с применением методов твердофазной деформационной обработки, представляет не только исследовательский, но и значительный практический интерес. Получение квазикристаллов системы Al-Cu-Fe с применением метода механического сплавления исследовалось достаточно широко, анализ имеющихся данных будет приведен в Главе 2.

Структурные особенности, физические, механические и трибологические свойства, особенности поверхностных явлений в системе Al-Cu-Fe исследовались достаточно подробно. Результаты ранних работ по исследованию свойств квазикристаллов системы Al-Cu-Fe обобщены в обзоре [16], активные исследования сплавов этой системы продолжаются и в настоящее время. Значительная часть таких работ посвящена исследованию влияния условий получения и способов обработки на структурно-фазовое состояние сплавов Al-Cu-Fe [21 – 37]. Физические свойства квазикристаллов системы Al-Cu-Fe, в том числе электромагнитные [38 - 41] и теплофизические [33, 42 – 45], также продолжали интенсивно исследоваться в последние годы. Также продолжались исследования и в области механических и трибологических характеристик [46 - 49], при том, что интерес в этой области сместился в сторону квазикристаллических покрытий и квазикристалл-содержащих композиционных материалов.

В последнее десятилетие начали активно развиваться исследования химических свойств квазикристаллов системы Al-Cu-Fe. В работах [50, 51] исследовалось влияние обработки щелочью на структурно-фазовое состояние и электронную структуру квазикристаллов. В работах [52 – 54] исследовались электрохимическое поведение и коррозионная стойкость таких сплавов, также продолжаются [55 – 58] исследования их каталитических свойств. Рассматриваются и другие химические свойства квазикристаллов системы Al-Cu-Fe с точки зрения практического применения, так в работе [59] композит на основе икосаэдрического Al-Cu-Fe рассматривается как материал – накопитель лития, а в

работе [60] исследуются бактерицидные свойства квазикристаллов системы Al-Cu-Fe.

С точки зрения выявления и анализа движущих сил фазообразования как при равновесных условиях, так и при экстремальных воздействиях важно знать термодинамические характеристики образующихся в системе фаз. К сожалению, 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 [61]. Поэтому целесообразным, с точки зрения задач настоящей работы, является проведение исследований по экспериментальному определению энтальпий образования квазикристаллической и близких по составу кристаллических фаз системы Al-Cu-Fe.

1.1.1 Экспериментальное определение энтальпии образования квазикристаллической и кристаллических фаз системы Al-Cu-Fe

В настоящем разделе представлены результаты экспериментального определения энтальпии образования квазикристаллической икосаэдрической фазы системы Al-Cu-Fe, а также ряда тройных и двойных фаз исследуемой системы, проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. *Представленные материалы были частично опубликованы в статье [62], в настоящем разделе они приведены с некоторыми необходимыми уточнениями и дополнениями.*

Как было отмечены выше, получение квазикристаллической икосаэдрической фазы системы Al-Cu-Fe осложняется ограниченностью концентрационной области существования и её формированием по перитектическому механизму. Однофазные квазикристаллические сплавы для калориметрических исследований получали двумя различными методами. Первым (I) был метод механического сплавления. Смесь порошков карбонильного железа, отожженные в водороде (чистота 99,95%, размер частиц 5-10 мкм), меди (чистота 99,9%, размер частиц 10-25 мкм) и алюминия (чистота 99,0%, размер частиц 40-80 мкм) в соотношении $A1_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2У в течение 4 часов. Полученный порошковый сплав подвергали кратковременному отжигу в защитной атмосфере при 700°С. На рисунке 3 представлены рентгеновская дифрактограмма и электронограмма отожжённого сплава. На электронограмме видна ось десятого порядка в структуре квазикристаллической фазы. Все основные линии на рентгеновской дифрактограмме относятся к квазкристаллической фазе, также на дифрактограмме были обнаружены слабые неидентифицируемы пики, которые могут

отражать наличие небольших количеств аппроксимантных фаз, наблюдавшихся в этой системе [13]. Из полученного порошкового отожженного сплава методом горячего прессования при 450°С и давлении 4 ГПа получали таблетки высотой 5 мм и диаметром 4,2 мм, которые использовали для калориметрических исследований.

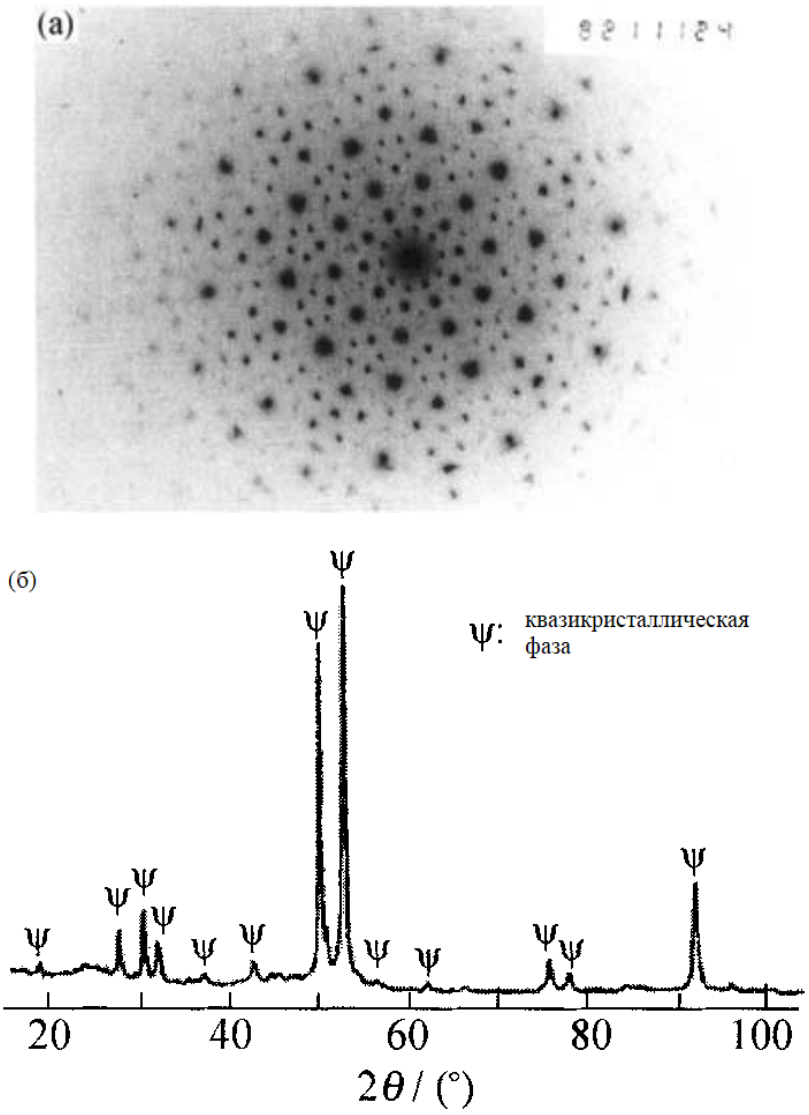


Рисунок 3. Электронограмма (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) квазикристаллического сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

Второй метод (II) заключался в дуговой плавке чистых компонентов в атмосфере аргона с последующим отжигом до получения рентгеновски однофазного состояния (дифрактометр ДРОН-4, излучение CoK_α) при температуре 750 °С, продолжительность отжига составляла от 200 ч. и выше. Состав полученного таким образом однофазного квазикристаллического сплава был $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. Этот метод также был использован для получения соединений AlFe и Al_2Cu, а также трехкомпонентных сплавов исследуемой

системы.

Энтальпии образования интерметаллидов AlFe, тройных твердых растворов и сплава с квазикристаллической икосаэдрической структурой определяли с помощью изопериболического калориметра типа Кальве. Конструкция калориметра подробно описана в [63], общая схема калориметрической установки приведена на рисунке 4. Установка состоит из следующих основных систем: системы собственно калориметра, системы нагрева (1), вакуумирования и напуска инертного газа, системы стабилизации температуры (2) и измерительной системы (3). Основная часть прибора - калориметрический блок диаметром 123,5 мм и высотой 175 мм (рисунок 5), изготовленный из жаропрочного никелевого сплава. Блок состоит из массивного основания (7), с которым происходит теплообмен калориметрических ячеек, верхней крышки (15) и зажатых между ними двух тонкостенных металлических экранов (12). Внутри блока симметрично расположены две калориметрические ячейки, в которых происходят исследуемые тепловые процессы. Каждая из ячеек состоит из алундового тигля (4) диаметром 32 мм, высотой 25 мм и толщиной стенок около 1 мм с металлом-растворителем (алюминий) (5) и термобатареи из 110 хромель-алюмелевых термопар (6), вертикально расположенных таким образом, что половина спаев термобатарей равномерно покрывает дно тигля, а другая располагается на массивном основании калориметрического блока (7) и имеет в ходе опыта температуру, равную рабочей температуре блока.

Эксперименты проводились в атмосфере аргона при давлении несколько выше атмосферного давления. В ходе эксперимента в каждую из двух ячеек вводили от пяти до десяти предварительно термостатированных при 298 К образцов массой до 200 мг каждый, термоэлектрический сигнал регистрировался в зависимости от времени. До, во время и после каждой серии измерений вводили от восьми до десяти образцов чистого алюминия для определения калибровочной константы ячейки к, рассчитываемой по соотношению:

$$к = \frac{\Delta_{T_0}^{T_S} H_m(Al) \cdot m_{Al}}{S \cdot M_{Al}}, \qquad (1)$$

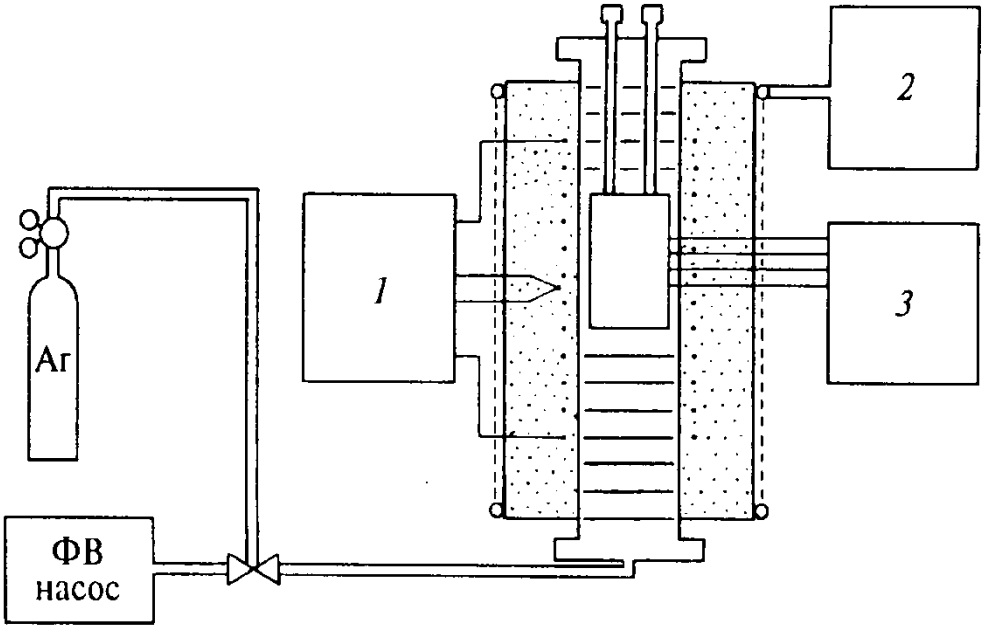


Рисунок 4. Блок-схема калориметрической установки [63, 64].

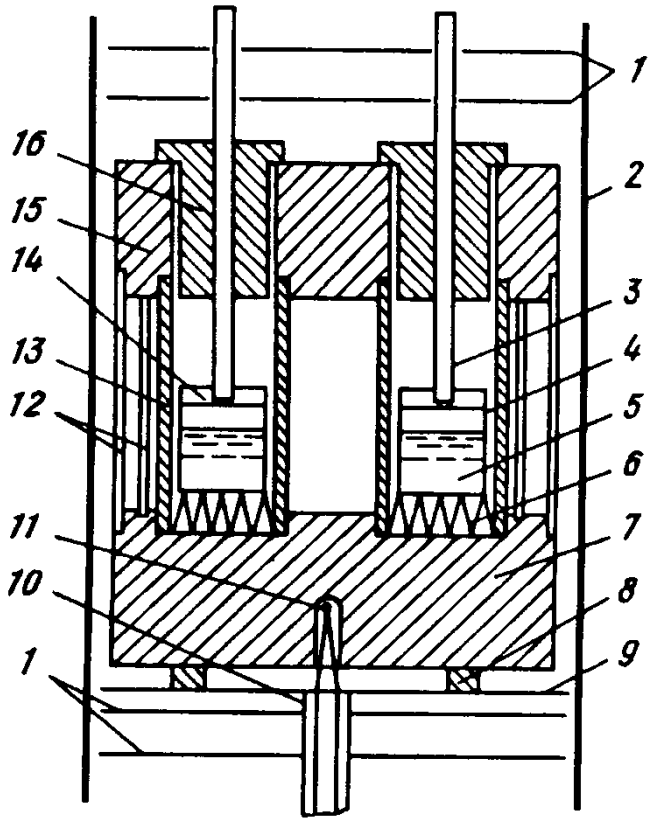


Рисунок 5. Калориметрический блок [63, 64].

где $\Delta_{T_0}^{T_S} H_m$ - изменение энтальпии алюминия при нагреве от температуры термостатирования T_0 до температуры ванны T_S, m_{Al} - масса образца, г, S - площадь под калориметрической кривой, M_{Al} - молекулярная масса алюминия, г/моль. Применительно к проводимым экспериментом значение $\Delta_{T_0}^{T_S} H_m$ брали для нагрева от 298 до 1023 К, согласно [65] эта величина составляет +31,7 кДж/моль. Теплота растворения меди в алюминии $Q_\infty(Cu)T(S)$ = -5,2 ± 0,9 кДж/моль была определена в [66] с использованием этого же калориметра, теплота растворения железа определена в рамках настоящего исследования.

В качестве растворителя металла использовали жидкий алюминий при 1023 К. Суть метода состоит в определении стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений по измерениям теплот растворения соединений и отдельных измерений теплот растворения входящих в их состав чистых металлов в жидком алюминии в одинаковых условиях.

В общем виде формулы для расчета для энтальпии образования сплава $A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am}$, где x_i -мольная доля компонента, $\Delta_f H_{298}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am})$, и доверительного интервала, $\Delta(\Delta_f H_{298}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am}))$, имеют вид:

$$\Delta_f H_{298}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am}) = \sum_{i=1}^{n} x_i Q_{298}^{\infty}(A^{i\ cr}) - Q_{298}^{\infty}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am}) \qquad (2)$$

$$\Delta(\Delta_f H_{298}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am})) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i (\Delta Q_{298}^{\infty}(A^{i\ cr}))^2 + \Delta Q_{298}^{\infty}(A_{x_1}^1 A_{x_2}^2 \dots A_{x_n}^{n\ am})^2} \qquad (3)$$

Рассмотрим процесс определения энтальпии образования соединения на примере квазикристаллического сплава, полученного по методу II:

$$Al_{298} \rightarrow [Al]T(S) + Q_\infty(Al)T(S) \qquad \text{кДж/моль} \qquad (4)$$

$$Cu_{298} \rightarrow [Cu]T(S) + Q_\infty(Cu)T(S) \qquad \text{кДж/моль} \qquad (5)$$

$$Fe_{298} \rightarrow [Fe]T(S) + Q_\infty(Fe)T(S) \qquad \text{кДж/моль} \qquad (6)$$

$$\{Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}\}_{298} \rightarrow 0{,}62[Al]T(S) + 0{,}255[Cu]T(S) + 0{,}125[Fe]T(S) + Q_\infty(Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5})T(S), \qquad \text{кДж/моль} \qquad (7)$$

где T(S) – температура растворения, [Al], [Cu] и [Fe] - соответствующие металлы, растворенные в жидком алюминии, $Q_\infty(Al)T(S)$, $Q_\infty(Cu)T(S)$, $Q_\infty(Fe)T(S)$ и Q_∞

($A1_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$)T(S) – теплоты растворения алюминия, меди, железа и трехкомпонентного сплава, соответственно, в жидком алюминии в предположении бесконечно разбавленных растворов.

Реакция образования соединения $A1_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ из простых веществ может быть выражена как

$$0{,}62Al_{296} + 0{,}255Cu_{298} + 0{,}125Fe_{298} \rightarrow \{A1_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}\}_{298}, \qquad (8)$$

соответственно, энтальпия образования тройного соединения может быть выражена, объединяя уравнения (4) – (7) как

$$\Delta_f H_{298}\,(A1_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}) = 0{,}62Q_\infty(Al)T(S) + 0{,}255Q_\infty(Cu)T(S) + \\ + 0{,}125Q_\infty(Fe)T(S) - Q_\infty(A1_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5})T(S). \qquad (9)$$

Выражения для энтальпий образования других тройных и двойных соединений могут быть получены аналогично.

Результаты экспериментов приведены в таблице 2, также приведены литературные данные по энтальпиям образования двойных и тройных сплавов исследуемой системы. На рисунке 6 приведен изотермический разрез равновесной фазовой диаграммы [2] с обозначением исследуемых составов.

Как видно из таблицы 2, для двойных сплавов Al-Fe набольшая абсолютная величина энтальпии образования наблюдается для сплавов с высоким содержанием алюминия, с увеличением содержания железа значения абсолютной величины энтальпии уменьшаются. Полученное в настоящей работе для эквиатомного сплава $Al_{50}Fe_{50}$ со структурой B2 значение $\Delta_f H_{298}$ = -27,3 ± 4,1 кДж/моль хорошо согласуется с литературными данными. Для сплавов системы Al-Cu наибольшие абсолютные значения энтальпии образования наблюдаются для сплавов эквиатомного состава, полученное в настоящей работе для сплава Al_2Cu значение $\Delta_f H_{298}$ = -17,3 ± 1,8 кДж/моль близко к известным из литературы.

Если термодинамические характеристики двойных сплавов Al-Fe и Al-Cu исследованы достаточно подробно, то для тройных сплавов системы Al-Cu-Fe литературных данных по энтальпиям образования практически нет. В качестве исключений можно назвать полученное экспериментально в [61] для соединения Al_7Cu_2Fe значение

$\Delta_f H_{298}$ = -24,1 ± 1,0 кДж/моль, которое хорошо согласуется со значением $\Delta_f H_{298}$ = -28,8 кДж/моль, полученным в работе [90] расчетом из первых принципов.

Представляет интерес исследование термодинамических характеристик твердых растворов α-Fe(Al, Cu), имеющих тенденцию к упорядочиванию по структурному типу B2. Как видно из рисунка 1, этот твердый раствор имеет обширные двух- и трехкомпонентные области равновесного сосуществования с икосаэдрической квазикристаллической фазой, что обуславливает важность исследования термодинамических свойств твердых растворов α-Fe(Al, Cu) различных составов с точки зрения задач настоящей работы.

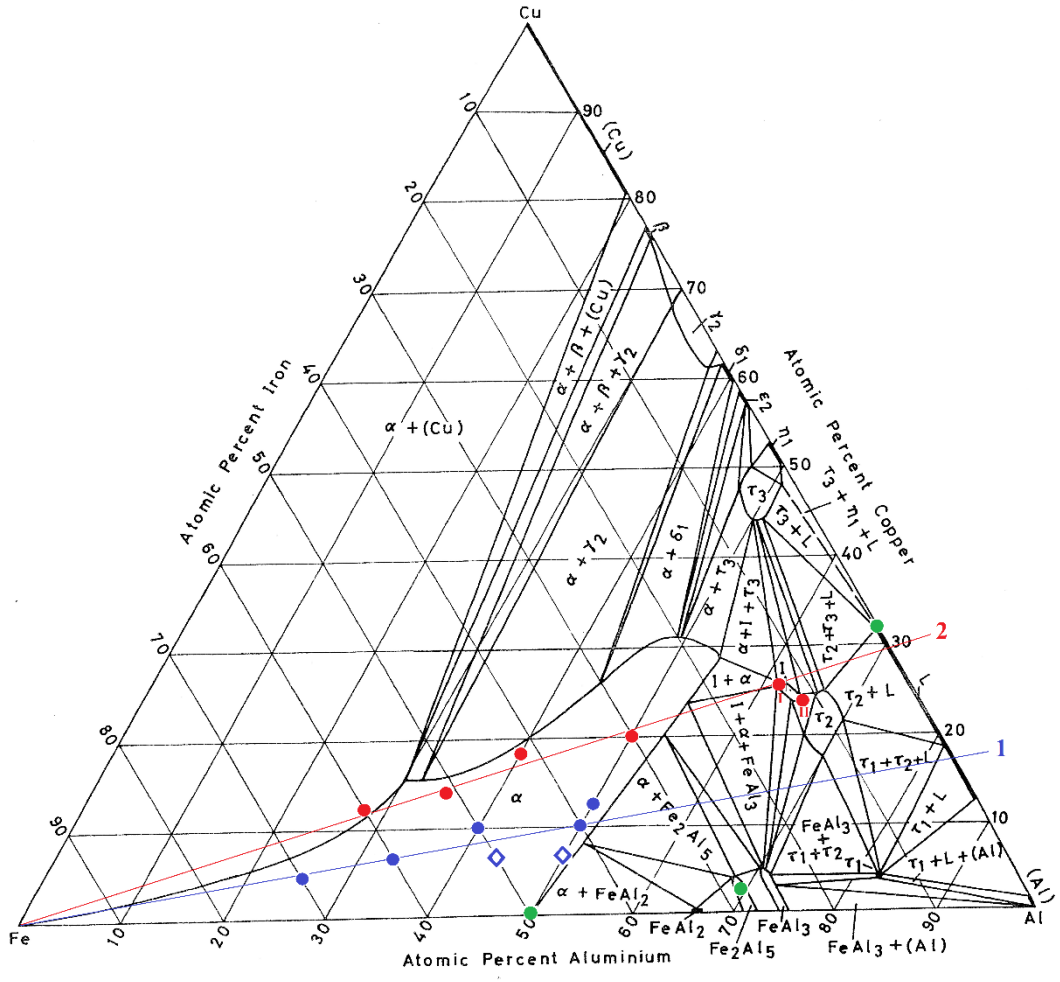


Рисунок 6. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Fe при 600 °C [2] с нанесенными составами (показаны кружками) сплавов, для которых проводилось экспериментальное определение энтальпии образования. Ромбами показаны составы, рассматриваемые в теоретических исследованиях [91, 92].

Таблица 2. Теплоты растворения в жидком алюминии и энтальпии образования сплавов системы Al-Cu-Fe

Состав сплава	Структурный тип (структура)	Q_∞, кДж/моль	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	Источник
Fe	A2	-94,2 ± 6,3	-	н.р.*
Cu	A1	-5,2 ± 0,9	-	[66]
$Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe)	Моноклинная, C2/m	-	-27,6 ± 0,7	[67]
		29,1 ± 0,2	-30,2 ± 0,8	[61]
		-	-30,5 ± 0,6	[68]
		-	-27,9 ± 2,0	[69]
		-	-19,0**	[70]
		-	-33,5**	[71]
		-	-7,3**	[72]
Al_5Fe_2	Орторомбическая, Cmcm	38,1 ± 1,7	-30,5 ± 1,7	[73]
		-	-28,5 ± 0,7	[67]
		-	-33,5 ± 0,6	[68]
		-	-27,0	[74]***
Al_2Fe	Триклинная, P	-	-26,2 ± 1,2	[67]
		-	-34,6 ± 0,6	[68]
		-	-26,1	[69]
		29,8 ± 1,9	-27,8 ± 1,9	[73]
			-25,0**	[70]
			-32,5**	[71]
			-5,6**	[72]
$Al_{50}Fe_{50}$	A2/B2	5,6 ± 1,6	-27,3 ± 4,1	н.р.
		-	-25,1	[69]
			-25,1 ± 0,8	[68]
			-23,8	[76]
		4,4 ± 1,5	-26,7 ± 1,7	[77]
		4,8 ± 1,4	-27,0 ± 1,6	[77]
			-32,0**	[70]
			-33,4**	[71]
			-31,4*	[72]
			-36,3	[78]

			-30,9	[79]
			-28,6**	[80]
			-28,7**	[81]
			-25,8**	[82]
$Al_{45}Fe_{55}$		-4,9 ± 1,6	-23,0 ± 1,8	[77]
			-34,1 ± 0,4	[78]
			-34,1	[83]
$Al_{40}Fe_{60}$			-20,1± 0,4	[67]
			-24,7 ± 3,5	[69]
			-19,9 ± 2,0	[77]
			-30,81 ± 0,1	[78]
			-30,8	[83]
$Al_{35}Fe_{65}$			-27,8	[78, 83]
$AlFe_3$	$D0_3$		-24,7	[84]
			-21,5**	[82]
			-44,3**	[81]
			-22,0**	[70]
			-19,1	[71]
			-20,6	[72]
$Al_{30}Fe_{70}$	A2/B2		-15,7	[67, 69]
			-27,2	[78,83]
$Al_{20}Fe_{80}$			-11,0	[69]
$Al_{10}Fe_{80}$			-5,7 ± 2,0	[69]
Al_2Cu	C16	36,5 ± 1,6	-17,3 ± 1,8	н.р.
		33,9 ± 0,1	-13,4 ± 3,3	[69]
			-13,6	[85]
			-39,3	[86]
			-15,9 ± 3,3	[61]
			-13,0	[87]
			-18,0**	[82]
			-17,6**	[88]
			-14,7**	[89]
η_2 - AlCu	Моноклинная, C2/m		-20,0	[69]

			-20,5	[85]
			-39,7	[86]
			-19,9	[87]
			-24,05**	[85]
$\zeta_2 - Al_3Cu_4$	Орторомбическая, Fmm2		-20,4	[87]
$\delta^- Al_2Cu_3$	Ромбоэдрическая, R3m		-22.0	[85]
			-20,7	[87]
$\gamma_2 - Al_4Cu_9$	$D8_3$		-20,7	[87]
			-23,0	[85]
			-13,2**	[82]
$\beta - AlCu_3$	A2		-17,6	[85]
$\alpha - Cu(A)$	A2		-9,1	[87]
			-9,6	[69]
Al_7Cu_2Fe	$E9_a$	34,5 ± 0,5	-24,1 ± 1,0	[61]
			-28,8**	[90]
$Al_{71}Cu_1Fe_{28}$	Орторомбическая, Cmcm	26,8 ± 3,4	-30,7 ± 3,1	н.р.
$Al_{50,4}Cu_{19,6}Fe_{30}$	B2	14,9 ± 2,4	-28,2 ± 2,9	н.р.
$Al_{25}Cu_5Fe_{70}$		18,1 ± 3,8	-76,2 ± 6,5	н.р.
$Al_{50}Cu_{10}Fe_{40}$		21,4 ± 3,4	-43,6 ± 7,8	н.р.
$Al_{40}Cu_{10}Fe_{50}$		19,5 ± 4,4	-54,3 ± 6,5	н.р.
$Al_{33}Cu_7Fe_{60}$		45,1 ± 6,4	-73,2 ± 8,9	н.р.
$Al_{28}Cu_{12}Fe_{60}$		12,2 ± 2,9	-60,4 ± 5,1	н.р.
$Al_{40}Cu_{17}Fe_{43}$		-12,1 ± 1,9	-25,6 ± 4,2	н.р.
$Al_{35}Cu_{14}Fe_{51}$		-14,2 ± 3,4	-23,2 ± 4,5	н.р.
$Al_{50}Cu_{14}Fe_{37}$		31,9 ± 3,7	-51,6 ± 6,1	н.р.
$Al_{50}Cu_{6,3}Fe_{43,7}$			-39,6	[91]
$Al_{50}Cu_{6,3}Fe_{43,7}$			-50,2	[92]
$Al_{43,7}Cu_{6,3}Fe_{50}$			-41,5	[91]
$Al_{43,7}Cu_{6,3}Fe_{50}$			-41,5	[92]
$Al_{65}Cu_{23}Fe_{13}$	квазикристалл (I)	29,4 ± 1,8	-21,3 ± 2,1	н.р.
$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	квазикристалл (II)	30,1 ± 3,0	-22,7 ± 3,4	н.р.
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	квазикристалл	28,7 ± 0,2	-22,2 ± 0,6	[61]

*Настоящая работа; **расчетные результаты; ***- цитируется по [75];

Сплав $Al_{71}Cu_1Fe_{28}$, как следует из диаграммы (рисунок 6), представляет собой раствор меди в соединении Al_5Fe_2. Полученный сплав имел орторомбическую структуру с периодами решетки a = 0,7616 нм, b = 0,6436 нм, c = 0,4212 нм. Согласно литературным данным, для чистого Al_5Fe_2 периоды решетки составляют решетки a = 0,7675 нм, b = 0,6403 нм, c = 0,4203 нм [2, 7] или a = 0,7656 нм, b = 0,6415 нм, c = 0,4218 нм [93]. Сравнение этих данных со значениями, полученными в настоящей работе, свидетельствует о том, что растворение Cu в Al_5Fe_2 ведет к росту периодов решетки этого интерметаллида. Рост периода решетки обусловлен химическим отталкиванием атомов Cu и Fe, так образование твердых растворов как железа в меди, так и меди в железе сопровождается увеличением периодов кристаллических решеток [94]. Значение энтальпии образования для исследуемого сплава составляло -30,7 ± 3,1 кДж/моль, что очень хорошо согласуется с полученным в [73] для соединения Al_5Fe_2 методом калориметрии растворения значением $\Delta_f H_{298}$ = -30,5 ± 1,7 кДж/моль, значения, полученные в работах [67, 68, 74] также достаточно близки к полученному в настоящей работе.

В теоретических работах [91, 92] рассчитывали энтальпию образования для сплавов со структурой B2 составов $Al_{50}Cu_{6,3}Fe_{43,7}$ и $Al_{43,7}Cu_{6,3}Fe_{50}$. Как видно из рисунка 6, ближайшими по составу к $Al_{50}Cu_{6,3}Fe_{43,7}$ сплавами, исследованными в настоящей работе, являются эквиатомный двойной сплав $Al_{50}Fe_{50}$ и сплав состава $Al_{50}Cu_{10}Fe_{40}$, экспериментально определенные значения энтальпий образования для этих сплавов составляют -27,3 ± 4,1 и -43,6 ± 7,8 кДж/моль, соответственно. Расчетные значения для состава $Al_{50}Cu_{6,3}Fe_{43,7}$ составляют -39,6 [91] и -50,2 [92] кДж/моль, эти значения достаточно близки к экспериментальной величине для тройного сплава $Al_{50}Cu_{10}Fe_{40}$. Для состава $Al_{43,7}Cu_{6,3}Fe_{50}$ ближайшими по составу исследованными сплавами являются эквиатомный двойной сплав $Al_{50}Fe_{50}$ и сплав состава $Al_{40}Cu_{10}Fe_{50}$, для последнего $\Delta_f H_{298}$ = -54,3 ± 6,5 кДж/моль. Расчетное значение энтальпии образования для состава $Al_{43,7}Cu_{6,3}Fe_{50}$ составляет -41,5 кДж/моль, что близко к среднему арифметическому экспериментальных значений для сплавов $Al_{50}Fe_{50}$ и сплав состава $Al_{40}Cu_{10}Fe_{50}$. Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с результатами недавних теоретических работ [91, 92] показывает схожесть экспериментальных и расчетных данных.

Анализ концентрационных зависимостей энтальпии образования для тройных сплавов со структурой B2 проводили для сечений, обозначенных линиями на рисунке 6. Линия 1 отвечает сплавам с соотношением Al/Cu, находящимся в пределах от 4 до 5, линия 2 соответствует сплавам с соотношением Al/Cu от 2,3 до 2,5, следует отметить, что квазикристаллические сплавы исследуемой системы также лежат на линии 2. Ниже

приводится анализ зависимостей энтальпий образования и параметров кристаллической решетки от содержания железа в сплавах при близких к постоянным соотношениях Al/Cu.

Зависимости энтальпии образования и периодов решетки от содержания железа в сплавах с соотношением Al/Cu = 4…5 (линия 1 на рисунке 6) приведены на рисунке 7. С увеличением содержания железа абсолютные значения энтальпии образования возрастают почти линейно, при изменении содержания железа от 40 до 70 ат. % энтальпия образования снижается от -43,6 до -73,2 кДж/моль. Снижение энтальпии образования говорит об усилении химического взаимодействия между компонентами, минимум энтальпии для исследуемых сплавов наблюдается при содержании железа от 60 до 70 ат. %. Это может быть связано с характерным для сплавов $AlFe_3$ упорядочением по типу $D0_3$, то есть формированием кристаллической структуры с более сложным строением, чем характерная для исследуемой области структура B2. Период решетки также снижается, хоть и незначительно, с увеличением содержания железа в сплавах, это может быть связано с тем, что для линии 1 атомное соотношение Fe/Cu изменяется от 4 до 14 при увеличении содержания железа от 40 до 70 ат. %. Очевидно, что химическое отталкивание между атомами Fe и Cu будет сильнее всего проявляться при соотношении Fe/Cu близком к единице. Приближение к этому значению при уменьшении содержания Fe в сплавах ожидаемым образом ведет к увеличению периода их кристаллической решетки. Снижение абсолютных значений энтальпии образования при уменьшении содержания железа в сплавах с соотношением Al/Cu = 4…5 также может быть связано с влиянием химического отталкивания между атомами Fe и Cu.

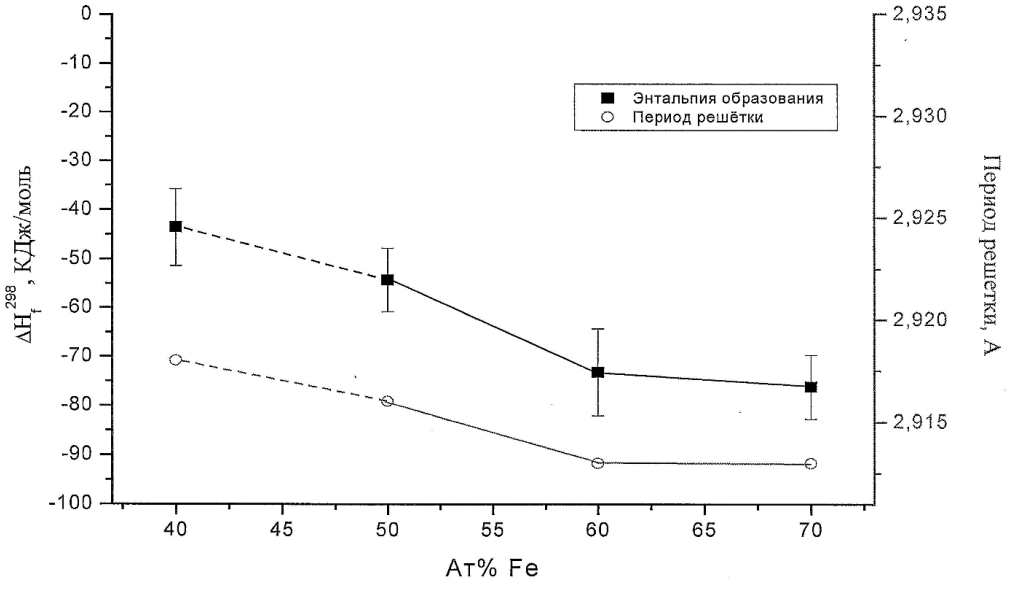


Рисунок 7. Зависимости энтальпии образования и периодов решетки от содержания железа в сплавах с соотношением Al/Cu = 4…5.

Зависимости энтальпии образования и периодов решетки от содержания железа для сплавов с соотношением Al/Cu = 2,3…2,5 приведены на рисунке 8. Значения энтальпии образования при изменении содержания железа от 30 до 50 ат % в пределах ошибки изменения не изменяются. Абсолютная величина $\Delta_f H_{298}$ для этих сплавов относительно невелика и составляет от -23 до -29 кДж/моль, то есть химическая связь в сплавах с соотношением Al/Cu = 2,3…2,5 слабее, чем в сплавах с Al/Cu = 4…5. При этом период решетки при увеличении содержания железа от 30 до 50 ат % снижается от 0,2924 до 0,2908 нм, тогда как для сплавов с соотношением Al/Cu = 4…5 при изменении содержания железа от 40 до 70 ат % снижение периода решетки менее существенно, в этом случае он изменяется от 0,2917 до 0,2912 нм. Это может быть обусловлено тем, что для сплавов с Al/Cu = 2,3…2,5 при увеличении содержания Fe от 30 до 50 ат % соотношение Fe/Cu меняется в пределах 1,5 до 3,6, то есть в рассматриваемом случае соотношение Fe/Cu ближе к единице, чем для сплавов с соотношением Al/Cu = 4…5, поэтому соотношение Fe/Cu оказывает более существенное влияние на величину периода решетки. Следует отметить, что для квазикристаллического сплава состава $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ с соотношением Al/Cu = 2,43 энтальпия образования имеет значение -22,7 кДж/моль, что говорит о том, что сила химической связи в квазикристаллическом сплаве исследуемой системы близка к таковой для твердых растворов со структурой B2 с соотношением Al/Cu = 2,3…2,5 и содержанием железа менее 50 ат. %.

Как видно из рисунка 8, при увеличении содержания железа от 50 до 60 ат % энтальпия образования сплавов резко снижается от -23,2 до -60,4 кДж/моль, что может быть связано с тем, что сплав с содержанием 60 % железа находится в области, для которой характерна тенденция к упорядочиванию кристаллической решетки по типу $D0_3$. Период решетки при увеличении содержания железа от 50 до 60 ат % заметно возрастает, несмотря на увеличение атомного соотношения Fe/Cu от 3,6 до 5. Это может быть связано с тем, что, как видно из рисунка 6, сплав с содержанием 60 % железа и соотношением Al/Cu = 2,3 находится на границе однофазной области существования твердого раствора и двухфазной области сосуществования твердого раствора на основе α-Fe и почти чистой Cu, и даже, если судить по изотермическому разрезу при 600 °C (рисунок 1), может находится в двухфазной области. Соответственно, термодинамические движущие силы, направленные на выделение зародышей ГЦК структуры меди из твердого раствора с ОЦК структурой B2, приводят к дополнительным искажениям кристаллической решетки B2, что проявляется в увеличении её периода.

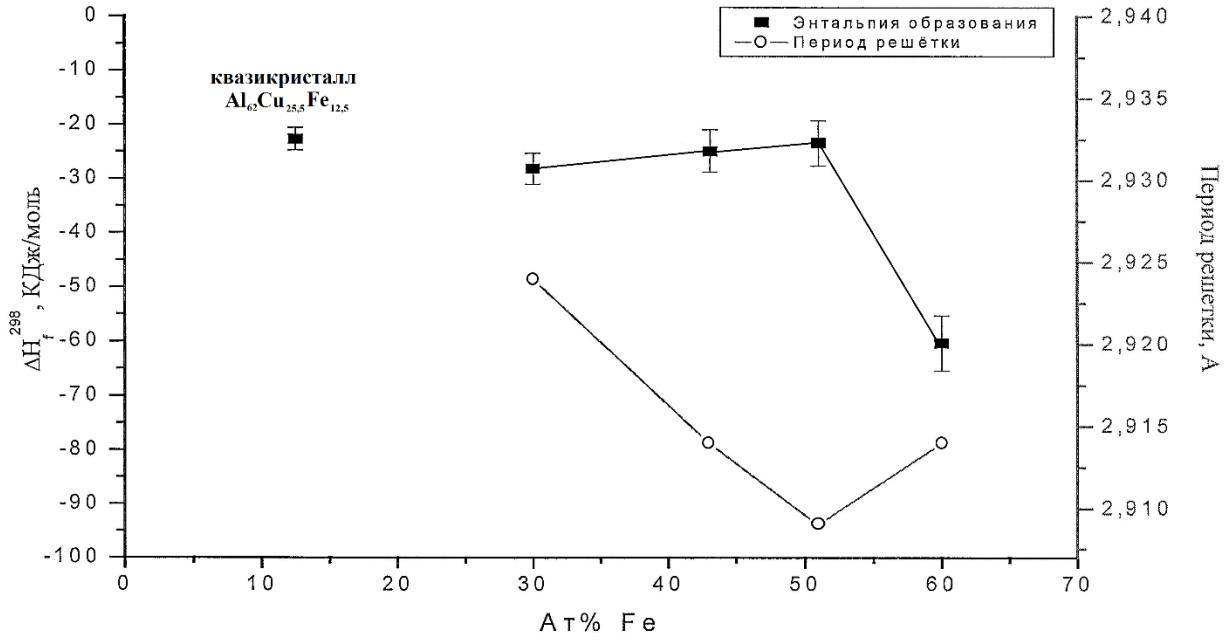


Рисунок 8. Зависимости энтальпии образования и периодов решетки от содержания железа в сплавах с соотношением Al/Cu = 2,3…2,5.

На рисунке 9 приведена зависимость энтальпии образования от содержания меди для сплавов, содержащих 50 ат. % Al. Зависимость имеет вид кривой с минимумом, что указывает на сильное химическое взаимодействие в тройных сплавах, содержащих около 10 ат. % Cu. Значения периода решетки с увеличением содержания меди от 0 до 20 ат. % возрастают от 0,2912 до 0,2925 нм, что объясняется изменением атомного соотношения Fe/Cu от $+\infty$ до 1.5 и соответствующим возрастанием влияния сил химического отталкивания между атомами Fe и Cu на параметр решетки.

На основании определенных в настоящей работе значений энтальпий образования сплавов системы Al-Cu-Fe построена представленная на рисунке 10 тройная диаграмма. Минимум значений энтальпий наблюдается в сплавах, содержащих 60 – 70 ат. % Fe и 5 – 10 ат. % Cu, как предполагалось выше, это связано с тем, что сплавы составов, близких к $AlFe_3$ имеют тенденцию к упорядочению по типу $D0_3$. Следует также обратить внимание на прогиб на диаграмме энтальпий, идущий от вышеупомянутого минимума к области сплавов с содержанием железа 50 – 60 % и содержанием меди около 10 ат. %, отвечающий минимуму энтальпий, показанному на рисунке 9. Конфигурация этого прогиба позволяет предположить, что в тройных сплавах область с тенденцией к упорядочению с образованием сложных сверхструктур смещается в сторону больших концентраций алюминия относительно двойных сплавов Al-Fe.

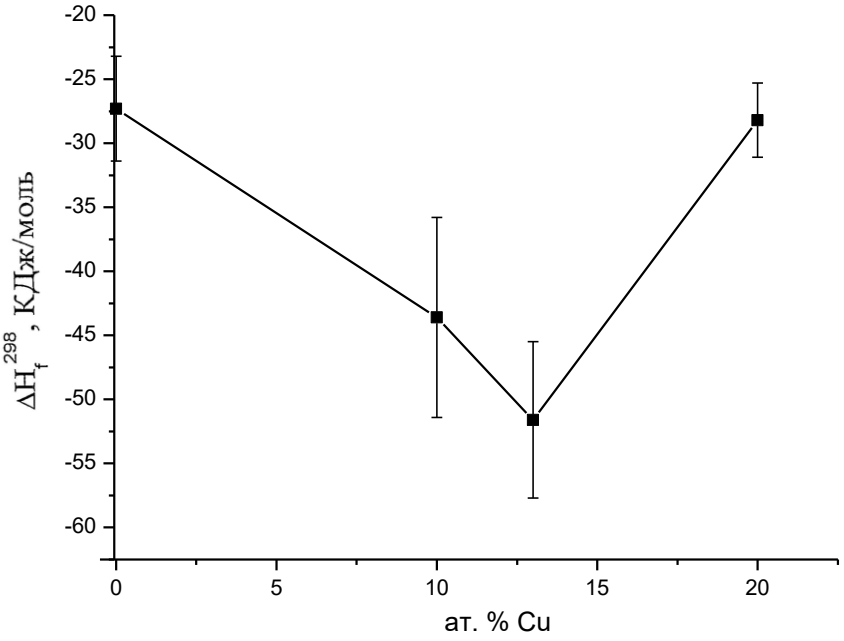


Рисунок 9. Зависимости энтальпии образования и периодов решетки от содержания меди в сплавах с содержанием Al 50 ат. %.

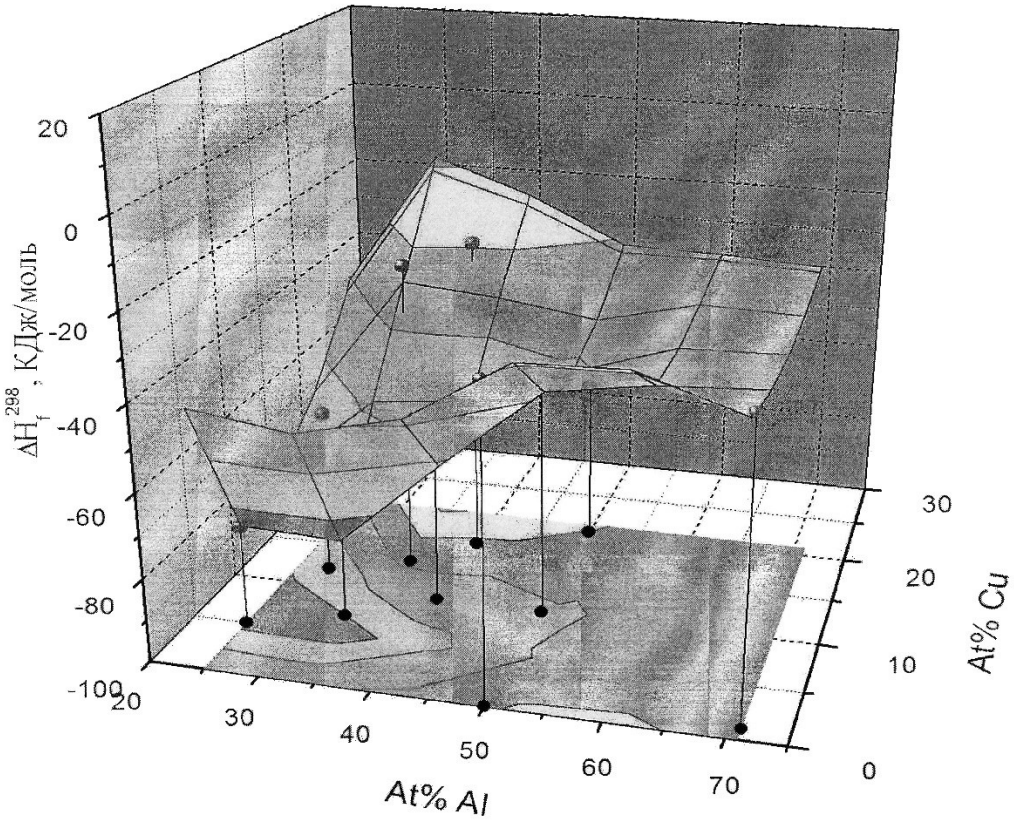


Рисунок 10. Тройная диаграмма энтальпии образования сплавов системы Al-Cu-Fe.

Энтальпии образования квазикристаллических фаз, полученных двумя разными методами, неразличимы с учетом ошибки измерения и составляют -21,3 ± 2,1 кДж/моль (метод I) и -22,7 ± 3,4 (метод II) кДж/моль, соответственно. Это говорит о том, что полученная методом механического сплавления с последующим отжигом квазикристаллическая фаза термодинамически стабильна. Экспериментально полученное в [61] значение энтальпии образования квазикристаллической фазы исследуемой системы составляет -22,2 ± 0,6 кДж/моль, что совпадает с результатами настоящей работы.

Таким образом, методом высокотемпературной калориметрии растворения экспериментально получены **стандартные энтальпии образования двойных и тройных сплавов системы Al-Cu-Fe, в том числе квазикристаллических.** 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. Показано, что минимальные значения энтальпии наблюдаются при содержании железа от 60 до 70 ат. %, сделано предположение, что это может быть связано с характерным для сплавов составов близких к $AlFe_3$ упорядочением по типу $D0_3$. 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 бóльших, по сравнению с двойными Al-Fe сплавами, концентраций алюминия.

Анализ концентрационных зависимостей периодов решетки твердых растворов со структурой B2 показал, что период решетки в большинстве случаев возрастает с приближением атомного соотношения Fe/Cu к единице. Сделано предположение о том, что одним из факторов, определяющих период решетки, является влияние сил химического отталкивания между атомами Fe и Cu в твердых растворах.

Сравнение энтальпий образований квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe с кристаллическими фазами этой же системы показало, что сила химической связи в квазикристаллическом сплаве исследуемой системы близка к таковой для твердых растворов со структурой B2 с соотношением Al/Cu = 2,3…2,5 и содержанием железа менее 50 ат. %.

1.2 Взаимодействие компонентов в тройной системе Al-Cu-Cr

На рисунке 11 представлен изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 600 °С согласно справочным данным [7]. Вместе с тем, на момент выхода справочника [7] кристаллическая структура фаз этой системы не была определена однозначно. В последующие годы была проведена значительная работа по уточнению тройной фазовой диаграммы и идентификации кристаллической структуры равновесных фаз системы Al-Cu-Cr [95 – 98]. Изотермический разрез фазовой диаграммы при 700 ^{0}C приведен на рисунке 12. Согласно [97], при этой температуре в системе сосуществуют, помимо двойных, пять равновесных тройных фаз, как и для системы Al-Cu-Fe, образование тройных фаз наблюдается в богатой алюминием области. Существование равновесных квазикристаллических фаз в системе Al-Cu-Cr исследованиями [95 – 97] не подтверждается. Растворимость третьего компонента в двойных фазах невелика, исключение составляет фаза γ примерного состава Al_8Cr_5, имеющая значительную (от 30 до 42 ат. % Cr) область существования, две структурные модификации, и растворяющая в себе до 15 ат. % Cu. Фрагменты изотермических разрезов фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 650 – 570 ^{0}C [97] приведены на рисунке 13, видно, что при охлаждении сплавов до температур 600 – 570 ^{0}C дополнительно образуется минимум одна равновесная тройная фаза. В таблице 3 приведены основные сведения по структуре тройных и некоторых двойных фаз исследуемой системы в соответствии со данными [95 - 98]. Трехкомпонентная 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 достоверно установленной.

Экспериментальных исследований термодинамических характеристик тройных сплавов системы Al-Cu-Cr в литературе не обнаружено. В расчетной работе [103] проводилось термодинамическое моделирование фазовой диаграммы Al-Cu-Cr, изотермические разрезы для температур 1000 – 600 ^{0}C хорошо согласуются с экспериментальными данными [97], для изотермического разреза при 400 ^{0}C на расчетной диаграмме присутствуют, как это показано на рисунке 14, только две тройные фазы ψ и φ.

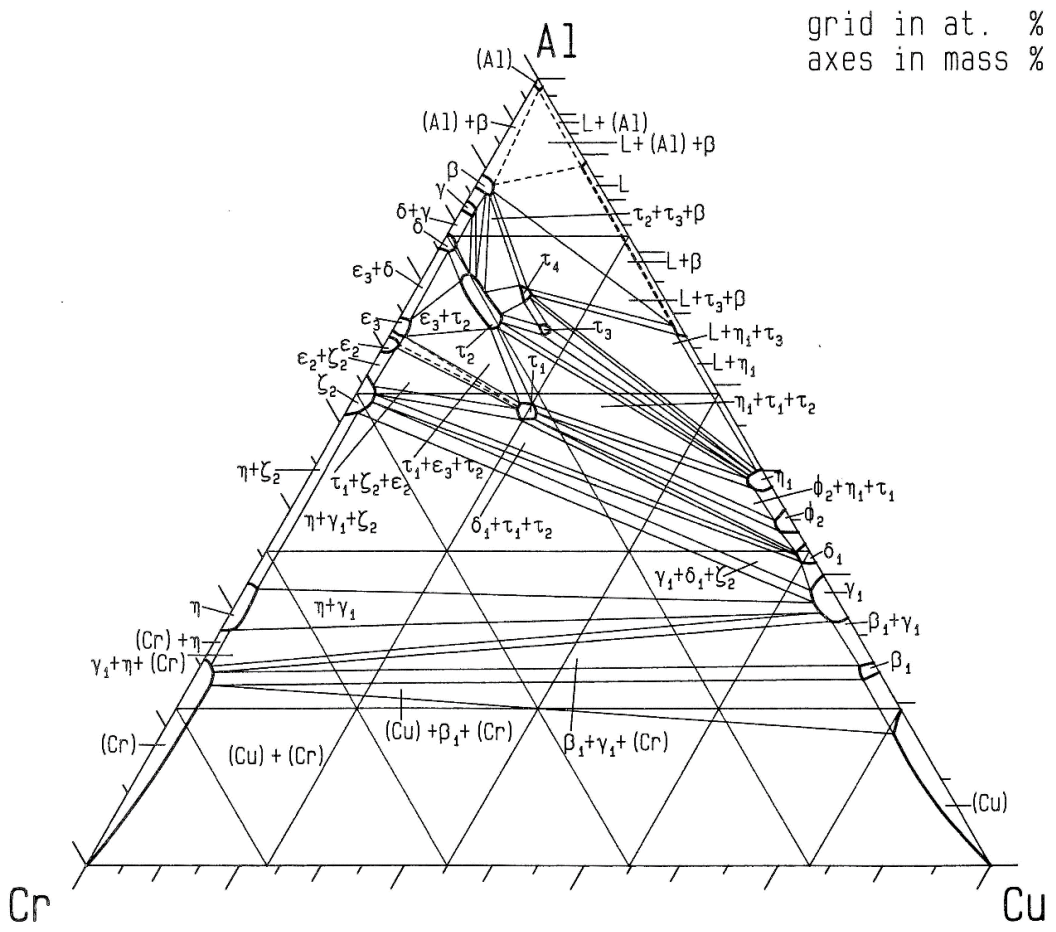


Рисунок 11. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 600 °C [7]

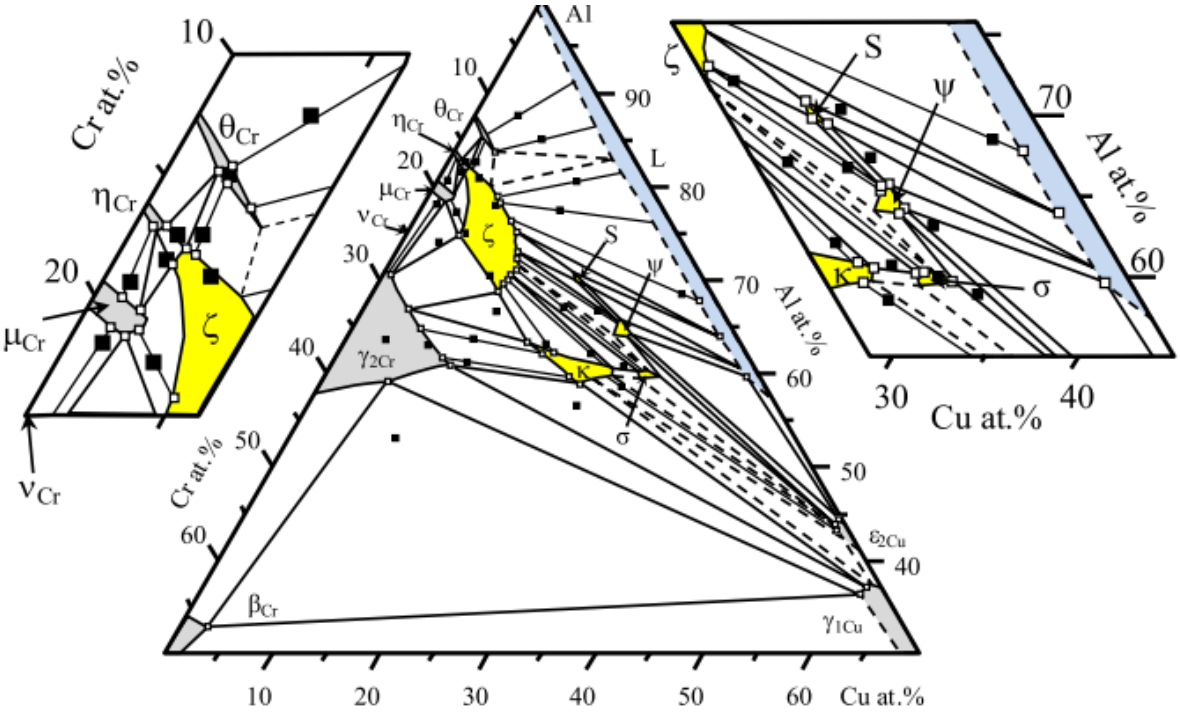


Рисунок 12. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 700 °C [97].

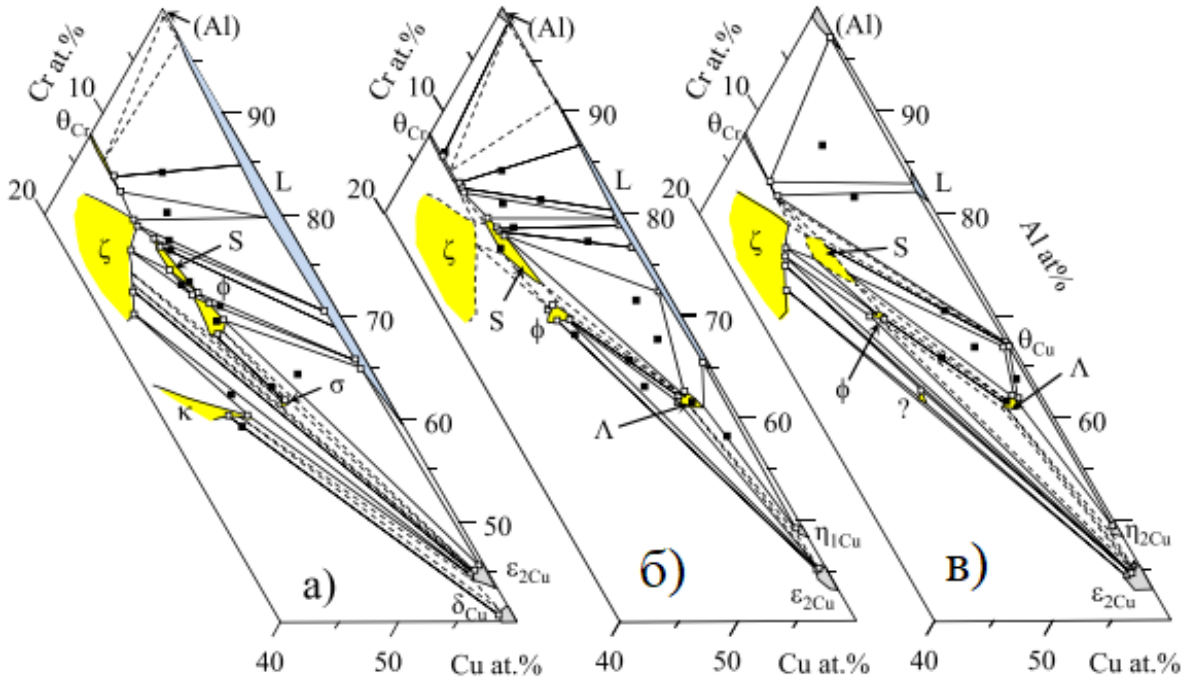


Рисунок 13. Изотермический разрез (фрагмент) фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 650 (а), 600 (б) и 570 (в) ^{0}C [97].

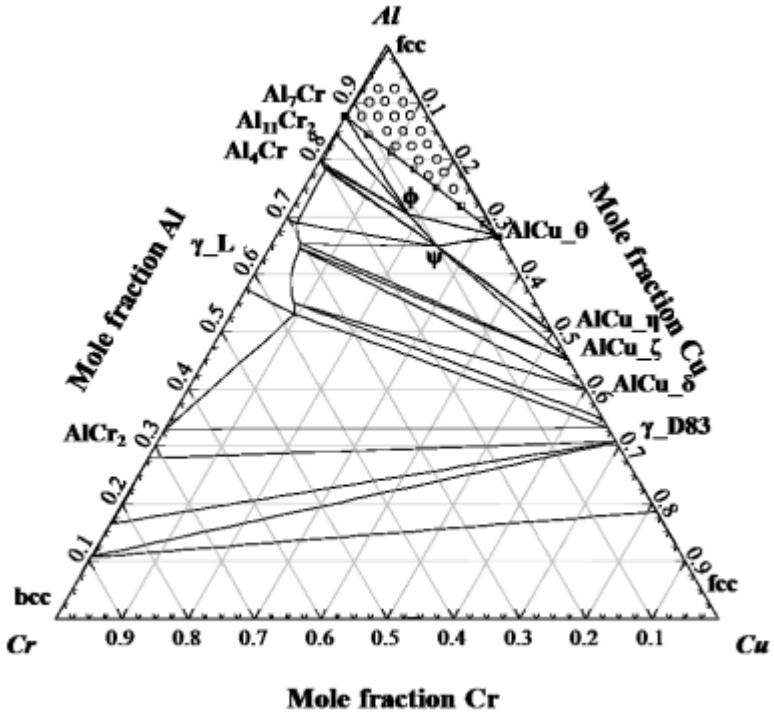
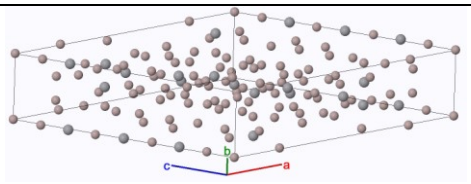
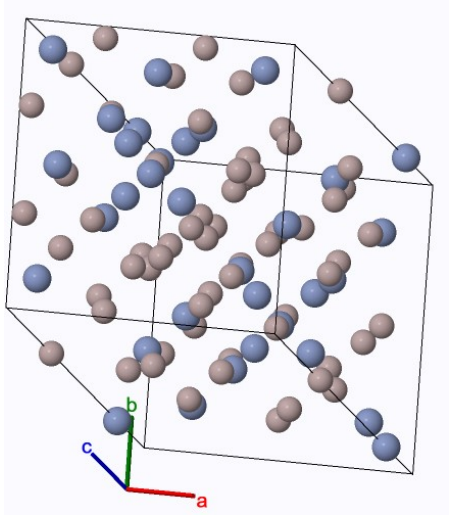
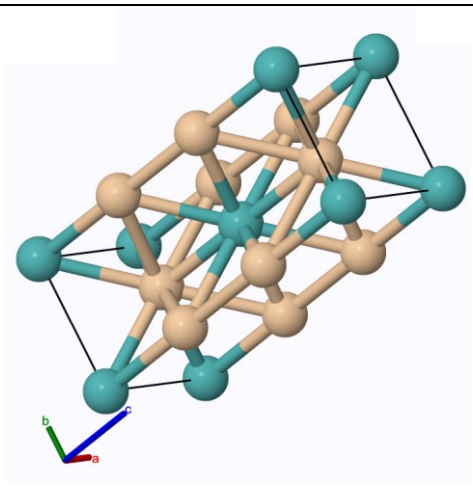
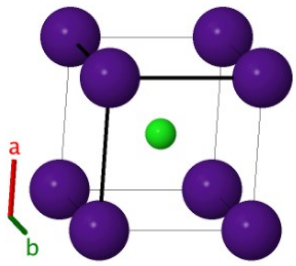
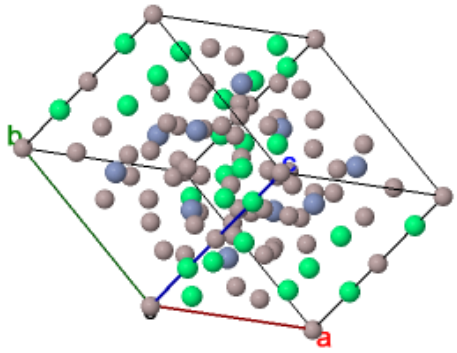


Рисунок 14. Изотермический разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 400 ^{0}C [103].

Таблица 3. Структура тройных и некоторых двойных фаз системы Al-Cu-Cr [95 - 99].

Фаза, обозначение / состав	Символ Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Прототип	Периоды решетки, нм	Схематичное изображение элементарной ячейки [10 – 12, 100]
θ_{Cr} / Al_7Cr	mC104	C2/m	-	$Al_{45}V_7$	a = 2,5196 b = 0,7574 c = 1,0949 β = 128,7^0	
η_{Cr} / $Al_{11}Cr_2$	*mC*616	C2/c	-	$Al_{11}Cr_2$	a = 1,7735 b = 3,0456 c = 1,7734 β = 91,05^0	см. в [99]
μ_{Cr} / Al_4Cr	hP574	$P6_3/mmc$	-	Al_4Mn	a = 2,0191 c = 2,4854	-
ν_{Cr} / $Al_{11}Cr_4$*	aP30	$P\bar{1}$	-	α-$Al_{11}Mn_4$	a = 0,5089 b = 0,9033 c = 0,5055 α = 91,84^0 β = 100,77^0 γ = 107,59^0	-
γ_{1Cr}** / Al_8Cr_5 (область гомогенности от 30 до 42 ат. % Cr)	-	$I\bar{4}3m$		-	a = 0,9066	-
γ_{2Cr} / Al_8Cr_5 (область гомогенности от 30 до 42 ат. % Cr)	hR26	R3m	$D8_{10}$	Al_8Cr_5	a = 1,2733 c = 0,7947	

β_{Cr} / $AlCr_2$	tI6	I4/mmm	$C11_b$	$MoSi_2$	a = 0,57923	
ζ / область гомогенности между $Al_{82}Cu_3Cr_{15}$, $Al_{75}Cu_4Cr_{21}$, $Al_{79,5}Cu_{7,5}Cr_{13}$ и $Al_{69}Cu1Cr_{20}$	-	$P6_3/m$	-	-	a = 1,7648 c = 1,2512	-
к / область гомогенности между $Al_{65}Cu_{15}Cr_{20}$, $Al_{60}Cu_{29,5}Cr_{10,5}$ и $Al_{57,5}Cu_{26,5}Cr_{16}$		$F\bar{4}3m$	-		a = 1,7947	-
β / область гомогенности между $Al_{45}Cu_{40}Cr_{15}$ и $Al_{47}Cu_{32}Cr_{21}$	cP2	Pm3m	B2	CsCl	a = 0,2980	
ψ / $Al_{65}Cu_{24}Cr_{10}$		кубическая			a = 1,2629	-

φ / $Al_{70}Cu_{19}Cr_{11}$		$P6_3$			a = 1,1045 c = 1,2688	
Λ / $Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$		кубическая			a = 0,5826	-

* Существование фазы установлено в работе [101]. В работе [102] фаза обнаружена не была, авторы [102] полагают, что обнаружение этой фазы в [101] является результатом присутствия сторонних примесей в образцах; ** - высокотемпературная модификация.

Для двойной краевой системы Al-Cr в литературе присутствует некоторое количество расчетных и экспериментальных данных о термодинамических свойствах, включая энтальпию образования интерметаллических соединений [69, 85, 102, 104 – 106]. Значения энтальпий образования соединений системы Al-Cr находятся в пределах от -8 до -20 кДж, эти значения близки к данным для системы Al-Cu и заметно выше данных для системы Al-Fe, то есть силы химического взаимодействия в системе Al-Cr близки к таковым для системы Al-Cu и значительно ниже, чем для системы Al-Fe.

Впервые икосаэдрическая квазикристаллическая фаза в системе Al-Cu-Cr были получены для состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ в работах [107, 108] методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС). В работе [107] было сделано предположение о возможной термодинамической стабильности квазикристаллической фазы в этой системе, но более подробный анализ, выполненный теми же авторами в работе [108], показал, что квазикристаллическая фаза в системе Al-Cu-Cr является метастабильной. В работе [108] также упоминается формирование метастабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы в сплаве $Al_{80}Cu_5Cr_{15}$, но никаких экспериментальных результатов по этому составу не приводится.

В работе [109] икосаэдрическую квазикристаллическую фазу состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ также получали методом ЗЖС, при этом непосредственно в результате закалки формировалась неупорядоченная икосаэдрическая фаза с примитивной решеткой (тип P), тогда как в результате последующего отжига происходило P → F упорядочение с переходом кристаллической структуры икосаэдрической квазикристаллической фазы из примитивной в гранецентрированную (тип F). В работе [110] исследовали сплав того же состава, полученный медленным (5 К/мин) охлаждением расплава. Квазикристаллических

фаз в этом сплаве обнаружено не было, но был идентифицирован ряд фаз, являющихся аппроксимантами как икосаэдрического, так и декагонального квазикристалла. В качестве аппроксимантных фаз икосаэдрического квазикристалла были идентифицированы две кубические фазы с периодами решетки 1,26 и 2,74 нм. Следует отметить, что кубическая аппроксимантная фаза с периодом решетки 1,26 нм и составом $Al_{67}Cu_{23}Cr_{10}$, очевидно, идентична обнаруженной в более поздних исследованиях [95 – 97] фазе ψ состава $Al_{65}Cu_{24}Cr_{10}$ с периодом решетки 1,2629 нм, см. также таблицу 3. Аппроксимантная фаза с периодом решетки 2,74 нм, вероятно, являлась метастабильной, так же, как и аппроксимантная фаза декагонального квазикристалла. Гомогенизирующий отжиг этого сплава при 750 ^{0}C в течение двух дней привел к формированию ясно идентифицируемой двухфазной структуры. Первая фаза состава $Al_{60}Cu_{30}Cr_{10}$ с кубической гранецентрированной структурой и периодом решетки 1,754 нм [110], очевидно (см. таблицу 3) является равновесной [95 – 97] фазой κ, период решетки которой равен 1,7947 нм. Вторая фаза состава $Al_{71}Cu_{14}Cr_{15}$ имела гексагональную кристаллическую структуру с периодами решетки a = 1,76 нм и c = 1,24 нм [110], очевидно, что эта фаза идентична равновесной фазе ζ с периодами решетки a = 1,7648 нм и c = 1,2512 нм. Дополнительным подтверждением идентичности этих двух фаз обнаруженным в более поздних работах [95 – 97] равновесным фазам может служить то, что их составы находятся в пределах (см. таблицу 3) областей гомогенности этих фаз, некоторое же отклонение периода решетки первой фазы от табличного значения для фазы κ объясняется достаточно широкой областью гомогенности фазы κ.

Сходные результаты были получены в работах [111, 112], где были методом ЗЖС был получен сплав $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ с икосаэдрической квазикристаллической структурой. При отжиге икосаэдрическая квазикристаллическая фаза распадалась на две фазы – гексагональную с периодами решетки a = 1,768 нм и c = 1,242 нм и кубическую с периодом решетки 0,877 нм. Гексагональная фаза, очевидно, является равновесной фазой ζ. Кубическая фаза, согласно предположениям [111, 112], имеет стехиометрию $Al_{27}(Cu,Cr)_{19}$. Авторы [111, 112] отождествляют эту кубическую фазу с полученной в [110] фазой состава $Al_{60}Cu_{30}Cr_{10}$ с кубической гранецентрированной структурой, но такое отождествление представляется не совсем корректным из-за расхождения в значении периода решетки почти в два раза. Возможно, эта фаза является высокотемпературной модификацией γ_{1Cr} фазы Al_8Cr_5, которая при отвечающем стехиометрии $Al_{27}(Cu,Cr)_{19}$ содержании Al 58,6 ат. % может растворять в себе до 15 ат. % Cu [97] и имеет период решетки 0,9066 нм, что близко к значению периода решетки кубической фазы, обнаруженной в работах [111, 112].

В работе [113] сплавы $Al_{85-x}Cu_xCr_{15}$ (x = 0 ÷ 20 ат. %) также получали методом ЗЖС, причем, в отличии от вышеописанных исследований, где ЗЖС реализовывали широко распространенным способом закалки на вращающийся диск, в [113] применяли метод ударного расплющивания капли. Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза была получена для всех исследованных составов, при этом во всех сплавах присутствовали фаза чистого Al (для сплавов с x = 0, 5 и 10 ат. %) и двойные кристаллические фазы (для сплавов с x = 10, 15 и 20 ат. %), тройных кристаллических фаз в закаленных сплавах не наблюдали. Фазовые превращения полученных в [113] сплавов при отжиге исследовали в работах [114, 115]. В результате отжига происходил распад икосаэдрической квазикристаллической фазы, при этом, помимо двойных фаз, также образовывалась гексагональная фаза ζ с периодами решетки a = 1,766 ÷ 1,776 нм и c = 1,254 ÷ 1,261 нм, в зависимости от химического состава фазы, замена атомов Al на атомы Cu сопровождалась ростом обоих периодов фазы ζ. Кроме того, для сплавов с x = 10 и 15 ат. % при отжиге в качестве промежуточного продукта образуется декагональная квазикристаллическая фаза. В работе [116] та же группа авторов исследовала охлажденный со скоростью 100 К/с литой сплав состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$, в котором были обнаружены четыре фазы. Первая из них имела гексагональную структуру с периодами решетки a = 1,2910 нм и c = 1,5677 нм, справочная литература и оригинальные статьи, посвященные равновесным сплавам системы Al-Cu-Cr и двойной системы Al-Cr не содержат указаний на существование такой фазы, то есть она, очевидно, является метастабильной. Кроме того, в сплаве была обнаружена равновесная моноклинная фаза CuAl, фаза состава $Al_{65}Cu_{16}Cr_{19}$ с кубической гранецентрированной структурой и периодом решетки 1,798 нм, которая, очевидно, является равновесной фазой κ, и фаза состава $Al_{65}Cu_{22}Cr_{13}$ с кубической объёмноцентрированной структурой и периодом решетки 1,262 нм, которая, очевидно (см. таблицу 3) представляет собой равновесную фазу ψ. Как и в работе [110], в работе [116] фаза ψ рассматривается как апроксимантная фаза икосаэдрического квазикристалла.

В работах [117, 118] исследовалось образование декагональной квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr в сплавах, полученных переплавом без дополнительных обработок [117] или с последующим гомогенизирующим отжигом [118]. Было обнаружено, что декагональная фаза обладает значительной термической стабильностью, при нагреве выше 950 ^{0}C наблюдался распад декагональной фазы с образованием как двухкомпонентных равновесных фаз, так и метастабильных аппроксимантных фаз с орторомбической структурой. Сходные результат были получены и в работе [119], где для приготовленных переплавом с последующим отжигом сплавов

переход декагональной фазы в орторомбические аппроксимантные фазы наблюдался при температурах от 800 ^{0}C.

Следует отметить, что значительная часть работ, особенно относящихся к начальному периоду исследования квазикристаллических структур, выполнялась на образцах, полученных методом ЗЖС. Очевидно, что это было связано с тем, что квазикристаллы впервые были обнаружены в сплавах, полученных именно таким методом, что и обусловило бытовавшее на протяжении первых пятнадцати лет с момента открытия квазикристаллов представление о ЗЖС как основном методе получения квазикристаллических структур. Метод ЗЖС использовался для получения квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Cr и в работах [120 – 123], во всех этих работах получаемые квазикристаллические фазы были икосаэдрическими. В работе [121], помимо икосаэдрической квазикристаллической фазы, в полученных ЗЖС сплавах было обнаружено незначительное количество кубической фаз со структурой B2 и периодом решетки 0,299 нм, очевидно (см. таблицу 3), эта фаза идентична равновесной фазе β. В работах [122, 123] в ЗЖС сплавах, помимо икосаэдрической квазикристаллической фазы, также были обнаружены кристаллические фазы, в том числе две аппроксмантных, одна из которых с периодом решетки 1,260 нм и представляет собой равновесную ψ фазу, вторая же имеет период решетки 2,520 нм и представляет собой сверхструктуру на основе ψ фазы с увеличенным вдвое периодом кристаллической решетки. В работе [122] первую фазу рассматривают как аппроксиманту икосаэдрического квазикристалла с примитивной решеткой (тип P), а вторую - как аппроксиманту икосаэдрического квазикристалла с гранецентрированной решеткой (тип F). Кроме того, в работе [122] были обнаружены кубические фазы с периодом решетки 0,89 и 1,798 нм, отвечающие (см. таблицу 3) равновесным фазам γ_{1Cr} и κ, соответственно. Следует отметить, что результаты работ [122, 123] хорошо согласуются с описанными выше результатам работ [110 – 112, 114 – 116]. Кроме того, в работе [123] наблюдали превращение фазы γ_{1Cr} в кубическую же фазу с периодом 1,542 нм, которая, очевидно, является метастабильной. Проведенное в [123] сравнение структуры трех ЗЖС сплавов составов $Al_{62}Cu_{23}Cr_{15}$, $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ и $Al_{68}Cu_{17}Cr_{15}$ показало, что в первых двух сплавов присутствовало значительное количество кристаллических фаз, и только третий сплав являлся почти полностью квазикристаллическим.

В работе [124] сплавы состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$, получаемые как переплавом, так и методом ЗЖС, использовали в качестве наполнителей для композиционных материалов на основе чистого алюминия. Структура и химический состав наполнителей исследовался в

зависимости от содержания наполнителя в композите и использованной термической обработки. Сплав, полученный переплавом, содержал фазы ψ и κ, а также моноклинную двойную Al-Cu фазу с минимальным содержанием хрома. Отжиг композитов, наполненных полученным переплавом сплавом $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$, сопровождался образованием как икосаэдрической, так и декагональной квазикристаллических фаз. Сплав, полученный ЗЖС, состоял в основном из примитивной икосаэдрической квазикристаллической фазы (тип P), кроме того, в нём присутствовало небольшое количество фазы Al_3Cu_2. Отжиг композитов, наполненных полученным ЗЖС сплавом $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ при 600 ^{0}C сопровождался P → F упорядочением, то есть превращением примитивной кристаллической структуры икосаэдрической квазикристаллической фазы в гранецентрированную (тип F), при этом увеличение температуры отжига до 650 ^{0}C вело к формированию заметных количеств декагональной квазикристаллической фазы [124].

В работах [125, 126] исследовались покрытия Al-Cu-Cr, полученные плазменным напылением, в качестве исходного материала для напыления выступал порошок состава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ полученный газовой атомизацией из расплава. Фазовый состав исходного порошка и покрытий был одинаков, в качестве основной фазы выступала икосаэдрическая квазикристаллическая фаза, состав которой в работах [125, 126] не приводится.

Сведения о получении квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr методом механического сплавления приведены в работах [127, 128], причем результаты экспериментов изложены в предельно сжатом виде. В работе [127] механическое сплавление порошков чистых металлов в соотношении $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ проводилось в планетарной шаровой мельнице, после 375 часов механоактивационной обработки со средней интенсивностью в дифрактограммах образцов сохраняются линии, отвечающие чистому хрому. Указывается, что после такой обработки образуется небольшое количество квазикристаллической фазы, но никаких подтверждений этому не приводится. Увеличение интенсивности механоактивационной обработки ведет к тому, что, по утверждению авторов [127], после 120 часов обработки сплав имеет однофазную икосаэдрическую квазикристаллическую структуру, вместе с тем, размытость рентгеновских дифракционных максимумов делает это утверждение сомнительным. Отжиг полученных сплавов в течение 1 минуты при 600 ^{0}C ведет к формированию структуры, однозначно идентифицируемой как икосаэдрический квазикристалл. В работе [128] сообщалось о получении однофазной икосаэдрической квазикристаллической структуры после 25 часов механоактивационной обработки порошков чистых металлов в соотношении $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ в планетарной шаровой мельнице.

В таблице 4 обобщены литературные данные по составам экспериментально обнаруженных икосаэдрических и декагональных квазикристаллических фаз системы Al-Cu-Cr, на рисунке 15 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. Как видно из рисунка 15, составы метастабильных квазикристаллических фаз близки к областям существования равновесных двойных фаз системы Al-Cr θ_{Cr}, η_{Cr} и μ_{Cr} и тройных фаз ζ, κ, S, φ и ψ. Действительно, как было описано выше, двойные фазы, а также тройные фазы ζ [110 - 112, 114, 115], κ [110, 114, 115, 122, 123] и ψ [110, 114, 115, 122, 123] при исследовании формирования квазикристаллических фаз системы Al-Cu-Cr часто формировались как сопутствующие фазы или как продукты распада квазикристаллических фаз, при этом образования фазы φ не отмечалось. Необходимо отметить, что кристаллическая структура фазы S в [97] не идентифицирована, при этом автор [97] отвергает возможность идентичности фазы S и обнаруженных в [118] орторомбических аппроксмантных фаз.

Таблица 4. Формирование икосаэдрических и декагональных квазикристаллических фаз в системе Al-Cu-Cr.

№ п/п	Состав	Метод получения*	Тип квазикристалла**	Источник
1	$Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[107 - 109, 111, 120]
2	$Al_{80}Cu_5Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[108]
3	$Al_{83}Cr_{17}$	ЗЖС	iQC	[113]
4	$Al_{85}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[113]
5	$Al_{81}Cu_6Cr_{13}$	ЗЖС	iQC	[113]
6	$Al_{79}Cu_5Cr_{16}$	ЗЖС	iQC	[113]
7	$Al_{71}Cu_{13}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[113]
8	$Al_{74}Cu_{12}Cr_{14}$	ЗЖС	iQC	[113]
9	$Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[113]
10	$Al_{72}Cu_{12}Cr_{16}$	ЗЖС	iQC	[113]
11	$Al_{72}Cu_{13}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[113]
12	$Al_{73}Cu_{13}Cr_{14}$	ЗЖС	iQC	[113]
13	$Al_{70}Cu_{15}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[113]
14	$Al_{65}Cu_{21}Cr_{14}$	ЗЖС	iQC	[113]
15	$Al_{67}Cu_{19}Cr_{14}$	ЗЖС	iQC	[113]
16	$Al_{77}Cu_{9,5}Cr_{13,5}$	ЗЖС + отжиг	dQC	[115]
17	$Al_{74}Cu_{10}Cr_{16}$	ЗЖС + отжиг	dQC	[115]
18	$Al_{72}Cu_{12}Cr_{16}$	Переплав	dQC	[117]
19	$Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$	Переплав + отжиг	dQC	[118]
20	$Al_{67}Cu_{15}Cr_{18}$	Переплав + отжиг	dQC	[119]
21	$Al_{62}Cu_{25,5}Cr_{12,5}$	ЗЖС	iQC	[121]
22	$Al_{68}Cu_{17}Cr_{15}$	ЗЖС	iQC	[123]
23	$Al_{68}Cu_{21}Cr_{11}$	Переплав + отжиг	iQC	[124]
24	$Al_{81,8}Cu_5Cr_{13,2}$	Переплав + отжиг	dQC	[124]
25	$Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$	ЗЖС + отжиг	iQC	[124]
26	$Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$	ЗЖС + отжиг	iQC	[124]
27	$Al_{69}Cu_{20}Cr_{11}$	ЗЖС + отжиг	iQC	[124]
28	$Al_{83}Cu_{5,5}Cr_{11,5}$	ЗЖС + отжиг	iQC	[124]
29	$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$	ЗЖС + отжиг	dQC	[124]
30	$Al_{77,2}Cu_{12}Cr_{10,8}$	ЗЖС + отжиг	dQC	[124]
31	$Al_{77,5}Cu_{11}Cr_{11,5}$	ЗЖС + отжиг	dQC	[124]
32	$Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$	МС, МС + отжиг	iQC	[127]
33	$Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$	МС	iQC	[128]

*iQC – икосаэдрический, dQC – декагональный; ЗЖС – закалка из жидкого состояния; МС – механическое сплавление.

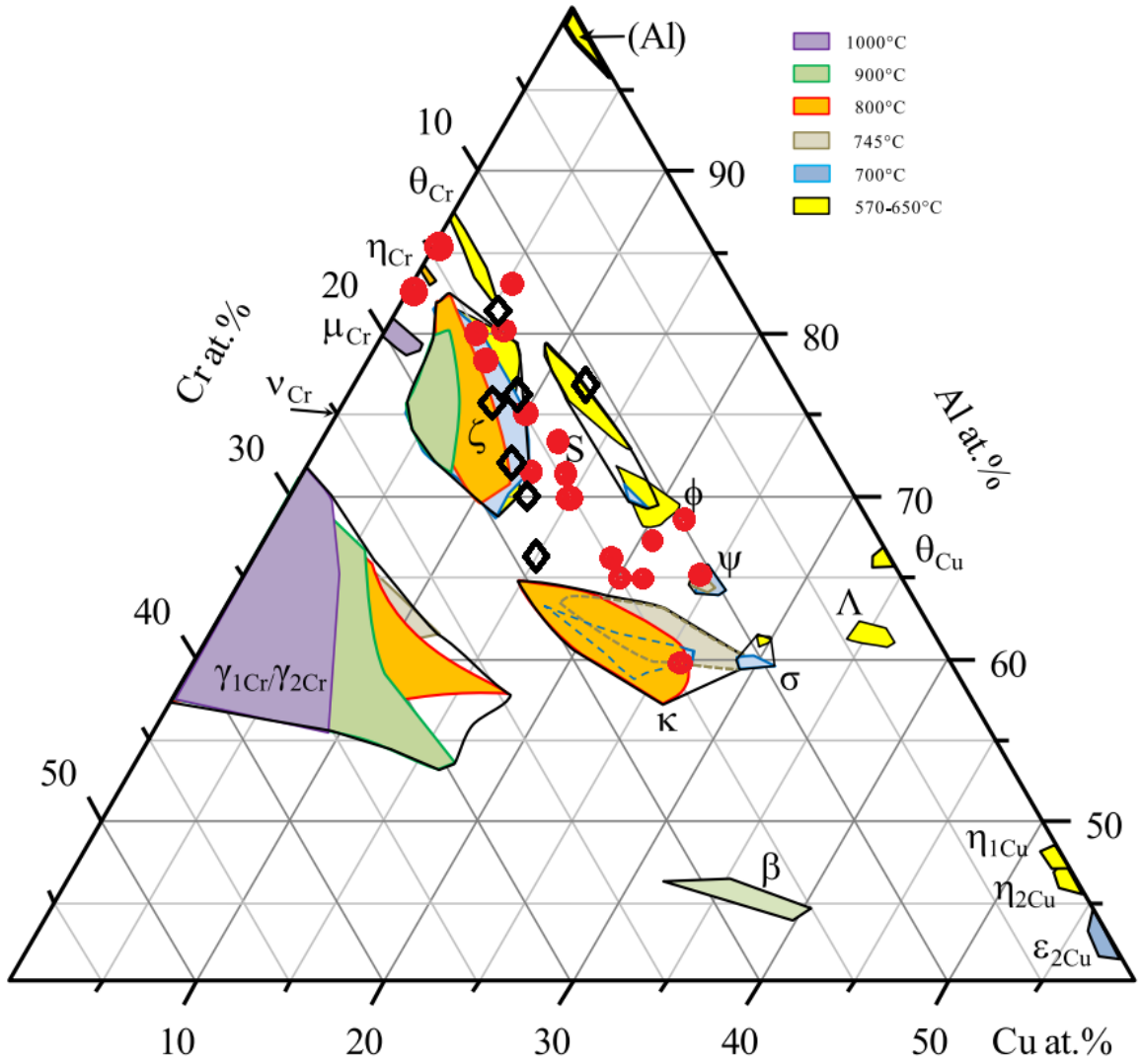


Рисунок 15. Обобщающий разрез фазовой диаграммы Al-Cu-Cr с указанием областей существования равновесных фаз при различных температурах [97] с нанесенными составами существования икосаэдрической (показаны кружками) и декагональной (показаны ромбами) квазикристаллических фаз.

Таким образом, можно заключить, что система Al-Cr-Cu является менее изученной по сравнению с системой Al-Cu-Fe. Сведения о фазовых равновесиях и образующихся фазах, приведенные в справочном издании [7] основаны на результатах ранних работ и не подтверждаются последующими исследованиями. Более достоверным представляется вариант фазовой диаграммы, представленный в относительно недавней работе [97]. Данные [97] подтверждаются результатами независимых исследований, в частности, структура тройных фаз ζ и κ была подробно идентифицирована в [129], образование фаз ζ, κ, ψ и β отмечено в работах [110 – 112, 114 – 116, 122 – 124]. Обнаруженное в работах [111, 112, 122, 123] образование фазы γ_{1Cr} в тройных сплавах также может служить указанием на достоверность данных работы [97], согласно которым эта фаза может растворять в себе около 15 ат. % Cu. Соответственно, несмотря на то что в [97] кристаллическая структура

идентифицирована не для всех равновесных фаз, эта работа на данный момент является наиболее полным и достоверным источником сведений по фазовым равновесиям в системе Al-Cu-Cr.

Данные о термодинамических свойствах тройных сплавов этой системы в литературе отсутствуют, имеющиеся данные по энтальпиям образования фаз в двойной краевой системе Al-Cr показывают, что силы химического взаимодействия в системе Al-Cr близки к таковым для системы Al-Cu и значительно ниже, чем для системы Al-Fe. Это может служить косвенным указанием на то, что химическое взаимодействия в системе Al-Cu-Cr слабее, чем в системе Al-Cu-Fe.

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 методом ЗЖС. Помимо икосаэдрической фазы, в системе Al-Cu-Cr также было обнаружено образование декагональной квазикристаллической фазы, при этом декагональная фаза в основном образуется при отжиге сплавов полученных ЗЖС или переплавом с медленным охлаждением, в том числе и как результат распада икосаэдрической квазикристаллической фазы.

Работ, посвященных использованию твердофазной деформационной обработки для получения квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Cr, почти неизвестно. В работах [127, 128] 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. С учетом того, что, как показано на рисунке 15, квазикристаллические фазы в системе Al-Cu-Cr могут образовываться в весьма широкой концентрационной области, задача всестороннего исследования процесса твердофазного формирования квазикристаллических фаз системы Al-Cu-Cr требует не только выявления оптимальных подходов к реализации методов твердофазной деформационной обработки, но и исследования концентрационных интервалов, в которых возможно образование квазикристаллических фаз при твердофазном деформационном формировании сплавов системы Al-Cu-Cr.

1.3 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах тройных систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr.

Наиболее распространенные подходы твердофазного деформационного формирования сплавов предполагают использование чистых металлов в качестве исходных веществ. Очевидно, что в таком случае взаимодействие компонентов при совместной твердофазной деформационной обработке трех или более чистых металлов по крайней мере на начальных этапах будет во многом определяться взаимодействием компонентов в двойных системах. Поэтому целесообразно рассмотреть особенности взаимодействия в двойных краевых системах, образующих исследуемые тройные системы. Двойные краевые системы тройных систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr можно разделить на системы с отрицательной теплотой смешения Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr, в которых образуется значительное количество промежуточных интерметаллических фаз, и системы Cu-Fe и Cu-Cr с положительной теплотой смешения, в которых при равновесных условиях не образуется ни соединений, ни твердых растворов. В настоящем разделе будут кратко обобщены данные о фазообразовании в двойных краевых системах как в равновесных условиях, так и при экстремальных воздействиях, включая твердофазную деформационную обработку.

1.3.1 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах с отрицательной теплотой смешения

1.3.1.1 Взаимодействие компонентов в системе Al-Fe

Равновесная фазовая диаграмма системы Al-Fe в соответствии со справочными данными [130] приведена на рисунке 16. Двойная система Al-Fe хорошо изучена, на протяжении по последних тридцати лет представленные на диаграмме данные о равновесных фазах и областях их существования не подвергались значимой ревизии, теоретические и экспериментальные работы по исследованию равновесных сплавов, опубликованные за это время, носили уточняющий характер и подтверждали достоверность представленной на рисунке 16 диаграммы. В богатой железом области диаграммы располагается обширная (до 50 ат. % алюминия) область существования твердого раствора на основе α-Fe со структурой A2, при содержании алюминия выше ~25 ат. % этот раствор

упорядочивается по структурному типу B2, при содержании алюминия от 24 до 34 ат. % (отвечает соединению $AlFe_3$) в низкотемпературной области происходит упорядочение по структурному типу $D0_3$. В богатой алюминием области диаграммы существуют низкотемпературные фазы Al_2Fe, Al_5Fe_2 и Al_3Fe ($Al_{13}Fe_4$), а также высокотемпературная фаза ε (примерный состав Al_8Fe_5).

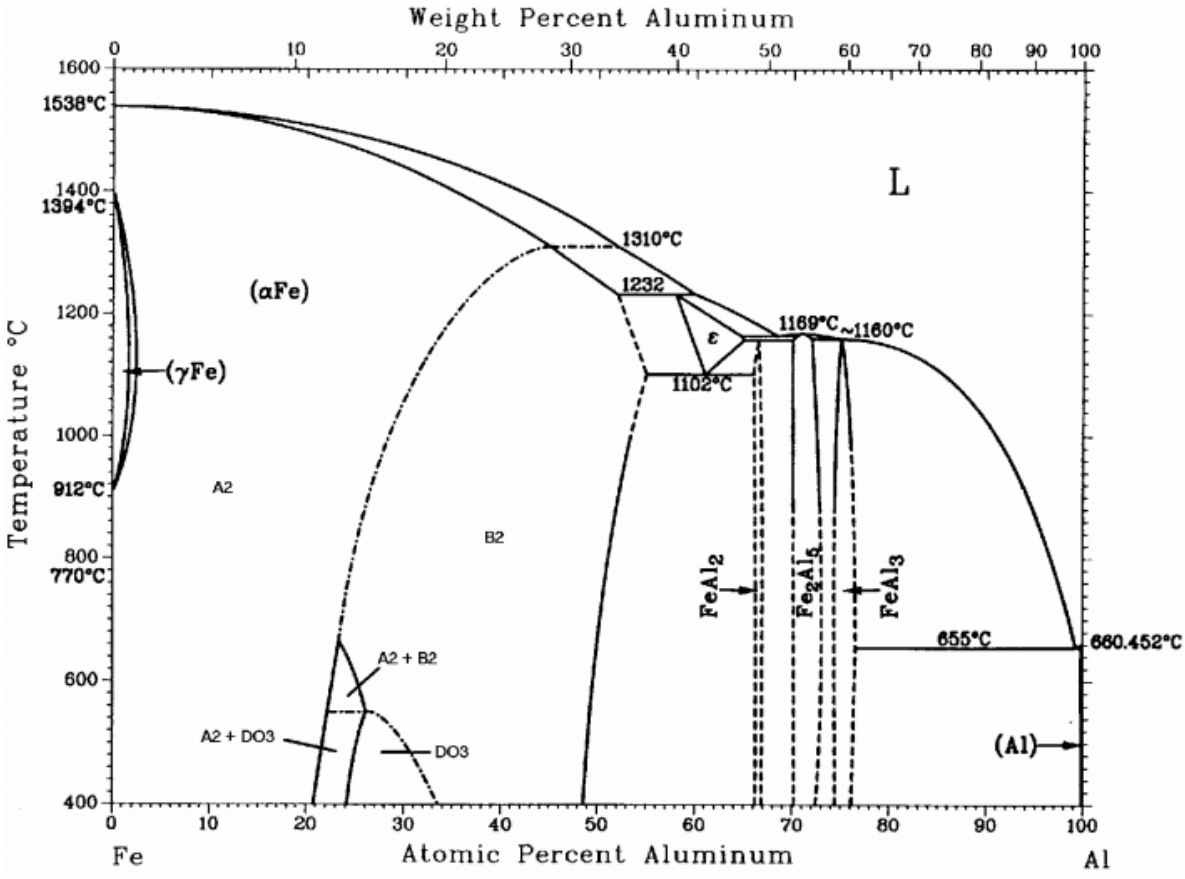


Рисунок 16. Равновесная фазовая диаграмма Al-Fe [130].

Известно значительное количество исследований термодинамических характеристик системы алюминий-железо, в том числе теоретических и экспериментальных работ по определению энтальпии образования двойных сплавов различных составов. Некоторые обобщения данных по энтальпиям образования двойных сплавов Al-Fe приведены в работах [77, 131, 132]. Зависимость энтальпии образования сплавов системы Al-Fe от состава, включающая экспериментальные и расчетные данные различных авторов, приведена на рисунке 17. Зависимость имеет вид кривой с минимумом в области эквиатомного состава, где значения энтальпии образования составляют ~ -30 кДж/моль. Значения энтальпий образования интерметаллидов Al_2Fe, Al_5Fe_2 и Al_3Fe ($Al_{13}Fe_4$) (точки на рисунке 17 в пределах от 60 до 80 ат. % Al) лежат несколько ниже значений для твердых

растворов (сплошные линии на рисунке 17), значения энтальпий образований для этих интерметаллидов находятся в пределах от -30 до -35 кДж/моль.

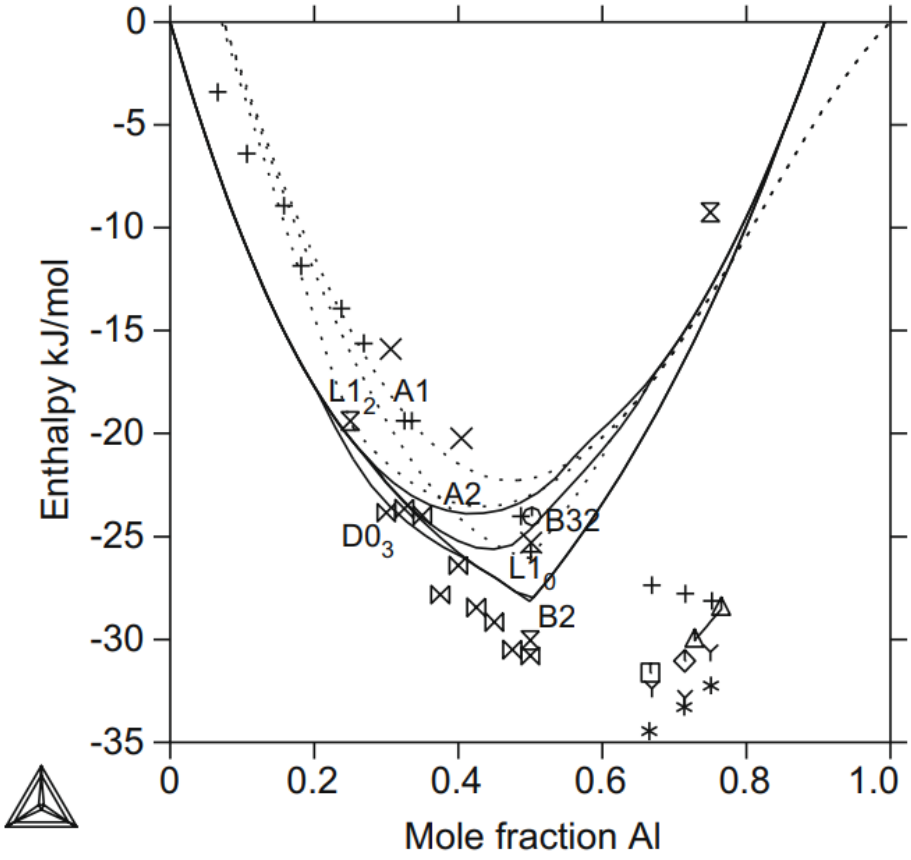


Рисунок 17. Зависимость энтальпии образования сплавов системы Al-Fe от состава сплава по экспериментальным и расчетным данным различных авторов [132].

Получение сплавов системы Al-Fe с применением твердофазных деформационных методов, преимущественно метода механического сплавления, исследовано очень подробно. Начиная с 1988 года, когда была опубликованы первые данные о сплавах системы Al-Fe, полученных методом механического сплавления [133], было опубликовано более сотни статей, посвященных исследованию структуры, фазового состава и свойств таких сплавов. Литературные данные по фазообразованию в системе Al-Fe при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках приведены в таблице 5. В таблице 5 не отражены данные многочисленных работ, описывающих формирование разупорядоченного твердого раствора на основе α-Fe со структурой A2 при механическом сплавлении, если в таких работах не содержатся данные о фазовом превращении при последующей термической обработке. Кроме того, при составлении таблицы не учитывались работы, посвященные двухкомпонентным сплавам с малым (менее 1 ат. %) содержанием одного из компонентов.

Таблица 5. Образование фаз в системе Al-Fe при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках.

№ п/п	Fe, ат. %*	метод**	t, ч***	Фазы****	д.о.*****	Фазы после д.о.****	Источник
1	30 ÷ 90	ПМ	180	Al; Fe; АФ	-	-	[134]
2	12,5; 20; 25	ПМ	80	Al; Fe; $Al_{13}Fe_4$	500	Al, Fe, $Al_{13}Fe_4$	[135]
3	13,7	ПМ	?	Al; Fe	380 ÷ 550	Al; Fe; $Al_6Fe \rightarrow Al_{13}Fe_4$	[136]
4	71 ÷ 90	ВМ	96	Al; Fe	1150	A2, B2	[137]
5	2,5 ÷ 6,2	ПМ	5	Al; Fe	550	Al; Fe(?);$Al_{13}Fe_4$	[138]
6	4,0; 13,9	ПМ	6	Al(Fe); Fe	320 ÷ 550	Fe, $Al_6Fe \rightarrow Al_{13}Fe_4$	[139]
7	14,3 ÷ 33,3	ВМ	140 кДж/г	Al, Fe, АФ, н.ф	700 ÷ 1157	н.ф., $Al_5Fe_2 \rightarrow Al_{13}Fe_4$	[140]
	50			A2(?)	-	-	
8	60	ПМ	24	A2	1050 ÷ 1250	B2	[141]
9	20, 25	ВМ	50	Al; Fe; Al_5Fe_2	300 ÷ 700	$Al_5Fe_2 \rightarrow Al_6Fe \rightarrow Al_{13}Fe_4$	[142]
10	50	ВМ	16	Al; Fe; A2	390 ÷ 600	Al_5Fe_2, B2, $Al_{13}Fe_4$(?)	[143]
11	75	ВМ	40	A2 / B2 (?)	600	$D0_3$	[144]
12	1 ÷ 25	ВМ	50	Al(Fe); $Al_5Fe_2 \rightarrow$ АФ	625	Al, Al_5Fe_2, $Al_{13}Fe_4$	[145]
13	50	ВМ	10	Al, Fe, B2	430, 700	Al_5Fe_2, B2	[146]
	75			Al, Fe, A2		Al_5Fe_2, $D0_3$	
14	50	ВМ	32	A2	627	Al_5Fe_2, B2	[147]
15	15 ÷ 40	ГНЭ	700	АФ	257 ÷ 727	Al_5Fe_2; $Al_6Fe \rightarrow Al_{13}Fe_4$	[148]
16	10	ГНЭ	600	Al(Fe); АФ	827	Al; $Al_{13}Fe_4$	[149]
17	25 ÷ 75	ВМ	54	A2	600	B2, Al_5Fe_2, $Al_{13}Fe_4$	[150]
18	50	ГНЭ (?)	500	A2	927	B2	[151]
19	10	ПМ	200	Al(Fe); АФ	-	-	[152]
	25			$Al_5Fe_2 \rightarrow$ A2 $\rightarrow$ АФ			
	35, 50			B2 $\rightarrow$ A2 $\rightarrow$ АФ			
20	15 ÷ 25	ПМ	200	Al(Fe) $\rightarrow$ АФ; Al(Fe) $\rightarrow$ $Al_5Fe_2 \rightarrow$ АФ	-	-	[153]
21	25	ПМ	100	(A2;АФ) $\rightarrow$ Al_5Fe_2	-	-	[154]
22	68	ПМ	16	(Al_5Fe_2;АФ) $\rightarrow$ A2	-	-	[155]
23	72	ПМ	25	A2/B2	-	-	[156]
24	50	ВМ	30	A2	720	B2	[157]
25	5,1	ВМ	150	Al(Fe)	500	-	[158]
	13,9			A2		-	
	24,5			A2; Al_5Fe_2		Al; $Al_{13}Fe_4$	
	42,2			A2;АФ		-	
	53,2			A2		B2	
26	-	ССП	-	Al(Fe); $Al_5Fe_2 \rightarrow$ АФ	-	-	[159]
27	60	ВМ	48	A2	500	B2	[160]
28	2,5; 5; 10	ПМ	20	Al(Fe)	400	Al; Al_6Fe	[161]
	15			Al(Fe); Al_5Fe_2		Al; $Al_{13}Fe_4$	
	20			Al(Fe); Al_5Fe_2		Al_5Fe_2	
29	52	ПМ	12	A2	1100	B2	[162]
30	5	ПМ	150	Al(Fe)	480	Al ; Al_6Fe; Al_5Fe_2	[163]
31	15; 17	ВМ	35	АФ	700	Al; $Al_{13}Fe_4$	[164]
	20			Al_5Fe_2		$Al_{13}Fe_4$	

	25			Al_5Fe_2		Al_5Fe_2	
	30			A2; Al_5Fe_2		A2; Al_5Fe_2	
	35			A2		A2; Al_5Fe_2	
	40			A2		A2	
32	60	ВМ	20	A2	650	A2; Al_5Fe_2; $Al_{13}Fe_4$	[165]
33	50	ПМ	100	A2	300 ÷ 700	B2	[166]
34	2,5; 5; 10	ПМ	20	Al(Fe)	500	Al; Al_6Fe; Al_5Fe_2 → Al; $Al_{13}Fe_4$	[167]
	15			Al(Fe); Al_5Fe_2		Al; $Al_{13}Fe_4$	
	20			Al(Fe); Al_5Fe_2		$Al_{13}Fe_4$	
35	50	ПМ	80	A2	900 ÷ 1000	B2	[168]
36	60	ВМ	20	A2	370 ÷ 660	B2 → Al_5Fe_2 → $Al_{13}Fe_4$; $D0_3$	[169]
37	60	ПМ	60	A2	800 ÷ 1000	B2	[170]
38	72	ПМ	50	A2	1200	$D0_3$	[171]
39	60	ПМ	0,03	Al(Fe); Fe; A2	<800	A2; B2; Al_5Fe_2	[75]
40	16	АТ	190	Al(Fe);Al_6Fe(?) →АФ	500	$Al_{13}Fe_4$	[172]
41	32	ПМ	4	A2; АФ → Al_5Fe_2	500	B2; Al_5Fe_2	[173]
42	2,5 ÷ 10	ПМ	80	Al(Fe)	550	Al; $Al_{13}Fe_4$	[174]
43	25	ПМ	40	Al(Fe); $Al_{13}Fe_4$	500	$Al_{13}Fe_4$	[175]
44	16	ПМ	100	АФ	500	АФ; Al	[176]
	18					АФ; Al; Al_6Fe	
45	5,1	ПМ	150	Al(Fe)	550	Al; Al_6Fe	[177]
45	60	ВМ	20	A2	650	Al_5Fe_2; $Al_{13}Fe_4$; $D0_3$	[178]
46	25	ВМ	30	A2 → Al_5Fe_2	-	-	[179]
47	50	ПМ	8	($D0_3$;B2) → A2	-	-	[180]
48	75	ПМ	15	A2; Al_5Fe_2	-	-	[181]
49	60	ПМ	30	A2 → B2	-	-	[182]
50	71	ПМ	40	A2	560	$D0_3$	[183]
51	3,5	ПМ(?)	100	Al(Fe)	600	Al(Fe) ; $Al_{13}Fe_4$	[184]
52	68 ÷ 78	ПМ(?)	50	?	550	$D0_3$	[185]

*Состав двойного сплава $Al_{100-x}Fe_x$, приводится значение или интервал значений x; **По умолчанию – механоактивационная обработка в мельницах, указывается тип мельницы: ПМ – планетарная, ВМ – вибрационная, АТ – аттритор, ГНЭ – горизонтальная низкоэнергетическая, ССП – соединение слоев чистых металлов прокаткой [159]; ***Указана максимальная использованная в работе длительность механоактивации в часах или доза подведенной энергии; ****Фазовый состав после основной или дополнительной обработки, АФ – аморфная фаза, н.ф. – неизвестная фаза, стрелками обозначены фазовые превращения при увеличении продолжительности или температуры обработки, обозначения A2, B2, $D0_3$ относятся к неупорядоченному и упорядоченному по соответствующим структурным типам твердому раствору на основе α-Fe, Al(Fe) – твердый раствор на основе алюминия; *****Дополнительная обработка, приводится температура обработки, ^{0}C.

Следует отметить, что из-за высокой пластичности алюминий при механоактивационной обработке склонен к образованию агломератов и формированию сплошных слоев на мелющих телах и внутренних поверхностях механоактивационных контейнеров. Поэтому при механоактивационной обработке алюминия и сплавов на его основе, включая сплавы системы Al-Fe, в обрабатываемую порошковую смесь часто добавляют поверхностно активные вещества для предотвращения агломерации порошков. В качестве поверхностно активных веществ используют этиловый [143, 147, 150, 162, 163,

174] или метиловый [171] спирт, толуол [175, 181], октан [137], гептан [156], гексан [176], этилен бис-стеарамид [186, 187], стеарамидный воск [188], стеариновая кислота [141, 151, 153, 177, 182, 184, 185], стеарат цинка [189] и другие органические вещества. Несмотря на то, что поверхностно активные вещества добавляются в незначительных количествах, они, очевидно, могут оказывать определенное влияние на процессы фазообразование при механическом сплавлении и последующем отжиге. В отдельных случаях отмечалось образование двойного карбида Fe_3AlC_x при термической обработке механосплавленных Al-Fe сплавов [141, 150, 171], что, вероятно, было связано со слишком высоким содержанием поверхностно активного вещества в обрабатываемой смеси порошков.

Анализ приведенных в таблице 5 литературных данных позволяет выявить основные закономерности фазообразования в системе Al-Fe при твердофазной деформационной обработке и последующем отжиге. Для составов с содержанием железа более 50 ат. % в результате механического сплавления в большинстве случаев [75, 140, 141, 143, 146, 147, 150, 151, 156 – 158, 152, 164 – 166, 168 – 171, 178, 179, 181 – 183] наблюдалось образование разупорядоченного твердого раствора со структурой A2, в том числе и для сплавов с содержанием железа от 50 до 74 ат. %, для которых равновесными фазами (см. рисунок 16) являются твердые растворы, упорядоченные по структурным типам B2 (содержание железа ~52 ÷ 66 ат. %) и $D0_3$ (содержание железа ~66 ÷ 76 ат. %). Образование твердого раствора со структурой B2 непосредственно в процессе механического сплавления наблюдалось в работах [144, 156, 180, 182], причем в первых двух случаях наблюдали только частичное упорядочение [144, 156], а в работе [182] наблюдали формирование разупорядоченного твердого раствора со структурой A2 с последующим упорядочением по типу B2 непосредственно в процессе механоактивации. В работе [180] в процессе механоактивации формировалась смесь упорядоченных растворов B2 и $D0_3$, которая при последующей механоактивационной обработке переходила в разупорядоченный раствор A2. В отдельных случаях для составов с с содержанием железа более 50 ат. % при механическом сплавлении наблюдалась частичная аморфизация [155] или образование фазы Al_5Fe_2 [155, 181], при этом смесь аморфной фазы и фазы Al_5Fe_2 при последующей механоактивационной обработке превращалась в разупорядоченный раствор A2 [155].

Последующая термическая обработка для составов с содержанием железа более 50 ат. % в большинстве случаев ведет, в соответствии с равновесной фазовой диаграммой, к упорядочению твердого раствора по типу B2 [75, 141, 143, 146, 147, 157, 158, 160, 162, 166, 168, 170] или $D0_3$ [145, 171, 178, 183, 185]. В ряде случаев при отжиге таких сплавов наблюдали образование фаз Al_5Fe_2 [75, 143, 146, 147, 165, 178] и $Al_{11}Fe_3$ [143, 169, 178], что

может быть связано с концентрационной неоднородностью полученных сплавов или сильным отклонением состава сплава от номинального.

Для составов с содержанием железа менее 50 ат. % фазообразование при механическом сплавлении отличается значительным разнообразием. В работах [150, 154, 158, 164, 179] сообщалось об образовании пересыщенного твердого раствора на основе α-Fe с неупорядоченной структурой A2, при этом растворимость алюминия в α-Fe может достигать 75 [150, 178] или даже 85 [158] ат. %. Для составов с содержанием железа от 10 до 40 ат. % наблюдали полную [141, 145, 148, 153, 164, 172, 176] или частичную [140, 158, 173] аморфизацию в результате механического сплавления. В работах [75, 139, 145, 149, 153, 158, 159, 161, 163, 167, 175, 177, 184] наблюдали образование пересыщенных твердых растворов на основе алюминия, растворимость железа в алюминии при механическом сплавлении может достигать 10 ат. % [161, 167], тогда как равновесная растворимость железа в алюминии при комнатной температуре на превышает 0,1 ат. % [130]. Во многих работах наблюдали образование интерметаллида Al_5Fe_2 как в качестве конечного продукта механосплавления [142, 154, 158, 164, 167, 173, 179, 181], так и в качестве промежуточного продукта, предшествующего образованию аморфной фазы [145, 153, 159]; действительно, в ряде работ [142, 155, 173] аморфная фаза системы Al-Fe рассматривается как предельно разупорядоченная фаза Al_5Fe_2. Образование другой равновесной интерметаллической фазы $Al_{13}Fe_4$ при механическом сплавлении наблюдали только в двух работах [135, 175].

При термической обработке наблюдается распад пересыщенных твердых растворов и аморфной фазы, образовавших в результате механического сплавления. Пересыщенные твердые растворы A2 с содержанием железа ~ 35 ат. % при отжиге распадаются с выделением фазы Al_5Fe_2, при этом упорядочения остаточной фазы A2 не наблюдается [150, 164]. Пересыщенный твердый раствор A2 с содержанием железа 25 ат. % при отжиге полностью переходит в фазу Al_5Fe_2 [150], как и аморфные фазы того же состава [145, 148]. Это находится в некотором противоречии с равновесной фазовой диаграммой (рисунок 16), согласно которой при содержании железа 25 ат. % должна существовать фаза $Al_{13}Fe_4$, такое противоречие может объясняться отклонением составов экспериментальных образцов от номинального. Аморфный сплав с содержанием железа 10 ат. % [145], как и пересыщенные растворы на основе алюминия Al(Fe) с содержанием железа 10 ат. % и менее [149, 167, 174], при отжиге распадаются на чистый Al и фазу $Al_{13}Fe_4$, что полностью соответствует равновесной фазовой диаграмме.

Как было отмечено выше, образование фазы Al_5Fe_2 непосредственно в процессе механоактивационной обработки отмечалось многими исследователями. В работе [167]

указывалось, что образующаяся в системе Al-Fe при механическом сплавлении фаза Al_5Fe_2 является метастабильной. Действительно в работе [164] для сплава с содержанием железа 20 ат. % в результате механосплавления формируется однофазный сплав со структурой Al_5Fe_2, которая при термической обработке полностью превращается в фазу $Al_{13}Fe_4$; в работах [158, 161, 167] наблюдали превращение полученной механосплавлением смеси пересыщенного твердого раствора и фазы Al_5Fe_2 в соответствующую равновесной диаграмме состояния смесь чистого Al и фазы $Al_{13}Fe_4$. Можно предположить, что твердофазное деформационное воздействие приводит к расширению концентрационных интервалов существования фазы Al_5Fe_2 относительно равновесных условий, что ведет к образованию пересыщенных твердых растворов на её основе, подобно тому, как при механическом сплавлении образуются пересыщенные твердые растворы на основе чистых элементов.

В работах [140, 143, 167, 169] наблюдали образование фазы Al_5Fe_2 в качестве промежуточного продукта распада пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз при отжиге полученных механосплавлением сплавов, дальнейшее увеличение температуры отжига приводило к образованию фазы $Al_{13}Fe_4$. Протекание распада аморфных фаз или пересыщенных твердых растворов часто идет через образование промежуточных метастабильных фаз. Так, получения метастабильной фазы Al_6Fe при механическом сплавлении не наблюдалось (кроме вызывающих сомнения данных [172]), но при отжиге механосплавленных образцов происходит её образование как продукта распада пересыщенных твердых растворов Al(Fe) [136, 139, 161, 177] и аморфных фаз [148, 176]. В работе [142] наблюдали образование фазы Al_6Fe при отжиге как промежуточного продукта при превращении метастабильной фазы Al_5Fe_2 в стабильную фазу $Al_{13}Fe_4$.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что образования равновесной фазы Al_2Fe при механическом сплавлении обнаружено не было, единственное упоминание об обнаружении этой фазы в механосплавленных порошках [190] основано только на данных мёссбауэровской спектроскопии, и не подтверждено структурными исследованиями, поэтому оно может рассматриваться как сомнительное. Более того, образование фазы Al_2Fe при термической обработке сплавов, полученных механосплавлением, упоминается в единственной работе [191], где механосплавленные порошки Al-Fe с содержанием железа 57 ат. %, представляющие собой смесь фаз Al и Fe с незначительным, судя по представленным дифрактограммам, взаимным растворении компонентов, компактировали при температурах от 25 до 675 ^{0}C. С повышением температуры компактирования смесь исходных фаз превращалась в твердый раствор со структурой A2, при этом превращение

шло через образование промежуточных фаз Al_2Fe, Al_5Fe_2, и $Al_{13}Fe_4$, при этом основной промежуточной фазой являлась Al_5Fe_2, тогда как две другие фазы образовывались в незначительных количествах [191]. В работах [192, 193] исследовали влияние механоктивационной обработки на структуру литых порошковых сплавов Al-Fe. В работе [192] механоактивация исходно двухфазных (Al_2Fe и Al_5Fe_2) сплавов с содержанием железа 28,45 и 33 ат. % приводила к формированию однофазных сплавов со структурой Al_5Fe_2, в работе [193] механоактивация как сплава с содержанием железа 25 ат. %, имеющего однофазную структуру $Al_{13}Fe_4$, так и сплава с содержанием железа 35,4 ат. %, состоящего из двух фаз Al_2Fe и Al_5Fe_2, также приводила к формированию однофазных сплавов со структурой Al_5Fe_2 с последующей аморфизацией. Авторы [192, 193] объясняют наблюдаемые превращение тем, что твердофазное деформационное воздействие способствует образованию кристаллических структур с более высоким уровнем симметрии, соответственно, триклиннная фаза Al_2Fe и моноклинная $Al_{13}Fe_4$ при механоактивационной обработке переходят в фазу Al_5Fe_2 с орторомбической структурой.

Таким образом, взаимодействие компонентов в системе Al-Fe как при равновесных условиях, так и при твердофазной деформационной обработке исследовано достаточно подробно. Анализ литературных данных показал, что механическое сплавление в системе Al-Fe идет с образованием твердых растворов на основе Al, Fe и соединения Al_5Fe_2, в том числе пересыщенных, а также аморфной фазы, которая может рассматриваться как предельно разупорядоченная фаза Al_5Fe_2. Растворимость алюминия в α-Fe при механосплавлении составляет до 75 ат. % (при равновесной ~ 50 ат. %), а растворимость железа в алюминии – до 10 ат. % (при равновесной менее 0,01 ат. %). Аморфная фаза и фаза Al_5Fe_2 при механосплавлении преимущественно образуются в сплавах с содержанием железа от 10 до 35 ат. %. Образования равновесных фаз Al_2Fe и $Al_{13}Fe_4$ при механическом сплавлении почти не наблюдается, равно как и образования каких-либо иных фаз, в том числе метастабильных. Термическая обработка полученных механосплавлением сплавов системы Al-Fe для богатых железом сплавов приводит к упорядочению по B2 или $D0_3$ типам, для богатых алюминием сплавов наблюдается распад пересыщенных твердых растворов и аморфной фазы с образованием равновесных фаз, в том числе Al_5Fe_2, $Al_{13}Fe_4$ и чистого Al, образования равновесной фазы Al_2Fe при термической обработке практически не наблюдается.

1.3.1.2 Взаимодействие компонентов в системе Al-Cu

Равновесная фазовая диаграмма системы Al-Cu в соответствии со справочными данными [2] приведена на рисунке 18. Последующие исследования [194 – 197] внесли заметные исправления и дополнения относительно справочных данных [2], уточненная равновесная фазовая диаграмма [197] приведена на рисунке 19. Исследования [194, 195] не подтвердили существования равновесной высокотемпературной фазы χ, было показано, что превращения высокотемпературных фаз η_1 и ζ_1 в низкотемпературные фазы η_2 и ζ_2 не являются фазовыми переходами упорядочения, образование этих низкотемпературных фаз происходит по перитектоидному механизму [195]. Было показано, что фазы ζ_1 и ζ_2 имеют разных химический состав, область двухфазного равновесия $\zeta_1 + \zeta_2$ имеет значительную протяженность по температуре [195, 196]. Исследования [194 – 196] позволили идентифицировать кристаллическую структуру большинства равновесных фаз системы Al-Cu, кроме того, в работе [196] было подтверждено разложение фазы θ по перитектической реакции. К настоящему моменту невыясненной остается кристаллическая структура высокотемпературной фазы ε_1, кроме того, вопрос о природе фазового превращения $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, хотя и был освещен в работах [195, 196], очевидно, нуждается в дальнейшем исследовании.

Как видно из рисунков 18 и 19, равновесная растворимость алюминия в меди составляет ~20 ат. %. В богатой медью области диаграммы существуют равновесные низкотемпературные фазы η_2-AlCu, ζ_2-Al_3Cu_4, δ- Al_5Cu_8, γ_2-Al_4Cu_9, и α_2-$AlCu_4$, из которых только фаза γ_2 имеет значительный концентрационный интервал существования. В богатой алюминием области диаграммы существует единственная интерметаллическая фаза θ-Al_2Cu, максимальная равновесная растворимость в меди в алюминии составляет ~2,5 ат. %, равновесная растворимость при комнатной температуре менее 0,1 ат. %.

Для двойной системы Al-Cu известно достаточное количество исследований термодинамических характеристик системы, в том числе теоретических и экспериментальных работ по определению энтальпии образования двойных сплавов различных составов. Некоторые обобщения данных по энтальпиям образования двойных сплавов Al-Cu приведены в работах [82, 197, 198]. Зависимость энтальпии образования сплавов системы Al-Cu от состава, включающая экспериментальные и расчетные данные различных авторов, приведена на рисунке 20. Зависимость имеет вид кривой с минимумом в области составов с содержанием меди ~60 ат. %, где значения энтальпии образования составляют ~ -23 кДж/моль, что заметно выше минимальных значений энтальпий

образования для системы Al-Fe, составляющих ~ -30 кДж/моль. Следует отметить, что значения энтальпии образования фазы γ_2-Al_4Cu_9 (точки на рисунке 20 в пределах от 65 до 70 ат. % Cu) лежат несколько ниже основного массива значений.

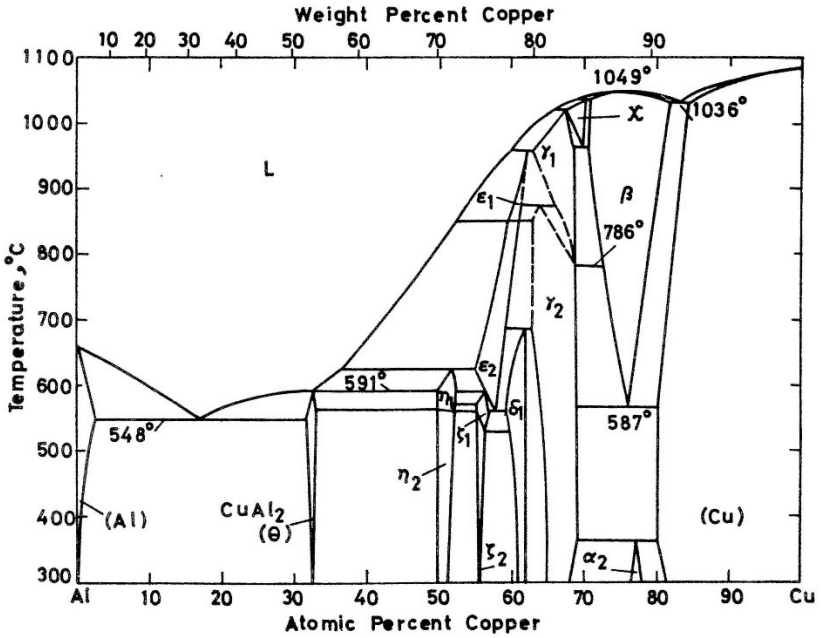


Рисунок 18. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cu [2].

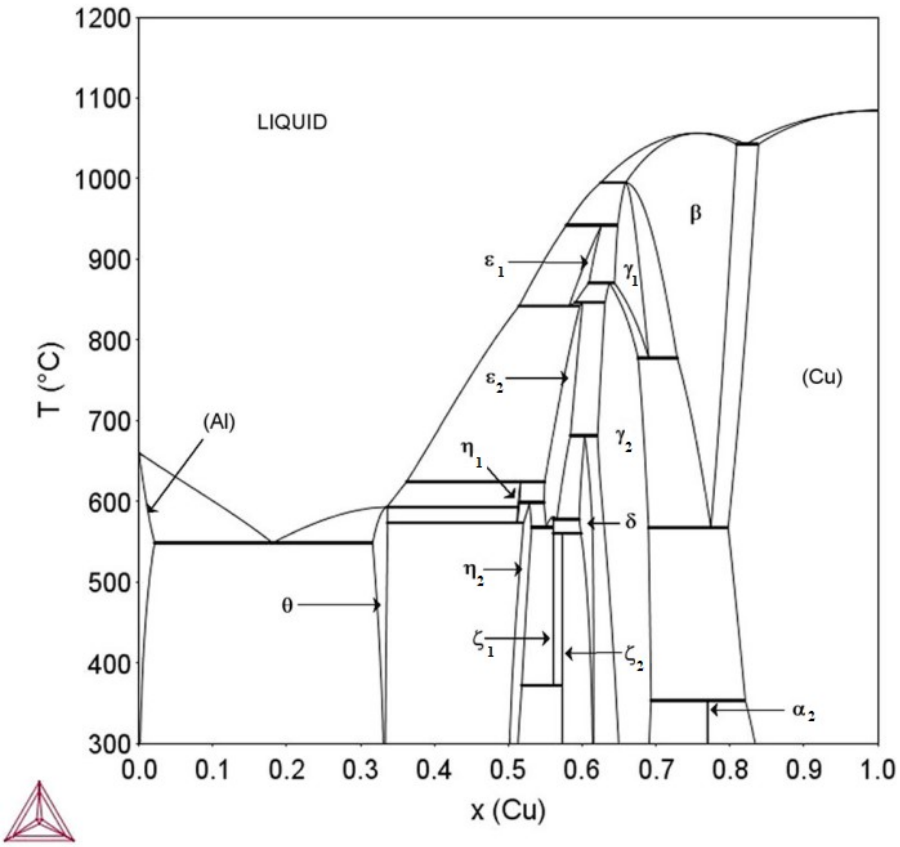


Рисунок 19. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cu [197], содержание меди приведено в мольных долях.

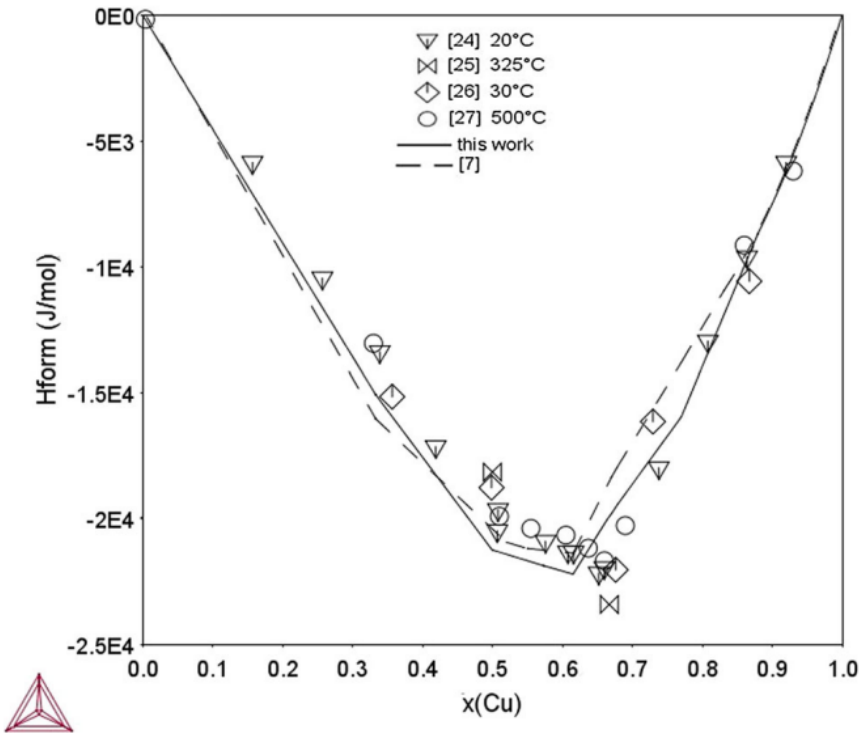


Рисунок 20. Зависимость стандартных энтальпий образования сплавов системы Al-Cu от состава сплава [197], построенная по экспериментальным и расчетным данным различных авторов, содержание меди приведено в мольных долях.

Получение сплавов системы Al-Cu с применением твердофазных деформационных методов, в том числе механического сплавления, исследовано достаточно подробно. При этом, если для системы Al-Fe исследовательский интерес к получению сплавов твердофазными деформационными методами начал активно проявляться с начала 90-х годов XX века, то для системы Al-Cu, несмотря на то, что первая публикация о получении сплавов этой системы методом механического сплавления [199] относится к 1991 году, заметный исследовательский интерес к получению сплавов твердофазными деформационными методами наблюдается только с 10-х годов XXI века, и продолжается по настоящее время. Литературные данные по фазообразованию в системе Al-Cu при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках приведены в таблице 6. В таблице 6 не отражены данные многочисленных работ, описывающих формирование твердого раствора на основе Cu при механическом сплавлении для сплавов с содержанием меди выше 80 %, если в таких работах не содержатся данные о фазовых превращениях при последующей термической обработке. Кроме того, при составлении таблицы не учитывались работы, посвященные двухкомпонентным сплавам с малым (менее 1 ат. %) содержанием одного из компонентов.

Таблица 6. Образование фаз в системе Al-Cu при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках.

№ п/п	Cu, ат. %*	метод**	t, ч***	Фазы****	д.о.*****	Фазы после д.о.****	Источник
1	10, 20	ГНЭ	800	Al(Cu); н.ф.(ОЦК)	-	-	[199]
	33			н.ф.(ОЦК)			
	50, 67			н.ф.(ОЦК); н.ф.(Т)			
	75, 80			Cu(Al)			
2	13	ГНЭ	300	Al(Cu), γ_2	-	-	[200]
	38, 56		400	γ_2			
3	50	?	6	γ_2	-	-	[201]
4	67	ВМ	100	γ_1	600	γ_2	[202]
5	25	ВМ	200	Al_2Cu; н.ф.	-	-	[203]
6	65	ВМ	8	γ_2	-	-	[204]
7	63	ВМ	2	-	650	(Al; Cu; Al_2Cu) → γ_2	[205]
8	30	ПМ	25	Al; н.ф.(ОЦК)	-	-	[128]
	35, 65			н.ф.(ОЦК)			
	70			Cu; н.ф.(ОЦК)			
9	30	ПМ	40	Al_2Cu	-	-	[206]
10	39	ПМ (?)	6	Cu; Al_2Cu; η_2	500	Al_2Cu; η_2	[207]
	63			Cu; γ_2	300	γ_2	
11	2	ZOZ	10	Al(Cu)	200	Al; Al_2Cu	[208]
12	2	ПМ	10	Al(Cu); Cu	250	Al; Al_2Cu	[209]
13	2	ПМ	30	Al(Cu)	400	Al; Al_2Cu	[210]
14	50	ПМ	50	γ_2; н.ф.	-	-	[211]
15	2	ВМ	3,5	Al; Cu	550	Al; Al_2Cu; Al_7Cu_2Fe	[212]
16	30,8 ÷ 33,3	ПМ	3	Al; Cu; Al_2Cu; н.ф.(ОЦК)	530	Al_2Cu; η_2; Al_7Cu_2Fe	[213]
17	2	ZOZ	10	Al; Cu; Al(Cu); ε_2	-	-	[214]
18	-	ИПД_1	-	Al; Cu; Al_2Cu; γ_2; η_2	-	-	[215]
19	22	ПМ	40	Al; γ_2	525	Al; Al_2Cu	[216]
20	30	АТ(?)	24	Al; Al_2Cu	-	-	[217]
21	70	ПМ	50	Cu(Al); γ_2; н.ф.(ОЦК)	-	-	[218]
		ГНЭ	100	α_2; γ_2; γ'			
22	25	ПМ	90	Al; Al_2Cu; γ_2	580	Al; Al_2Cu	[220]
23	74	ПМ	0,2	Cu(Al); γ_2	-	-	[221]
24	4,3	ПМ	100	Al; Al_2Cu	-	-	[222]
25	20	ПМ	20	Al; н.ф.(ОЦК) → Al_2Cu	-	-	[223]
26	1,3	ПМ	20	Al(Cu)	-	-	[224]
27	5	ПМ(?)	10	Al(Cu)	-	-	[225]
28	1,7	ПМ	10	Al(Cu)	-	-	[226]
29	2	ВМ	8	Al(Cu)	-	-	[227]
30	30	$ПМ_{повCu}$	20	Cu; γ_2	1050	Cu(Al); γ_2; α_2	[228]
31	2	ПМ	20	Al; Al_2Cu	-	-	[229]
32	70	ПМ	10	Al; Cu(Al)	500	Cu(Al); γ_2	[230]
33	-	ИПД_2	-	Al; Cu; Al_2Cu; γ_2	450	Al; Cu; Al_2Cu; γ_2; η_2; δ	[231]
34	17,3	ПМ	8	Al; Al_2Cu; γ_2	500	Al; Al_2Cu	[232]
35	63	ПМ	8	н.ф.(ОЦК)	500	γ_2	[233]
36	2	ПМ	10	Al; Al_2Cu	-	-	[234]
37	-	ИПД_3	-	Al; Cu; Al_2Cu	450	Al, Cu, Al_2Cu; γ_2; η_2	[235]
38	50	ГВЭ	6	Al_2Cu → γ_2	-	-	[236]
39	63	ПМ	0,33	Cu(Al); Al_2Cu → γ_2	-	-	[237]

40	79,3	ПМ	0,33	$Al_2Cu \rightarrow Cu(Al); \gamma_2$	-	-	[238, 239]
41	33,3	ПМ	25	Al; Cu; Al_2Cu	1000	Al; Cu; Al_2Cu	[240]
42	-	ИПД_3	-	Al; Cu; Al_2Cu; γ_2	-	-	[241]
43	75,7	ПМ	6	-	850	Cu; γ_2	[242]

*Состав двойного сплава $Al_{100-x}Cu_x$, приводится значение x или интервал значений; **По умолчанию – механоактивационная обработка в мельницах, указывается тип мельницы: ПМ – планетарная, ВМ – вибрационная, ГНЭ – горизонтальная низкоэнергетическая, ГВЭ – горизонтальная высокоэнергетическая, АТ – аттритор, ZOZ – горизонтальный аттритор ZOZ, ИПД_1 – интенсивная пластическая деформация кручением под давлением, исходные образцы представляли собой полуцилиндры из чистых меди и алюминия, которые при помещении в наковальню образовывали цилиндр (таблетку) [215], ИПД_2 – интенсивная пластическая деформация кручением под давлением, исходные образцы представляли собой цилиндры (таблетки) из трех дисков из чистых меди и алюминия, сложенных в последовательности Cu-Al-Cu [231], ИПД_3 – интенсивная пластическая деформация кручением под давлением, исходные образцы представляли собой цилиндры (таблетки) из трех дисков из чистых меди и алюминия, сложенных в последовательности Al-Cu-Al [235], $ПМ_{повCu}$ – нанесение порошка указанного состава на медную пластину с помощью планетарной шаровой мельницы; ***Указана максимальная использованная в работе продолжительность механоактивации; ****Фазовый состав после основной или дополнительной обработки, н.ф. – неизвестная фаза, н.ф.(ОЦК) – неизвестная фаза с объёмно-центрированной кубической решеткой, н.ф.(Т) - неизвестная фаза с тетрагональной решеткой, γ' - метастабильная гексагональная мартенситная фаза [219], стрелками обозначены фазовые превращения при увеличении продолжительности или температуры обработки, Al(Cu) – твердый раствор на основе алюминия, Cu(Al) – твердый раствор на основе меди; *****Дополнительная обработка, приводится температура обработки, ^{0}C.

Анализ приведенных в таблице 6 литературных данных позволяет выявить основные закономерности фазообразования в системе Al-Cu при твердофазной деформационной обработке и последующем отжиге. Значительная часть исследований выполнена для сплавов, содержащих от 1 до 5 ат. % Cu. Интерес исследователей к таким сплавам обусловлен близостью их по составу к высокопрочным алюминиевым сплавам 2000 серии, широко применявшимся в авиастроении. Механическое сплавление для составов на основе алюминия при содержании от 1 до 5 ат. % Cu ведёт либо к образованию пересыщенного твердого раствора Al(Cu) [208 – 210, 224 – 227], либо к формированию соответствующей равновесной диаграмме состояния смеси фаз Al и Al_2Cu [222, 229, 234]. Образующийся твердый раствор Al(Cu) при отжиге переходит в смесь фаз Al и Al_2Cu [208 – 210], соответственно, можно предположить, что образование близкой к равновесному состоянию смеси фаз непосредственно в процессе механического сплавления [222, 229, 234] обусловлено неконтролируемым повышением температуры в механореакторе.

Образование интерметаллической фазы γ_2-Al_4Cu_9 наблюдали для составов сплавов в интервале содержания меди от 13 до 80 ат. % [200 – 202, 204, 211, 216, 221, 228, 232, 236 – 239], при том, что равновесная область существования этой фазы находится в пределах от 62 до 69 ат. % Cu [7]. Для составов, относящихся к указанной равновесной области, отжиг механосплавленных порошков ведет к формированию однофазного сплава со структурой γ_2 [205, 207, 233], для сплавов с содержанием меди менее 30 ат. % образующаяся при механосплавлении фаза γ_2 исчезает и сплав приобретает равновесный состав, представляющий собой смесь фаз Al и Al_2Cu [216, 232].

Образование других равновесных фаз системы Al-Cu в результате механического сплавления наблюдалось редко. В работе [207] наблюдали образование фазы η_2-AlCu в результате механического сплавления смеси с содержанием меди 39 ат. %, в работе [213] эта же фаза образуется в результате отжига полученных механосплавлением сплавов с содержанием меди 30 – 33 ат. %. Фазу η_2 наблюдали также в образцах Al-Cu, полученных из чистых металлов интенсивной пластической деформацией кручением под давлением как непосредственно в результате деформационного воздействия [215, 231], так и при отжиге полученного деформацией кручением сплава [231, 235]. Образование фазы α_2-$AlCu_4$ наблюдали только в работе [218] как результат механического сплавления состава с содержанием меди 70 ат. % с использованием низкоэнергетической мельницы.

В работах [128, 199, 213, 218, 223, 233] при механическом сплавлении в системе Al-Cu наблюдали образование разупорядоченной фазы с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой (структурный тип A2), причем образование этой фазы наблюдали для сплавов в широком интервале концентраций от 10 до 70 ат. % Cu. В работе [128] эту ОЦК фазу рассматривали как предельно разупорядоченную под деформационным воздействием кубическую структуру $D8_3$ фазы γ_2, в работах [213, 218, 233] её отождествляли с высокотемпературной фазой β, которая также имеет структуру A2 и стабильна в интервале концентраций от 71 до 80 ат. % Cu. Эта ОЦК фаза является метастабильной и при продолжительной механоактивации [223] или при нагреве сплавов, полученных механосплавлением [213, 233] переходит в равновесные фазы, отвечающие составу сплава. Обращает на себя внимание то, что, в отличии от системы Al-Fe, в системе Al-Cu образования аморфных фаз при механическом сплавлении не наблюдается, авторы [199] объясняли наблюдаемое различие тем, что для системы Al-Cu низкотемпературный отжиг протекает непосредственно в процессе механического сплавления, за счет чего формирующаяся неравновесная аморфная фаза сразу же кристаллизуется с образованием фазы с простой ОЦК решеткой.

Таким образом, взаимодействие компонентов в системе Al-Cu как при равновесных условиях, так и при твердофазной деформационной обработке являлось объектом значительного количества исследований, причём работы в этой области достаточно интенсивно ведутся и в настоящее время. Механическое сплавление в системе Al-Cu идет с образованием твердых растворов на основе Al и Cu, а также интерметаллических фаз θ-Al_2Cu и γ_2-Al_4Cu_9, а также фазы с простой ОЦК решеткой (структурный тип A2). Растворимость алюминия в меди при механосплавлении составляет до 25 ат. % (при равновесной ~ 20 ат. %), а растворимость меди в алюминии – до 5 ат. % (при равновесной

менее 0,1 ат. %), то есть расширение области существования твердых растворов при твердофазном деформационном воздействии для системы Al-Cu проявляется в меньшей степени, чем для системы Al-Fe. Образование γ_2-Al_4Cu_9 и ОЦК при механосплавлении наблюдается в очень широком интервале концентраций, образующаяся при механосплавлении ОЦК фаза, а также фаза γ_2-Al_4Cu_9, в случае её образования вне равновесного для этой фазы интервала концентраций, являются метастабльными, и при термической обработке переходят в равновесные фазы. Образование равновесных фаз η_2-AlCu,и α_2-$AlCu_4$ при твердофазной деформационной обработке наблюдалось в отдельных исследованиях, образование фазы δ-Al_5Cu_8 отмечалось только при отжиге интенсивной пластической деформацией кручением под давлением сплава, причем вывод об образовании этой фазы был сделан только по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [231], образования же фазы ζ_2-Al_3Cu_4 не наблюдалось ни после твердофазной деформационной обработки, ни в результате последующего отжига.

1.3.1.3 Взаимодействие компонентов в системе Al-Cr

Равновесная фазовая диаграмма системы Al-Cr в соответствии со справочными данными [130] приведена на рисунке 21. Последующие исследования внесли значительные изменения в фазовую диаграмму, при этом данные различных исследователей во многом противоречат друг другу. В работе [104] было поставлено под сомнение раздельное существование фаз Al_9Cr_4 и Al_8Cr_5, на основании экспериментальных данных предположили, что в концентрационном интервале от ~30 до ~41 ат. % Cr существует единственная низкотемпературная фаза. Кроме того, авторы [104] показали, что фаза $Al_{11}Cr_2$ (Al_5Cr) не является термодинамически стабильной при комнатной температуре, при температуре 785 ^{0}C эта фаза распадается по эвтектоидной реакции на фазы Al_7Cr и Al_4Cr; следует заметить, что последующие исследования [243] существования этой эвтектоидной реакции не подтвердили. В работе [244] подтвердили существование единственной низкотемпературной фазы γ_2-Al_8Cr_5 в концентрационном интервале от ~30 до ~44 ат. % Cr, при температурах 1060 – 1140 ^{0}C она переходит в высокотемпературную модификацию γ_1-Al_8Cr_5. В [101] обнаружено существование новой низкотемпературной гексагональной фазы ν-Al_3Cr, образующейся по перитектоидной реакции из фаз μ-Al_4Cr и γ_2-Al_8Cr_5.

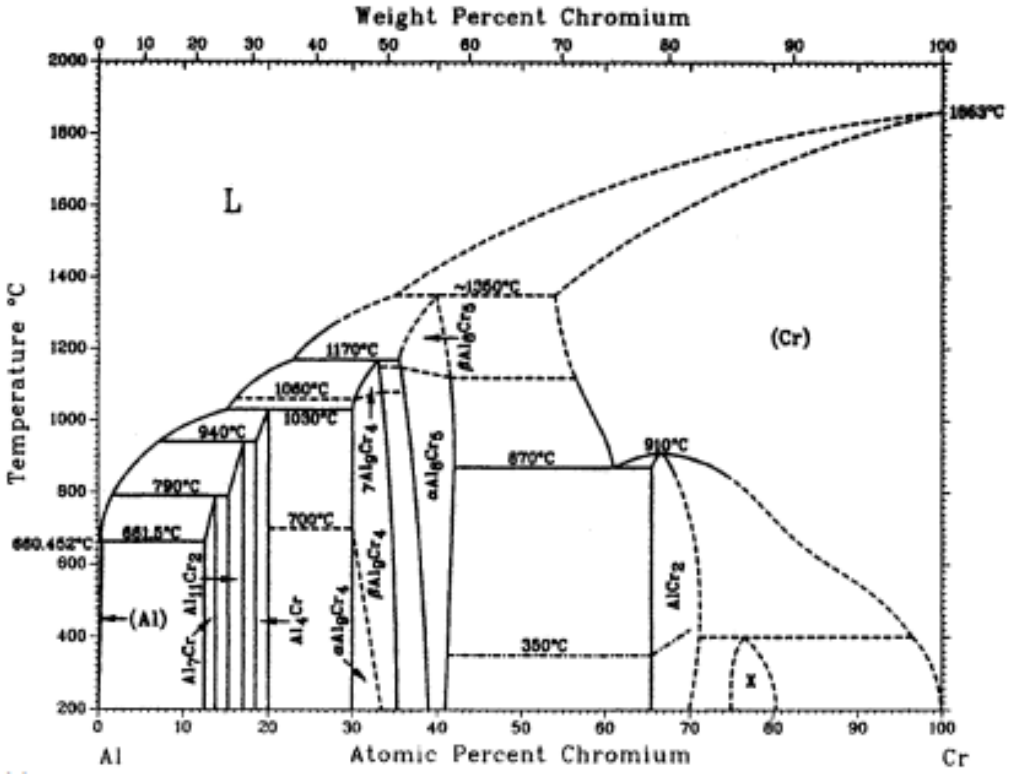


Рисунок 21. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cr [130].

В работе [102] была построена равновесная фазовая диаграмма Al-Cr с использованием методов термодинамического моделирования на основе экспериментальных данных различных авторов. Кроме того, в [102] экспериментально исследовался вопрос о существовании ν-Al_3Cr, эта фаза обнаружена не была, было сделано предположение, что обнаруженная в [101] фаза являлась следствием загрязнения образцов кремнием. В работе [245] фазовая диаграмма была перестроена с использованием уточненной модели, полученная в диаграмма очень близка к диаграмме, полученной в [102]. Следует отметить, что в работах [102, 245] было исключено из рассмотрения экспериментально обнаруженное в работе [246] A2 → B2 упорядочение твердого раствора на основе хрома на том основании, что в теоретической работе [105] расчетами из первых принципов была показана невозможность такого упорядочения. Кроме того, в работах [102, 245] была исключена из рассмотрения фаза X на основе предположения [247] о метастабильности этой фазы. Помимо этого, авторы работ [102, 245] опирались на данные [130, 243] о стабильности фазы $Al_{11}Cr_2$ (Al_5Cr) при комнатной температуре. Построенная на основе этих данных фазовая диаграмма системы Al-Cr приведена на рисунке 22.

Параллельно с вышеописанными исследованиями, авторы [248] с использованием методов термодинамического моделирования также построили равновесную фазовую диаграмму. В отличии от вышеописанного приближения диаграмма [248] строилась в

предположении о существовании равновесной фазы ν-Al_3Cr, существование которой было подтверждено в работе [249]. Кроме того, авторы [238] исходили из данных [104] о существовании фазы η-$Al_{11}Cr_2$ только при повышенных температурах, а также основывались на результатах экспериментальных исследований, указывающих на существование X-фазы [250] и области упорядочения твердого раствора на основе хрома по структурному типу B2 [246]. Помимо этого, в расчетах [248] учитывалась третья модификация фазы Al_8Cr_5, что было необходимо для объяснения экспериментально наблюдаемого [244, 251] при исследовании сплавов соответствующих составов эффекта на кривых дифференциального термического анализа, который авторы [251] связывали с дополнительным полиморфным превращением в фазе Al_8Cr_5. Построенная с учетом вышеописанных исходных данных равновесная фазовая диаграмма системы Al-Cr приведена на рисунке 23.

Сопоставляя приведенные на рисунках 22 и 23 фазовые диаграммы, можно с достаточной степенью достоверности утверждать существование в системе Al-Cr равновесных низкотемпературных фаз Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$), Al_4Cr, Al_8Cr_5 и $AlCr_2$, при этом термодинамическая стабильность при комнатной температуре фаз Al_5Cr ($Al_{11}Cr_2$), Al_3Cr ($Al_{11}Cr_4$) и X установленной считаться быть не может.

Для двойной системы Al-Cr известно достаточное количество исследований термодинамических характеристик системы, в том числе теоретических и экспериментальных работ по определению энтальпии образования двойных сплавов различных составов. Некоторые обобщения данных по энтальпиям образования двойных сплавов Al-Cr приведены в работах [102, 106, 245, 248]. Зависимость энтальпии образования сплавов системы Al-Cr от состава, включающая экспериментальные и расчетные данные различных авторов, приведена на рисунке 24. Зависимость имеет вид кривой с минимумом в области составов с содержанием хрома ~30 ат. %, то есть, в отличии от системы Al-Cu, для системы Al-Cr минимум энтальпии образования сплавов смещен в богатую алюминием область. Сопоставляя равновесные диаграммы состояния Al-Cu и Al-Cr, можно отметить, что в системе Al-Cu образование промежуточных интерметаллических соединений происходит преимущественно при содержании меди более 50 ат. %, тогда как для системы Al-Cr интерметаллиды в основном образуются при содержании хрома менее 40 ат. %. Минимум значений энтальпий образования для сплавов системы Al-Cr составляет ~ -20 кДж/моль, что выше минимальных значений энтальпий образования для систем Al-Cu (~ -23 кДж/моль) и Al-Fe (~ -30 кДж/моль).

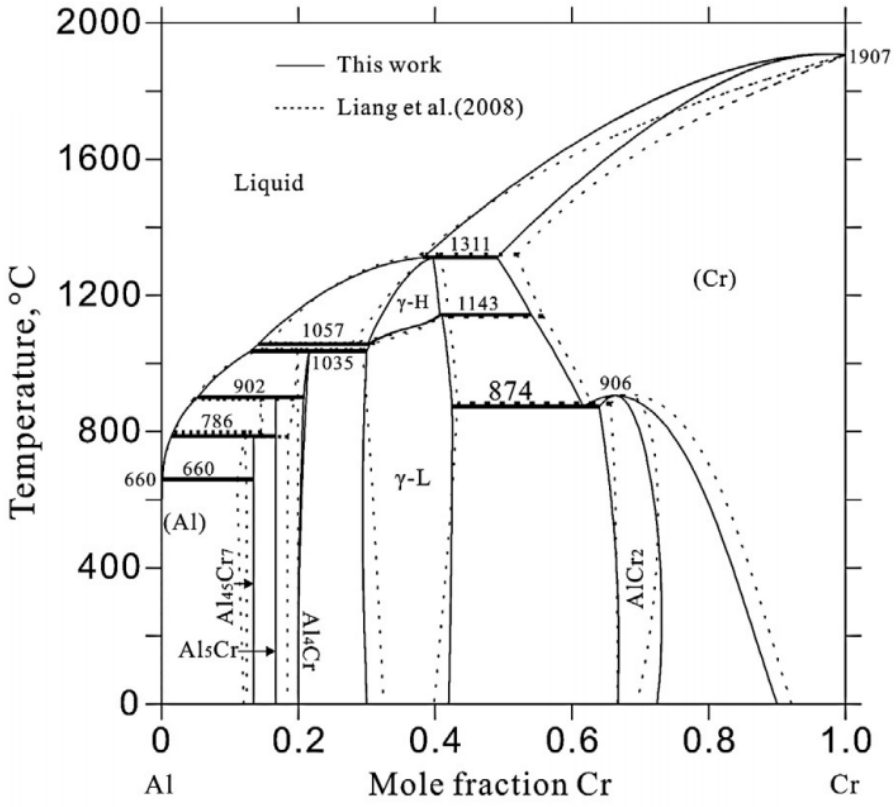


Рисунок 22. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cr [102], содержание хрома приведено в мольных долях.

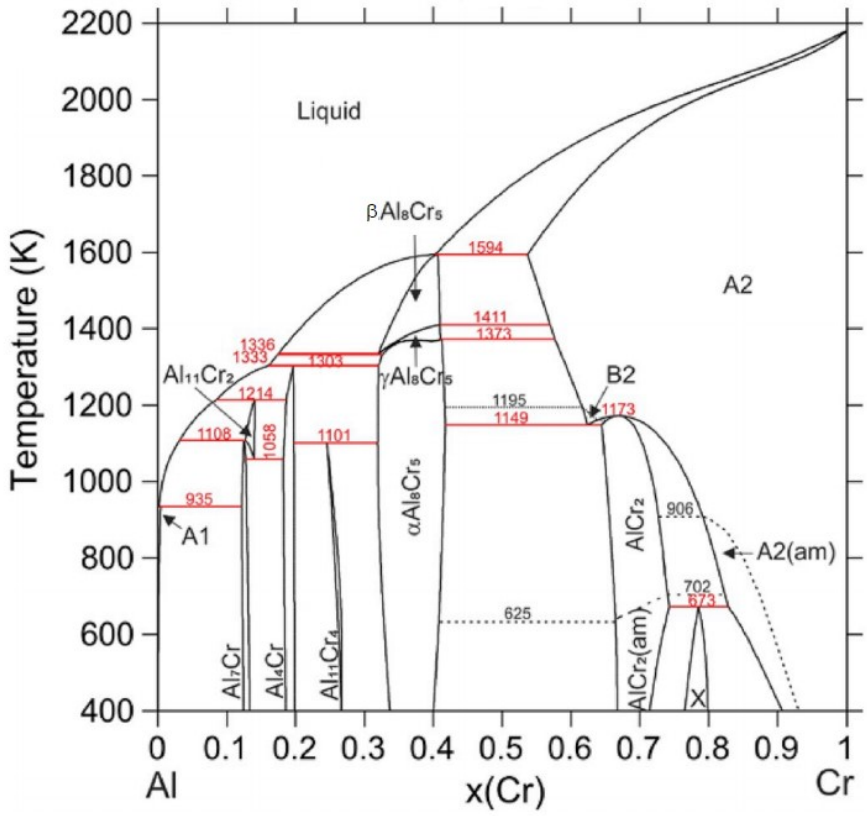


Рисунок 23. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cr [238], содержание хрома приведено в мольных долях

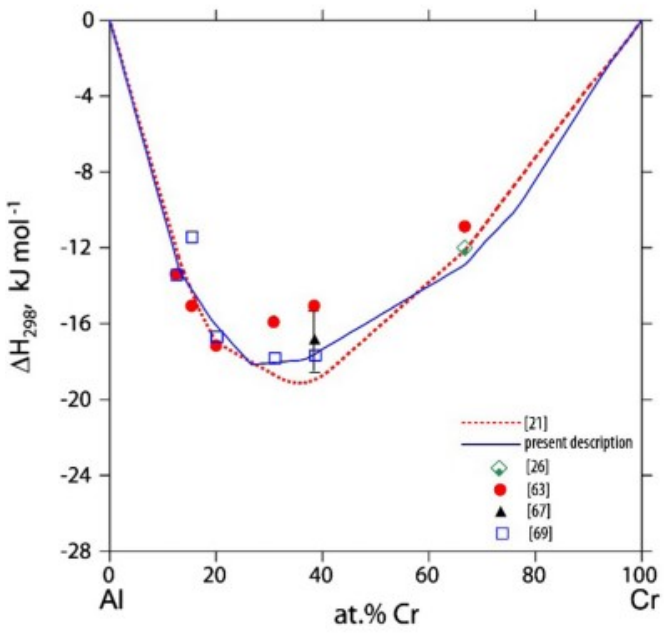


Рисунок 24. Зависимость стандартных энтальпий образования сплавов системы Al-Cr от состава сплава [248], построенная по экспериментальным и расчетным данным различных авторов, содержание хрома приведено в мольных долях.

Несмотря на то, что первая работа, посвященная получению сплавов системы Al-Cr методом механического сплавления, опубликована еще в 1987 году [252], к настоящему времени работы по этой тематике представлены отдельными разрозненными публикациями. Литературные данные по фазообразованию в системе Al-Fe при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках приведены в таблице 7. В частности, сообщалось [253, 254] о получении аморфной фазы при механическом сплавлении для сплавов содержащих 15 и 20 ат. % хрома. Для сплавов с содержанием хрома от 1 до 20 ат. % при механическом сплавлении наблюдали образование пересыщенного твердого раствора на основе алюминия [172, 253, 254, 258, 262, 265], растворимость хрома в алюминии при механическом сплавлении составляет до 5 ат. % [253, 262]. О формировании при механическом сплавлении твердых растворов на основе хрома сообщается в работе [255], при этом в работе [256] эти данные рассматриваются как сомнительные. О формировании интерметаллических фаз при механическом сплавлении сообщается в двух работах, в статье [255] сообщалось об образовании фазы $AlCr_2$ в сплаве с содержанием хрома 67 ат. %, в работе [262] для сплава с содержанием хрома 5 ат. % было обнаружено образование интерметаллида Al_7Cr.

Отжиг полученных механическим сплавлением сплавов системы Al-Cr сопровождается образованием интерметаллических соединений. Для сплавов с содержанием хрома до 20 ат. % при термической обработке механосплавленных порошков

наблюдается образование фаз Al_7Cr [172, 259, 266], $Al_{11}Cr_2$ [253, 254, 266] и Al_4Cr [172, 253, 254]. Образование при отжиге механосплавленных сплавов до температур менее 700 ^{0}C фазы $Al_{11}Cr_2$ в сочетании с тем обстоятельством, что образования фазы $Al_{11}Cr_2$ при отжиге механосплавленных порошков Al-Cr не наблюдалось, может служить косвенным указанием на то, что представленная на рисунке 22 равновесная фазовая диаграмма более корректна, чем представленная на рисунке 23. Для сплавов с содержанием хрома более 40 ат. % при отжиге наблюдалось образование фаз Al_8Cr_5 и $AlCr_2$ [256, 257, 260, 261, 264]. В работе [172] упоминается формирование икосаэдрических квазикристаллов при отжиге полученного механическим сплавлением сплава с содержанием хрома 14 ат. %, но качество представленной в [172] рентгеновской дифрактограммы не позволяет подтвердить или опровергнуть образование квазикристаллической фазы.

Таблица 7. Образование фаз в системе Al-Cr при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках.

№ п/п	Cr, ат. %*	метод**	t, ч***	Фазы****	д.о.*****	Фазы после д.о.****	Источник
1	15	ГНЭ (?)	1000	Al(Cr) → АФ; Cr	647	АФ → Al_4Cr; $Al_{11}Cr_2$	[253]
	20			Al(Cr) → АФ; Cr		н.ф. → Al_4Cr	
2	15	ГНЭ (?)	80	АФ	700	Al_4Cr → $Al_{11}Cr_2$	[254]
3	67	(?)	96	Cr(Al) (?); $AlCr_2$	-	-	[255]
4	67	ПМ	0,18	Cr (?)	800	Al_8Cr_5 → $AlCr_2$	[256]
5	40	ПМ	20	Al; Cr	850	α-Al_8Cr_5; β-Al_8Cr_5 → $AlCr_2$	[257]
		ГНЭ		Al; Cr		Al_7Cr; α-Al_8Cr_5; β-Al_8Cr_5; $AlCr_2$	
6	14	АТ	60	Al(Cr); Cr	590	iQC; Al_7Cr; Al_4Cr	[172]
7	1,0 ÷ 5,4	ПМ	30	Al(Cr|)	-	-	[258]
8	11,5	ПМ	60	-	450	Al; Al(Cr); Cr; Al_7Cr	[259]
9	50; 87,5	$ВМ_{повСт}$	3	Al; Cr	800	Al_8Cr_5; $AlCr_2$	[260]
10	58,4	$ПМ_{повTi}$	10	Al; Cr	800	Al_8Cr_5; $AlCr_2$	[261]
11	5	ПМ	100	Al(Cr); Al_7Cr	-	-	[262]
12	5	$ВМ_{LN}$	4	-	450	Al(Cr); Cr	[263]
13	67	ПМ	20	-	600	α-Al_8Cr_5	[264]
14	2,5; 5 (?)	ГНЭ (?)	3	Al(Cr)	-	-	[265]
15	7,5 (?)	ГНЭ (?)	20	Al; Cr	475	Al; Al_7Cr; $Al_{11}Cr_2$	[266]

*Состав двойного сплава $Al_{100-x}Cr_x$, приводится значение x или интервал значений; **По умолчанию – механоактивационная обработка в мельницах, указывается тип мельницы: ПМ – планетарная, ВМ – вибрационная, $ВМ_{LN}$ – вибрационная, обработка при температуре жидкого азота, ГНЭ – горизонтальная низкоэнергетическая, АТ – аттритор, $ВМ_{повСт}$ – нанесение порошка указанного состава на стальную пластину с помощью вибрационной шаровой мельницы; $ПМ_{повTi}$ – нанесение порошка указанного состава на пластину Ti-6Al-4V с помощью планетарной шаровой мельницы; ***Указана максимальная использованная в работе продолжительность механоактивации; ****Фазовый состав после основной или дополнительной обработки, н.ф. – неизвестная фаза, АФ – аморфная фаза, iQC – икосаэдрическая квазикристаллическая фаза, обозначения модификаций фазы Al_8Cr_5 приведены в соответствии с фазовой диаграммой, приведённой на рисунке 23, стрелками обозначены фазовые превращения при увеличении продолжительности или температуры обработки, Al(Cr) – твердый раствор на основе алюминия, Cr(Al) – твердый раствор на основе хрома; *****Дополнительная обработка, приводится температура обработки, ^{0}C.

1.3.1.4 Закономерности взаимодействия компонентов в системах Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr

Таким образом, рассмотрены особенности взаимодействия компонентов для краевых двойных систем с отрицательной теплотой смешения. Рассмотрены равновесные фазовые диаграммы систем, приведены актуализированные данные по фазовым равновесиям в двойных системах. Следует отметить, что рассматриваемые системы имеют между собой довольно много общего. Так, равновесная растворимость алюминия во втором компоненте во всех трех случаях достаточно велика, в α-Fe растворяется до 50 ат. % алюминия, в меди – до 20 ат. %, растворимость алюминия в хроме при комнатной температуре составляет 10 ат. %, но при повышенных температурах (~1200 ^{0}C) хром равновесно растворяет в себе до 50 ат. % алюминия. Для компонентов с ОЦК структурой (железо и хром) наблюдается упорядочение твердого разупорядоченного раствора со структурой A2 по структурному типу B2 (надо отметить, что для системы Al-Cr равновесный характер такого упорядочения находится под вопросом). Для рассматриваемых трех систем в богатой вторым компонентом области также характерно упорядочение более сложного характера, так в системе Al-Fe твердый раствор составов близких к $AlFe_3$ упорядочивается по структурному типу $D0_3$, а в системе Al-Cr из твердого раствора со структурой A2 конгруэнтно формируется фаза $AlCr_2$ (структурный типо $C11_b$), кроме того, в системе алюминий-хром образуется фаза $AlCr_3$ со сложной ромбоэдрической структурой. Фаза α_2-$AlCu_3$ со структурным типом $D0_{22}$, пространственная группа I4/mmm (симметрия аналогична фазе $AlCr_2$), также может рассматриваться как упорядочение имеющей достаточно широкою концентрационную область существования высокотемпературной фазы β со структурой A2, аналогичной структуре твердых растворов на основе железа и хрома.

Равновесная растворимость железа, меди и хрома в алюминии при низких температурах несущественна (менее 0,1 ат. %). Для всех трех систем характерно образование значительного количества промежуточных интерметаллических соединений, которые в подавляющем большинстве разлагаются по перитектическим или перитектоидным реакциям, исключением является конгруэнтно плавящаяся фаза Al_5Fe_2. Для системы Al-Cu наблюдается также значительное количество высокотемпературных фаз, тогда как в системе Al-Fe имеется одна такая фаза, для системы Al-Cr существование высокотемпературной фазы сомнительно, при этом высокотемпературные фазы также плавятся инконгруэнтно. Также обращает на себя внимание то обстоятельство, что если в системах Al-Fe и Al-Cr линия ликвидус опускается ниже 1000 ^{0}C только при содержании, соответственно, железа и хрома менее 10 ат. %, то для системы Al-Cu линия ликвидус

опускается ниже 1000 ^{0}C уже при содержании меди 60 ат. %, и при содержании меди от 10 до 20 ат. % достигает температур ~550 ^{0}C.

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 концентрационным интервалам существования интерметаллических соединений, так, для системы Al-Fe минимальные значения стандартных энтальпий образования наблюдаются при содержании железа от 20 до 40 ат. %, для системы Al-Cu – при содержании меди от 60 до 70 ат. %, для системы Al-Cr - при содержании хрома от 20 до 40 ат. %.

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 при механическом сплавлении богатых алюминием сплавов образовывалась аморфная фаза, а для системы Al-Cu аморфизации при механическом сплавлении не происходило, при этом наблюдалось образование неупорядоченной фазы с ОЦК структурой. Образование промежуточных интерметаллических соединений в рассматриваемых системах наблюдалось как непосредственно в процессе механического сплавления, так и при отжиге сплавов, полученных механосплавлением. Обращает на себя внимание, что в системах Al-Fe и Al-Cu для составов, отвечающих концентрационным интервалам нескольких близких по составу интерметаллических соединений, независимо от состава сплава при механическом сплавлении имело место быть преимущественное формирование определенной фазы (Al_5Fe_2 и γ_2-Al_4Cu_9 для систем Al-Fe и Al-Cu, соответственно), образования же других возможных равновесных интерметаллидов практически не наблюдалось. Преимущественное образование одной из фаз может быть объяснено разными, хотя, вероятно, и взаимосвязанными факторами. Как упоминалось выше, в работах [192, 193] объясняли преимущественное формирование в системе Al-Fe при механосплавлении фазы Al_5Fe_2 тем, что твердофазное деформационное воздействие ведет к формированию кристаллических структур более высокого уровня симметрии, соответственно, триклиннная и моноклинная фазы Al_2Fe и $Al_{13}Fe_4$ при механоактивационной обработке переходят в орторомбическую фазу Al_5Fe_2. Такой же подход может применен к системе Al-Cu для объяснения преимущественного образования

фазы γ_2-Al_4Cu_9, имеющей кубическую структуру (наивысший уровень симметрии), тогда как конкурирующие фазы η_2-AlCu, ζ_2-Al_3Cu_4, δ- Al_5Cu_8, и α_2-$AlCu_4$ относятся к моноклинной, орторомбической, тригональной и тетрагональной сингониям, соответственно. С другой стороны, можно отметить, что фазы Al_5Fe_2 и γ_2-Al_4Cu_9 имеют наибольший среди возможных конкурирующих фаз равновесный концентрационный интервал существования, что может облегчать процессы зарождения и роста фазы при механическом сплавлении. Следует также принять во внимание термодинамические движущие силы фазообразования, так, как указывалось выше, значения энтальпии образования фазы γ_2-Al_4Cu_9 ниже значений, полученных для конкурирующих фаз близкого состава. Такую же закономерность можно проследить и для системы Al-Fe, в работе [267] приводились концентрационные зависимости энергии Гиббса для интерметаллических фаз этой системы, было показано, что минимальное значение энергии Гиббса для фазы Al_5Fe_2 меньше, чем для фаз Al_2Fe и $Al_{11}Fe_3$, кроме того, для фазы Al_2Fe минимум энергии Гиббса находится при более высоких значениях, чем для фазы $Al_{11}Fe_3$, что может объяснить практически полное отсутствие сведений об образовании фазы Al_2Fe как при механическом сплавлении, так и при термической обработке сплавов, полученных механическим сплавлением. В заключение следует указать, что для системы Al-Cr недостаток литературных данных не позволяет выявить закономерности фазообразования при механическом сплавлении.

1.3.2 Взаимодействие компонентов в двойных краевых системах с положительной теплотой смешения

1.3.2.1 Взаимодействие компонентов в системе Cu-Fe

Равновесная фазовая диаграмма системы Fe-Cu в соответствии с данными [130] приведена на рисунке 25. На протяжении по крайней мере последних тридцати лет представленные на диаграмме данные сколь-либо значимой ревизии не подвергались, исследования фазовых равновесий системы, опубликованные за это время [268 – 270], носили уточняющий характер, подтверждая достоверность представленной диаграммы. Расслаивание в жидком состоянии в этой системе наблюдается только при сильном переохлаждении, в твердом состоянии взаимная растворимость компонентов невелика, при 700 ^{0}C растворимость Cu в α-Fe составляет ~0,3 ат. %, а Fe в Cu - не более 0,5 ат. %.

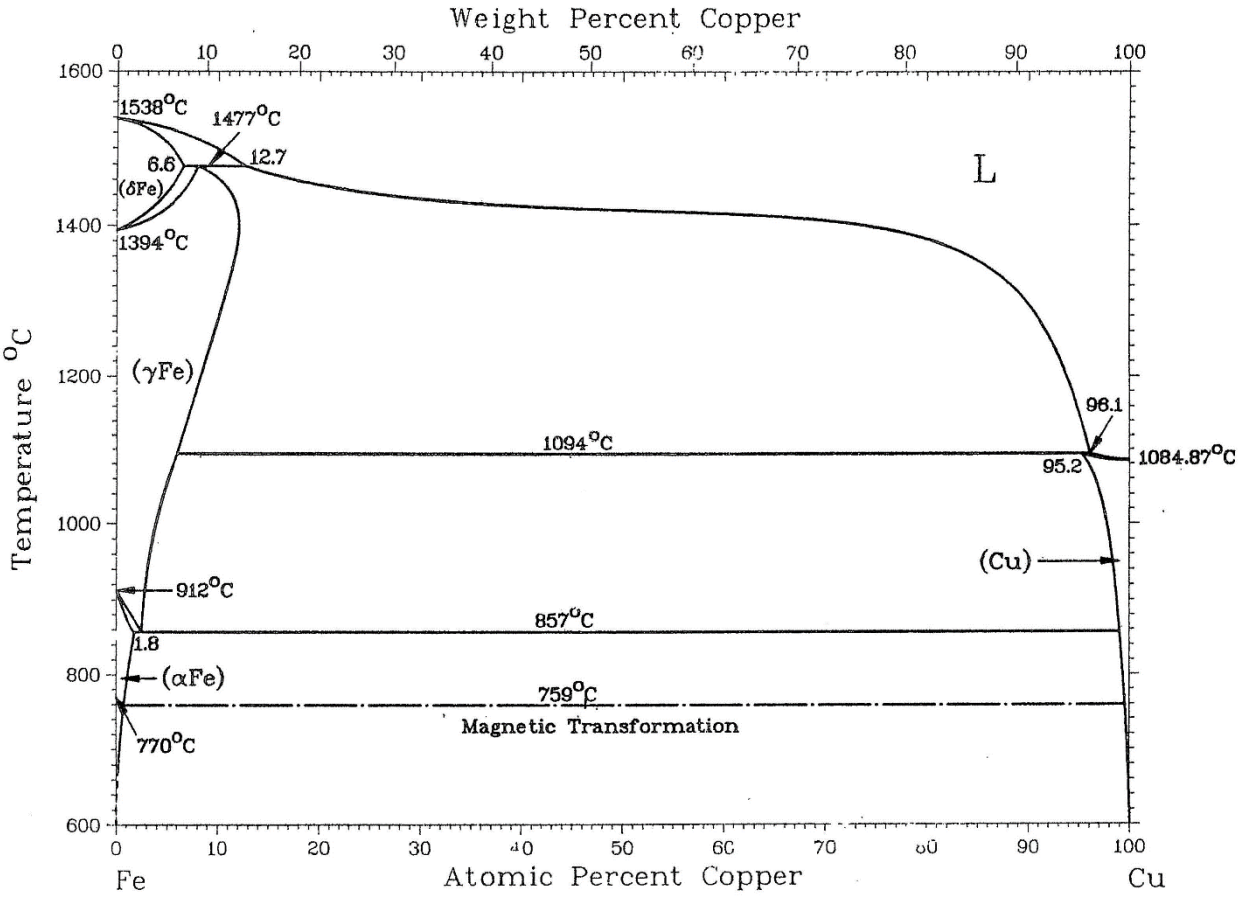


Рисунок 25. Равновесная фазовая диаграмма Fe-Cu [130].

На рисунке 26 приведены результаты расчета энергии образования твердого раствора по методам Миедема (кривые 1, 2) и CALPHAD (кривая 3) [271]. Кривая 1 построена для упорядоченного раствора и соответствует максимальному числу образования пар связей Cu-Fe в структуре, кривая 2 соответствует случайному распределению атомов Cu и Fe в структуре. На рисунке 26 также приведены экспериментальные значения тепловых эффектов распада пересыщенных растворов по данным [271 – 273], экспериментальные данные [271, 272] лежат ниже рассчитанных кривых и ниже значений, экспериментально полученных в работе [273], где механосплавление проводили длительнее, но при меньшей интенсивности, чем в [271, 272]. В работе [271] наблюдаемые различия связывали с тем, что получаемые при механоактивационной обработке высокой интенсивности твердые растворы отличаются высокой концентрационной неоднородностью, обеспечивающей свободную энергию системы меньшую, чем у однородных твердых растворов, получаемых при механоактивационной обработке меньшей интенсивности.

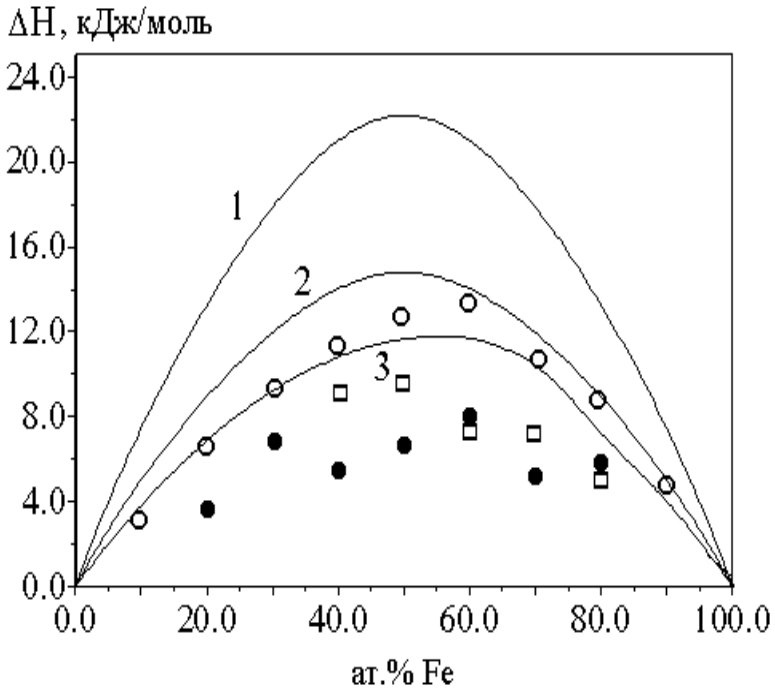


Рисунок 26. Энергия образования твердого раствора в системе Fe-Cu [271]. 1 - расчет по методу Миедема для упорядоченного раствора; 2 - расчет по методу Миедема для случайного распределения атомов; 3 - расчет по методу CALPHAD; ● - экспериментальные данные [271]; □ - экспериментальные данные [272]; ○ - экспериментальные данные [273].

Получение сплавов системы железо – медь твердофазными деформационными методами, в первую очередь, методом механического сплавления, исследовано очень подробно. Проводились многочисленные исследования, посвященные как механосплавленным железомедным сплавам определенных составов, так и определению концентрационных пределов существования фаз в этой системе при механическом сплавлении, на рисунке 27 приведены концентрационные интервалы существования фаз по экспериментальным данным различных авторов. По совокупности известных данных следует заключить, что при твердофазной деформационной обработке в системе железо-медь наблюдается только образование пересыщенных твердых растворов на основе как меди, так и железа. В отдельных исследованиях [278, 281, 295] наблюдали образование незначительных количеств аморфной фазы. Сведения об образовании квазикристаллов [296] и интерметаллических соединений [297] в системе Fe-Cu при механическом сплавлении в качестве достоверных рассматриваться не могут.

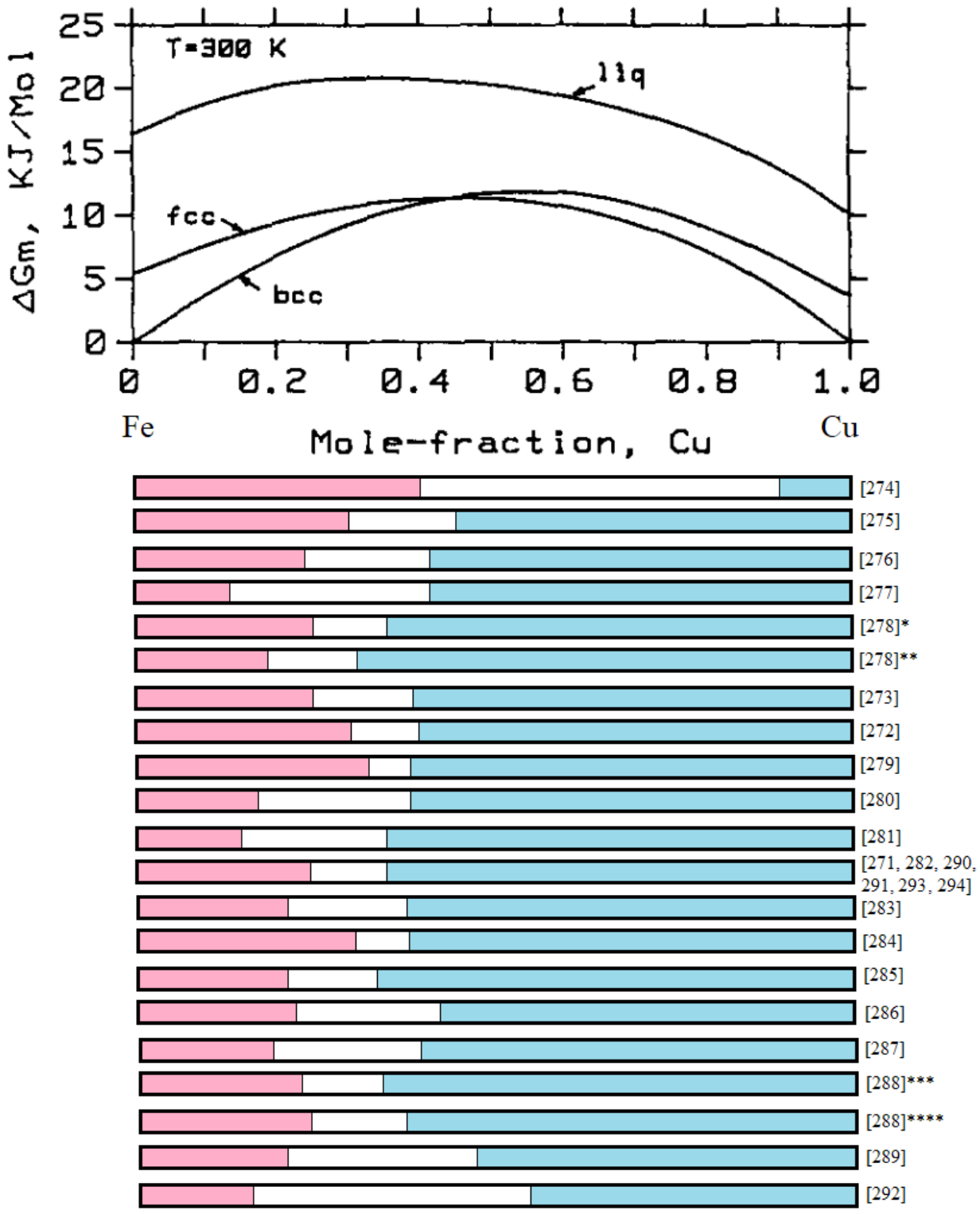


Рисунок 27. Энергии Гиббса для твердого раствора на основе α-Fe (ОЦК) и на основе Cu (ГЦК), а также для жидкого расплава по данным [268] и области существования фаз в полученных твердофазной деформационной обработкой сплавов по данным различных авторов (ссылки указаны). * - механоактивационная обработка без добавления поверхностно – активного вещества; ** - механоактивационная обработка в присутствии поверхностно – активного вещества (этанол); *** - механоактивационная обработка большей интенсивности; **** - механоактивационная обработка меньшей интенсивности.

Механическое сплавление, реализуемое с применением механоактивационных аппаратов, обеспечивает максимальную взаимную растворимость компонентов в системе железо-медь по сравнению с другими методами экстремального воздействия на материалы [298], включая и твердофазно-деформационные. Из рисунка 27 видно, что обнаруженные в работах [274, 292], где сплавы получали интенсивной пластической деформацией кручением, области сосуществования ОЦК и ГЦК фаз гораздо шире, по данным остальных представленных на рисунке 27 работ, в которых сплавы получали механоактивационным методом. В работе [299] исследовали структуру железомедного композита после обработки интенсивной пластической деформацией кручением, было обнаружено, что медь растворяет в себе до 20 ат. % железа, что гораздо ниже значений, достигнутых методом механического сплавления.

Как видно из рисунка 27, концентрационные интервалы существования фаз в механосплавленных сплавах системы железо – медь, приведенные по данным различных авторов, различаются между собой, вместе с тем можно видеть, что большинство исследователей указывает на существование двухфазной области в интервале содержания меди от 20 до 40 ат. %. На рисунке 27 также приведены концентрационные зависимости энергии Гиббса ОЦК и ГЦК фаз по данным работы [268], которую можно рассматривать как наиболее достоверный источник данных по термодинамическому моделированию фазовой диаграммы Fe-Cu. Видно, что кривые энергий Гиббса для ОЦК и ГЦК фаз пересекаются при содержании меди ~45 ат. %. Различие между экспериментально наблюдаемой областью сосуществования двух фаз и точкой пересечения энергетических зависимостей было объяснено в работе [288]. Авторы [288] построили концентрационные зависимости свободной энергии для ОЦК и ГЦК фаз по литературным данным и по собственным расчетам, полученные таким образом точки пересечения зависимостей для ОЦК и ГЦК фаз находились в концентрационном интервале от 45 до 60 ат. % меди. Также в [288] были построены концентрационные зависимости свободной энергии с учетом вклада формируемых механоактивационной обработкой дефектов кристаллической решети в энтальпию сплава, который, согласно более ранней работе тех же авторов [300], составляет 1,5 кДж/моль для ОЦК фазы и 0,5 кДж/моль для ГЦК фазы. Следует отметить, что данные работы [300] были получены для сплавов системы железо-никель, вместе с тем, вероятно, те же закономерности должны наблюдаться и для системы железо-медь, так, в работе [301] для механосплавленных твердых растворов системы Fe-Cu было показано, что плотность дефектов структуры в ОЦК решетке значительно выше, чем в решетке ГЦК. Точки пересечения концентрационных зависимостей свободной энергии ОЦК и ГЦК фаз системы

Fe-Cu, построенных с учетом вклада дефектов кристаллической структурой, находятся в концентрационном интервале от 22 до 42 ат. % меди [288], что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым концентрационным интервалом сосуществования ОЦК и ГЦК фаз в сплавах, полученных механическим сплавлением.

Фазообразование в системе железо – медь при механическом сплавлении может зависеть от параметров механоактивационной обработки. В работе [288] интенсивность механоактивационной обработки в вибрационной мельнице регулировали изменением частоты колебаний, для получения сплавов системы Fe-Cu было использовано два режима, для которых оцененная средняя кинетическая энергия соударений шаров отличалась три раза, было показано, что увеличение интенсивности обработки приводит к сужению двухфазной области и её смещению в сторону больших концентраций железа. Следует отметить, что авторы [288] контролировали химический состав сплава после механоактивации и корректировали полученные результаты с учетом обогащения образцов материалом мелющих тел (железом), то есть полученные ими результаты действительно являются следствием различия в интенсивности обработки, а не связаны с отклонениями реальных составов сплавов от номинальных. Смещение двухфазной области в сторону больших концентраций железа при увеличении интенсивности механоактивационой обработки наблюдалось теми же авторами и для системы Fe-Ni [300]. Для объяснения наблюдаемого смещения двухфазной области авторы [288] использовали показанную ими зависимость положения точки пересечения концентрационных зависимостей свободной энергии ОЦК и ГЦК фаз от вклада дефектов кристаллической структуры.

Присутствие третьих элементов также оказывает значительное влияние на фазообразование при механическом сплавлении. Так, в работе [278] при механоактивационном получении железомедных сплавов в отсутствии каких-либо добавок двухфазная область наблюдалась в концентрационном интервале от 25 до 35 ат. % Cu, тогда как при обработке в присутствии этанола двухфазная область смещалась в сторону больших концентраций железа, концентрационной интервал ее существования составлял от 18 до 32 ат. % Cu, при этом полученные в присутствии этанола сплавы содержали заметное количество углерода и кислорода, что сопровождалось образованием незначительных количеств карбидных и оксидных фаз. Сходный эффект наблюдали и в работе [302], где было показано, что механическое сплавление железа и меди в присутствии углеродных нанотрубок способствует увеличению растворимости железа в кристаллической решетке меди.

Следует отметить, что представленные на рисунке 27 данные по концентрационным

интервалам существования фаз в большинстве случаев приводятся на основе данных рентгеноструктурного анализа. В работе [289] данные о фазовом составе двухфазной области в механосплавленных сплавах системы железо медь были уточнены с помощью спектроскопии поглощения околокраевых рентгеновских лучей (XANES, метод аномального рассеяния). Согласно данным этого метода, двухфазная область лежит в пределах от 23 до 47 ат. % Cu, тогда как анализ фазового состава тех же сплавов с помощью стандартного рентеноструктурного анализа показал область сосуществования ОЦК и ГЦК фаз в пределах от 26 до 40 ат. % [289]. Можно предположить, что и для других исследований реальные области сосуществования двух фаз несколько заужены относительно приводимых в этих работах интервалов.

Важной особенностью процесса механического сплавления является то, что твердофазная деформационная обработка способствует образованию только наиболее энергетически выгодной фазы. Говоря иными словами, для сплава любого химического состава при твердофазном деформационном воздействии будет стабильна только одна фаза - фаза с минимальной энергией, так как процесс механического сплавления накладывает условие равенства химического состава образующихся фаз химическому составу сплава [271]. Действительно, даже когда результатом механического сплавления является двухфазный сплав, химический состав сосуществующих фаз очень близок. Так, для механосплавленных двухфазных образцов системы Fe-Cu [289] было обнаружено, что химический состав ОЦК и ГЦК фаз практически одинаков. Позднее та же группа авторов провела [303] подробные исследования химического состава сосуществующих ОЦК и ГЦК фаз в механосплавленных сплавах систем Fe-Cu и Fe-Ni с использованием метода XANES, было показано, что химический состав каждой сосуществующей фазы идентичен общему составу сплава. Близость химического состава сосуществующих фаз также была обнаружена для механосплавленных сплавов систем Fe-Ni [300] и Fe-Mn [271]. Действительно, термодинамический анализ фазообразования при механическом сплавлении показал, что образование двухфазных сплавов возможно только при условии близости химического состава и энтальпий сосуществующих фаз [271].

Многочисленные исследования с использованием чувствительных к локальному атомному окружению методов, в том числе мёссбауэровской спектроскопии, показывают, что в системе железо-медь при механическом сплавлении действительно происходит перемешивание компонентов на локальном уровне, то есть образование пересыщенных твердых растворов [280, 304 – 308]. Вместе с тем, в ряде исследований наблюдали формирование кластеров γ-Fe железа в твердом растворе с ГЦК структурой [285, 309, 310]

или формирование обогащенных медью и железом областей твердого ГЦК раствора [291, 293]. В работе [311] исследовали образование пересыщенного твердого раствора железо – медь эквиатомного состава при механическом сплавлении с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Было показано, что на начальном этапе идет формирование как твердого раствора на основе меди со структурой ГЦК, так и твердого раствора с ОЦК структурой, содержащего в себе до 20 ат. % меди. После измельчения структуры до определенного уровня происходит превращение ОЦК структуры в ГЦК по сдвиговому механизму, о чем свидетельствуют наблюдаемые в кристаллической структуре ориентационные соотношения Ниширамы – Вассермана. На последующем этапе механического сплавления происходит взаимодействие обогащённой медью ГЦК фазы с обогащенной железом ГЦК фазой, образовавшейся по сдвиговому механизму из ОЦК фазы, с постепенным выравниванием концентраций между фазами и финальным формированием однородного ГЦК раствора [311]. Таким образом, можно заключить, что метод механического сплавления позволяет формировать однородные пересыщенные твердые растворы в системе железо – медь, а наблюдаемые рядом исследователей концентрационные неоднородности являются свидетельством незавершенности протекающего в соответствии с описанной в [311] последовательностью процесса механического сплавления в исследуемых образцах или же повышенным уровнем температуры в механореакторе, влекущим за собой термический распад твердых растворов непосредственно в процессе механоактивации.

Получаемые механоактивационной обработкой пересыщенные твердые растворы железо – медь являются метастабильными и распадаются при термической обработке. В работах [276, 277, 279] начало распада твердого раствора с выделением второй фазы наблюдали при температурах 400 – 500 ^{0}C, по данным работы [312] распад начинается при температурах немного выше 300 ^{0}C, в работах [308, 313] сообщается о начале распада твердых растворов уже при 200 ^{0}C. Авторы [314] с использованием литературных и собственных данных построили диаграмму, иллюстрирующую стабильность механосплавленных пересыщенных твердых растворов в зависимости от состава сплава и температуры. Диаграмма имеет вид кривой с минимумом при 50 ат. % Cu, где температура распада твердого раствора составляет 275 ^{0}C. Построенная диаграмма вступает в определенное противоречие с данными [313], где начало распада твердых растворов наблюдали уже при 200 ^{0}C независимо от состава сплава. В работе [315] начало распада механосплавленного твердого раствора с содержанием меди 88 ат. % наблюдали уже при 50 ^{0}C, хотя по диаграмме [314] этот раствор должен быть стабилен до 600 ^{0}C. Наблюдаемые

противоречия могут быть объяснены, если при механическом сплавлении в системе железо – медь реализуется описанный выше механизм [311], согласно которому сперва формируется неоднородная по концентрации однофазная ГЦК структура, которая постепенно гомогенизируется при дальнейшей механоактивации. Соответственно, можно предположить, что термическая стабильность пересыщенных твердых растворов будет зависеть от их концентрационной однородности. Кроме того, диаграмма [314] не отражает отмеченной в работах [276, 313] пониженной относительно механосплавленных однофазных сплавов термической стабильности пересыщенных растворов в двухфазной области, находящейся в интервале содержания меди от 20 до 40 ат. %.

Таким образом, взаимодействие компонентов в системе Cu-Fe как при равновесных условиях, так и при твердофазной деформационной обработке являлось объектом значительного количества исследований. Исследования фазообразования при механическом сплавлении в этой системе очень интенсивно велись в 90-е годы XX века, именно эти работы позволили создать достоверную картину процессов, протекающих 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. Области существования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении определяются термодинамическими движущими силами в сочетании с накладываемой твердофазным деформационным воздействием условием равенства химического состава образующихся фаз химическому составу сплава. Это условие обеспечивает образование единственной фазы с наименьшей энергией образования, то есть, для случая системы железо – медь, образования твердого раствора с минимальной свободной энергией. Это же условие обеспечивает наблюдаемое как для системы железо – медь, так для иных систем равенство составов сосуществующих фаз в двухфазной области, которая формируется в том интервале концентраций сплава, где энергии образования конкурирующих фаз приблизительно равны друг другу, в случае системы железо – медь интервал существования двухфазной области отвечает содержанию меди в сплаве от 20 до 40 ат. %. Границы областей существования в системе железо – медь при механическом сплавлении могут незначительно зависеть от интенсивности механоактивационной обработки или от присутствия в сплаве примесей третьих компонентов. Показано, что в системе железо-медь при механическом сплавлении действительно происходит перемешивание компонентов на

локальном уровне с образованием однородных твердых растворов. Обнаружено, что в процессе механического сплавления возможно превращение пересыщенного твердого раствора с ОЦК структурой в раствор с ГЦК структурой по сдвиговому (бездиффузионному) механизму, реализация такого механизма обеспечивает последующее формирование однородного твердого раствора путем постепенного выравнивания концентрации по объёму изначально неоднородного однофазного сплава с ГЦК структурой. Получаемые механическим сплавлением твердые растворы системы железо – медь являются метастабильными, термическая обработка сопровождается распадом таких растворов, при этом распад может начинаться при относительно невысоких температурах.

1.3.2.2 Взаимодействие компонентов в системе Cu-Cr

Равновесная фазовая диаграмма системы Cu-Cr в соответствии с данными [130] приведена на рисунке 28. На протяжении по крайней мере последних тридцати лет представленные на диаграмме данные существенной ревизии не подвергались, исследования фазовых равновесий системы, опубликованные за это время [316 – 318] окончательно подтвердили существование стабильного расслаивания в жидком состоянии, существование которого, по данным более ранних работ, носило спорный характер. Уточненная фазовая диаграмма [319] приведена на рисунке 29. В твердом состоянии взаимная растворимость компонентов ничтожно мала, при 400 ^{0}C растворимость Cr в Cu составляет 0,02 – 0,04 ат. %, растворимость Cu в Cr при 1150 ^{0}C составляет ~0,08 ат. % [320].

На рисунке 30 приведены результаты расчета энергии образования твердого раствора системы Cu-Cr по методу CALPHAD [321]. На рисунке 30 также приведены экспериментальные значения тепловых эффектов распада пересыщенных растворов, полученных магнетронным напылением [321] и механическим сплавлением [322], экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными. Сравнивая приведенные на рисунке кривые с данными для системы Cu-Fe (рисунок 26), можно заметить, что если для системы медь – железо максимальные значения теплот образования составляют 12 – 15 кДж/моль, то для системы медь – хром они заметно выше и находятся в области 20 – 22 кДж/моль.

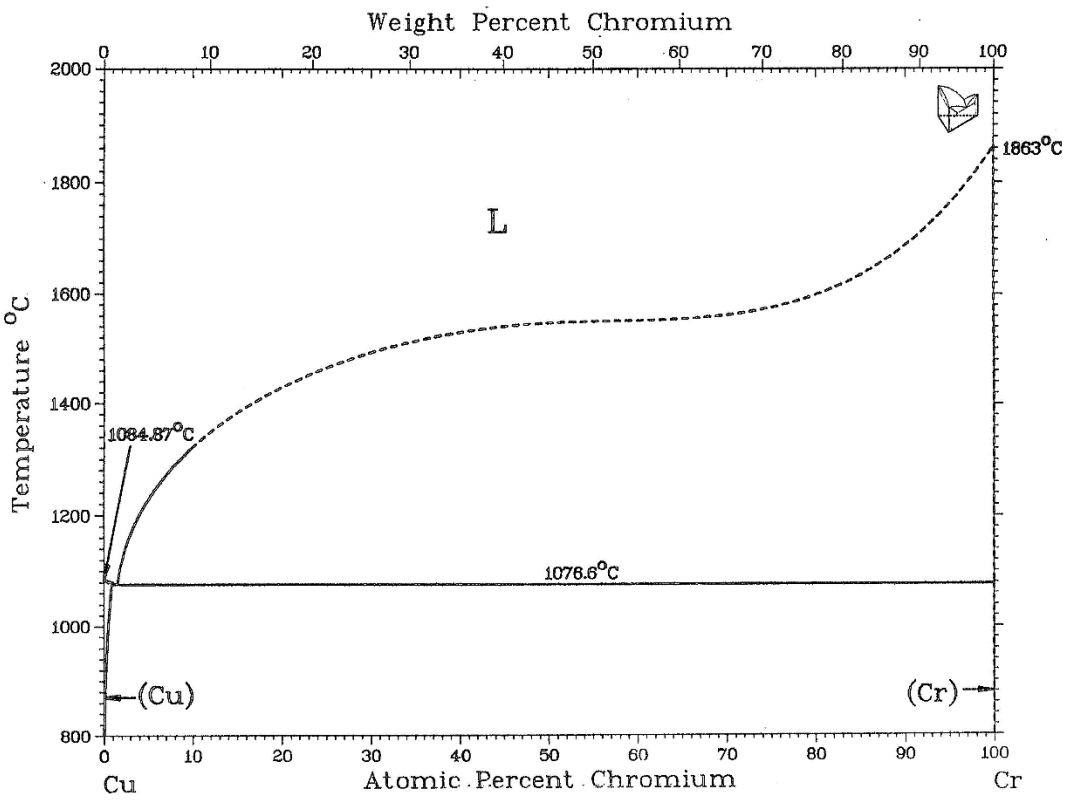


Рисунок 28. Равновесная фазовая диаграмма Cu-Cr [130].

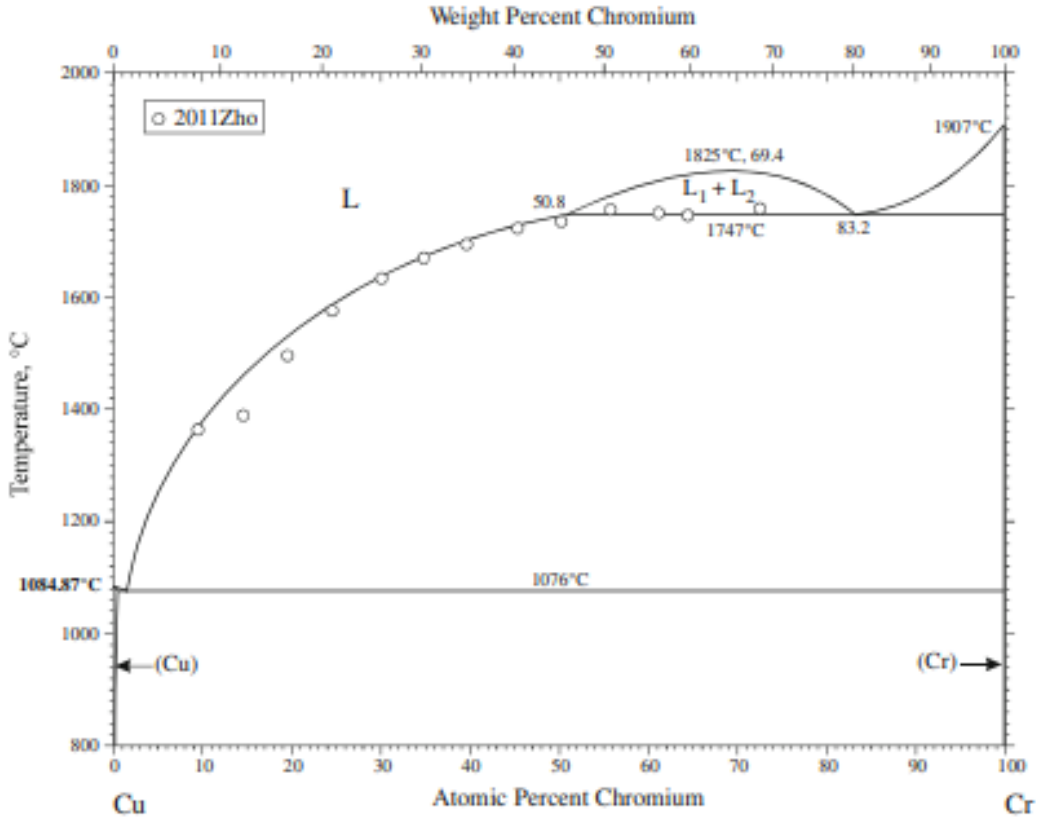


Рисунок 29. Равновесная фазовая диаграмма Cu-Cr [319].

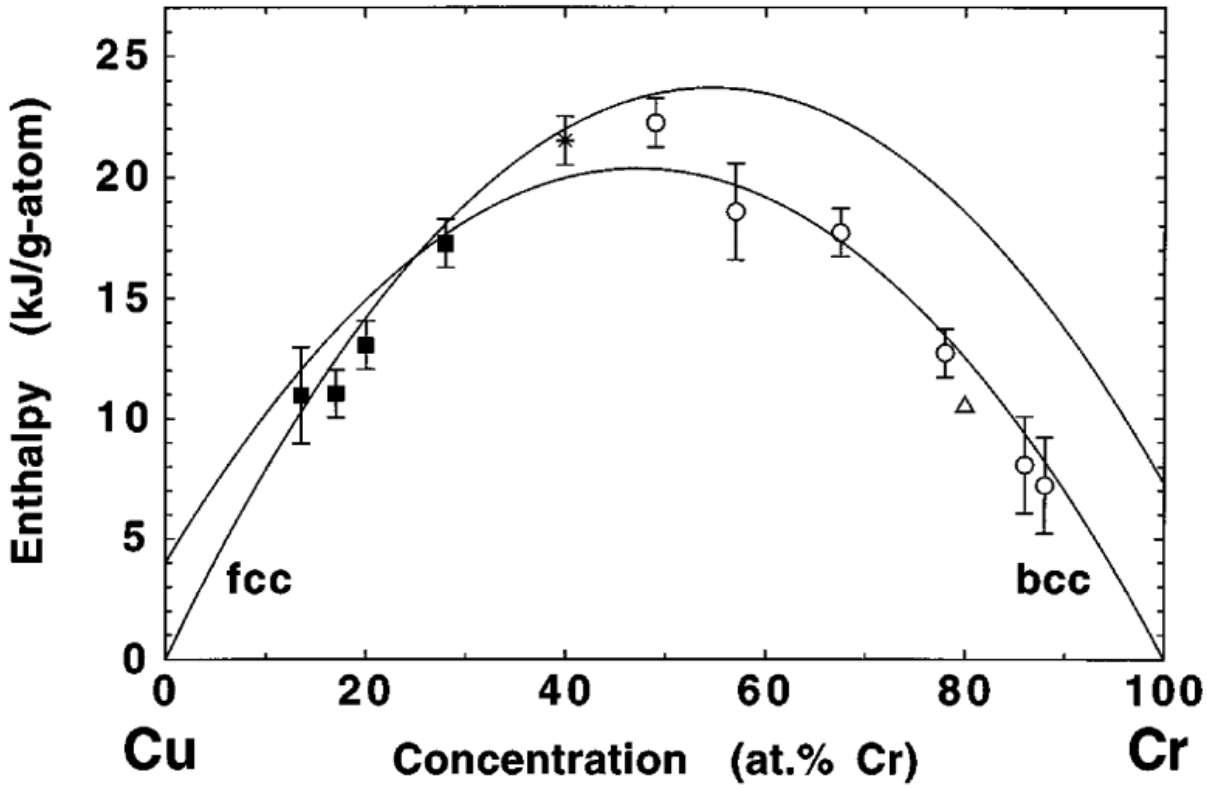


Рисунок 30. Энергия образования твердого раствора в системе Cu-Cr [321]. Кривые - расчет по методу CALPHAD; ■ - экспериментальные данные для ГЦК фазы [321]; ○ - экспериментальные данные для ОЦК фазы [321]; ⁕ - экспериментальные данные для смеси ОЦК и ГЦК фаз [321]; Δ - экспериментальные данные для ОЦК фазы [322].

Известно достаточно большое количество работ по сплавообразованию в системе Cu-Cr при механоактивационной обработке. Вместе с тем, систематических исследований взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении для системы Cu-Cr не проводилось, имеющиеся в литературе данные носят противоречивый характер. Значительное число исследований посвящено образованию твердых растворов на основе Cu, результаты этих работ приведены в таблице 8. В большинстве работ подтверждается образование пересыщенных твердых растворов, при этом полного растворения Cr в кристаллической решетке Cu в большинстве случаев не наблюдается. Ряд исследователей проводил оценку растворимости Cr в Cu при механосплавлении по изменению периода кристаллической решетки меди, по данным различных авторов растворимость составляет 1,15 [340], 2,8 [326], 3,1 [337], 5,6 [335] и 8,4 [330] ат. % Cr. С другой стороны, в некоторых работах сообщается о полном растворении Cr в Cu для сплавов с содержанием Cr 6 [329], 7,2 [341] и 9,6 [328] ат. %. В работе [336] также сообщалось о полном растворении Cr в Cu при механосплавлении для сплава с 8 ат. % Cr, но в этой работе при механоактивации происходило образование заметных количеств Cr_2O_3.

Таблица 8. Образование твердых растворов на основе Cu в системе Cu-Cr при твердофазном деформационном воздействии.

№ п/п	Cr, ат. %*	метод**	t, ч***	доп. условия обработки****	раствор имость Cr в Cu, ат. %	способ*****	период******	Источник
1	5	ПМ	20	-	> 2	?	-	[323]
2	5	?	?	-	нет	-	-	[324]
3	14,8	АТ	16	-	нет	-	-	[325]
3	17,7	ПМ	60	-	2,8	период	a↓	[326]
4	6	АТ	45	-	част.	инт.	-	[327]
5	9,6	ВМ	50	-	полн.	инт.	a↓	[328]
6	6	АТ	36	+20 ^{0}C; -10 ^{0}C	част.	инт.	-	[329]
				-20 ^{0}C; -30 ^{0}C	полн.			
7	10,8	ПМ	100	-	8,4	период	a↑	[330]
8	7,2	ПМ	96	-	част.	период	a↓	[331]
9	6	ПМ	40	-	част.	период	a↓	[332]
10	6	ПМ	50	-	>1	период	a↑	[333]
				+ 4 масс. % SiC	~1			
11	5,4	ПМ	25	-	част.	инт.	-	[334]
12	6	ПМ	100	SS, D10, 10:1	~0,5	период	a↓	[335]
				SS, D10, 30:1	~1,0			
				WC-Co, D10, 30:1	~4,5			
				WC-Co, 1(D10)+2(D6), 30:1	5,6			
13	8	ПМ	40	-	полн.(?)	инт., период	a↑	[336]
14	8	ПМ	100	-	1,0	период	a↑	[337]
				Cu premilled	0,16			
				Cr premilled	3,1			
15	1	ПМ	30	-	полн.	инт., период	a↑	[338]
16	5,4	ПМ	63	-	част.	инт.	-	[339]
17	6	ВМ	12	-	1,15	период	a↑	[340]
18	7,2	ПМ	90	-	полн.	инт.	a↑	[341]

*Состав двойного сплава $Cu_{100-x}Cr_x$, приводится максимальное значение x; **Механоактивационная обработка в мельницах, указывается тип мельницы: ПМ – планетарная, ВМ – вибрационная, АТ – аттритор,; ***Указана максимальная использованная в работе продолжительность механоактивации; ****Условия проведения механоактивационной обработки: [329] – механоактивация проводилась при указанных температурах, [333] – механоактивация смеси меди и хрома проводилась, в том числе, в присутствии указанного количества карбида кремния, [335] – механоактивация проводилась с использованием шаров из нержавеющей стали (SS) или твердого сплава WC-Co, соотношение массы шаров к массе обрабатываемого порошка составляло 10:1 или 30:1, использовались шары диаметром 10 мм (D10) или смесь шаров диаметром 10 и 6 мм в количественном отношении 1:2 (1(D10)+2(D6)), [337] – в качестве исходных материалов использовались порошки железа и хрома в состоянии поставки, либо порошок хрома в состоянии поставки и предварительно механоактивированный порошок меди (Cu premilled), либо порошок меди в состоянии поставки и предварительно механоактивированный порошок хрома (Cr premilled); *****Способ определения растворимости хрома в меди, инт. – определение по интенсивности линий Cr на рентгеновских дифрактограммах (качественное), снижение интенсивности интерпретировалось как частичная растворимость, полное исчезновение линий – как полная растворимость, период – количественное определение растворимости по изменению периода решетки Cu; ******Изменение периода решетки Cu, интерпретируемое авторами как растворение хрома в меди, a↓ - снижение, a↑ - рост.

Процесс формирования пересыщенных твердых растворов в системе медь - хром существенно зависит от параметров механоактивационной обработки. В работе [329] для сплава с содержанием хрома 6 ат. % было показано, что механоактивация при комнатной температуре и температуре -10 ^{0}C не приводит к полному растворению хрома в меди, тогда как в случае обработки при температурах -20 ^{0}C и -30 ^{0}C происходит полное растворение хрома в меди, о чём судили по полному исчезновению линий хрома на рентгеновской дифрактограмме. В работе [333] сообщалось о повышении растворимости хрома в меди при механоактивационной обработке в присутствии карбида кремния. В работе [335] варьированием параметров обработки, таких как материал шаров, массовое соотношение шаров и обрабатываемого порошка, диаметр шаров, удалось повысить растворимость хрома в меди от 0,5 до 5,6 ат. %. Растворимость хрома в меди при механическом сплавлении также может зависеть от состояния исходных порошков. Так, предварительная механоактивация порошка Cu снижает растворимость хрома в меди, тогда как предварительная механоактивация порошка Cr, наоборот, повышает растворимость хрома в меди относительно механического сплавления из порошков в необработанном состоянии [337].

Необходимо отметить, что к приведенным в таблице 8 количественным данным по растворимости Cr в Cu при механическом сплавлении следует относиться с осторожностью. Так, в работах [326, 328, 331, 332, 335] сообщается, что при растворении хрома в кристаллической решетке меди её период снижается, тогда как в работах [330, 333, 336 – 338, 340, 341], напротив, наблюдали увеличение периода решетки Cu при механическом сплавлении меди и хрома. Удовлетворительного объяснения такое противоречие между данными различных авторов не имеет. Можно было бы предположить, что такие расхождения связаны с загрязнением образцов материалом поверхностно активных веществ, используемых при механоактивационной обработке для предотвращения агломерации порошков, но из литературных данных однозначный вывод сделать нельзя. Действительно, в работах [330, 333, 336, 338], где в качестве поверхностно активного вещества использовался толуол, и в работах [337, 340], где использовали этиловый спирт, при механическом сплавлении в системе Cu-Cr наблюдали рост периода решетки меди. С другой стороны, в работах [331, 332, 335], где также использовали этиловый спирт в качестве поверхностно активного вещества, при механическом сплавлении наблюдали снижение периода решетки меди. Более того, авторы [330] провели отдельное исследование [342] влияния поверхностно – активного вещества (толуола) на период решетки меди при механосплавлении меди и хрома (содержание хрома 8,4 ат. %). Согласно [342], рост

периода решетки Cu наблюдается как при механоактивации с добавлением толуола, так и в случае, когда не использовали никаких поверхностно активных веществ, при этом в сплавах, полученных с применением толуола, период решетки выше, несмотря на то что сплавы, полученные механоактивацией без использования поверхностно-активного вещества и с его использованием являются рентгеновски однофазными. Вероятно, загрязнение образцов элементами, входящими в состав поверхностно активных веществ, может оказывать влияние на период решетки меди при механоактивационном формировании твердого раствора хрома в меди, но это влияние не является определяющим.

Наблюдаемые противоречия нельзя объяснить и загрязнением образцов материалом мелющих тел и барабанов при механоактивации. Так, при механоактивацонном получении твердых растворов хрома в меди с использованием стальных мелющих тел и барабанов наблюдалось как снижение [328, 331], так и увеличение [330, 333, 337, 338, 340] периода решетки меди. При использовании мелющих тел из карбида вольфрама также может наблюдаться как снижение [326, 332, 335], так и увеличение [336] периода решетки меди. В работе [335] при использовании мелющих тел из карбида вольфрама наблюдалось значительное, по сравнению со случаем использования стальных мелющих тел, снижение периода кристаллической решетки меди, но приведенные в [335] дифрактограммы и данные оптической микроскопии указывают на то, что наблюдаемые различия действительно связаны с изменением дисперсности обрабатываемых смесей и формированием твердого раствора на основе меди.

Литературные данные о влиянии растворенного хрома на период решетки меди представлены ограниченным числом публикаций. Сообщалось [320, 343], что для сплавов Cu-Cr, полученных закалкой из жидкого состояния, наблюдается линейный рост периода решетки Cu при содержании хрома в твердом растворе до 3,3 ат. %. Рост периода решетки Cu при растворении в ней хрома наблюдали также в сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния [344 – 346] и водной атомизацией расплавов [347]. В работе [321] пересыщенные твердые растворы на основе меди с содержанием хрома до 30 ат. % получали магнетронным напылением, отмечается, что период решетки твердого раствора возрастает относительно чистой меди на ~1 %, при этом отмечается, что концентрационная зависимость периода решетки для твердых растворов практически отсутствует. Сходные закономерности получены в работе [348] для сплавов, полученных электронно-лучевым напылением, обнаружено, что период решетки меди практически не зависит от содержания растворенного хрома. В работе [349], где исследовали полученные магнетронным напылением сплавы Cu-Cr, напротив, обнаружили заметное (снижение межплоскостного

расстояния более чем на полтора процента) уменьшение периода кристаллической решетки меди при растворении в ней хрома. Таким образом, можно заключить, что имеющиеся в литературе данные о влиянии растворенного хрома на период кристаллической решетки меди являются противоречивыми, соответственно, использование значений периода кристаллической решетки для расчетов растворимости хрома в меди является затруднительным.

Анализ приведенных в таблице 8 данных показывает, что в большинстве случаев достичь полного растворения хрома в меди при механическом сплавлении не удается. Тем не менее в ряде работ, вероятно, однофазные твердые растворы были всё-таки получены. Так, авторы работы [328] в своем последующем исследовании [350] сообщают, что теплота, выделившаяся при нагреве механосплавленного порошка с содержанием хрома 9,6 ат. %, составляет 6 кДж/моль, что близко к энергии образования твердого раствора такого состава (рисунок 30), составляющей 7,2 кДж/моль. Авторы работ [330, 342] в более поздней работе [351] приводят результаты исследований механосплавленных порошков системы медь-хром методом дифференциальной сканирующей калориметрии, экспериментально полученные тепловые эффекты составляют 2,9 и 4,9 кДж/моль для сплавов с содержанием хрома 3,6 и 6 ат. %, соответственно, при этом энергии образования твердых растворов таких составов (рисунок 30) составляют, соответственно, 3,0 и 4,8 кДж/моль. Результаты калориметрических исследований указывают на образование пересыщенных твердых растворов с перемешиванием компонентов на атомарном уровне.

Литературные данные по фазообразованию при механоактивационном формировании сплавов с большим содержанием хрома носят отрывочный и достаточно противоречивый характер. По данным ряда исследований, механическое сплавление для составов со значительным содержанием обоих компонентов не приводит к формированию однофазных пересыщенных твердых растворов. В работе [352] сплавы с содержанием Cr 29 и 55 ат. % получали с помощью высокоэнергетической вибрационной мельницы как без каких-либо добавок, так и с добавлением бензина в качестве жидкой среды обработки. Во всех случаях результатом обработки была смесь фаз Cu и Cr, авторы предполагают, что при механоактивации происходит взаимное растворение меди и хрома, но никаких данных, подтверждающих формирование твердых растворов, в [352] не приводится. В работе [353] сплавы с содержанием Cr 23,4 и 55 ат. % получали с использованием планетарной шаровой мельницы. Полученный механоактивационной обработкой сплав с содержанием Cr 23,4 ат. % по рентгеноструктурным данным представлял собой смесь фаз Cu, Cr и неизвестной фазы, которой отвечало аморфное гало при $2\theta = 35^0$, для сплава же с содержанием Cr 55 ат.

% после механоактивационной обработки линии меди на дифрактограмме исчезали, при этом также наблюдалось аморфное гало, которое авторы [353] связывают с образованием аморфного оксида. Исследования сплава с содержанием Cr 55 ат. % методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали присутствие теплового эффекта, составляющего 7,7 кДж/моль, что заметно ниже энергии образования твердого раствора такого состава (рисунок 30), составляющей ~18 кДж/моль. Рентгеноструктурные исследования этого сплава после нагрева в дифференциальном сканирующем калориметре показали формирование кристаллических оксидов меди и хрома. В работе [353] при тех же условиях был получен сплав Cu - 55 ат. % Cr с добавлением углерода, дифрактограмма этого сплава не содержала аморфного гало, и при нагреве такого сплава образования оксидов не наблюдалось, какие-либо эффекты на калориметрической кривой отсутствовали. С учетом того, что в работе [353] не было обнаружено смещения позиций рентгеновских дифракционных пиков, связанного с изменением кристаллических решеток фаз, можно заключить, что образования твердых растворов в данной работе не наблюдалось, а наблюдаемый тепловой эффект связан с превращением аморфной оксидной фазы в кристаллические.

Сходные данные были получены и в работах других авторов. Так, было показано, что для составов с содержанием Cr 29 [354], 30 [255] и 55 [354, 356] ат. % механическое сплавление в планетарных шаровых мельницах не ведет к формированию однофазных пересыщенных твердых растворов. В работе [357] механическим сплавлением получали сплав с содержанием Cr 50 ат. %, рентгеноструктурный анализ показал, что продолжительная механативационная обработка приводит к формированию тонкодисперсной смеси, на что указывает уширение и размытие дифракционных пиков, соответствующих фазам Cu и Cr, при этом структура остается двухфазной, что подтверждается данными электронной дифракции. При этом в работе [357] сообщается об уменьшении межплоскостных расстояний для фаз Cu и Cr в механосплавленном образце относительно табличных значений для меди и хрома, что может указывать на формирование твердых растворов на основе обоих компонентов.

В других работах, напротив, сообщается о формировании однофазных твердых растворов системы Cu-Cr для составов со значительным содержанием обоих компонентов. В работах [358, 359] сплавы с содержанием хрома 30, 50 и 70 ат. % получали механическим сплавлением в вибрационной мельнице. Обнаружено, что для состава с 70 ат. % Cr механоактивация в атмосферах смеси аргона с воздухом и смеси аргона с азотом ведет к получению однофазного рентгеноаморфного сплава, для составов с 30 и 50 ат. % Cr

механическое сплавление в атмосфере аргона, смешанного с воздухом, приводит к полному растворению Cr в Cu, тогда как обработка в атмосфере чистого аргона для составов с 50 и 70 ат. % Cr, приводит к полному растворению Cu в Cr. Наблюдаемый в [358, 359] в процессе механоактивационной обработки смеси с содержанием хрома 70 ат. % сдвиг положения рентгеновских дифракционных максимумов в сторону меньших углов указывает на то, что процесс механического сплавления сопровождается увеличением периода решетки Cr. В работе [322] исследовали механоактивационное формирование сплавов на основе хрома с содержанием Cu до 20 ат. %, по данным рентгенофазового анализа для всех образцов наблюдалось полное растворение Cu в Cr. Согласно данным [322] для пересыщенных растворов меди в хроме наблюдается увеличение периода кристаллической решетки хрома с увеличением содержания в ней растворенной меди. Исследования сплава с содержанием Cu 20 ат. % методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали присутствие теплового эффекта, составляющего 10,5 кДж/моль [322], что, как видно из рисунка 30, близко к энергии образования твердого раствора такого состава, составляющей ~12,5 кДж/моль.

В работе [360] с помощью планетарной шаровой мельницы получали сплавы с содержанием Cu от 8,3 до 45 ат. %. Рентгеноструктурный анализ показал, что сплавы с содержанием меди 8,3 и 24,1 ат. % являются однофазными, тогда как в сплавах с содержанием меди 30,6 ат. % и выше присутствуют две фазы. С увеличением содержания меди в сплаве наблюдалось увеличение периода кристаллической решетки хрома, причем тенденция к росту сохранялась и для двухфазных сплавов вплоть до состава с 35,3 ат. % Cr. В работе [361] твердый раствор на основе хрома с содержанием меди 35 ат. % был получен с использованием стержневой мельницы, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии в сплаве также присутствовало заметное количество аморфной фазы. Как и в работах [322, 358 – 360], формирование твердого раствора сопровождалось увеличением периода кристаллической решетки хрома. Исследования сплава методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали присутствие теплового эффекта, составляющего 54,8 кДж/моль, что в несколько раз выше энергии образования твердого раствора такого состава. Дать какое-либо объяснение наблюдаемому в [361] тепловому эффекту представляется затруднительным.

Известен ряд работ, где исследовалась взаимная растворимость при интенсивной пластической деформации кручением коммерческого сплава Cu-Cr с содержанием Cr 47,9 ат. %. В этих работах отмечается преимущественное растворение Cu в Cr, тогда как растворения Cr в Cu практически не наблюдается. В работе [362] методами электронной

дифракции с выделенного участка поверхности (selected area electron diffraction, SAED) и атомно – зондовой томографии (atom probe tomography) было показано, что растворимость меди в хроме при интенсивной пластической деформации составляет ~15 ат. %. В работе [363] методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (scanning transmission electron microscopy with high-angle annular dark-field detector, STEM-HAADF) обнаружена растворимость Cu в Cr до 20 – 25 ат. % при интенсивной пластической деформации, растворения Cr в Cu при этом не обнаружено. Согласно [363], процесс формирования твердого раствора на основе хрома при интенсивной пластической деформации сопровождался ростом периода кристаллической решетки Cr. В работах [364, 365] на основании данных количественного фазового анализа рентгеновских дифрактограмм растворимость Cu в Cr при интенсивной пластической деформации была определена как 27,8 ат. %, при этом по данным STEM с применением химического анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [364] растворимость Cu в Cr составляла 26,4 ат. %, при этом происходило также и растворение Cr в Cu, содержание Cr в твердом растворе на основе Cu составляло 4,7 ат. %. Согласно [364, 365] после достижения твердым раствором на основе хрома вышеупомянутой концентрации его состав при дальнейшей деформационной обработке не меняется. Периоды решеток фаз на основе меди и хрома в процессе интенсивной пластической деформации возрастают, причём этот рост продолжается и после достижения твердым раствором предельной концентрации [365]. Данные работ [362 – 365] по определению растворимости компонентов в системе Cu-Cr при интенсивной пластической деформации с применением высокочувствительных методов анализа структуры в целом хорошо согласуются с данными для сплавов, получаемым механическим сплавлением.

В работе [366] методами рентгеноструктурного анализа и тонкой структуры спектров расширенного поглощения рентгеновских лучей (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) исследовали структуру приготовленного механическим сплавлением порошка, содержащего 70 ат. % Cr. Рентгеноструктурный анализ показал, что материал имеет однофазную ОЦК структуру, построенные на основе данных EXAFS функции радиального распределения также показали, что атомы меди находятся в ОЦК кристаллической решетке. Вместе с тем, приведенные в [366] данные дифференциальной сканирующей калориметрии показывают присутствие двух экзотермических максимумов, первый из которых, появляется при температурах от 100 до 200 ^{0}C и отвечает тепловому эффекту 1 кДж/моль, второй же, сопровождающийся появлением линий ГЦК фазы на рентгеновских дифрактограммах, появляется при 250 – 500 ^{0}C и отвечает тепловому

эффекту 1,8 кДж/моль. Даже если суммировать эти тепловые эффекты, то величина выделившейся теплоты будет много меньше энергии образования твердого раствора такого состава, составляющей (рисунок 30) ~17 кДж/моль. Для объяснения наблюдаемого противоречия авторы [366] использовали результаты анализа образцов методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. На основании наблюдаемого изменения формы дифракционного максимума при изменении длины волны был сделаны вывод о том, что атомы меди не смешиваются с атомами хрома, а существуют в форме отдельной фазы, то есть сплав состоит из двух ОЦК фаз – чистого хрома и чистой меди. Авторы [366] объясняют возникновение такой структуры переходом меди из ГЦК в ОЦК структуру при механоактивационной обработке, что возможно благодаря небольшому энергетическому барьеру между этими состояниями, согласно данным [358, 359], которыми пользуются авторы [366], этот барьер составляет ~3 кДж/моль. Соответственно, авторы [366] соотносят тепловой эффект, отвечающий второму пику на калориметрической кривой, с переходом зерен меди из ОЦК структуру в ГЦК. Следует отметить, что тепловой эффект, отвечающий такому переходу, если опираться на термодинамические расчеты [358, 359] должен был бы составлять для сплава исследуемого состава 0,9 кДж/моль, так как превращение происходит только в меди, но авторами [366] это несоответствие не обсуждается. Возможно, в работе [366] все-таки происходит частичное растворение меди в хроме, и наблюдаемый тепловой эффект является суперпозицией эффектов процессов перехода меди из ОЦК структуру в ГЦК и распада твердого раствора. В любом случае, данные [366] показывают, что полученная механическим сплавлением рентгеновски однофазный сплав системы медь - хром может состоять из областей, сильно обогащенных одним или другим компонентом. К сожалению, других работ с применением чувствительных к локальному атомному окружению методов к механосплавленным сплавам системы медь – хром неизвестно, и неясно, является ли наблюдаемая структура особенностью исследуемых в [366] образцов, или же она вообще характерна для таких сплавов.

Получаемые механоактивационной обработкой пересыщенные твердые растворы медь – хром, как и рассмотренные выше растворы медь – железо, являются метастабильными и распадаются при термической обработке. Начало распада твердых растворов как на основе хрома [322, 359], так и на основе меди [350, 351] с выделением второй фазы наблюдали при температурах 200 – 300 ^{0}C, распад сопровождался размытым экзотермическим тепловым эффектом с максимумом в районе 400 – 500 ^{0}C [322, 350, 351, 359]. Калориметрические исследования механосплавленных сплавов системы медь – хром, которые, к сожалению, представлены в ограниченном количестве работ, позволяют

предположить, что механосплавленные пересыщенные твердые растворы системы медь – хром менее стабильны, чем получаемые в сходных условиях растворы системы медь – железо, соответственно, их распад начинается при более низких температурах.

Несмотря на то, что литературные данные по формированию пересыщенных твердых растворов в системе медь – хром достаточно противоречивы, их анализ позволяет сделать определенные выводы. Твердофазная деформационная обработка, в том числе механическое сплавление, очевидно, позволяет получать пересыщенные твердые растворы как на основе меди, так и на основе хрома, при этом достигаемая растворимость хрома в меди не превышает 10 ат %, растворимость же меди в хроме 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. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что по данным многих исследователей растворение компонентов в системе Cu-Cr при механическом сплавлении не происходило или происходило ограниченно даже для составов в рамках обозначенных выше пределов растворимости. С учётом того, что параметры механоактивационной обработки, используемые различными авторами для получения сплавов систем Cu-Cr и Cu-Fe являлись сходными, можно заключить, что для системы Cu-Cr существуют некие ограничения, отсутствующие для системы Cu-Fe и препятствующие формированию пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении.

1.3.2.3 Термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении в системах с положительной теплотой смешения

Как было показано в предыдущих разделах, 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, равно как и отсутствие промежуточных химических соединений, 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, химический состав каждого из которых соответствует общему химическому составу сплава,

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. В настоящем разделе рассматриваются результаты экспериментальных исследований фазообразования при механическом сплавлении выбранных составов этих двух систем, рассматривается возможный механизм формирования пересыщенных твердых растворов при деформационном воздействии и факторы, способные ограничивать реализацию этого механизма. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в работах [367 – 373].*

1.3.2.3.1 Экспериментальное исследование фазообразования в системах медь-железо и медь – хром при механическом сплавлении

1.3.2.3.1.1 Методика экспериментальных работ по исследованию фазообразования в системах медь-железо и медь – хром при механическом сплавлении

В качестве исходных материалов для исследований использовались порошки железа карбонильного, отожженного в водороде, чистотой 99,95 %, в виде порошка с размером частиц 5 - 10 мкм, меди марки ПМС-1 чистотой 99.9 % в виде порошка размером до 50 мкм, и хрома в виде порошка чистотой 99.9 % с размером частиц 10-20 мкм. Обработку проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Порошки загружали без предварительного смешивания в барабаны мельницы в соотношении, соответствующему исследуемым составам $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ и $Cu_{50}Cu_{50}$. Масса порошковой загрузки составляла 15 г, масса шаровой загрузки – 150 г, при объеме барабанов 160 $см^3$. Использовались две скорости вращения водила v: 685 об/мин (I скорость) и 1200 об/мин (III скорость) и для каждой скорости использовали два диаметра шаров D_b: 4,8 и 8,8 мм. Для каждой точки на кинетических кривых приготовлялся отдельный образец.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 на Co K_α и Cu K_α-излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Мёссбауэровскую спектроскопию проводили на источнике в Co^{57} в решетке Cr в режиме движения источника с постоянными ускорениями. Анализ мёссбауэровских спектров проводился с помощью пакета программ “Normos”. Сначала определяли распределение сверхтонких полей P(H). Из распределений P(H) определяли значения

предполагаемых максимумов значений эффективного сверхтонкого поля на ядрах железа $H_{эфф}$. При определении предполагаемых максимумов считалось, что при большом числе неэквивалентных магнитных состояний разница между соседними максимумами (по ширинам линий сверхтонких магнитных секстетов) составляла ~ 0.5 - 0.7 мм/сек, что соответствует разнице по $H_{эфф}$ 16 - 20 кЭ. Полученные значения узких максимумов использовали в качестве исходных параметров для точного определения $H_{эфф}$. Степень аппроксимации экспериментальных спектров расчетными определялась по минимизации критерия Пирсона χ^2 .

Для исследования макроструктуры образцов получали компактные образцы методом холодного прессования порошка с последующим спеканием при 600 °С. Макроструктуру исследовали на шлифе с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan.

1.3.2.3.1.2 Результаты экспериментальных исследований фазообразования в системах медь-железо и медь – хром при механическом сплавлении

1.3.2.3.1.2.1 Результаты экспериментальных исследований фазообразования для состава $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ при механическом сплавлении

На рисунке 31а представлена зависимость фазового состава образцов от времени механического сплавления. Различия фазового состава и структуры для образцов, обработанных с использованием шаров разных диаметров, в данном случае практически отсутствуют. Зависимость фазового состава образцов от времени обработки имеет ярко выраженный двухстадийный характер. На начальном этапе механического сплавления (до 5 мин для III скорости и около 40 мин I для скорости) сколь-нибудь значительного растворения Cu в α-Fe не наблюдается. На втором этапе начинается довольно резкое увеличение содержания фазы α-Fe(Cu) и после 15 и 90 мин обработки для III и I скоростей соответственно достигается однофазное α-Fe(Cu) состояние. Сходный вид имеет зависимость периода решетки фазы α-Fe(Cu) от времени обработки (рисунок 31б), что подтверждает двухстадийный характер процесса механического сплавления для этого состава.

Интересно, что такой же характер зависимости периода решетки фазы α-Fe(Cu) от времени обработки для сплавов этого и близких составов наблюдали также в других исследованиях, однако в работах [285, 290] на двухстадийный характер этой зависимости внимание обращено не было из-за незначительного числа экспериментальных точек, в

работе [374], хотя и указывалось на неизменность и даже незначительное снижение периода решетки α-Fe(Cu) на начальном этапе механоактивационной обработки, объяснения этому явлению дано не было.

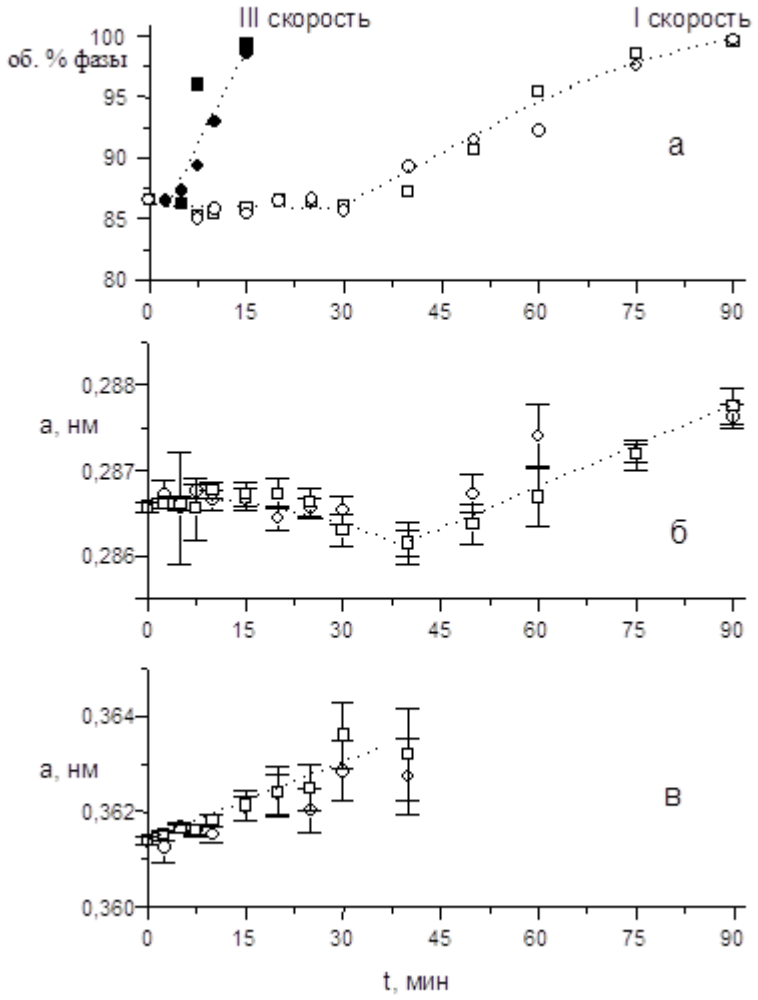


Рисунок 31. Зависимость количества ОЦК фазы (а) и периодов решетки ОЦК (б) и ГЦК (в) фаз от времени обработки состава $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$ для образцов, обработанных с использованием шаров диаметром 4.8 (○,●) и 8.8 (□,■) мм. На рис (б) и (в) приведены данные для I скорости вращения водила.

На рисунке 31в представлена зависимость периода решетки ГЦК фазы от продолжительности обработки. Известно [273, 275, 276, 283, 287, 292, 314], что для полученных механическим сплавлением пересыщенных твердых растворов системы Fe-Cu период решетки увеличивается как при растворении Fe в ГЦК Cu, так и при растворении Cu в ОЦК Fe. Следует отметить, что положительные отклонения от закона Вегарда характерны для пересыщенных твердых растворов исследуемой системы, вместе с тем сопоставления периодов решетки твердых растворов, полученных механическим сплавлением, с данными

для твердых растворов полученных закалкой из жидкого состояния [275], осаждением из газовой фазы [275] и электроосаждением [284] показывают, что значения периода решетки пересыщенных твердых растворов, полученных механическим сплавлением, заметно выше, чем для пересыщенных твердых растворов тех же составов, полученных не связанными с деформационным воздействием методами, то есть собственно формирование твердого раствора не является единственным фактором, определяющим величину периода решетки механосплавленных порошков. Тем не менее, представляется возможным использовать известные из литературы [275, 283, 292, 375] значения периода решетки полученных механическим сплавлением однофазных сплавов для оценки концентрации твердых растворов, согласно такой оценке после 40 мин. обработки на I скорости растворимость Fe в ГЦК фазе составила ~ 25 ат. %.

Сравнивая полученные результаты с представленной на рисунке 32 зависимостью размеров блоков сосуществующих фаз от времени обработки, можно было бы предположить, что двухстадийность процесса механического сплавления исследуемого состава связана с тем, что фазовые превращения на первом этапе затруднены из-за недостаточно малого размера блоков. Однако, согласно литературным данным [376 – 378], начало фазовых превращений не связано строго с достижением критического размера блока. Двухстадийный характер наблюдающихся в превращений, очевидно, 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. Дополнительным подтверждением этому является рост периода решетки ГЦК фазы в течение всего первого этапа (рисунок 31в), что может указывать на образование твердого раствора на Fe в Cu.

Мёссбауэровские спектры и соответствующие им распределения сверхтонких полей для образцов, обработанных в течение 20, 40 и 90 мин на I скорости с использованием шаров диаметром 4,8 мм, представлены на рисунке 33, параметры спектров приведены в таблице 9. Спектр образца, обработанного в течение 20 мин, раскладывается на секстет, соответствующий чистому Fe и центральную компоненту, предположительно относящуюся к атомам Fe в ГЦК решетке меди. Исходя из характера распределения сверхтонких полей P(H) можно предположить также присутствие других возможных компонентов спектра, определить их не представляется возможным вследствие их весьма малой (в пределах ошибки) доли. Изомерный сдвиг для центральной компоненты составляет +0,15 мм/с, что близко к значениям изомерного сдвига для дублетов и синглетов, описывающих спектры сплавов Cu - 5, 10 и 15 ат. % Fe [379]. Оцененная на основании мёссбауэровского спектра концентрация Fe в ГЦК фазе составляет ~ 11 ат. %, что хорошо согласуется оценкой по

периоду решетки по данным [275, 283, 292, 375]: ~ 10 - 15 %. Это может служить дополнительным подтверждением растворения Fe в ГЦК фазе на первом этапе механосплавления.

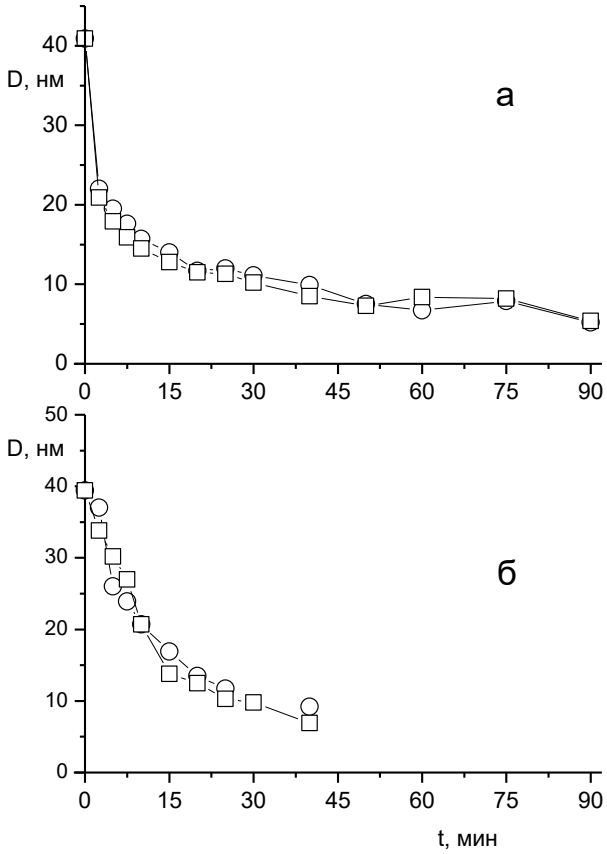


Рисунок 32. Зависимости размера блока D ОЦК (a) и ГЦК (b) фаз фаз от времени обработки состава $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$ для образцов, обработанных с использованием шаров диаметром 4.8 (○) и 8.8 (□) мм на I скорости вращения водила.

Таблица 9. Параметры мёссбауэровских спектров образцов состава $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$, полученных механоактивационной обработкой указанной продолжительности.

t, мин	$H_{эфф\ 1}$, кЭ (% спектра)	$H_{эфф\ 2}$, кЭ (% спектра)	$H_{эфф\ 3}$, кЭ (% спектра)	Центральная компонента (% спектра)
20	330(98,2)			(1,8)
40	330(83,2)	295(15,0)		(1,8)
90	331(55,5)	314(27,5)	292(17,0)	

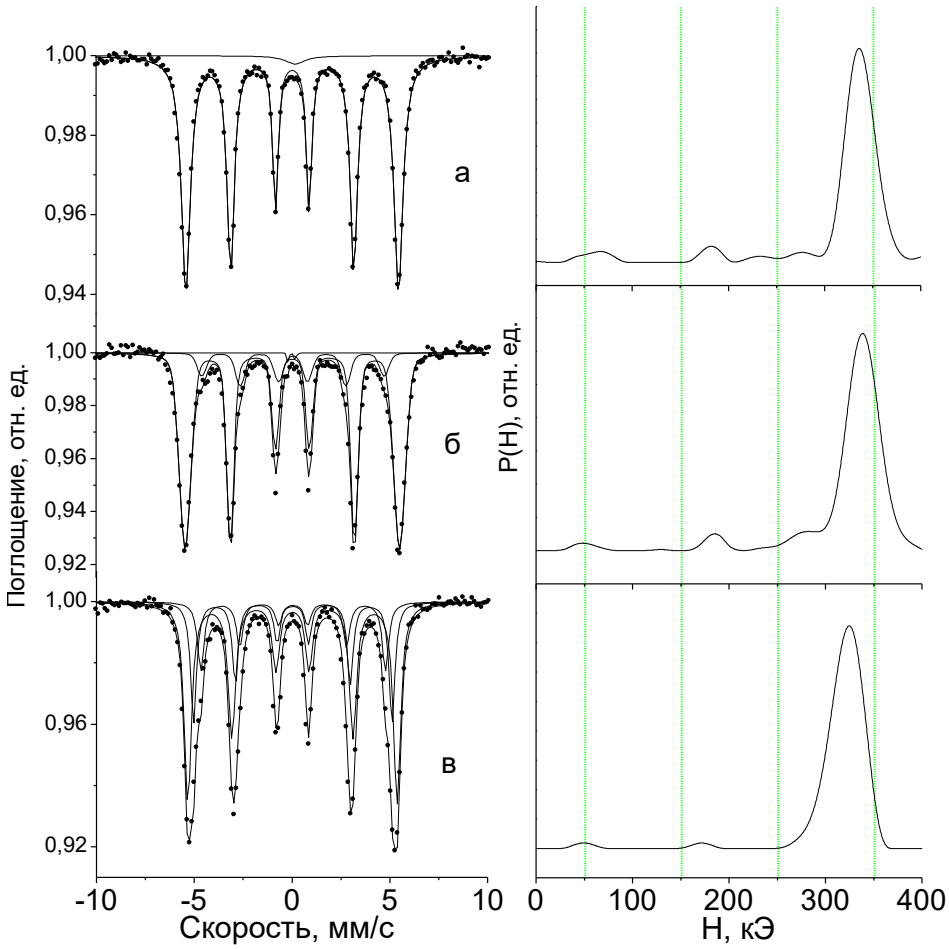


Рисунок 33. Мёссбауэровские спектры и соответствующие им распределения сверхтонких полей P(H) для образцов состава $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$, обработанных в течение 20 (а), 40 (б) и 90 (в) мин на I скорости с использованием шаров диаметром 4,8 мм.

В спектре образца, обработанного в течение 40 мин, кроме секстета, соответствующего α-Fe, наблюдается еще один секстет с меньшим значением эффективного магнитного поля, свидетельствующий о растворении меди в железе. Действительно, после 40 мин обработки на I скорости начинается увеличение количества фазы α-Fe(Cu) (рисунок 31а) и соответствующий ему рост периода решетки этой фазы (рисунок 31б). Кроме этого, в мёссбауэровском спектре может быть выделена и центральная компонента (дублет), отвечающая раствору Fe в Cu. Спектр для однофазного α-Fe(Cu) сплава, полученного после 90 мин обработки, раскладывается на три ферромагнитных секстета, соответствующих, как предполагалось в [380], различным окружениям атомов Fe в ОЦК структуре твердого раствора. Средняя величина $H_{эфф}$ для этого образца составляет 316,4 кЭ, что хорошо соответствует полученным в [380] значениям для сплавов $Fe_{90}Cu_{10}$ и $Fe_{80}Cu_{20}$ - 317,9 и 312,0 кЭ, соответственно.

1.3.2.3.1.2.2 Результаты экспериментальных исследований фазообразования для состава $Cu_{50}Cu_{50}$ при механическом сплавлении

Дифрактограммы образцов, полученных обработкой исходных смесей на I скорости работы мельницы с шарами диаметром 4,8 мм, представлены на рисунке 34. Во всех образцах присутствуют две фазы – с ОЦК решеткой, соответствующая Cr, и с ГЦК решеткой, соответствующая Cu. Относительное количество ОЦК фазы со временем обработки возрастает, но рефлексы ГЦК фазы на основе меди сохраняются и после 360 минут обработки. С увеличением времени обработки увеличивается ширина дифракционных пиков, что говорит об измельчении кристаллической структуры фаз. Существенного смещения дифракционных линий не наблюдается.

Параметры решетки исходных фаз, как видно из рисунка 35, при обработке изменяются незначительно, для обеих фаз наблюдается тенденция к их увеличению с ростом времени обработки. Хотя хром и медь имеют практически равные атомные объемы, образование пересыщенных твердых растворов, как было показано выше (раздел 1.3.2.2) сопровождается изменением периодов решетки обеих фаз.

При проведении количественного фазового анализа на начальной (до 30 мин) стадии обработки мы столкнулись с систематической ошибкой, связанной с необходимостью более корректного учета размера частиц изучаемых фаз. Для определения истинных размеров частиц были проведены исследования макроструктуры образцов. На рисунке 36 представлена микрофотография компактного образца, съемку проводили в режиме регистрации отраженных электронов, обогащенные Cu области имеют более светлый оттенок. Структура имеет ярко выраженный слоистый характер, как это часто наблюдается на начальных этапах механосплавления [14 – 16]. Характеристикой вытянутости зерен может служить отношение большей хорды к меньшей, которое составило для меди 1,75, при среднем диаметре зерна 4,5 – 8 мкм. Оценка относительной площади микрошлифа, занятого медью, составила 43,7 %.

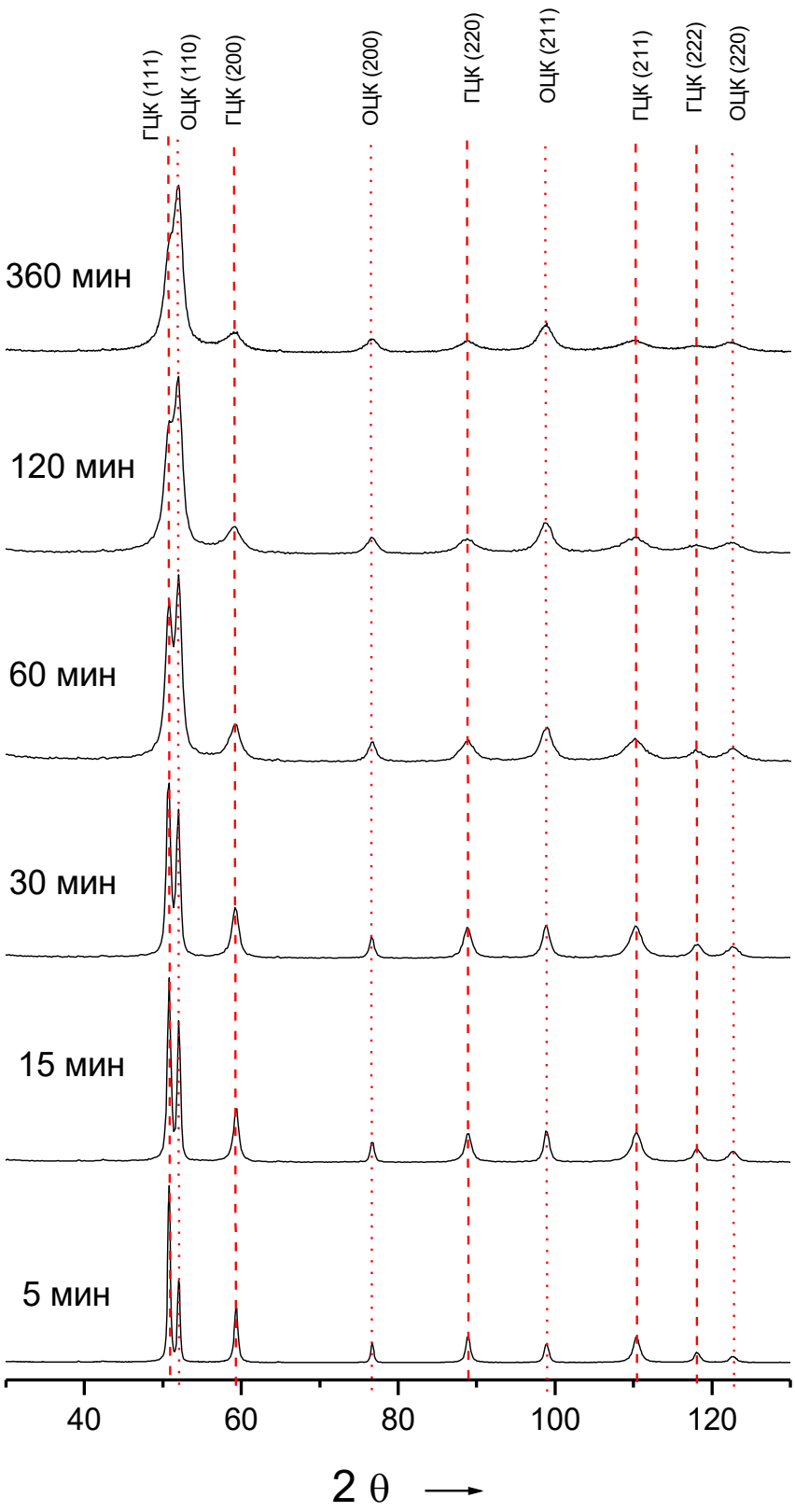


Рисунок 34. Дифрактограммы образцов, полученных обработкой смеси $Cu_{50}Cr_{50}$ на I скорости работы мельницы и при диаметре шаров 4,8 мм, длительность обработок указана на рисунке.

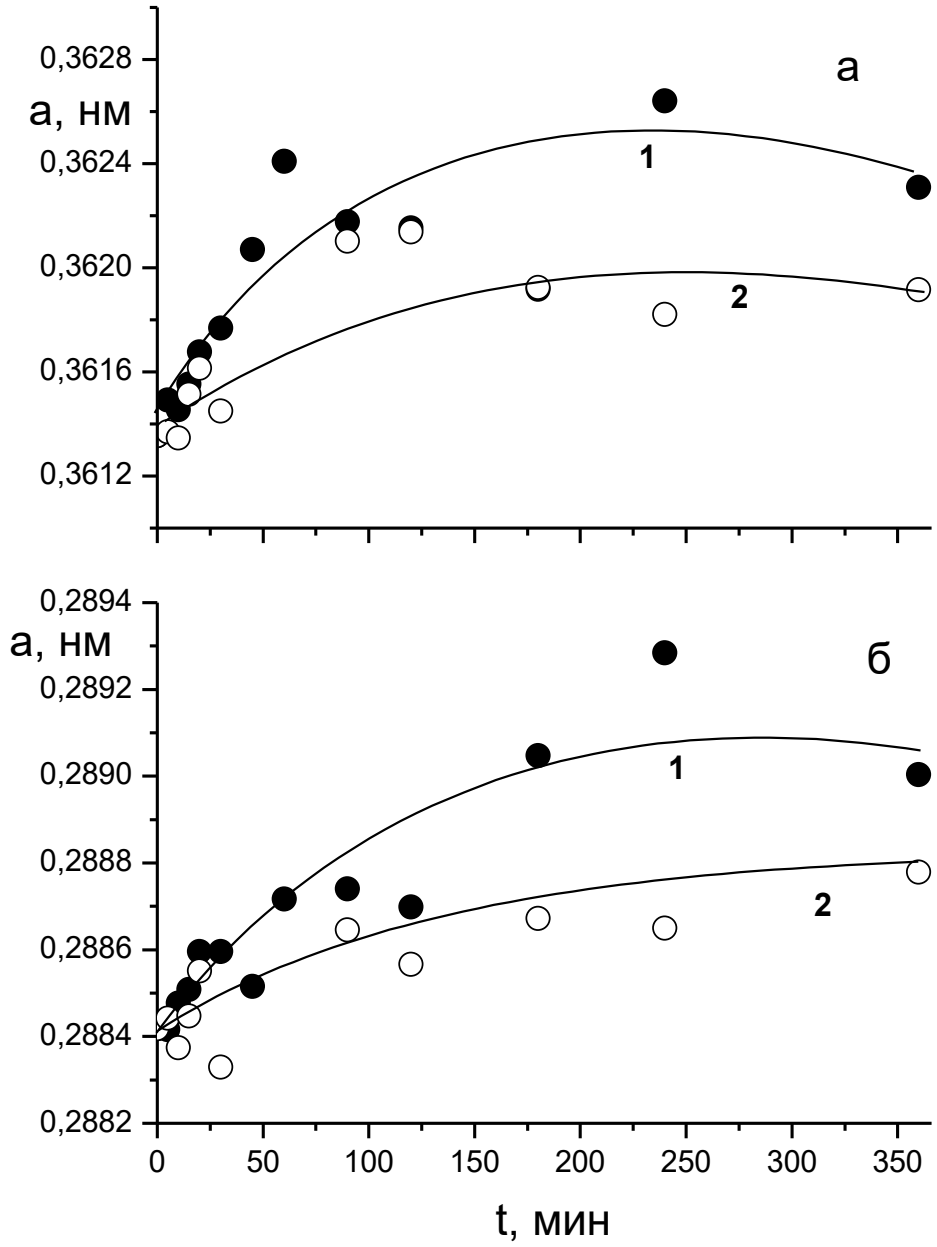


Рисунок 35. Зависимость периодов решетки ГЦК (а) и ОЦК (б) фаз от времени обработки на I скорости работы мельницы и при диаметрах шаров 4,8 мм (1) и 8,8 мм (2).

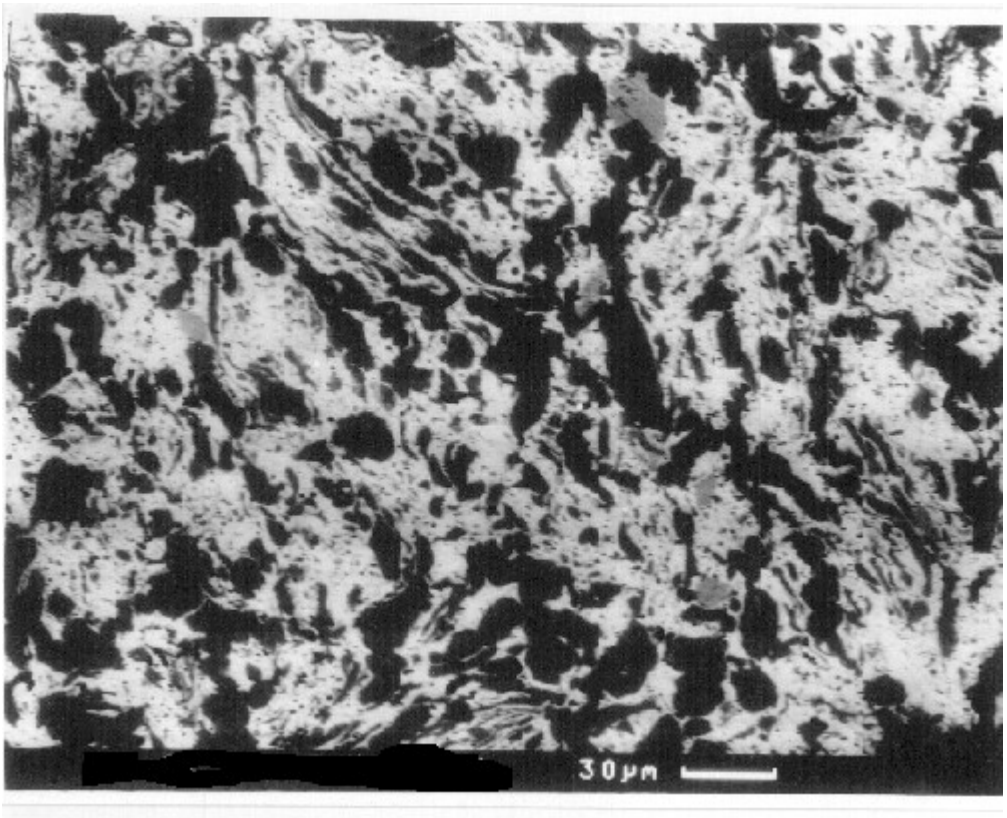


Рисунок 36. Микрофотография компактного образца, полученного из порошка, обработанного в планетарной мельнице на I скорости в течение 5 минут при диаметре шаров 4,8 мм.

Результаты количественного фазового анализа, проведенного с учетом изменения средних размеров областей, занимаемых каждой из фаз, представлены на рисунке 37. Для всех использованных режимов работы мельницы образование однофазного твердого раствора достигнуто не было. На начальном этапе механического сплавления происходит увеличение количества ОЦК фазы. Обработка на большей скорости вращения водила приводит к увеличению скорости изменения количественного соотношения фаз на начальном этапе механосплавления, при этом достигаемое на последующих этапах стационарное содержание ОЦК фазы в образце в пределах точности рентгеноструктурного анализа не зависит от скорости обработки и составляет ~65 ат. %. При дальнейшей обработке изменение фазового состава не наблюдается.

Так как характер изменения периодов решеток сосуществующих фаз (рисунок 35) может указывать на протекание взаимного растворения компонентов при механосплавлении, количественное определения растворимости на основании полученных данных не представляется возможным. В предположении о преимущественном протекании процесса растворения Cu в Cr (что подтверждается данными количественного фазового

анализа), приблизительная оценка показывает, что ОЦК структура на основе Cr растворяет в себе до 30 ат. % меди. Это значение хорошо согласуется с приведенной выше (раздел 1.3.2.2) оценкой предельной растворимости меди в хроме при механическом сплавлении в 25 – 30 ат. %.

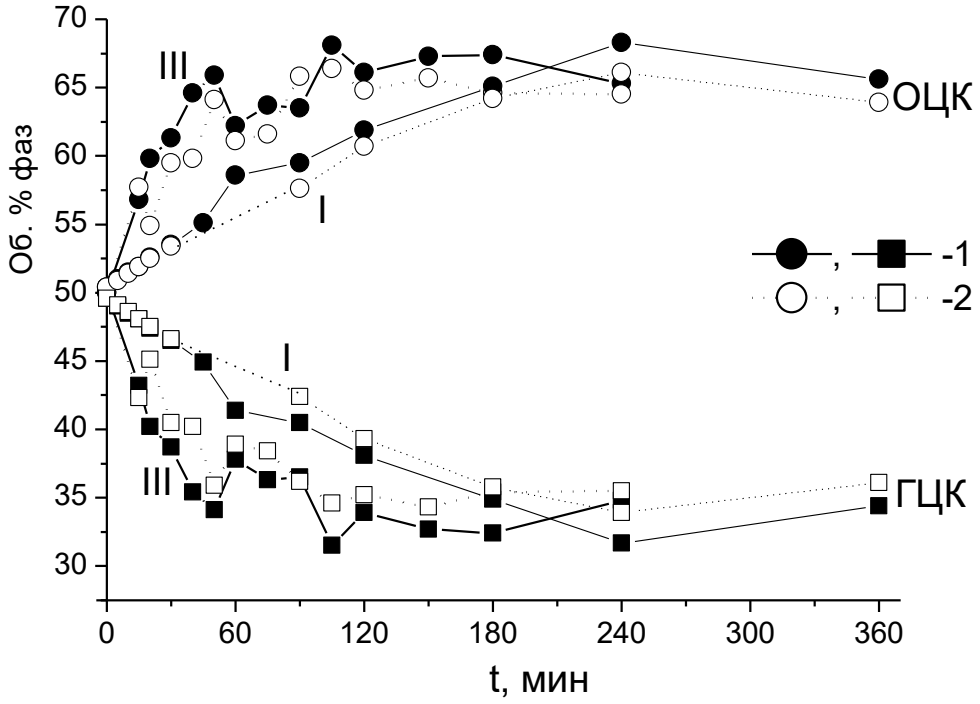


Рисунок 37. Изменение фазового состава смеси $Cu_{50}Cr_{50}$ при обработке на I и III скоростях работы мельницы при диаметрах шаров 4,8 мм (1) и 8,8 мм (2).

Для обеих использованных скоростей бóльшая скорость процесса и большее пересыщение твердого раствора на основе Cr достигается при использовании шаров меньшего диаметра. Для объяснения этого было рассмотрено влияние энергетических параметров механоактивационной обработки на процесс механического сплавления в системе медь-хром. Теоретическое определение энергетических параметров механоактивационной обработки проводили с помощью компьютерных расчетов методом моделирования движения и взаимодействия шаров в планетарной шаровой мельнице по методике, предложенной в работе [384]. Результаты исследования зависимости энергонапряженности и температуры от различных параметров работы мельницы (степень заполнения барабана шарами, диаметр шаров, коэффициент трения итп) подробно изложены в работах [385, 386]. Расчеты проводили для планетарной шаровой мельницы АГО-2У с учетом ее геометрических и динамических параметров, физико-механических свойств материала шаров и барабана, соотношения масс мелющих тел и обрабатываемого вещества.

Для экспериментального определения энергонапряженности проводили измерения разницы температур входящей и выходящей охлаждающей жидкости в процессе работы мельницы в стационарном режиме, как это было предложено в [387].

Энергонапряженность процесса рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{SC_p\Delta T}{2}, \qquad (10)$$

где ΔТ - разница температур входящей и выходящей воды, К, S - поток воды, кг/с, C_p = 4,19 Дж/(кг·К) - теплоемкость воды. Множитель 1/2 обусловлен наличием двух барабанов в мельнице.

Для увеличения точности определения энергонапряженности применяли градуировку батареи термопар по мощности эталонного нагревателя. Для построения градуировочной зависимости использовался электронагреватель с регулируемой мощностью. Мощность нагревателя, для увеличения точности, рассчитывалась по формуле (10) из экспериментально определяемой скорости нагрева известного количества воды. Нагреватель при неработающей мельнице погружался в барабан, через который протекала охлаждающая жидкость. Измеряя разницу температур при работе мельницы, определяли энергонапряженность мельницы.

Энергия, относящуюся к взаимодействию мелющих тел, определяется вычетанием из полной энергии, выделяющейся при работе мельницы, вклада нагрева барабанов при трении о водило и стенку мельницы. Для этого определяли энергию, выделяющуюся в процессе работы мельницы с барабанами, не содержащими мелющих тел, и вычитали полученное значение из полной энергии.

Определение средней температуры, устанавливающейся в мельнице, проводили по температурам плавления реперных веществ. Вещество с известной температурой плавления помещалось в специальный контейнер, представляющий собой гильзу с резьбой с торцов, закрывающуюся двумя винтами. Контейнер загружался в барабан и участвовал в процессе механосплавления как мелющее тело и, соответственно, имел температуру, равную средней температуре процесса. По тому, произошло ли плавление реперного вещества, судили о температуре процесса. Вещества, использованные в качестве реперных и их температуры плавления приведены в таблице 10. Определение энергонапряженности и температуры проводили для четырех режимов работы мельницы, полученные значения энергетических параметров представлены на рисунке 38.

Таблица 10. Реперные вещества и их температуры плавления.

Вещество	$T_{пл}$, C
нафталин	80.8
сплав Вуда	115
сплав $Cd_{32.3}Sn_{67.7}$	177
Sn	232
Pb	327
Zn	419

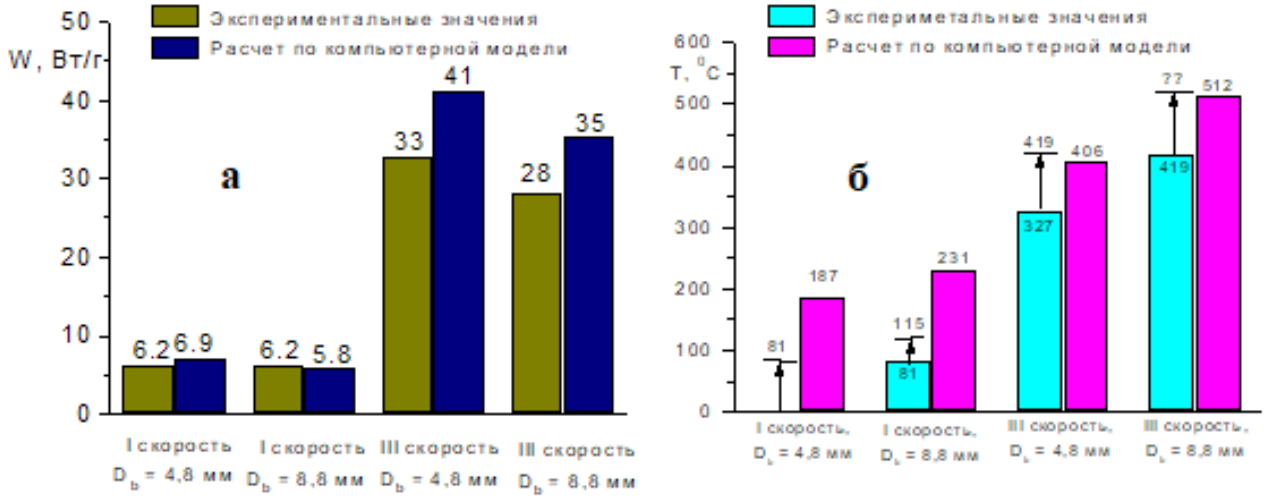


Рисунок 38. Экспериментальные и расчетные значения энергонапряженности (а) и температуры (б), устанавливающейся в барабанах планетарной мельницы. Стрелками обозначены интервалы возможных значений температуры при ее определении по плавлению реперных веществ.

На рисунке 39 представлены аналогичные зависимости доли ОЦК фазы на основе Cr для композиции $Cu_{50}Cr_{50}$ на начальном этапе механического сплавления. Превращение идет быстрее при большей скорости вращения водила, при одинаковых скоростях процесс фазообразования идет быстрее при использовании шаров меньшего диаметра. Ускорение процесса фазообразования при уменьшении размера шаров наблюдалось также и в [272] для системы Fe-Cu, также характеризующейся положительными отклонениями от идеальности. Наблюдаемую зависимость степени превращения материала от размера шаров авторы [272] объясняли с помощью жидкофазного механизма фазовых превращений при механосплавлении. Такая модель предполагает весьма высокие (> 1000 К) значения температур локального разогрева материала, что представляется маловероятным. Против жидкофазных моделей механосплавления свидетельствует, в частности, тот факт, что для аморфизирующихся систем концентрационные области аморфизации при закалке из жидкого состояния лежат в районе эвтектических концентраций, а при механосплавлении связи области аморфизации с положением эвтектической точки не наблюдается [388, 389].

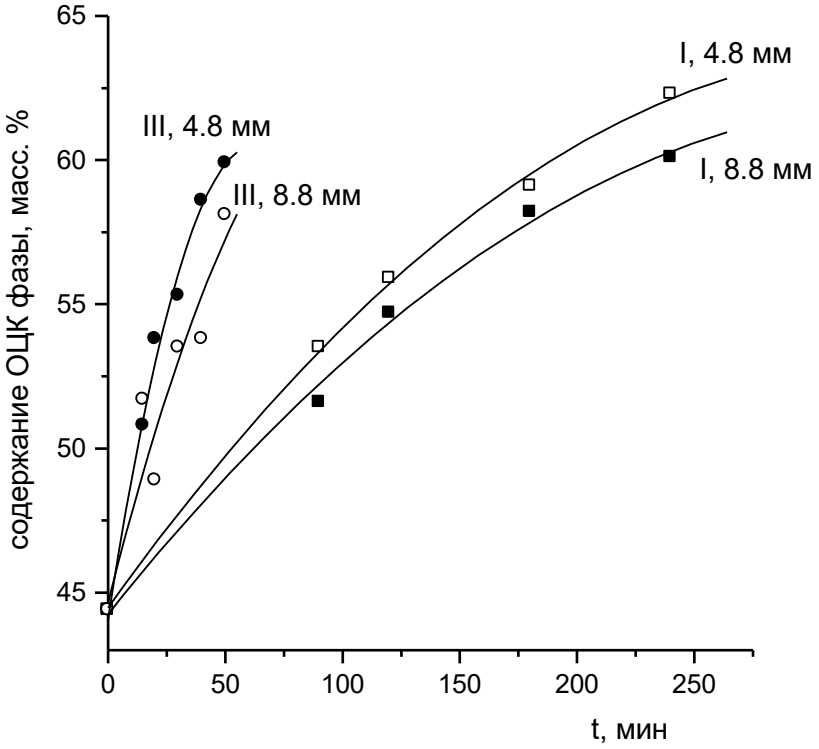


Рисунок 39. Зависимость доли ОЦК фазы в образцах $Cu_{50}Cr_{50}$ от времени механоактивации для различных условий обработки. Скорость вращения водила и диаметр шаров приведены рядом с кривыми.

Кинетические зависимости для композиции $Cu_{50}Cr_{50}$ могут быть описаны полиномом второй степени $\xi = A + Bt + Ct^2$ и скорость превращения выражается как $d\xi/dt = B + Ct$. Далее для сравнительного анализа скоростей превращения в этой системе при различных условиях будет использоваться значение $(d\xi/dt)_{t=0} = B$. Представляется обоснованным использовать параметр B для анализа закономерностей кинетики сплавообразования. Значения B для исследуемого процесса представлены в таблице 11.

Таблица 11. Значения кинетического параметра B для композиции $Cu_{50}Cr_{50}$ при различных условиях обработки.

Состав	Условия обработки	$B = d\xi/dt$ ($Fe_{50}Mn_{50}$) $B = (d\xi/dt)_{t=0}$ ($Cu_{50}Cr_{50}$)
$Cu_{50}Cr_{50}$	I скорость, D_b = 4,8 мм	0,11
	I скорость, D_b = 8,8 мм	0,10
	III скорость, D_b = 4,8 мм	0,52
	III скорость, D_b = 8,8 мм	0,32

Как указывалось выше, на скорость процессов фазобразования при механосплавлении влияют два основных параметра - энергонапряженность и температура. Далее будут проанализированы зависимости параметра B, характеризующего скорость фазовых превращений, от энергетических параметров процесса механоактивации. Для такого рассмотрения представляется наиболее обоснованным использовать значения энергонапряженности, полученные экспериментально, значения же температуры принимать равными минимуму экспериментального интервала (см. рисунок 38). Следует отметить, что иной возможный выбор используемых значений энергетических параметров не окажет принципиального влияния на обсуждаемые ниже зависимости.

Для определения влияния энергетических параметров на скорость фазовых превращений были построены зависимости параметра B от энергонапряженности и температуры, представленные на рисунке 40. Наблюдается постоянное увеличение скорости превращения с увеличение энергонапряженности процесса (рисунок 40а). Рост же температуры обработки ведет к замедлению фазовых превращений не только при одинаковых значениях энергонапряженности (рисунок 40а и б, точки 1 и 2), но даже и в случае, когда рост температуры сопровождается некоторым снижением значений энергонапряженности (Рисунок 40а и б, точки 3 и 4).

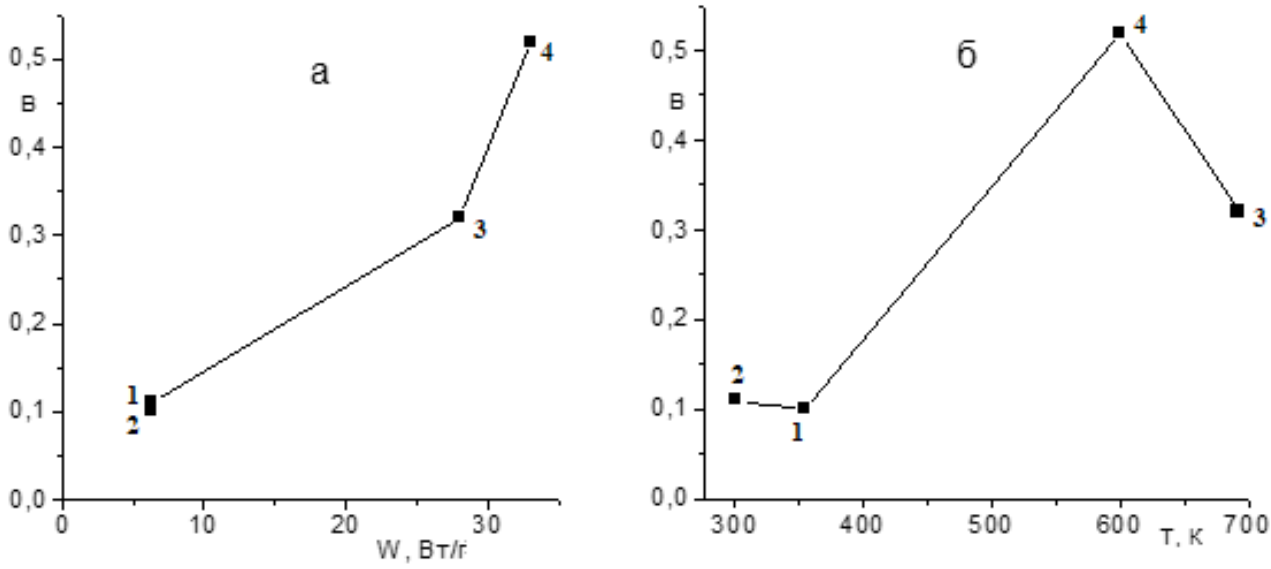


Рисунок 40. Зависимость B от энергонапряженности (а) и температуры (б) для состава $Cu_{50}Cr_{50}$. 1 - I скорость, D_b = 8.8 мм; 2 - I скорость, D_b = 4.8 мм; 3 - III скорость, D_b = 8.8 мм; 4 - III скорость, D_b = 4.8 мм;

Таким образом, для состава $Cu_{50}Cr_{50}$ увеличение энергонапряженности ведет к ускорению процесса фазового превращения, рост же температуры ведет, напротив, к замедлению процесса образования твердого раствора. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены с помощью термодинамической модели процесса механического сплавления [390]. В этой модели, как и во многих других работах [388, 391, 392], механическое сплавление рассматривается как результат действия двух главных типов превращений кристаллической структуры: деформации и последующей релаксации. Предполагается, что процесс взаимодействия компонентов при механосплавлении локализуется на границе зерна, которая подвергается уширению и разупорядочению при деформации по механизму зернограничного проскальзывания, характерному [393, 394] для нанокристаллических материалов. В рассматриваемой модели деформацию можно связать с уширением границы зерна, а релаксацию - с возвращением системы к исходной ширине межфазных границ зерен. Тогда суммарная скорость фазовых превращений может определяться двумя слагаемыми:

$$\frac{d\xi}{dt} \sim \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\text{деф}} + \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\text{релакс}}. \qquad (11)$$

Первый член этого выражения обусловлен деформацией при зернограничном скольжении, а второй - с процессом релаксации деформированного состояния границ. С учетом того, что первый член (11) действует только в момент приложения деформации к данному элементарному объему материала при повторяющихся актах деформации, реализуемых в шаровых мельницах, он может быть записан как:

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\text{деф}} = \left(\frac{d\xi'}{dt}\right)^{\text{деф}} \frac{\Delta t_{\text{деф}}}{\Delta t_{\text{ср}}}, \qquad (12)$$

где $\Delta t_{\text{деф}}$ - время деформации, $\Delta t_{\text{ср}}$ - среднее время между актами деформации одного и того же объема материала.

Величина определяется мощностью прилагаемой во время акта деформации нагрузки, а также механическими свойствами обрабатываемых материалов, в частности, их твердостью. Было показано как теоретически [392, 395] так и экспериментально [396], что скорость механического сплавления максимальна, когда твердость сплавляемых элементов одинакова. Первый член выражения (11) положителен в любом случае. Очевидно, что увеличение энергонапряженности, обуславливаемое увеличением как частоты соударений, так и их интенсивности, будет вести к увеличению первого члена (11). Это предположение

подтверждается и представленными выше экспериментальными данными: действительно, скорость механосплавления растет с увеличением энергонапряженности.

Второй член (11) определяется термодинамикой взаимодействия сплавляемых материалов. Если энергия образования конечного продукта отрицательна, то релаксация напряжений и избыточных дефектов структуры, вызванных деформацией, ведет к образованию конечного продукта (в рассматриваемых нами случаях - тведого раствора) и второй член (11) будет положительным. Таким образом, в этом случае, как деформация, так и последующая релаксация действуют в одном направлении - в сторону образования твердого раствора. В случае сильных отрицательных отклонений системы от идеальности кривая зависимости ξ от времени обработки может иметь ярко выраженный экспоненциальный характер, как это наблюдалось в [397] для системы Ti-C. Для систем с незначительными отклонениями от идеальности зависимость ξ от t обычно имеет вид, достаточно близкий к линейному ($Fe_{65}Co_{35}$, $Fe_{70}Ni_{30}$ и $Fe_{50}Mn_{50}$ [271], $Fe_{50}Cr_{50}$ [398]). Если же энергия образования конечного продукта МС положительна, то следствием релаксации является распад образующихся в момент деформации областей со структурой, ему соответствующей, то есть второй член (11) будет отрицателен. Зависимость ξ от t для случаев образования пересыщенных твердых растворов часто имеет параболический вид ($Ni_{80}W_{20}$ [399], $Fe_{85}Cu_{15}$ [271]). Такой же параболический вид кривой $\xi = f(t)$ наблюдается и для состава $Cu_{50}Cr_{50}$ (рисунок 39). В случае, когда при сплавлении металлов с положительной теплотой смешения абсолютная величина второго члена будет больше, чем первого, то процесс механического сплавления в такой системе будет невозможен, что и наблюдается для состава $Cu_{50}Cr_{50}$ по достижении определенной концентрации Cu в ОЦК решетке Cr. Очевидно, что процесс релаксации деформированной зернограничной области будет ускоряться с повышением температуры процесса. Поэтому абсолютная величина второго члена (11) с ростом температуры будет увеличиваться, чем и объясняется то, что для системы Cu-Cr, характеризующийся сильными положительными отклонениями от идеальности, увеличение температуры процесса замедляет процесс образования пересыщенного твердого раствора при механическом сплавлении.

Полученная зависимость фазового состава от времени обработки (рисунок 37) позволяет определить значения среднего размера областей фаз на различных этапах мехаосплавления. Расчеты проводили в приближении сферической формы однофазной области. Зависимость размера частиц ОЦК фазы от времени обработки приведена на рисунке 41. Видно, что на начальном этапе обработки наблюдается резкое уменьшение средних размеров однофазного слоя. Стационарное значение достигается уже после 10 мин.

обработки. Для сравнения, на рисунке 41 приведено также значение среднего размера толщины слоя (точка 3), полученное на основе анализа макроструктуры сплава (рисунок 36). Видно, что экспериментальная точка лежит вблизи расчетных кривых, что показывает согласованность проведенных расчетов. При рассмотрении данных рисунка 41 необходимо также учитывать, что расчеты дают лишь усредненное значение размеров однофазных областей, в то время как реальные их размеры для одного и того же сплава, как следует из рисунка 36, могут колебаться в пределах от 1 до 30 мкм. Тем не менее, усредненные значения дают хорошее согласие результатов рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований. Сравнение этих данных с кинетическими кривыми для периодов решеток (рисунок 35), фазового состава (рисунок 37), а также для обсуждаемых ниже (рисунок 42) размеров блоков показывает, что измельчение макроструктуры предшествует превращениям на микроуровне.

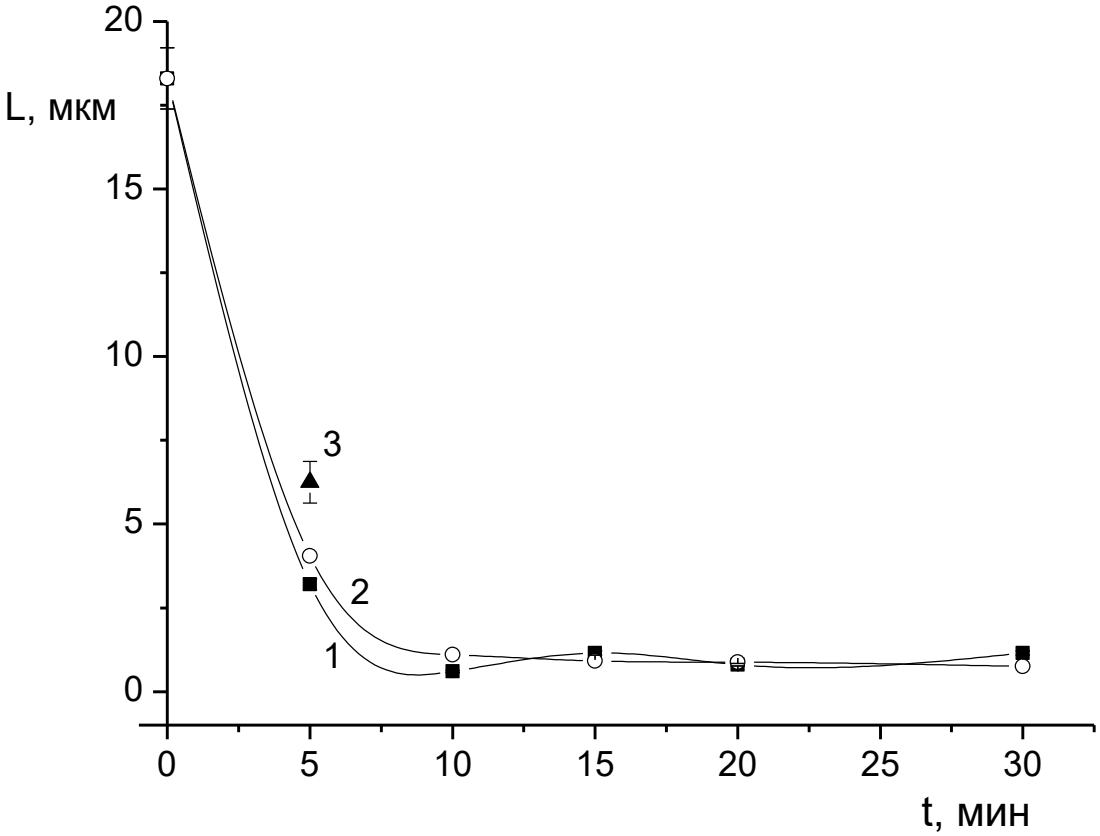


Рисунок 41. Зависимость среднего размера слоев ОЦК фазы от времени обработки на I скорости работы мельницы при диаметрах шаров 4,8 мм (1) и 8,8 мм (2). Точка (3) является усредненным значением размера частиц, полученным статистической обработкой микрофотографии (рисунок 36).

Зависимость размеров блоков ОЦК и ГЦК фаз от времени обработки приведена на рисунке 42. Во всех случаях конечный размер блоков меньше при использовании шаров меньшего диаметра. Полученные результаты могут быть объяснены с помощью представлений [400], согласно которым предельный минимальный размер блоков тем больше, чем больше радиус зоны, деформируемой при соударении шаров. Очевидно, что радиус деформируемой зоны растет с увеличением размера шаров.

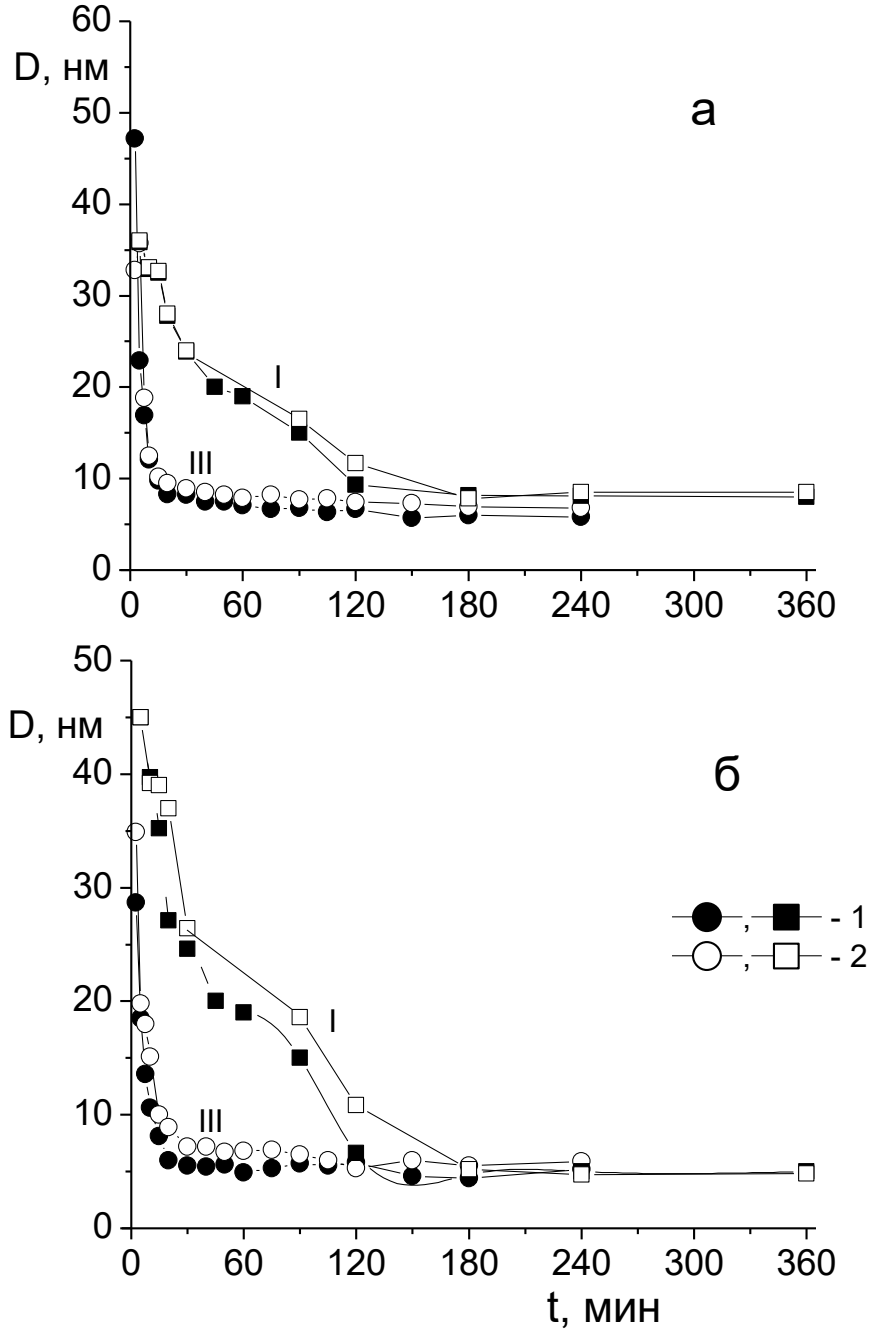


Рисунок 42. Зависимость размеров блоков для ОЦК (а) и ГЦК (б) фаз от времени обработки на I и III скоростях работы мельницы при диаметрах шаров 4,8 мм (1) и 8,8 мм (2).

Таким образом, механическое сплавление не приводит к образованию однофазной структуры для эквиатомного состава несмешивающейся системы Cu-Cr, в то время как, для несмешивающейся же системы Fe-Cu, механическое сплавление, как было показано в разделе 1.3.2.1, ведет к полному растворению железа в меди. Для объяснения наблюдаемых результатов будут использованы разработанные ранее [271] модельные представления, описывающие формирование твердых растворов, в том числе пересыщенных, при механическом сплавлении.

1.3.2.3.2 Формирование пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении: движущие силы и ограничения

Для описания процесса формирования пересыщенных твердых растворов здесь рассматривается предложенная в [271, 390] модель, основанная на рассмотрении процесса механического сплавления как образования и последующей релаксации зернограничной фазы. Границы зерна являются важнейшим типом дефектов в наноструктурированных материалах, их взаимодействие с объемом зерна, механизм переноса атомов между кристаллической и зернограничной фазами представляют собой объект настоящего исследования.

Если считать материал структурно однородным и напряжения, вызванные деформацией, достаточно велики для сдвига атомных слоев, то можно предложить простой механизм перемешивания атомов (см. [401]). В случае такой однородности на уровне атомных размеров (монокристаллы, жидкоподобная аморфная фаза и т. д.) простой сдвиг атомных слоев может привести к полному перемешиванию материала (рисунок 43). В частности, это означает, что многократно повторяющаяся деформация любой многокомпонентной системы может привести к образованию настоящего твердого раствора или химического соединения, если процесс распада образующегося продукта кинетически затруднен. Следовательно, согласно механизму, показанному на рисунке 43, исходная структура и фазовый состав материала не влияют на конечную структуру, а определяет ее только средний химический состав материала.

Однако, этот механизм не может быть реализован в наноструктурированных материалах. Для кристаллических фаз, даже в случае деформации монокристаллов, очень скоро сдвиг разовьется по нескольким основным направлениям, сформируются границы зерен, и материал станет поликристаллическим. Разделение зерен сдвигом при механоактивацинной обработке возможно только на начальном этапе. При достижении

стационарного состояния зеренная структура становится настолько мелкой, что прикладываемые напряжения не приводят к дальнейшему измельчению зеренной структуры, и деформация протекает преимущественно за счет зернограничного проскальзывания, как это показано на рисунке 44. Это означает, что механизм деформации при механическом сплавлении близок к известному механизму сверхпластического течения. Разница состоит в том, что при механоактивационной обработке объемная структура материала не сохраняется, при этом степень деформации, которой подвергается материал в механореакторе, такая же высокая, как и при сверхпластическом течении. Поэтому в случае наноструктурированных материалов деформацию можно представить как проскальзывание относительно твердых кристаллических зерен в жидкоподобной (аморфной) среде.

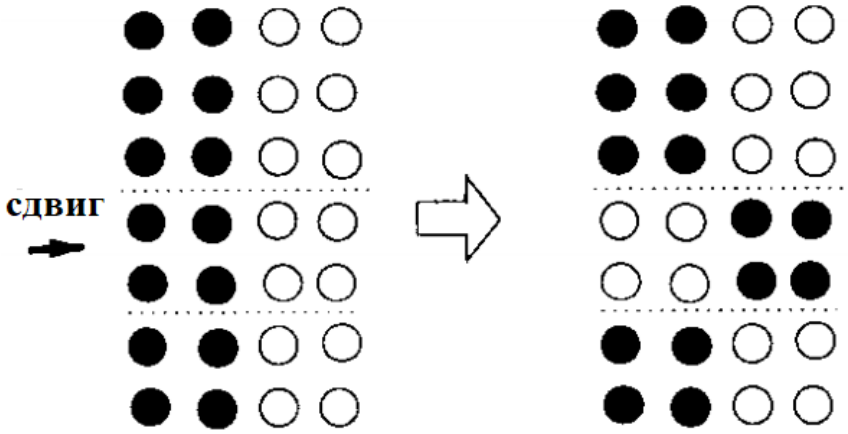


Рисунок 43. Гипотетический механизм смешивания атомов путем сдвига атомных слоев

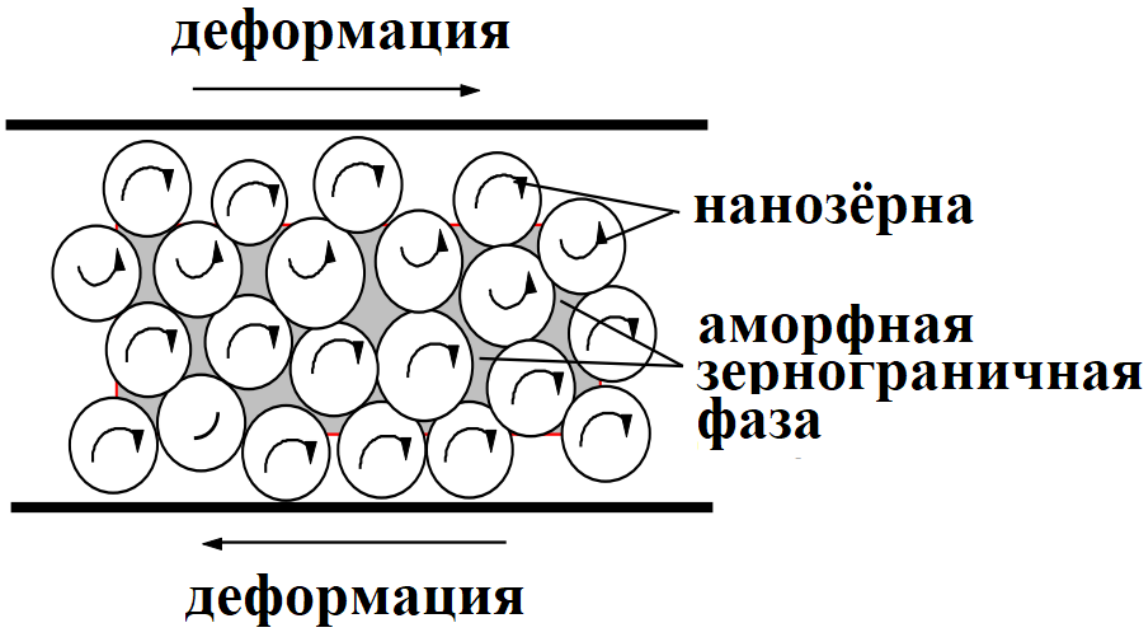


Рисунок 44. Механизм деформации нанокристаллических материалов через зернограничое проскальзывание.

В структуре с зернами размером 10 нм в зависимости от предполагаемой ширины границы зерна около 5 - 15 % атомов принадлежат граничной области, и было предложено рассматривать объем границы зерна как отдельную аморфноподобную фазу. Эту идею вряд ли можно считать оригинальной, ее предлагали многие авторы (см. обзор [402] и ссылки в нем). Таким образом, наноструктурный материал при постоянно повторяющейся деформации можно рассматривать как состоящий из двух фаз: кристаллической фазы объема зерен и аморфной зернограничной фазы.

Возникает вопрос о том, как зерна могут обмениваться атомами с аморфной зернограничной фазой, а также с другими зернами, и как становится возможным, что зерна увеличивают свободную энергию, позволяя чужеродным атомам проникать в их решетку. Возможное объяснение состоит в том, что при скольжении зерен по границам при деформации, граница зерна будет расширяться, растворяя края зерен. Так должно быть потому, что зерна даже в нанометровом масштабе изначально не имеют сферической формы. Как показано на рисунке 45а, б, сильная деформация должна приводить к сдвигу угловых частей сопрягающихся зерен, придавая им более сферическую форму, а атомы, до этого момента находящиеся в теле зерен, перемешиваются в уширенных границах. После прекращения деформации граница зерна релаксирует до нормальной ширины, соответственно, зерна растут, вбирая в себя атомы из границы. Некоторые из этих атомов становятся межузельными в решетках зерен (рисунок 45в). В рамках предлагаемого механизма перемешивание на атомном уровне рассматривается как результат взаимного трения поверхностных слоев зерен, согласно этому механизму, процесс протекает не так быстро, как это предполагает приведенный на рисунке 43 сдвиговый механизм.

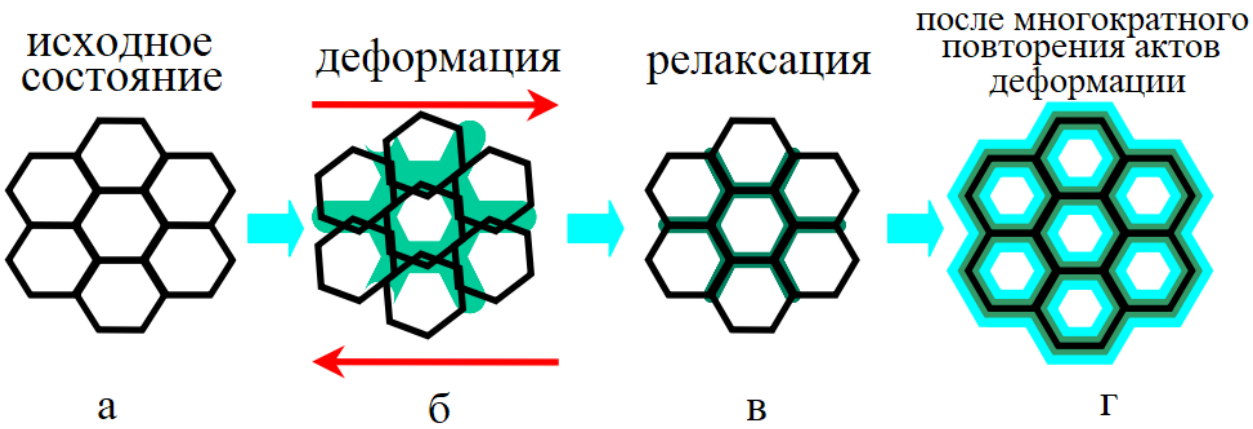


Рисунок 45. Схематическое изображение процесса деформации нанокристаллического материала при механоактивации: а - до деформации; б - при деформации; в - после релаксации; г - после многократных актов деформации. Более интенсивный цвет соответствует большей степени перемешивания атомов.

Поэтому, несмотря на термодинамический запрет, смешение атомов может происходить под действием внешнего воздействия даже в системах с положительной теплотой смешения. Этот процесс более интенсивен на периферии и замедляется в центрах зерен (рисунок 45г). Как следует из рисунка 45, степень деформации для достижения такого перемешивания компонентов в границе должна быть достаточно большой, то есть достаточной для обеспечения вращения зерна со сдвигом его поверхностных слоев. Действительно, в ряде работ отмечалось, что для формирования сплавов механоактивация должна быть достаточно интенсивной [403, 404]; в противном случае малоинтенсивная обработка может привести даже к распаду предварительно легированных фаз [405].

Уширение границы зерна (ГЗ) при деформации и её сужение при релаксации можно описать термодинамическими функциями конкурирующих фаз. На рисунке 46 представлена схема термодинамических движущих сил, соответствующих превращениям, которые могут происходить в границе Fe и Cu при зернограничном проскальзывании. Для описания термодинамических свойств можно использовать как свободную энергию (энергию Гиббса), так и энтальпию. Энтропийный член хотя и играет роль в определении движущих сил преобразований, однако его величина не очень значительна. Например, в [406] максимальный вклад конфигурационной энтропии для полностью неупорядоченной двойной системы оценен в 0,034 эВ/ат. Следует заметить, что учет энтропийного фактора приведет к дополнительной стабилизации зернограничной фазы по отношению к кристаллическим зернам.

Идея развиваемого подхода состоит в учете того, что в пределах ширины межзёренной границы достигается локальное термодинамическое равновесие, и к такой локальной части системы можно применить бинарную фазовую диаграмму. Зернограничная фаза является аморфной, и можно допустить, что концентрации компонентов в ней плавно изменяются от состава одного соседнего зерна к другому. В [401] было показано, что среднюю высоту профиля энтальпии на рисунке 46,а можно принять за теплоту плавления компонентов, если считать нормальную ширину ГЗ равной двум межатомным расстояниям. Деформация, действующая на систему зерен, как показано на рисунке 46, соответствует уширению ГЗ и перемешиванию атомов в ней (рисунок 46,б). Следует отметить, что такое уширение не соответствует значительному повышению температуры этого микрообъема, хотя формально его можно рассматривать как ее дополнительное плавление, это скорее, как указывалось в [401], «холодное плавление», то есть аморфизация, вызванная деформацией, а не повышением температуры. Последующая релаксация может привести к двум различным результатам: аморфизации – в случае

относительной стабильности зернограничной фазы или формированию пересыщенного твердого раствора, как это показано на рисунке 46,в.

Впервые идея определения термодинамических свойств в локальных объемах структуры при механоактивации была высказана в [407]. Энергию Гиббса тонкого аморфного слоя между двумя кристаллами различного состава с учетом ее изменения с концентрацией компонентов предложено рассматривать по отношению к энергии Гиббса конкурирующего интерметаллида в механизме аморфизации сплава при механоактивации. Предлагаемая здесь модель также основана на этих принципах; однако, в ней дополнительно рассматривается избыточная энергия ГЗ, связанная с разупорядочением решетки.

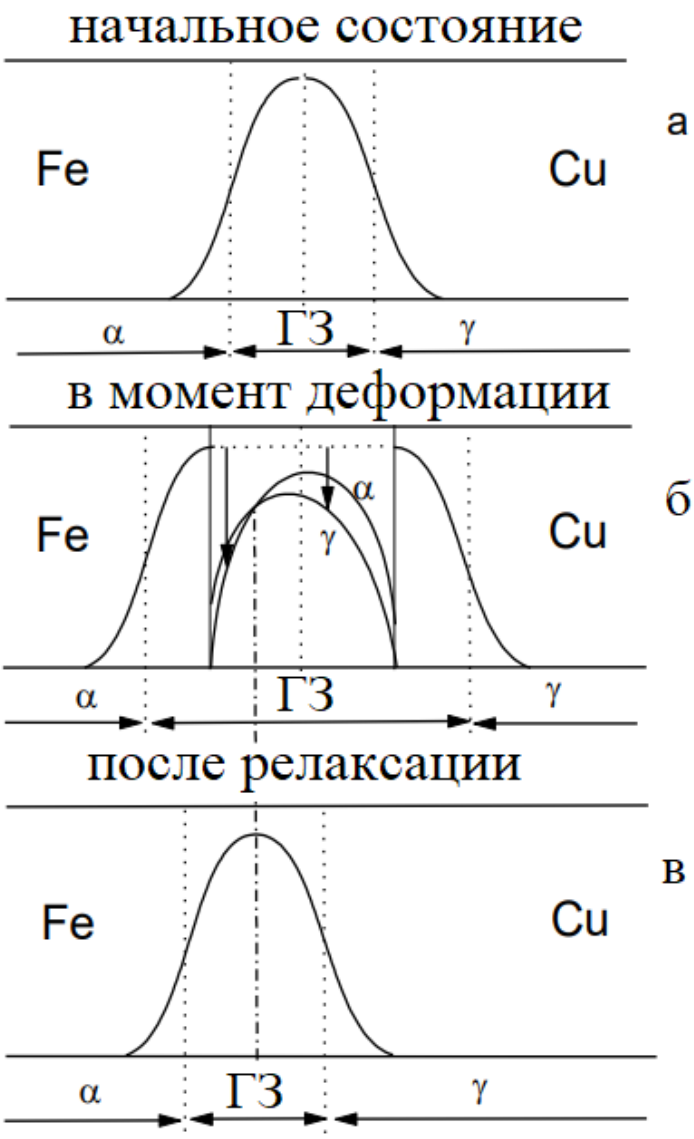


Рисунок 46. Модель энергетического профиля на межфазной границе между кристаллами Fe и Cu и термодинамические движущие силы образования растворов: а – исходное состояние, б – активированное состояние при деформации, в – после релаксации.

На рисунках 46,б и 46,в видно, что релаксация активированной границы зерна соответствует ее кристаллизации в γ-фазу со стороны зерна Cu и в α-фазу со стороны зерна Fe. В этом случае более вероятно результирующее движение границы зерна из исходного состояния (рисунок 46,а) в сторону зерна железа: энтальпийные кривые, соответствующие конкурирующим фазам, показывают устойчивость γ-раствора на основе Cu в более широком диапазоне концентраций, чем α-Fe(Cu) (рисунок 46,б,в). Результаты экспериментов по механическому сплавлению состава $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$ из чистых элементов (раздел 1.3.2.3.1.2.1) подтверждают такую тенденцию превращений в системе Fe-Cu. На рисунке 31 видно, что для этого богатого железом сплава раствор α-Fe(Cu) является конечным продуктом механического сплавления, однако в начале процесса механоактивационной обработки железо растворяется в меди.

Для объяснения наблюдаемого для состава $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$ двухстадийного характера процесса механического сплавления использовали те же модельные представления, которые были изложены выше для объяснения самого факта образования твердых растворов в несмешивающихся системах. На рисунке 47 приведена схема перемещения границы зерна при образовании пересыщенного твердого раствора Fe-Cu. Рисунки 47 а,б иллюстрируют изменение энтальпии атомов лежащих в границе зерна (аморфная фаза) при уширении границы в процессе деформации. На рисунке 47,б приведены также кривые для энтальпии образования кристаллических твердых растворов на основе α-Fe(Cu) и γ-Cu(Fe) фаз и соответствующие движущие силы превращения. В сплаве Fe-Cu уширенная механоактивацией граница зерна кристаллизуется легче со стороны Cu, поскольку энергия образования γ-Cu(Fe) ниже, чем α-Fe(Cu). В результате кристаллизации аморфной фазы граница зерна смещается в сторону зерна α-Fe (рисунок 47,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. Как показано в разделе 1.3.2.3.1.2.1, даже при механоактивации сильно обогащенной железом смеси $Fe_{86,5}Cu_{13,5}$, когда конечным продуктом является твердый раствор на основе железа, на начальном этапе растворения меди в α-Fe практически не наблюдается. На втором же этапе механического сплавления, когда практически не остается зерен Cu, не растворивших в себе значительное количество Fe, медь начинает растворяться в α-Fe(Cu) (рисунок 31,а). На этом этапе при деформации межфазной границы реализуется часть диаграммы движущих сил превращений от 0 до ~75 (в соответствии с рассчитанным в разделе 1.3.2.3.1.2.1 значением максимальной растворимости Fe в Cu, достигнутой после 40 мин.

обработки на I скорости) ат. % Cu (рисунок 47,г). В этом случае кристаллизация аморфной фазы при релаксации деформированной границы уже будет приводить к заметному растворению меди в ОЦК решетке α-Fe, как это показано на рисунке 47, д.

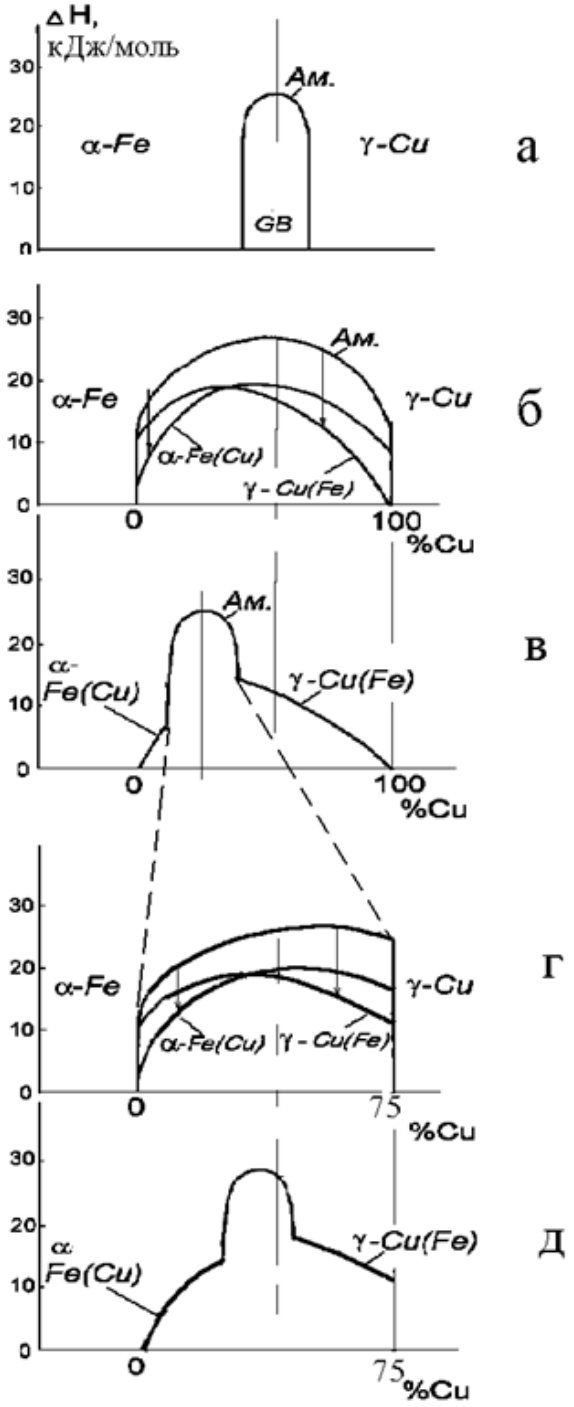


Рисунок 47. Схема превращений на межфазной границе при механосплавлении для системы Fe-Cu. (а) - энергетический профиль исходного состояния межфазной границы зерна (ГЗ); (б) - то же для деформационно уширенной ГЗ; (в) - смещение ГЗ в результате последующей релаксации кристаллической структуры; (г) и (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. Развитые 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 целом в однокомпонентной системе теплота плавления представляется максимально возможным локальным значением избыточной энергии, которого могут достичь атомы в границе зерна путем их смещения из правильных положений в кристаллической решетке. Для двух- и более компонентных систем неясно, как химическое взаимодействие атомов в границе зерна изменит профиль энтальпии, поэтому на рисунках 46 и 47 он приведен условно. В рамках этой модели атомы должны распределяться по границе зерна плавно с постоянным градиентом концентрации, соответственно, было бы более корректным накладывать на теплоту плавления дополнительную зависимость от концентрации энтальпии взаимодействия компонентов в аморфной фазе. Для системы Fe-Cu даже без учета химического взаимодействия между атомами в аморфной фазе энтальпия зернограничной фазы, соответствующая теплоте плавления компонентов, оказывается сравнимой с энтальпией образования твердого раствора. Энтальпия образования твердого раствора состава $Fe_{50}Cu_{50}$ составляет около +13 кДж/моль [273], этот энергетический барьер близок к энтальпии образования жидкой или аморфной фазы (теплота плавления чистого Fe +13,8 кДж/моль [65], теплота плавления чистого Cu +13,2 кДж/моль [65, 408]). Соединив на кривых концентрационных зависимостей энтальпий образования сплавов системы железо – медь (рисунок 26) линией теплоты плавления чистых компонентов, можно увидеть (рисунок 48,а), что экспериментальные значения энтальпий образования пересыщенных твердых растворов и близкие к ним расчетные значения по методу CALPHAD лежат ниже этой соединительной линии, что подтверждает корректность модельных представлений, приведенных на рисунках 46 и 47 и согласуется с известными данными о том, что истинные твердые растворы могут существовать во всем диапазоне концентраций Fe-Cu (см. раздел 1.3.2.1). Применив такую же процедуру к концентрационным зависимостям энтальпий образования для системы Cu-Cr (рисунок 30), с учетом того, что теплота плавления чистого Cr +21,0 кДж/моль [65, 408], можно увидеть (рисунок 48,б), что линия, соединяющая точки, соответствующие теплотам плавления компонентов, пересекает кривые энтальпии растворов, точки пересечения определяют максимальные растворимости

в этой системе. Как видно из рисунка 48,б, эти концентрации составляют 25% Cr в ГЦК фазе и 40% Cu в ОЦК фазе, что несколько выше с экспериментально достигаемых значений для этой системы, см. раздел 1.3.2.2.

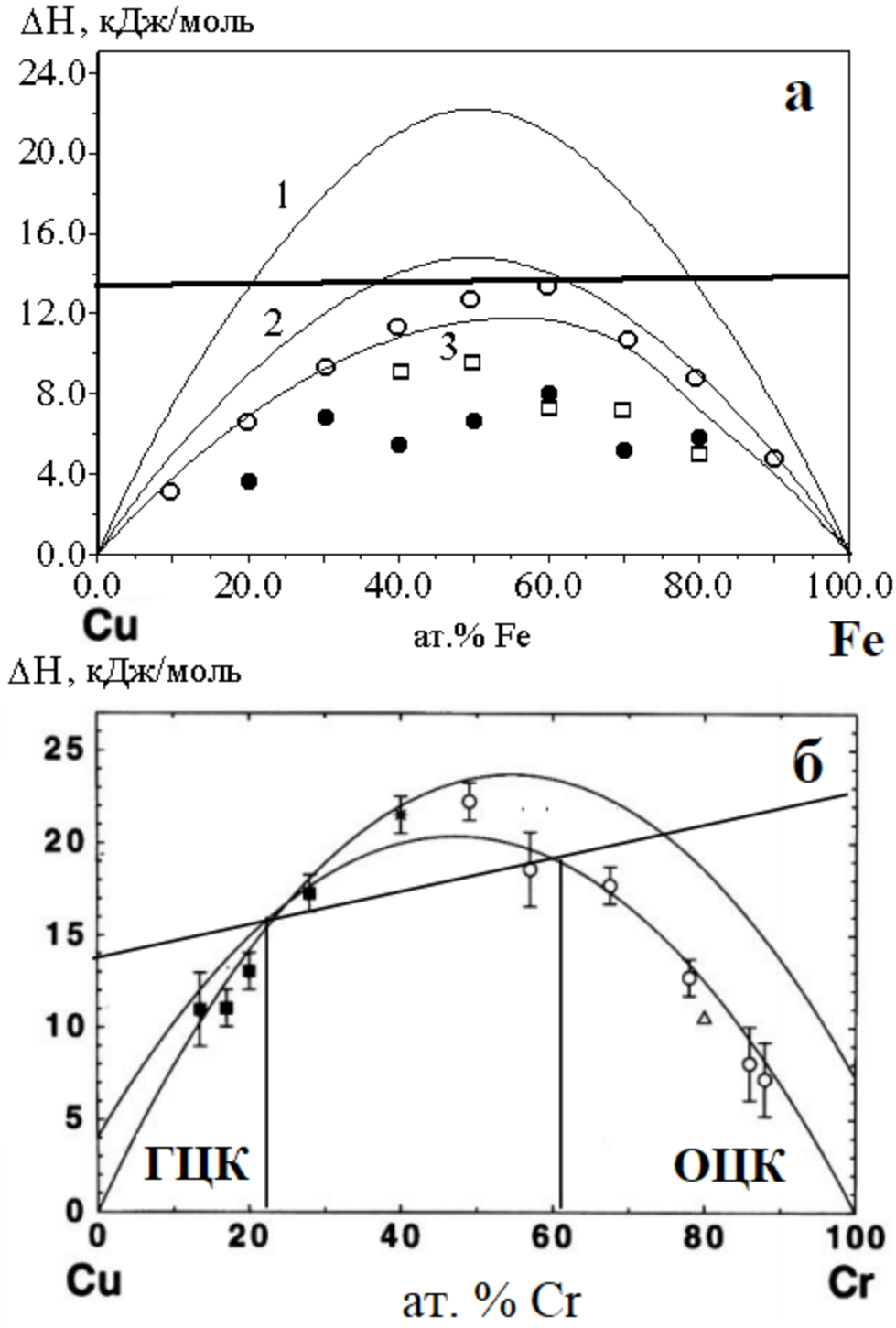


Рисунок 48. Оценка растворимости компонентов в ГЦК и ОЦК фазах системы Cu-Fe (а) и Cu-Cr (б), см. комментарии в тексте.

Для понимания механизма реализации вышеуказанных ограничений ниже будут рассмотрены процессы, протекающие на границах зерен меди и хрома при механическом сплавлении. На рисунке 49 представлена схема термодинамических движущих сил и соответствующих им фазовых превращений, протекающих на межфазной границе Cu-Cr под действием деформации. Основная идея термодинамического подхода состоит в том, что в пределах ширины межфазной границы реализуются концентрационные зависимости энтальпии образования конкурирующих фаз, в рассматриваемом случае – ОЦК Cr и ГЦК Cu (рисунок 49а). Непосредственно в момент деформации, то есть в момент попадания данного объема вещества в пространство между соударяющимися шарами или шаром и стенкой, в результате преимущественного развития деформации вдоль границ зерен происходит уширение этих границ. Положим, что в процессе механоактивации компоненты в границе зерен Cu и Cr перемешиваются так, что химический состав границы по толщине монотонно изменяется от чистого Cu до чистого Cr. Концентрационные зависимости энтальпии конкурирующих ОЦК и ГЦК фаз в поперечном сечении такой уширенной границы приведены на рисунке 49б. Последующая релаксация границы после снятия деформирующей нагрузки может привести либо к аморфизации приграничных областей соседствующих зерен (при относительной стабильности аморфной фазы), либо к образованию в этих областях твердого раствора на основе одного из компонентов с соответствующим перемещением межзеренной границы (рисунок 49в). В случае взаимодействия зерен чистых Cu и Cr при релаксации граница сдвигается в сторону зерна меди, так как энтальпия ОЦК фазы на основе хрома на большей части концентрационного интервала меньше энтальпии образования ГЦК твердого раствора на основе меди.

Результаты настоящей работы, так же, как и данные других авторов [409 - 411], показывают, что образование пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении в широком интервале концентраций наблюдается отнюдь не во всех несмешивающихся системах. В рамках предлагаемой термодинамической модели возможно следующие объяснение существующих ограничений взаимной растворимости при механическом сплавлении. Максимальное значение энтальпии, которое может быть достигнуто при полном разупорядочении кристаллической решетки чистого металла, не может превышать его теплоты плавления. Сведения о равновесной диаграмме состояния Cu-Cr (см. раздел 1.3.2.2) позволяют считать, что концентрационная зависимость энтальпии образования жидких растворов в этой системе имеет небольшие отклонения от идеальности. Поэтому для межфазной границы этой двухкомпонентной системы мы можем принять, что значение энтальпии образования зернограничной фазы изменяется

пропорционально концентрации компонентов по линейному закону. Концентрационный профиль энтальпии образования зернограничной фазы на рисунке 49,б представлен линией, соединяющей значения энтальпий образования аморфной структуры для чистых элементов, принятые равными величинам теплот их плавления, взятым из справочника [412]. Видно, что концентрационная зависимость энтальпии аморфной фазы пересекается с кривой энтальпии ОЦК твердого раствора на основе хрома при содержании меди в этом растворе ~ 22 ат. %. Следует отметить, что сделанные выше (рисунок 48) аналогичные построения дают растворимость меди в хроме при механическом сплавлении ~40 ат. %. Эти расхождения связаны с тем, что, если для железа и меди температуры и теплоты плавления являются надежно установленными величинами и не вызывают дискуссий, то по температуре и теплоте плавления хрома такой определенности нет. Как было отмечено в [413], температура плавления хрома по данным различных источников составляет от 1830 до 1920 ^{0}C. Это может быть связано с тем, что незначительное количество примесей (преимущественно азота и кислорода) может оказывать значительное влияние на определяемую температуру плавления, см. работы [413 – 416] и ссылки в них. Недавние исследования [414] определяют температуру плавления хрома в 1861 ^{0}C, что близко к значениям, принимаемым в качестве корректных в большинстве современных работ [413, 415], и значительно ниже величины 1907 ^{0}C, приведенной в работе [65], которая по настоящее время рассматривается в качестве основной базы термодинамических данных. Если работы по определению температуры плавления хрома достаточно многочисленны, то данные по его теплоте плавления представлены единичными работами, при этом разброс значений составляет от 15,3 до 29,6 кДж/моль [416]. Соответственно, оцениваемая предельная растворимость меди в хроме при механическом сплавлении может варьироваться от 20 до 50 ат. %, в зависимости от выбранной для оценки величины теплоты плавления хрома. Возвращаясь к представленной на рисунке 49 схеме, можно заключить, что при деформационном контакте зерна ОЦК фазы, растворившей в себе соответствующее предельному количество меди, и ГЦК фазы на основе меди, дальнейшее растворение Cu в ОЦК фазе будет невозможным. Таким образом, рассмотрение термодинамических движущих сил процесса механического сплавления в системе Cu-Cr показывает существование концентрационного ограничения растворимости меди в ОЦК решетке на основе Cr. Полученное из расчетов на основе данных [421] значение предельной растворимости 22 ат. % хорошо согласуется с экспериментальными оценками, дающими значение ~30 ат. %.

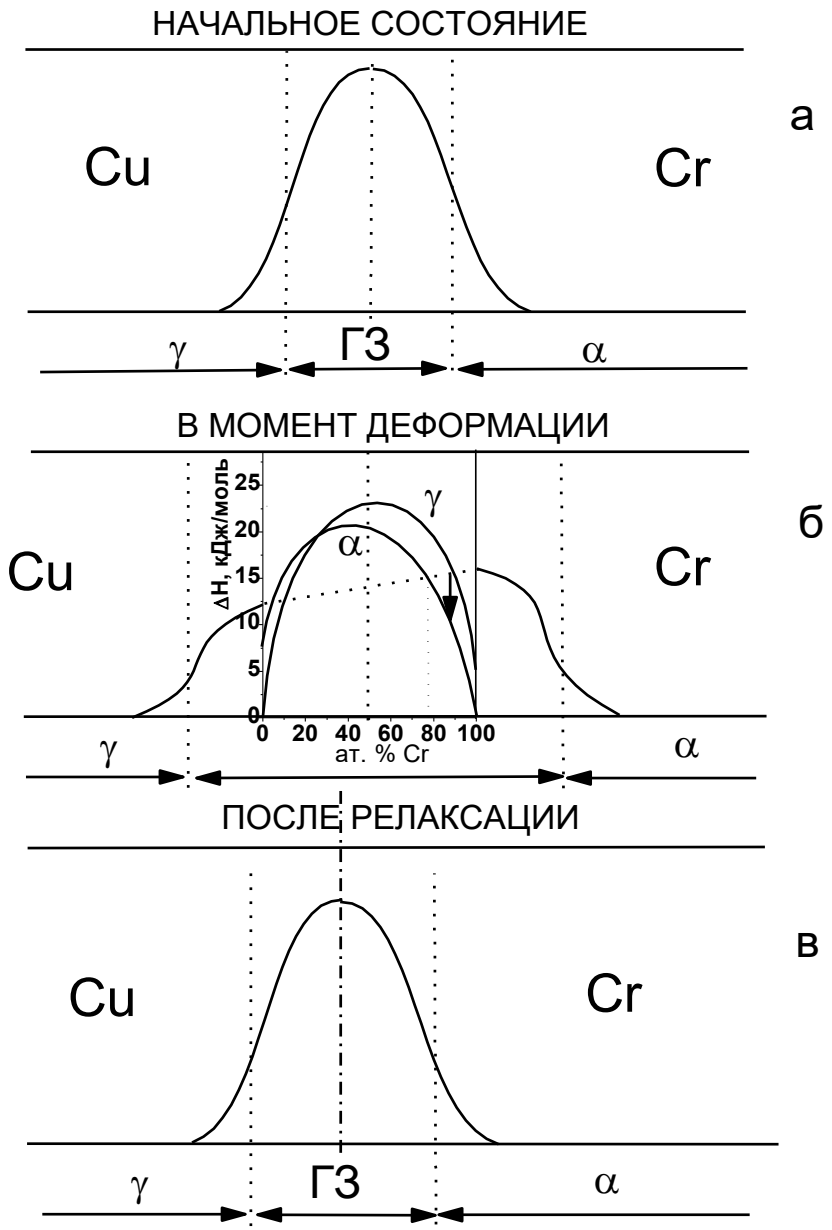


Рисунок 49. Схема превращений на межфазной границе при механосплавлении для системы Cu-Cr. (а) - энергетический профиль исходного состояния межфазной границы зерен (ГЗ); (б) - то же для деформационно уширенной ГЗ; (в) - смещение ГЗ в результате последующей релаксации кристаллической структуры. Концентрационные зависимости энтальпии ОЦК и ГЦК фаз приводятся согласно данным [321] для температуры 600 К.

Представляет интерес провести аналогичные построения для системы Fe-Cu, где при механическом сплавлении эквиатомного состава происходит образование пересыщенного твердого раствора на основе Cu. На рисунке 50 представлена зависимость энтальпии конкурирующих фаз вдоль поперечного сечения деформационно-уширенной межфазной границы для системы Fe-Cu. Концентрационные зависимости энтальпии ОЦК и ГЦК фаз приведены согласно работам [417, 418]. Профиль энтальпии образования зернограничной

аморфной фазы проведен аналогично тому, как это было сделано для системы Cu-Cr (Рис. 7б), теплоты плавления элементов взяты из [412]. Сравнение рисунков 50 и 49,б показывает, что, в отличие от системы Cu-Cr, 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 системы Fe-Cu не существует, что и подтверждается экспериментально.

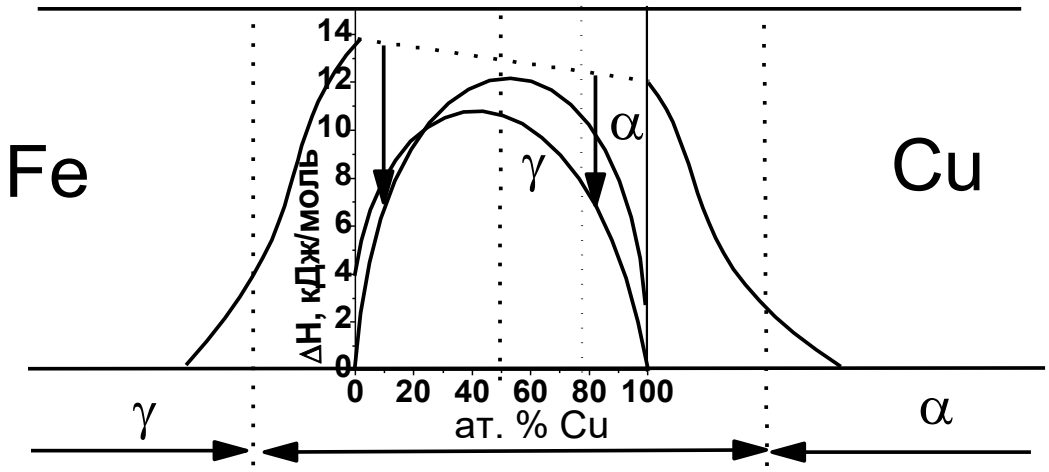


Рисунок 50. Энергетический профиль деформационно уширенной межфазной границы зерен для системы Fe-Cu.

Таким образом, экспериментально установлено, что механическое сплавление состава $Cu_{50}Cr_{50}$ ведет к растворению меди в ОЦК твердом растворе на основе хрома, при этом после достижения содержания меди в этом твердом растворе ~30 ат. % дальнейшее его пересыщение не наблюдается. Для объяснения наблюдаемых закономерностей предложен **механизм образования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении**, рассмотрены **термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении**, обусловленные соотношением термодинамических свойств конкурирующих фаз. Результаты теоретического анализа хорошо согласуются с экспериментальными данными, получено хорошее согласие экспериментально наблюдаемой величины предельной растворимости при механическом сплавлении Cu и Cr и предсказанной на основании предложенной модели.

1.4 Заключение по Главе 1

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 с областью существования при температуре 800 ^{0}C $Al_{58\text{-}66}Cu_{23\text{-}28}Fe_{11\text{-}14}$, 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 ^{0}C, 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.** 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.

Система Al-Cu-Cr менее изучена, 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, в качестве наиболее полного и достоверного набора сведений по фазовым равновесиям в системе Al-Cu-Cr, имеющегося в настоящий момент, следует считать относительно недавнюю работу [97]. 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.

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. С учетом того, что квазикристаллические фазы в системе Al-Cu-Cr могут образовываться в весьма широкой концентрационной области, задача всестороннего исследования процесса твердофазного формирования квазикристаллических фаз системы Al-Cu-Cr требует не только выявления оптимальных подходов к реализации методов твердофазной деформационной обработки, но и исследования концентрационных интервалов, в которых возможно образование квазикристаллических фаз при твердофазном деформационном формировании сплавов системы Al-Cu-Cr.

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 А2 по структурному типу В2, 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 несущественна (менее 0,1 ат. %). Для всех трех систем характерно образование значительного количества промежуточных интерметаллических соединений, которые в подавляющем большинстве разлагаются по перитектическим или перитектоидным реакциям, исключением является конгруэнтно плавящаяся фаза Al_5Fe_2.. Также обращает на себя внимание то обстоятельство, что, если в системах Al-Fe и Al-Cr линия ликвидус опускается ниже 1000 ^{0}C только при содержании, соответственно, железа и хрома менее 10 ат. %, то для системы Al-Cu линия ликвидус опускается ниже 1000 ^{0}C уже при содержании меди 60 ат. %.

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 интервалам существования интерметаллических соединений.

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 при механосплавлении для богатых алюминием сплавов наблюдалось формирование 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.

В системах Al-Fe и Al-Cu для составов, близких к областям существования нескольких близких по составу интерметаллических соединений, независимо от состава сплава при механическом сплавлении наблюдалось преимущественное образование определенной интерметаллической фазы, образования же других интерметаллидов практически не наблюдалось. Преимущественное образование одной из фаз может быть объяснено разными, хотя, вероятно, и взаимосвязанными факторами, в частности,

отмечалось, что твердофазное деформационное воздействие способствует образованию кристаллических структур с более высоким уровнем симметрии, кроме того, преимущественно образующиеся фазы имеют наибольший среди возможных конкурирующих фаз равновесный концентрационный интервал существования, что может облегчать процессы зарождения и роста фазы при механическом сплавлении, следует также принять во внимание термодинамические движущие силы фазообразования, так как значения энтальпии образования преимущественно образующихся фаз ниже значений, полученных для конкурирующих фаз близкого состава. Следует отметить, что для системы Al-Cr недостаток литературных данных не позволяет выявить закономерности фазообразования при механическом сплавлении.

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, на протяжении последних тридцати лет равновесная диаграмма сколь-либо значимой ревизии не подвергалась, исследования фазовых равновесий системы, проводимые в последние тридцать лет носили уточняющий характер, подтверждая достоверность составленной ранее фазовой диаграммы. Расслаивания в жидком состоянии в этой системе в равновесных условиях не наблюдается, в твердом состоянии взаимная растворимость компонентов невелика, при 700 ^{0}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 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. Области существования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении определяются термодинамическими движущими силами в сочетании с накладываемой твердофазным деформационным воздействием условием равенства химического состава образующихся фаз химическому составу сплава, которое обеспечивает образование твердого раствора с минимальной свободной энергией. Это же условие обеспечивает наблюдаемое равенство составов сосуществующих фаз в двухфазной области, которая формируется в том интервале концентраций сплава, где энергии

образования конкурирующих фаз приблизительно равны друг другу. Показано, что в системе железо-медь при механическом сплавлении действительно происходит перемешивание компонентов на локальном уровне с образованием однородных твердых растворов. Обнаружено, что в процессе механического сплавления возможно превращение пересыщенного твердого раствора с ОЦК структурой в раствор с ГЦК структурой по сдвиговому (бездиффузионному) механизму, реализация такого механизма обеспечивает последующее формирование однородного твердого раствора путем постепенного выравнивания концентрации по объёму изначально неоднородного однофазного сплава с ГЦК структурой.

Фазовые равновесия в системе Cu-Cr также можно считать хорошо изученными, на протяжении последних тридцати лет равновесная диаграмма сколь-либо значимой ревизии не подвергалась, 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 ^{0}C растворимость Cr в Cu составляет 0,02 – 0,04 ат. %, растворимость Cu в Cr при 1150 ^{0}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 хроме 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 характерно 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 формируется однофазный твердый раствор на основе железа. 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 $Cu_{50}Cr_{50}$ 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 в составляет ~65 ат. %, при дальнейшей обработке изменение фазового состава не наблюдается. Оценка показывает, что ОЦК структура на основе Cr 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 сплавление рассматривается как результат действия двух главных типов превращений кристаллической структуры - деформации и последующей релаксациии. Предполагается, что процесс взаимодействия компонентов при механическом сплавлении 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 межзёренной границы достигается локальное термодинамическое равновесие, и к такой локальной части системы можно применить бинарную фазовую диаграмму. Зернограничная фаза рассматривается как аморфная, и 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. Развитые модельные представления хорошо описывают результаты экспериментальных исследований и 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 зернограничной фазы в уширенном деформацией межфазном объеме. 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 систему 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 позволяют объяснить наблюдаемые особенности механического сплавления в системах с положительной теплотой смешения компонентов.

2 ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ СПЛАВЛЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ

В настоящей главе представлены результаты работ, направленных на определение методов и режимов получения квазикристаллических фаз в исследуемых тройных системах. Приведены характеристики используемых в работе механоактивационных аппаратов, даны сведения о температурно-энергетических условиях воздействия на обрабатываемый материал, реализуемых в этих аппаратах. Изложены результаты исследований процессов фазообразования в исследуемых системах при механоактивационном и термическом воздействиях, установлены закономерности, определяющие последовательности фазовых превращений, ведущих к формированию квазикристаллических фаз. Рассматривается процесс упорядочения метастабильных интерметаллидов в качестве одного из реализуемых путей формирования квазикристаллических фаз, обсуждается роль топологически схожих атомных конфигураций в кристаллических и квазикристаллических фазах в процессах упорядочения. Приведены результаты исследования микроструктуры квазикристаллических фаз, проведена идентификация квазикристаллических фаз методом дифракции электронов, рассмотрены особенности субзеренной структуры в таких фазах, показано формирование доменов упорядочения в квазикристаллической структуре.

2.1 Механоактивационные аппараты, использованные для получения экспериментальных образцов

Для получения сплавов исследуемых систем методом механического сплавления использовали вибрационную мельницу и два типа планетарных мельниц. В настоящем разделе приводится описание используемых аппаратов.

2.1.1 Вибрационная мельница конструкции ИХФ РАН

Используемая вибромельница представляет собой приводимый в движение электродвигателем реактор с загруженными в него мелющими телами и обрабатываемым материалом, схема этой мельницы показана на рисунке 51.

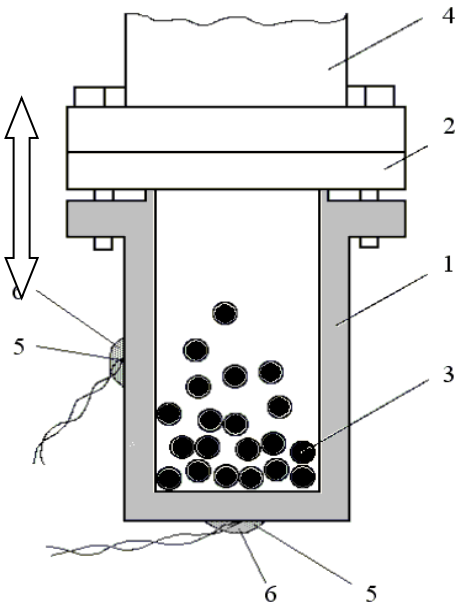


Рисунок 51. Схема вибрационного механореактора. 1-реактор; 2- крышка реактора; 3-мелющие тела (шары); 4-шток; 5-термопара; 6-термоизоляция термопары

Реактор (барабан) представляет собой цилиндрический контейнер, имеющий крышку с прокладкой, в который загружаются мелющие тела – шары, и обрабатываемый материал. Баран совершает колебательные движения в вертикальной плоскости, за счет чего обрабатываемый материал подвергается истирающему и ударному воздействию со стороны мелющих тел. Охлаждение барабана происходит теплообменом с окружающей атмосферой. Технические характеристики вибрационной мельницы приведены в таблице 12.

Таблица 12. Параметры вибрационного механоактиватора

Параметр	Численное значение
внутренний радиус реактора	13 мм
внешний радиус реактора	15,5 мм
глубина	37 мм
высота	42 мм
масса реактора	286 г
частота колебаний реактора	50 $с^{-1}$
амплитуда колебаний реактора	6 - 12 мм
диаметр шаров	4.8, 5.6, 8.1, 8.8 мм
материал реактора	ШХ-15
материал мелющих тел	ШХ-15

Теоретическое и экспериментальное определение энергетических параметров процесса механического сплавления для используемой вибрационной мельницы было проведено в работах [419, 420]. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, которая прикреплялась к внешней стенке барабана. Холодный спай термопары находился при температуре 0 ^{0}C, потенциал выводился на потенциометр. Величину энергонапряженности обработки I определяли как

$$I = C_e M_V \frac{\partial T}{\partial t} \quad , \qquad (13)$$

где C_e - удельная теплоемкость материала барабана, шаров и обрабатываемого материала, M_V - полная масса барабана, шаров и материала, $\frac{\partial T}{\partial t}$ - прирост температуры со временем на начальном этапе работы мельницы. Результаты экспериментального и теоретического определения энергонапряженности и температуры представлены на рисунке 52.

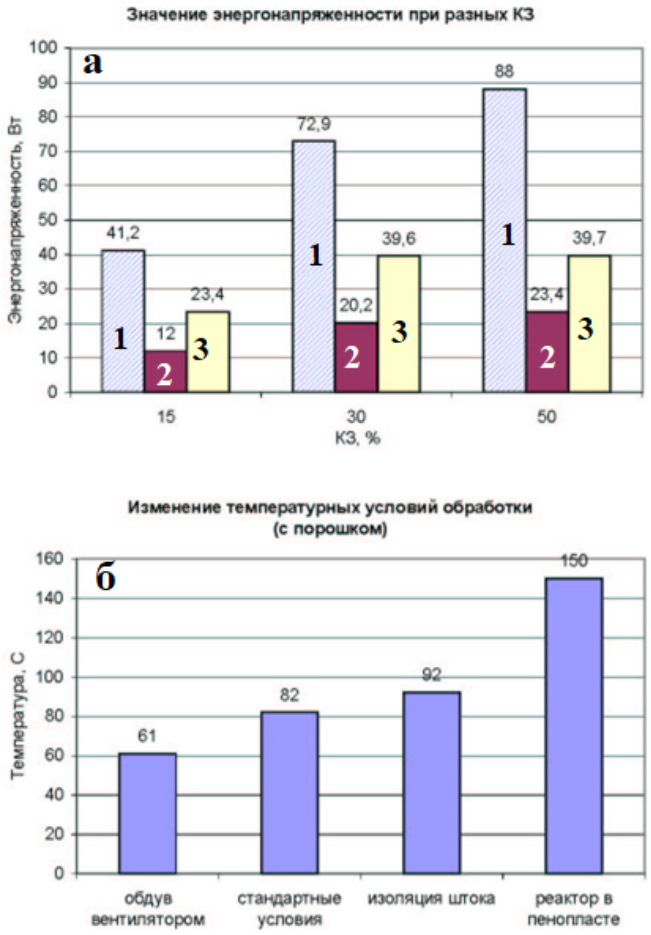


Рисунок 52. Значения энергонапряженности (а) и температуры (б), устанавливающейся в барабане вибрационной мельнице. Столбцы на диаграмме (а) соответствуют расчетным значениям (1) и экспериментальным значениям, полученным в отсутствии (2) и в присутствии (3) обрабатываемого порошка. КЗ – коэффициент заполнения.

2.1.2 Планетарная шаровая мельница АГО-2У

Схема планетарной мельницы АГО-2У представлена на рисунке 53. Реактор-контейнер (барабан) в виде цилиндра, заполненный обрабатываемым материалом и шарами, устанавливается вертикально. Двигатель приводит в круговое движение водило, и закрепленные на нем обоймы увлекают в круговое движение реакторы. Скорость вращения водила может составлять 685 (I скорость), 1015 (II скорость) и 1235 об/мин (III скорость). Под действием центробежных сил реакторы прижимаются к направляющим и за счет фрикционного скрепления с их поверхностью начинают вращаться относительно своей оси. Конструкцией механоактиватора предусмотрено водяное охлаждение поверхности реакторов. Попадание воды в реактор исключает помещенная между крышкой и реактором эластичная прокладка. Водяное охлаждение способствует понижению температуры в реакторе, а также продлевает срок службы самих реакторов. Перед работой барабаны уравновешивались с точностью ± 1 г. Параметры мельницы приведены в таблице 13.

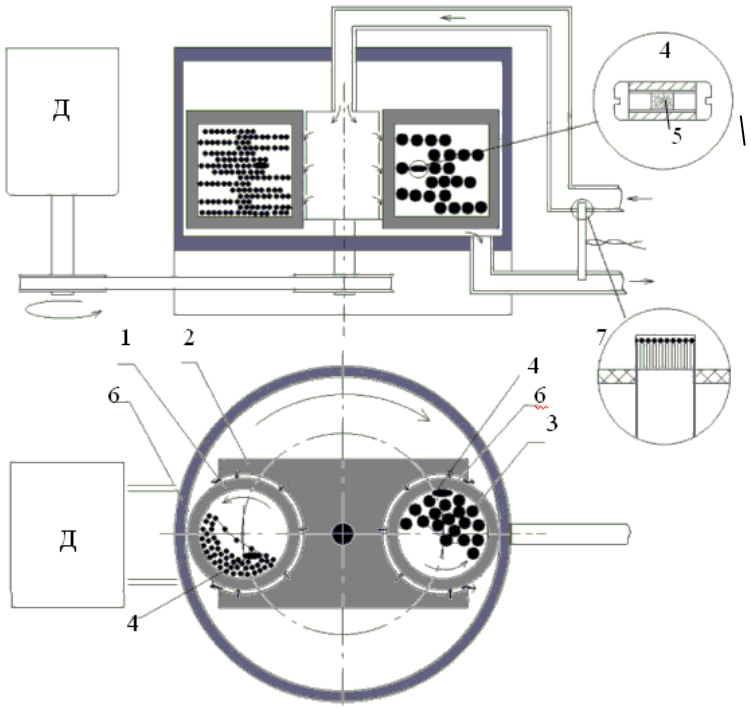


Рисунок 53. Схема планетарной мельницы АГО-2У с дополнительным оборудованием для определения интенсивности подвода энергии и средней температуры в барабане: 1 - барабан; 2 - водило; 3 - мелющие тела (шары); 4 - контейнер с тест-объектом; 5 - тест-объект; 6 - система водяного охлаждения; 7 – дифференциальная термобатарея

Таблица 13. Технические характеристики планетарной мельницы АГО-2У

Параметр	значение
радиус водила	50 мм
объём реактора	160 $см^3$
внешний радиус реактора	37 мм
внутренний радиус реактора	31мм
высота реактора	100 мм
глубина реактора	33 мм
частота вращения водила	685, 1015, и 1235 об/мин
материал реактора и мелющих тел	ШХ-15
температура охлаждающей жидкости (воды)	6 ^0C

Поскольку в используемой мельнице применяется водяное охлаждение, можно определить интенсивность подвода энергии путем калориметрических измерений по разнице температур входящей и выходящей воды при обработке в стационарном режиме. Стационарным является режим с установившимся определенным характером движения мелющих тел и установившийся температурой процесса. Для проведения калориметрических измерений, была изготовлена хромель-алюмелевая термобатарея, состоящая из 10 холодных и 10 горячих спаев. Холодные спаи погружались во входящий поток воды, горячие в выходящий (см. рисунок 53), данные регистрировались потенциометром. Зная разницу температур и поток воды, рассчитывали интенсивность подвода энергии по формуле (13).

Другой подход к повышению точности определения интенсивности подвода энергии состоял в градуировке батареи термопар, находящейся в составе системы охлаждения, по мощности эталонного нагревателя. Градуировочная кривая представляла собой зависимость разницы температур входящей и выходящей воды, приведенной к потоку, от мощности нагревателя. Построив градуировочную кривую и измеряя температуру, на которую нагревается вода и поток воды, можно определить мощность нагревателя, отвечающую измеренной температуре, то есть интенсивность подвода энергии.

Для построения градуировочной зависимости использовался электронагреватель, подключаемый через ЛАТР для получения различных значений мощности. Мощность нагревателя, для повышения точности, рассчитывалась по формуле (10) из экспериментально определяемой скорости нагрева известного количества воды. Электронагреватель с установленной мощностью помещался в реактор, вода, протекая

через реактор, нагревалась погруженным в него электронагревателем, разница температур, на которую нагрелась вода, определялась, как и при работе механоактиватора, установленной в системе охлаждения батареей термопар и регистрировалось потенциометром, измерялся поток воды, механоактиватор при этом не работал.

Энергия, отвечающая к движению и взаимодействию мелющих тел, определяется вычитанием из полной энергии, выделяющейся при работе механоактиватора, вклада енный нагрева барабанов при трении о водило и стенку мельницы. Для этого необходимо определить энергию, выделяющуюся в процессе работы мельницы с барабанами, не содержащими мелющих тел и вычесть полученное значение из полной энергии:

$$W = W_{общ} - W_o, \qquad (14)$$

где W - интенсивность обработки - энергия, обусловленная движением и взаимодействием мелющих тел; $W_{общ}$ – общая мощность, выделяющаяся при работе механоактиватора; W_o - мощность, выделяющаяся при работе мельницы с пустыми барабанами. При определении интенсивности процесса механоактивации по вышеописанной методике необходимо учесть, что рассчитанная мощность создается двумя бврабанами. Определение средней температуры, устанавливающейся в барабанах, проводили по описанным выше методикам, см. раздел 1.3.2.3.1.2.2

На рисунке 54 представлены кривые нагрева охлаждающей жидкости при работе планетарной мельницы для разных скоростей вращения водила и диаметров шаров D_b. На начальном этапе (~30 сек.) зависимости линейны, так как в это время температура барабана и окружающей среды одинакова, и теплоотдача от барабана отсутствует. Стационарное значение разницы температур входящей и выходящей воды устанавливается через 10 - 15 мин. работы мельницы. Для I скорости стационарное значение ΔT в пересчете на единичный поток составляло ~0,035 K, а для III скорости - ~0,15 K. Отсутствие мелющих тел в барабанах приводило к резкому уменьшению ΔT, то есть основной вклад в величину ΔT дают соударения шаров в барабанах.

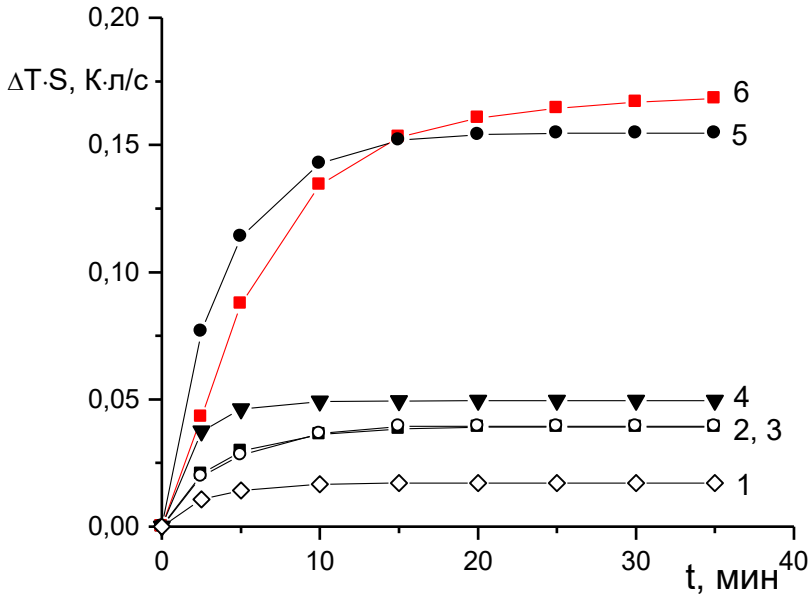


Рисунок 54. Зависимость разницы температур входящей и выходящей охлаждающей жидкости, нормированной по к единичному потоку ΔT·S от времени работы мельницы. 1 - I скорость, мелющие тела в барабанах отсутствуют; 2 - I скорость, D_b = 8,8 мм, количество шаров - 38 шт.; 3 - I скорость, D_b = 4,8 мм, количество шаров - 245 шт.; 4 - III скорость, мелющие тела в барабанах отсутствуют; 5 - III скорость, D_b = 8,8 мм, количество шаров - 38 шт.; 6 - III скорость, D_b = 4,8 мм, количество шаров - 245 шт.;

Значения энергонапряженности для четырех режимов работы мельницы определялись: 1) по разнице температуры входящей и выходящей воды с использованием формулы (10); 2) по разнице температуры входящей и выходящей воды с использованием градуировочной кривой; 3) компьютерным моделированием [271, 385, 386], результаты расчетов приведены в таблице 14, см также рисунок 38.

Таблица 14. Значения энергонапряженности работы планетарной мельницы, рассчитанные различными методами.

Скорость	D_b, мм	ΔT, К	S, л/с	ΔT·S, К·л/с	Расчет по градуировке ΔT(W)		Расчет по потоку воды		Расчет по модели
					$W_{общ}$, Вт/г	W, Вт/г	$W_{общ}$, Вт/г	W, Вт/г	W, Вт/г
I	4.8	1,47	0.027	0.039	10.8	6,20	8,20	4,70	6,90
I	8.8	1,75	0,023	0,039	10,8	6,20	8,30	4,80	5,80
I	без шаров	0,875	0,019	0,017	4,60	-	3,50	-	-
III	4,8	8,44	0,020	0,17	46,3	32,7	35,4	25,0	41,0
III	8,8	6,75	0,023	0,15	41,7	28,1	31,8	21,5	35,4
III	без шаров	2,47	0,020	0,050	13,6	-	10,4	-	-

Наименьшие значения W были получены при расчете по формуле (10). Очевидно, что расчет по (10) дает заниженные значения, так как не учитывает отличие общей теплоемкости системы от теплоемкости воды, используемой в уравнении. Значения же W, полученные при расчетах по градуировочной кривой и методом компьютерного моделирования дают достаточно близкие значения, что служит дополнительным подтверждением точности компьютерной модели.

Для тех же режимов работы мельницы определяли температуру, устанавливающуюся в барабанах, см. рисунок 38. Видно, что практически во всех случаях расчетные величины превышают экспериментальные. Это может быть связано с тем, что экспериментальное определение температуры проводилось при обработке в барабанах порошковой смеси, присутствие же порошка при соударении шаров приводит к увеличению площади контакта, то есть к увеличению теплообмена, что, в свою очередь, ведет к снижению средней температуры. В компьютерных расчетах это не учитывалось, поэтому они дают несколько завышенные значения средней температуры механообработки. Подробное описание процедур расчетного и экспериментального определения температурно-энергетических параметров работы мельницы АГО-2У приведено в работах [271, 385, 386, 419, 420].

2.1.3 Планетарная шаровая мельница АПФ-3

Принципиальная схема планетарного механоактиватора АПФ-3 (Гефест 11-3) показан на рисунке 55. Принцип работы этого механоактиватора аналогичен описанному выше. Механоактиватор АПФ-3 отличается от АГО-2У большими размерами и возможностью вести обработку материалов одновременно в четырех барабанах. Под действием центробежных сил реакторы прижимаются к обойме и за счет фрикционного сцепления с ней начинают вращаться относительно своей оси. Центробежные силы, действующие на шары и материал, превышают силу тяжести в десятки раз, благодаря чему интенсивность планетарной мельницы превосходит интенсивность гравитационных шаровых мельниц на несколько порядков. Параметры механоактиватора приведены в таблице 15.

Таблица 15. Параметры планетарного механоактиватора АПФ-3

Параметр	Значение при работе
Радиус водила	100 мм
Объём реактора	900 $см^3$
Внешний радиус реактора	60 мм
Внутренний радиус реактора	40 мм
Высота реактора	108 мм
Глубина реактора	81 мм
Частота вращения водила	450 об/мин
Материал реактора и мелющих тел	ШХ-15
Температура охлаждающей воды	6 ˚С

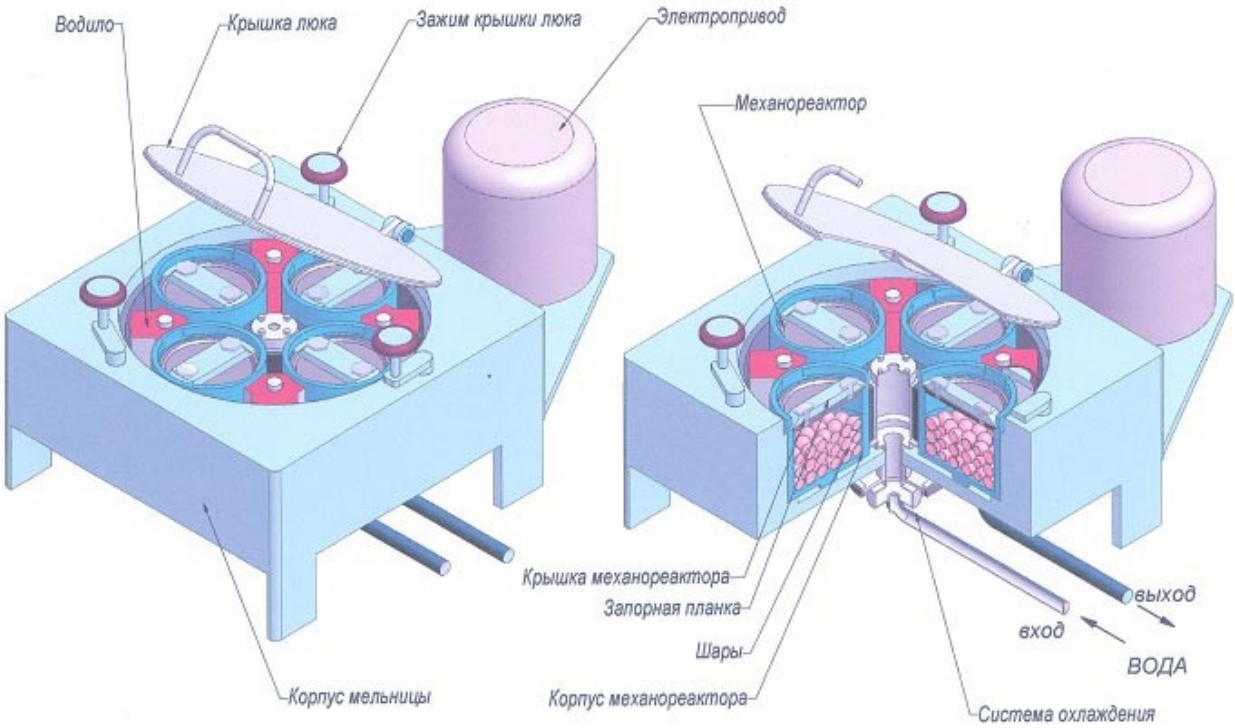


Рисунок 55. Схема планетарного шарового механоактиватора АПФ-3

Интенсивность процесса механического сплавления определяли по методу тест-объекта, измерение температуры механического легирования проводили калориметрическим способом. При измерениях температуры, после завершения обработки, контейнеры в течение 30 с помещались в специальные термостатические сосуды с толстым слоем пенопласта в качестве теплоизоляции. В данный сосуд (калориметр) заливалась вода в количестве 350 - 500 гр. Анализ изменения температуры воды в калориметре проводился

с помощью градусника со шкалой градации температур от 0 до 70ºС. В процессе механического легирования измерений температуры охлаждающей жидкости не проводили и определяли температуру мелющих тел по формуле:

$$T_Ш=T_К+[C_В \cdot M_В \cdot (T_К-T_В)+C_{Кр} \cdot M_{Кр} \cdot (T_К-T_{Кр})+C_{ОМ} \cdot (M_{ОМ}/2) \cdot (T_К-T_{Кр})]/C_Ш \cdot M_Ш+C_{ОМ} \cdot (M_{ОМ}/2), \quad (15)$$

где $M_В$, $M_{Кр}$, $M_{ОМ}$ и $M_Ш$ – масса воды, барабанов, обрабатываемого материала и шаров, $C_В$, $C_{Кр}$, $C_{ОМ}$ и $C_Ш$ – теплоёмкости воды, барабана, обрабатываемого материала и шаров, $T_В$, $T_{Кр}$ и $T_Ш$ – исходные температуры воды, барабана и шаров, $T_К$ – конечная температура воды в каллориметре после погружения в него барабана.

С целью проверки точности расчетов по формуле (15) была проведена калибровка калориметра. В качестве тест-объекта применяли стальные цилиндры с размерами: l = 50 мм, D = 2,4 мм и M = 175 г. Данные цилиндры помещались в печь для отжига и нагревались до температур: 370 ºС, 580 ºС и 1000 ºС. После нагрева цилиндры помещались в пустой контейнер, который плотно закрывали и помещали в калориметр. В течение 1 часа фиксировали изменение температуры калориметрической жидкости и по формуле (15) рассчитывали температуру внутри контейнера. Расхождения между температурой в печи и расчетами по формуле (15) составляли не более 10 ºС

На рисунке 56 представлены расчетные и экспериментальные величины температуры обработки в мельнице АПФ-3, что расчетные значения превышают экспериментальные в 1,5 - 2 раза. Это может быть связано с тем, что экспериментальное определение температуры проводилось при обработке порошка, присутствие которого при соударении шаров приводило к увеличению площади контакта, то есть к увеличению теплообмена, что приводило к снижению средней температуры. В компьютерных расчетах площадь контактов определяли в том приближении, что обрабатываемый материал равномерно распределен по поверхности мелющих тел и стенок контейнера, что приводило к более высоким значениям рассчитанной средней температуры механического легирования. Подробное описание процедур расчетного и экспериментального определения температурно-энергетических параметров работы мельницы АПФ-3 приведено в работах [421, 422].

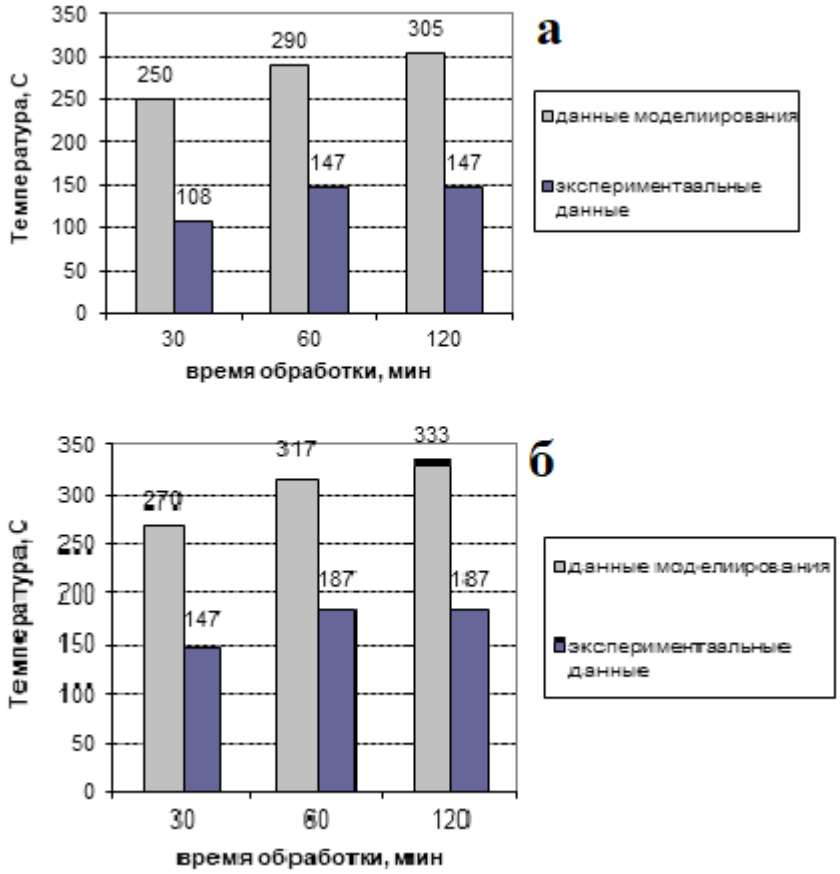


Рисунок 56. Температура, устанавливающаяся в барабанах планетарной мельницы АПФ-3 при механоактивации, степень заполнения контейнера шарами 25% (а) и 50% (б).

2.2 Эволюция фазово-структурного состояния в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и термических обработках

В настоящем разделе приведены результаты исследований, направленных на выявление путей формирования квазикристаллических фаз в исследуемых системах. Основное внимание в рамках этих исследований уделялось фазовым превращениям при деформационном и термическом воздействии на обрабатываемые порошковые материалы. В результате проведенных исследований определены составы исходных смесей и параметры механоактивационной и термической обработок, обеспечивающие формирование квазикристаллических фаз исследуемых систем. Полученный объём экспериментальных данных, их систематизация и обобщение позволили сформулировать представления о движущих силах образования квазикристаллических фаз исследуемых систем при механическом сплавлении и последующей термической обработке.

2.2.1 Эволюция фазово-структурного состояния в системе Al-Cu-Fe при механическом сплавлении и термических обработках

2.2.1.1 Влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Fe

В настоящем разделе приведены результаты экспериментальных исследований влияния химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Fe. Составы исходных порошковых смесей выбирались исходя из известной (см. раздел 1.1) области существования стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы в исследуемой системе и с учетом возможных отклонений состава образующегося сплава от исходной шихты. Условия механоактивационной и термической обработок выбирались с учетом опыта исследования процессов фазообразования в двойных металлических системах [271] и на основе литературных данных. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статьях [423, 424].*

При постановке задач настоящего исследования учитывались опубликованные результаты более ранних работ. Анализ литературных данных позволил выявить общие закономерности превращений в сплавах системы Al-Cu-Fe при механическом сплавлении и последующих отжигах:

-В большинстве исследований [127, 425 – 430] однофазный квазикристаллический материал получен не был, как механическое сплавление, так и последующие отжиги сопровождались образованием одной или нескольких кристаллических фаз или смеси квазикристаллической и кристаллических, в том числе неидентифицированных, фаз. В работе [431] однофазный квазикристаллический сплав был получен при отжиге порошка, полученного механосплавлением с использованием низкоэнергетической мельницы;

-Увеличение продолжительности механического сплавления ведет с снижению экзотермических эффектов при нагреве механосплавленных порошков [127, 425 - 427] и уменьшению содержания квазикристаллической фазы в отожженных сплавах [127, 426 – 429];

-Информации о выборе и влиянии атмосферы отжига на формирование квазикристаллической фазы в механосплавленных порошках обнаружено не было.

Заделом для исследования являлась предыдущая работа [432], в которой исследовалось фазообразование в системе Al-Cu-Fe при механическом сплавлении смесей

порошков чистых металлов с использованием вибрационной шаровой мельницы, продолжительность механоактивации варьировалась от 15 минут до 32 часов. Исследовалось влияние условий обработки на фазовые превращения при механическом сплавлении и отжиге полученных сплавов, в частности, была показана возможность образования однофазной квазикристаллической структуры при отжиге сплавов, полученных механоактивацией с амплитудой колебаний реактора 9 мм и продолжительностью механического сплавления от 15 до 60 минут [432].

В настоящем исследовании механическое сплавление осуществлялось с использованием двух типов механоактивационных аппаратов. Вибрационную мельницу эксплуатировали с амплитудой 6 и 9 мм, режимы b1 и b2, соответственно. Порошковая загрузка составляла 2,5 г, шаровая загрузка включала 60 шаров диаметром 4,9 мм, общий вес шаровой загрузки составлял 30 г. Планетарную шаровую мельницу АГО-2У применяли в трех различных режимах со скоростями вращения водила 685, 1015 и 1235 мин$^{-1}$ (режимы a1, a2 и a3 соответственно). Порошковая загрузка составляла 10 г, шаровая загрузка состояла из шаров диаметром 3,5 – 8,0 мм, общий вес шаровой загрузки составлял 200 г. При необходимости добавляли 3 капли бензина для улучшения смазки и уменьшения налипания пластичных частиц Al на внутренние стенки барабанов и мелющие тела. Эксперименты проводились с использованием чистых элементарных порошков Al, Cu и Fe (99,9 %, номинальные размеры частиц менее 150 мкм) в качестве исходной смеси.

Порошки в состоянии после помола и после отжига с использованием дифференциального сканирующего калориметра и печи (в атмосфере Ar) были охарактеризованы с помощью рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра ДРОН-4 с компьютерным управлением на Ni K_α и Co K_α. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Объемную долю квазикристаллической фазы рассчитывали с использованием эталонного образца чистого икосаэдрического квазикристаллического порошка F-типа, полученного в качестве конечного продукта механического сплавления и отжига при 1073 К по методике [433, 434].

Тепловые эффекты и температурные интервалы превращений при нагреве образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью калориметра ДСМ-2М в атмосфере аргона, скорость нагрева составляла 10 К/мин, а также с использованием калориметра METTLER FP90 в диапазоне температур 323-673 К. Кроме того, образцы исследовались методом дифференциального термического анализа с использованием прибора Stanton Redcroft (523-1103 К) при скорости нагрева 10 К/мин в

атмосфере азотно-аргоновой смеси или чистого аргона. Для исследований необратимых твердофазных превращений при нагреве были использованы образцы, приготовленные путем нагревания порошков выше наблюдаемых экзотермических пиков, выдерживания в течение различного времени при определенной температуре с последующим охлаждением со скоростью 10 К/мин для METTLER FP90 и 64 К/мин для ДСМ-2М, а также в печи в вакууме. Микроструктура порошков изучалась сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM-35 с напряжением 15 кВ, химическая однородность образцов контролировалась с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Сверхтонкие взаимодействия исследовались методом мёссбауэровской спектроскопии с источником 57Co:Cr в режиме движения источника с постоянными ускорениями, для анализа спектров применялось программное обеспечение NORMOS.

Как видно из рисунка 57, а, механоактивационная обработка порошковой смеси $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ в вибрационной шаровой мельнице в режиме b1 сопровождалась последовательностью превращений, близких к наблюдавшимся в работе [127]. Механическое сплавление после 8 часов обработки ведет к образованию твердого раствора на основе α-Fe, частично упорядоченного по структурному типу B2, кроме того, полученные дифрактограммы позволяют также предполагать формирование сверхструктуры, упорядоченной по структурному типу $D0_3$. Последующая обработка сопровождается постепенным растворением оставшихся чистых элементов в этой фазе, после 32 часов обработки сплав становится рентгеновски однофазным со структурой B2.

При обработке сплава того же состава в режиме b2 процесс механического сплавления легирования резко ускоряется, после 1 часа механоактивации исходные чистые элементы наблюдаются только в следовом количестве (рисунок 57, б). Основное отличие от обработки в режиме b1 состоит в том, что уже после 15 минут механоактивации наблюдается образование фаз Al_2Cu и твердого раствора на основе α-Fe, упорядоченного (вероятно, частично) по структурному типу $D8_3$. Образование фазы со структурным типом $D8_3$ можно также интерпретировать как формирование фазы γ_2-Al_4Cu_9, имеющей такую решетку. Как показано в работах [4, 14], при температурах 800 ^{0}C и выше в системе Al-Cu-Fe существует непрерывный ряд частично упорядоченных по структурному типу B2 твердых растворов, соединяющий фазу на основе α-Fe и высокотемпературную разупорядоченную (структурный тип A2) фазу $AlCu_3$. Соответственно, наблюдаемую в экспериментальных образцах фазу можно рассматривать как упорядоченный по структурному типу $D8_3$ вариант такого раствора.

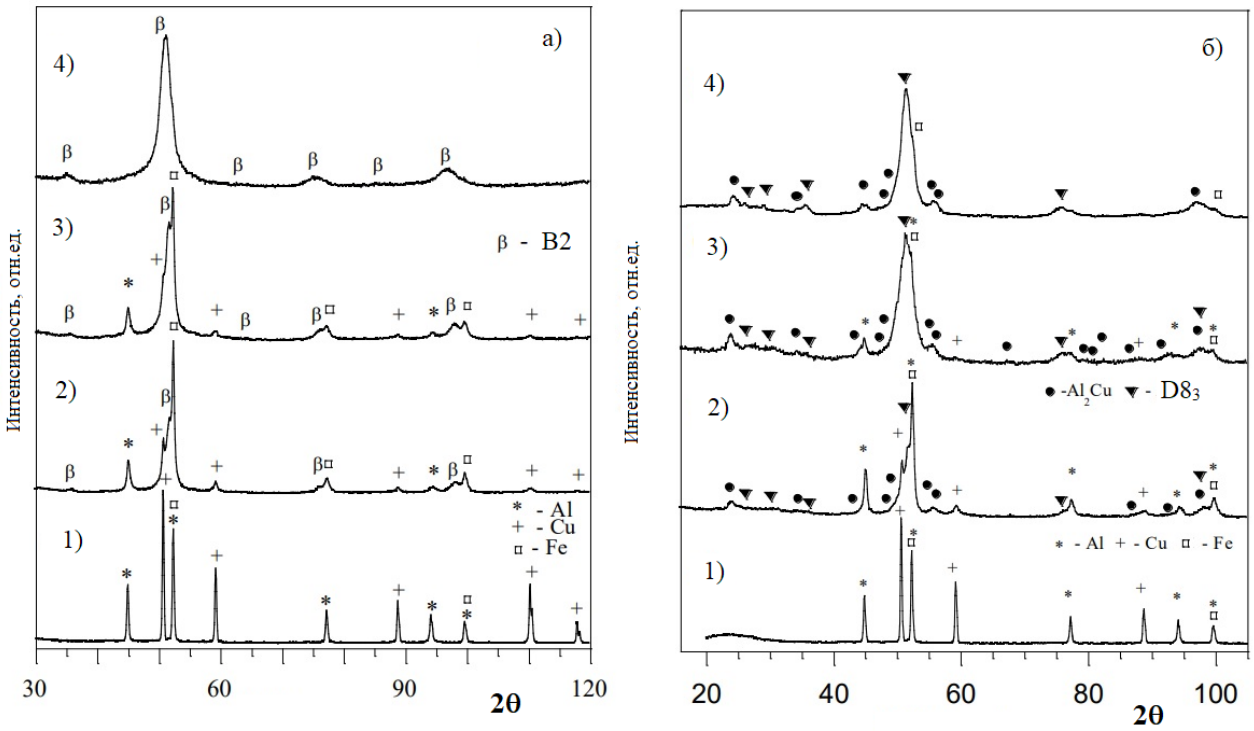


Рисунок 57. Рентгеновские дифрактограммы (Co K_α) для порошков состава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, полученных механическим сплавлением в зависимости от времени обработки в режимах (а) b1 (исходная смесь (1), 8 (2), 16 (3) и 32 часа) и (б) b2 ((исходная смесь (1), 15 (2), 30 (3) и 60 минут.

Выполненный в работе [432] дифференциальный термический анализ механосплавленных порошков состава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ показал, что при нагреве в атмосфере азота наблюдается значительный экзотермический эффект, который исчезал, если отжиг проводился в атмосфере очищенного аргона. Было обнаружено [432], что атмосфера отжига существенно влияет на фазовый состав обработанного порошка, причем объемная доля квазикристаллической фазы значительно выше после отжига в атмосфере аргона, хотя во всех случаях отожжённые порошки содержали, наряду с квазикристаллической, также и кристаллическую фазу со структурой B2.

В работе [432] было сделано предположение, что для получения однофазного квазикристаллического материала путем механического сплавления в сочетании с последующей термической обработкой необходимо внести следующие коррективы в процессы обработки:

-Исходная смесь порошков должна содержать повышенное количество алюминия и пониженное количество железа по сравнению с составом, который необходимо получить в результате механического сплавления;

-Предпочтительна более высокая интенсивность процесса механоактиваци, позволяющая повысить температуру обработки и более эффективное деформационное перемешивание компонентов;

С учетом вышеуказанных положений в настоящей работе был успешно получен однофазный квазикристаллический материал при составе исходной смеси $Al_{70}Cu_{20.3}Fe_{9.7}$. Механоактивация проводилась в режиме b2 в течение 15 – 60 минут, отжиг проводили в течение 10 - 20 мин аргона при 800 °С с последующим охлаждением с печью. На рисунке 58 показаны рентгеновские дифрактограммы таких образцов после отжигов в атмосфере очищенного аргона и в атмосфере смеси азота и аргона. Из сравнения дифракционных картин, показанных на рисунке 58, видно, что присутствие азота в атмосфере способствует образованию при отжиге кубической фазы вместо икосаэдрического квазикристалла. Вероятно, высокореакционный алюминий, присутствующий в измельченном порошке, связывается с азотом, что смещает состав образца из области существования квазикристаллов. Сходные результаты были получены в работе [435], где полученный переплавом квазикристаллический сплав отжигали в вакууме и в атмосфере воздуха, при этом отжиг в атмосфере воздуха сопровождался формированием значительного количества кубической фазы со структурой B2, что объясняли смещением состава сплава из области существования квазикристаллической фазы за счет интенсивного окисления алюминия кислородом воздуха. В более поздней работе [436] сопоставляли фазообразование в механосплавленных порошках состава $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ при отжиге на воздухе и в атмосфере аргона. Было обнаружено, что при отжиге на воздухе образование почти однофазного квазикристаллического сплава происходит при 450 ^{0}C, нагрев же до температур от 550 ^{0}C и выше сопровождается интенсивным превращением квазикристаллическую фазу со структурой B2, и при нагреве до 800 ^{0}C квазикристаллическая фаза исчезает полностью. При нагреве же в атмосфере аргона однофазная квазикристаллическая структура формируется только после нагрева до 600 ^{0}C, дальнейшее увеличение температуры отжига, как и в случае отжига в воздушной атмосфере, сопровождается образованием фазы со структурой B2, при этом значительное количество квазикристаллической фазы сохраняется даже после нагрева до 900 ^{0}C. Можно заключить, что данные [436] указывают на большую стабильность квазикристаллической фазы при отжиге в защитной атмосфере, что хорошо согласуется с результатами настоящей работы.

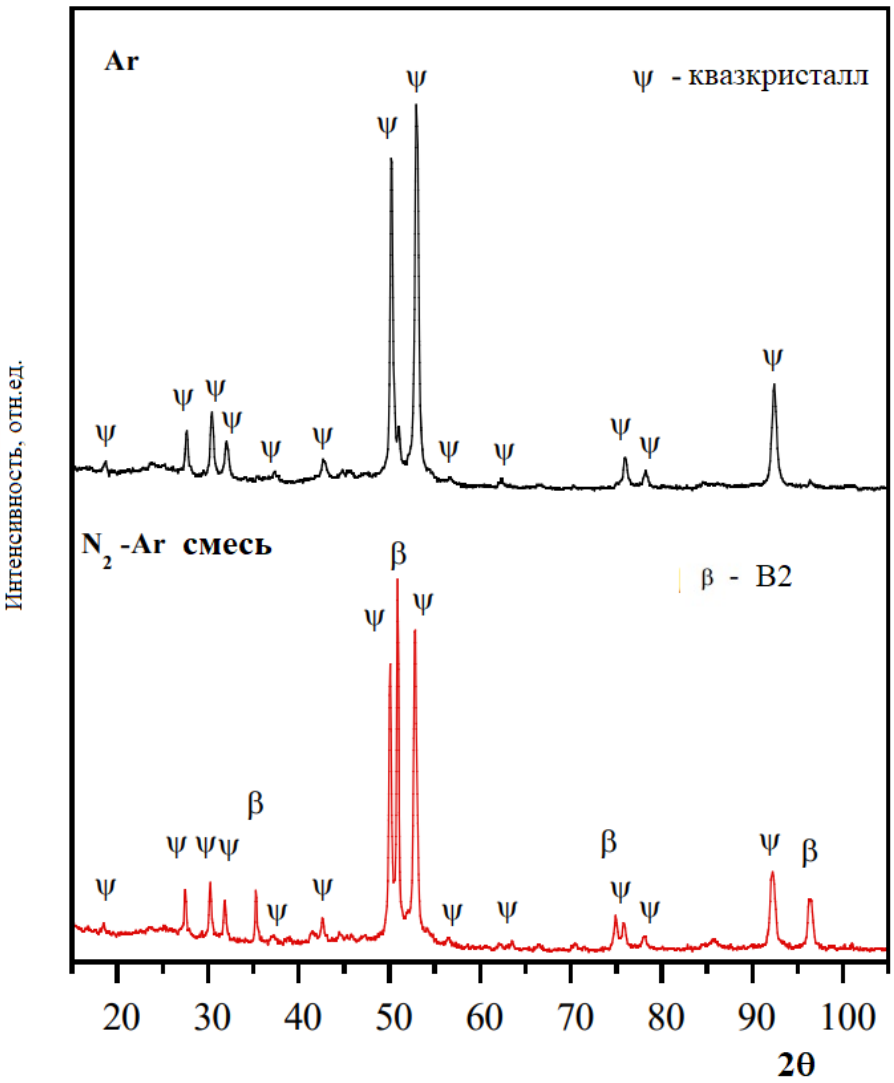


Рисунок 58. Рентгеновские дифрактограммы (Co K_α) порошков состава $Al_{70}Cu_{20.3}Fe_{9.7}$, полученных механическим сплавлением в режиме b2 в течение 30 минут и отожженных при 800 °C в атмосфере очищенного аргона и в атмосфере смеси азота и аргона.

С учетом изложенных выше результатов, полученных с использованием вибрационной мельницы, были выполнены работы по формированию квазикристаллических фаз исследуемой системы с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2У. Полученные результаты подтверждают вышеизложенные закономерности фазообразования. При механоактивации с низкой интенсивностью (режим a1) порошковая загрузка имеет тенденцию к налипанию на внутренние поверхности барабанов и мелющих тела на начальном этапе обработки, сходное поведение материала наблюдали также в работе [426]. После 1 часа обработки все еще наблюдалось значительное налипание порошковой загрузки на стенки барабанов и шары, и даже после 6 часов измельчения удалось извлечь только 0,5 г свободной фракции порошка, что составляло 5 % от исходной порошковой загрузки.

Рентгеновские дифрактограммы смеси $Al_{62.5}Cu_{24.5}Fe_{13}$ после механоактивации в режиме а1 в течение 7 часов до и после отжига в вакууме при давлении $\sim 10^{-4}$ атм приведены на рисунках 59, а и б, соответственно. Основной фазой после механического сплавления является неупорядоченный твердый раствор со структурой А2, кроме того, в образце присутствует некоторое количество квазикристаллической фазы, а также неидентифицированная кристаллическая фаза. Этот же фазовый состав сохраняется после отжига, при этом твердый раствор упорядочивается по структурному типу В2. Сходные данные были получены и при механоактвации в других режимах работы планетарной мельницы. Преобладание твердого раствора со структурой А2/В2 в фазовом составе механиосплавленных порошков позволяет предположить, что они обеднены алюминием по сравнению с химическим составом исходной порошковой шихты.

Для компенсации происходящего в процессе механоактивации отклонения химического состава от исходной шихты, для исследований была выбрана новая смесь состава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$. Дифрактограмма на рисунке 59, в, показывает, что образование примитивной квазикристаллической икосаэдрической фазы ψ’ возможно непосредственно в процессе механического сплавления в более интенсивных условиях измельчения (режим а2). Необходимо отметить различия между этим метастабильным квазикристаллом и стабильной модификацией, полученной его отжигом при 800 °С, рисунок 59, г. Пик 1/2(311111) при 0,297 $Å^{-1}$ (30,65° при излучении Co K_α) служит индикатором гранецентрированной квазикристаллической решетки и отсутствует на дифрактограмме механосплавленного порошка. Кроме того, относительная взаимная интенсивность двух основных пиков (211111) и (221001) противоположна таковой для примитивных и гранецентрированных икосаэдрических квазикристаллов. Сходные закономерности фазообразования при механическом сплавлении наблюдали ранее в работе [426].

Механическое сплавление порошковой смеси этого же состава в том же режиме в течение более продолжительного времени (рисунок 59, д) или в более интенсивном режиме а3 (рисунок 59, ж) сопровождается образованием твердого раствора, частично упорядоченного по структурному типу В2, что проявляется наличием сверхструктурного отражения 001 при 0,344 $Å^{-1}$ (35,89° при излучении Co-Kα). Кроме того, основной максимум твердого раствора 110 с увеличением времени механоактивации сужается, что можно рассматривать как свидетельство более высокой химической однородности, достигнутой в материале. Можно предположить, что как частичное упорядочение твердого раствора, так и формирование квазикристаллической фазы при обработке с более высокой интенсивностью, являются следствием более глубокой термической релаксации

неупорядоченной атомной структуры за счет повышения температуры в барабанах при более интенсивных режимах работы механоактиватора.

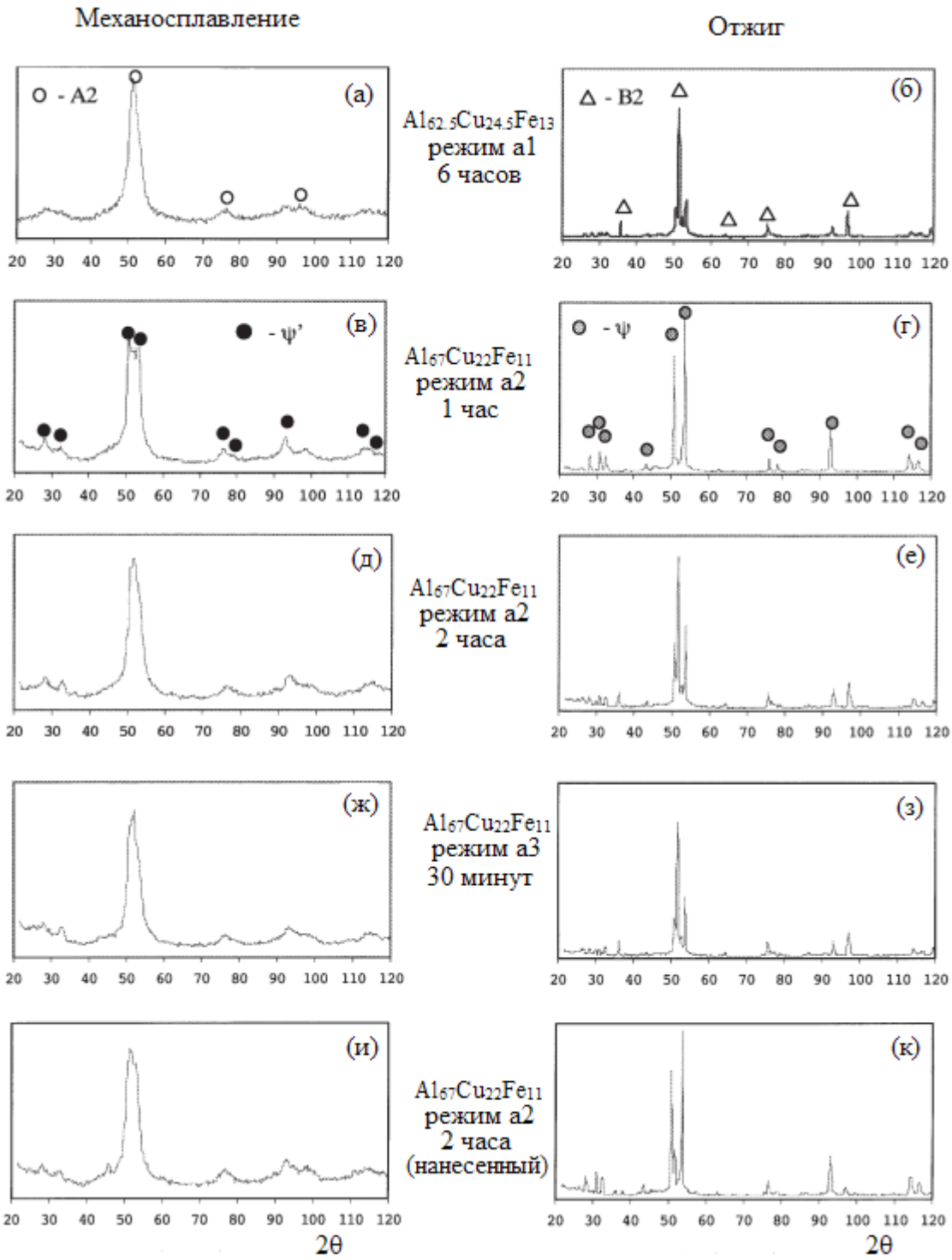


Рисунок 59. Рентгеновские дифрактограммы сплавов, полученных механическим сплавлением до (а, в, д, ж, и) и после отжига в вакууме при температурах 750 – 780 ^{0}C (б, г, е, з, к).

Объемная доля равновесной гранецентрированной икосаэдрической квазикристаллической ψ-фазы в отожженном порошке зависит от продолжительности процесса механического сплавления, чем больше время механоактивации, тем ниже объемная доля ψ-фазы и выше объемная доля твердого раствора со структурой B2. Отсюда можно заключить, что именно загрязнение железом из-за износа мелющих тел ответственно за увеличение объемной кристаллической B2 фазы. Этот вывод также можно подтвердить, сравнив фазовый состав свободной фракции порошка (рисунок 59, д) с фазовым составом материала, нанесенного на внутреннюю стенку барабана в процессе механоактивации (рисунок 59, и). Нанесенный материал был механически отделен от стенки, крупные частицы этого материала были измельчены и исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. На дифрактограмме нанесённого материала (рисунок 59, и) при 45,7° присутствует достаточно слабый пик 111 чистого алюминия, который, вероятно, был нанесен на стенки на самой ранней стадии механоактивации и не вступил во взаимодействие с другими присутствующими элементами. После отжига материал из нанесенного на стенку слоя содержит более высокую объемную долю ψ-фазы (ср. рисунки 59, е и к), что говорит о том, что нанесенный на внутреннюю поверхность барабана слой материала в меньшей степени обогащен дополнительным железом за счет истирания мелющих тел, чем свободная порошковая фракция. Следует отметить, что результаты, полученные с использованием планетарной мельницы, хорошо согласуются с описанными выше результатами исследования сплавов, полученных с помощью вибрационной мельницы.

Необходимо отметить, что на рисунке 59 приведены только исходные химические составы исследуемых смесей. Изменение химического состава в процессе механоактивации может влиять на объемную долю образующихся фаз, но не меняет качественного характера эволюции фаз.

Фазовые превращения при механическом сплавлении для составов близких к области существования квазикристаллической фазы в системе Al–Cu–Fe можно выразить уравнением

$$Al + Cu + Fe \rightarrow \psi' + A2/B2 \rightarrow A2/B2\ , \qquad (16)$$

где растворение примитивной квазикристаллической ψ’-фазы происходит при более длительном времени измельчения из-за загрязнения обрабатываемого материала железом за счет истирания мелющих тел и внутренних стенок барабанов. Степень дальнего порядка в

твердом растворе, то есть степень его упорядочения по структурному типу B2, зависит от температуры, устанавливающейся в барабане в процессе механоактивационной обработки.

Как обсуждалось выше (см. раздел 1.3.1.1), небольшие добавки поверхностно-активных веществ снижают налипание пластичных металлов на внутренние поверхности барабанов мельницы и на мелющие тела, увеличивая этим выход свободного порошка. При этом можно ожидать еще более высокой степени загрязнения образцов железом, поскольку присутствие поверхностно-активных жидкостей может способствовать образованию микротрещин на поверхности мелющих тел и внутренних стенок барабанов, и таким образом увеличивать износ. Результаты, представленные ниже, получены с использованием модифицированной методики, при которой перед началом механического сплавления в барабан добавляли три капли бензина, а все остальные условия были такими же, как описано выше для режима a1. В процессе механоактивации на стенках образовывались массивные отложения хрупких продуктов, которые отделялись и вручную измельчались с помощью агатовой ступки. Главным следствием этой модификации стал 100% выход свободной порошкообразной фракции. Таким образом были устранены оба фактора, вызывающих отклонение химического состава от состава исходной шихты. Поверхностно-активные вещества обеспечили полное участие исходно загруженного алюминия в процессе механического сплавления, в то время как короткое время измельчения при минимальной интенсивности измельчения значительно снижало загрязнение образца железом. Поэтому можно считать, что для сплавов, получаемых по модифицированной методике, составы порошков после механоактивационной обработки соответствуют шихтовому составу. Отжиг механосплавленных в течение 2 часов с использованием поверхностно-активного вещества порошков приводит к формированию однофазного квазикристаллического состояния. На рисунке 60 показаны типичные кривые, наблюдаемые при нагреве механосплавленных порошков в дифференциальном сканирующем калориметре. На кривых отчетливо виден ряд экзотермических эффектов, в том числе размытый пик при 120 – 230 ^{0}C и пики при 320, 440 и 495 ^{0}C. Для понимания природы этих эффектов было проведено сравнительное исследование фазового состава отожженных при различных температурах образцов (рисунок 61) и экзотермических эффектов (рисунок 60). Фазообразование при нагреве механосплавленных порошков исследуемых составов носит достаточно сложный характер. Как видно из рисунка 60, на калориметрических кривых для разных составов сплавов можно выделить не менее трех стадий, вероятно, число элементарных процессов еще больше. Твердофазные превращения, происходящие при нагреве механосплавленных образцов, сопровождаются значительным выделением тепла

(20 – 25 кДж/моль). Для изучения фазовых превращений с помощью рентгеноструктурного анализа использовались образцы, нагретых в дифференциальном сканирующем калориметре до температур, отмеченных стрелками на кривых (рисунок 60).

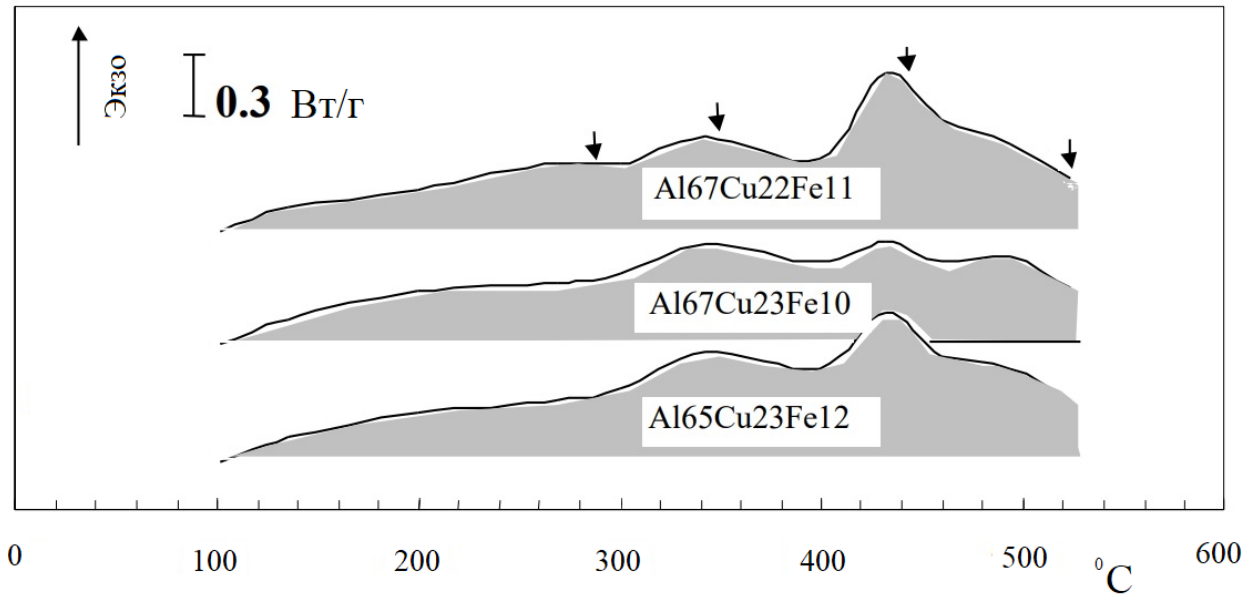


Рисунок 60. Калориметрические кривые, полученные при нагреве механосплавленных с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме a1 порошков указанных составов.

На рисунке 62 представлены зависимости фазового состава от температуры отжига для трех исследуемых составов. Пересчет объемных долей фаз в мольные для стехиометрических соединений проводился с использованием использовались их молярных масс. Для твердого раствора, имеющего неопределенный химический состав, молярная масса определялась с использованием итеративной процедуры с целью корректировки фазового состава смеси в соответствии с исходным химическим составом. Как видно из рисунка 62, набор и последовательность фазовых превращений при нагреве для трех исследуемых составов имеют сходный характер. На промежуточных стадиях превращения в этих образцах образуется интерметаллид Al_2Cu, который не был обнаружен в сплавах, полученных без применения поверхностно-активных веществ. В процессе нагрева оставшиеся после механического сплавления чистые металлы вступают в твердофазные реакции и постепенно расходуются. Важно отметить, что 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.

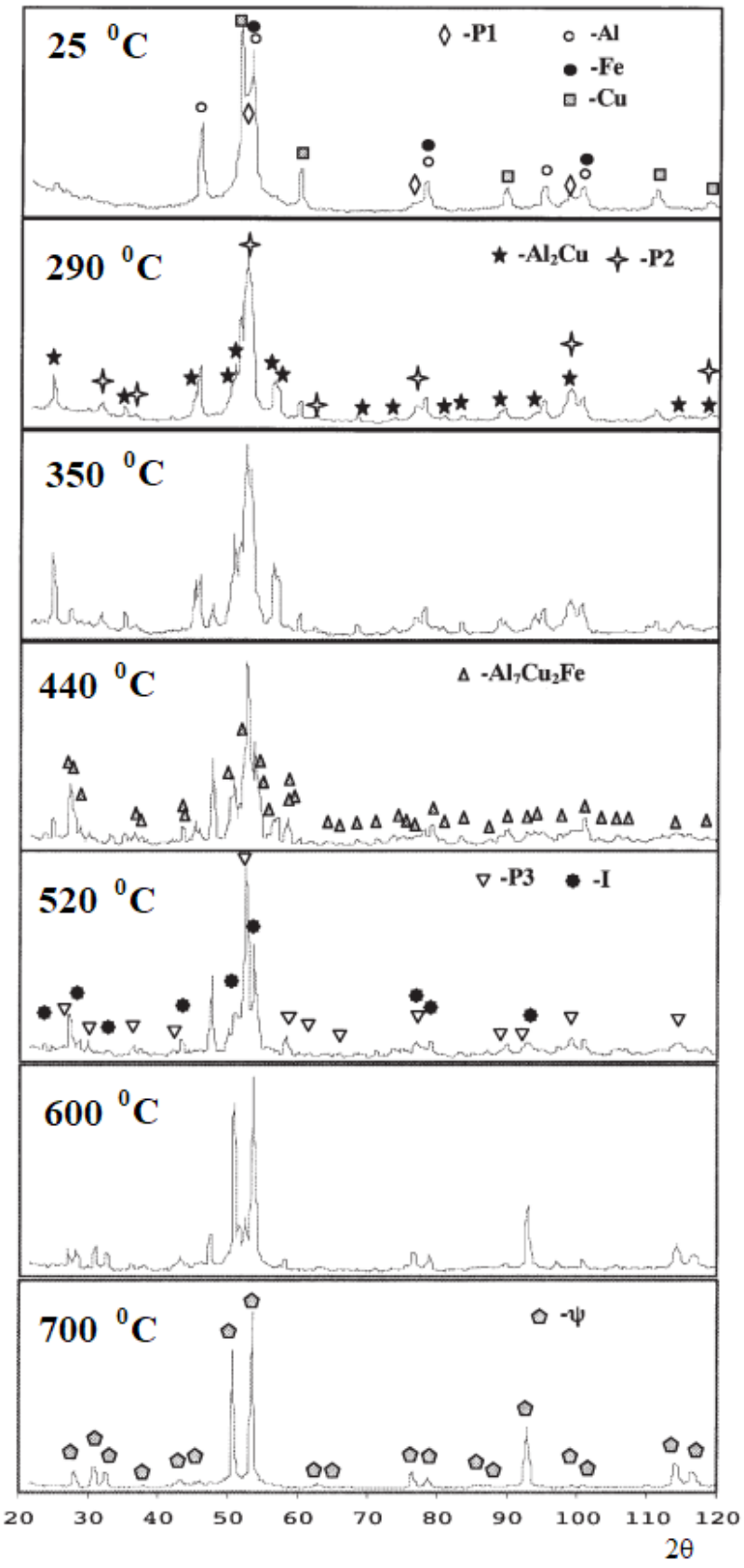


Рисунок 61. Рентгеновские дифрактограммы (излучение Co K_α) порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного механическим сплавлением с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме a1 в исходном состоянии и после отжига при указанных температурах, пояснения см. в тексте.

Рассматривая фазовые превращения, происходящие на начальном этапе нагрева, то есть в температурном интервале 120 – 230 ^{0}C, можно выделить два основных процесса (см. также рисунок 63):

$$Al_{ост} + Cu_{ост} \rightarrow Al_2Cu \quad (17)$$

$$Al_{ост} + Cu_{ост} + Fe_{ост} + P1[A2/B2] \rightarrow P2[D0_3] \quad (18)$$

Реакция (17) описывает взаимодействие остаточных чистых алюминия и меди с образованием интерметаллида Al_2Cu, формула (18) описывает растворение остаточных чистых алюминия меди и железа в кубической фазе твердого раствора P1 со структурой A2 (возможно, частично упорядоченного по структурному типу B2) с последующем упорядочением раствора по структурному типу $D0_3$, которое рассматривается как превращение фазы P1 в фазу P2. Эти процессы, как следует из данных рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии, особенно ярко выражены в сплаве $Al_{67}Cu_{23}Fe_{10}$, для которого одновременно наблюдается резкое уменьшение содержания фаз Al и Cu и тепловыделение величиной около 6 Дж/моль. При этом твердофазная реакция (17) во всех сплавах продолжается и при температурах выше рассматриваемого интервала, некоторое увеличение содержания Al_2Cu можно увидеть даже после отжига при 350 ^{0}C. Можно предположить, что эта реакция преимущественно происходит на границах слоев алюминия и меди.

Растворение оставшихся элементов в метастабильной кубической фазе происходит по реакции (18). Эта реакция описывает процесс химической гомогенизации за счет диффузионного взаимодействия на межфазных границах. Скорость диффузии в пластинчатой структуре, вероятно, связана с толщиной слоев в измельченных порошках. В обеих реакциях (17) и (18) частицы меньшего размера имеют тенденцию растворяться первыми, поэтому можно связать изменение стабильности исходных чистых металлов при отжиге механосплавленных смесей с различными уровнями химической однородности и однородности размера зерен, достигаемыми при механоактивации. Кроме того, количество тепла, выделяемого при этих твердотельных превращениях, должно зависеть от продолжительности механоактивационой обработки, поскольку более длительное деформационное воздействие обеспечивает большую химическую однородность сплава.

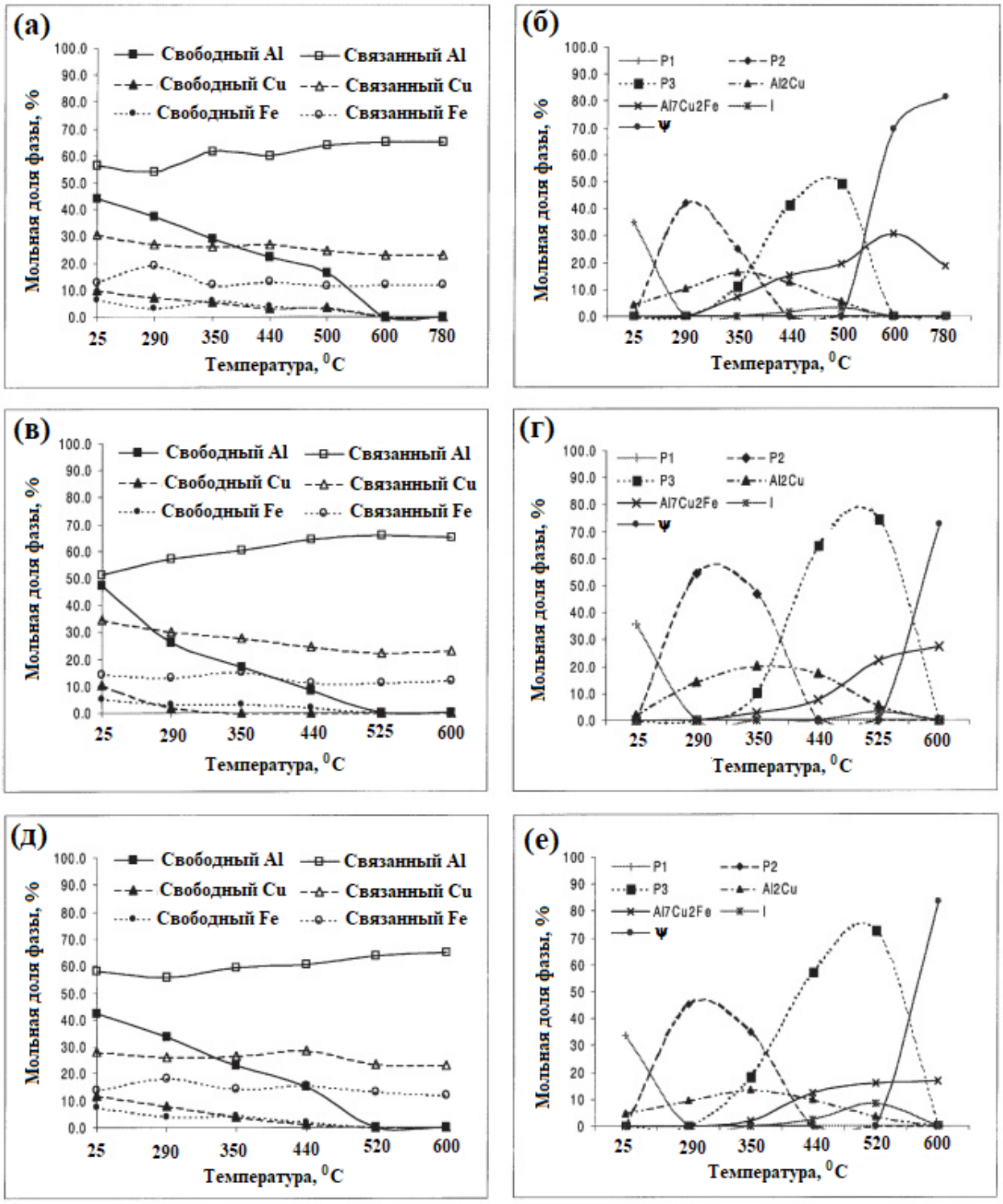


Рисунок 62. Изменение содержания элементов в свободном и связанном состоянии (а, в, д) и фазового состава (б, г, е) при нагреве полученных механическим сплавлением с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме a1 сплавов $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$ (а, б), $Al_{67}Cu_{23}Fe_{10}$ (в, г) и $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (д, е), пояснения см. в тексте.

.

В температурном диапазоне 290 – 350 ^{0}C продолжается расходование чистых алюминия и меди по реакции (17), в то время как расходование чистого железа замедляется, возможно, даже происходит некоторое увеличение доли этой фазы, что может указывать на завершение реакции (18). Более того, доля фазы P2 уменьшается, а появление нескольких слабых пиков можно отнести к новой кубической фазе P3 со структурой $D8_3$, при этом общая доля фаз, отвечающих упорядоченным твердым растворам с кубической структурой, на этом этапе меняется незначительно. Если предположить, что расходование чистой меди на этом этапе происходит только за счет реакции (17), то следует предположить наличие других, отличных от (17) путей расходования алюминия. Важно также отметить, что отжиг сплавов при 350 ^{0}C сопровождается образованием новой интерметаллической фазы Al_7Cu_2Fe.

На основании вышеизложенного можно предположить, что в области температур 290 – 350 ^{0}C эволюция кубических фаз, отвечающих твердому раствору, включает как его распад, так и взаимодействие с остаточным чистым алюминием. Приведенные ниже реакции непротиворечиво описывают экспериментальные данные:

$$Al_{ост} + P2[D0_3] \rightarrow Al_7Cu_2Fe \quad (19)$$

$$P2[D0_3] \rightarrow P3[D8_3] + Fe \quad (20)$$

Поскольку в реакции (20) появляется свободное железо, фаза P3 должна содержать меньше железа, чем фаза P2. Фаза интерметаллического продукта Al_7Cu_2Fe также обеднена как Fe, так и Cu относительно общего состава сплавов. Очевидно, при отжиге механосплавленных порошков факторы химического сродства играют ведущую роль, соответственно, локальная химическая неоднородность, которая сохраняются в материале при непродолжительном времени механического сплавления, может привести к образованию интерметаллидов с химическим составом, отличным от общего состава сплава. При более высоких температурах как промежуточные интерметаллические продукты, так и чистые элементы вступают в дальнейшие реакции, ведущие к их исчезновению. После отжига при 440 ^{0}C на рентгеновских дифрактограммах появляются максимумы, которые можно отнести к икосаэдрической фазе (I-фазе). Для оценки объемной доли этой фазы использовалась перемасштабированная модель икосаэдрической квазикристаллической фазы F-типа. При этом точная структура I-фазы не ясна, что делает количественный фазовый анализ менее надежным.

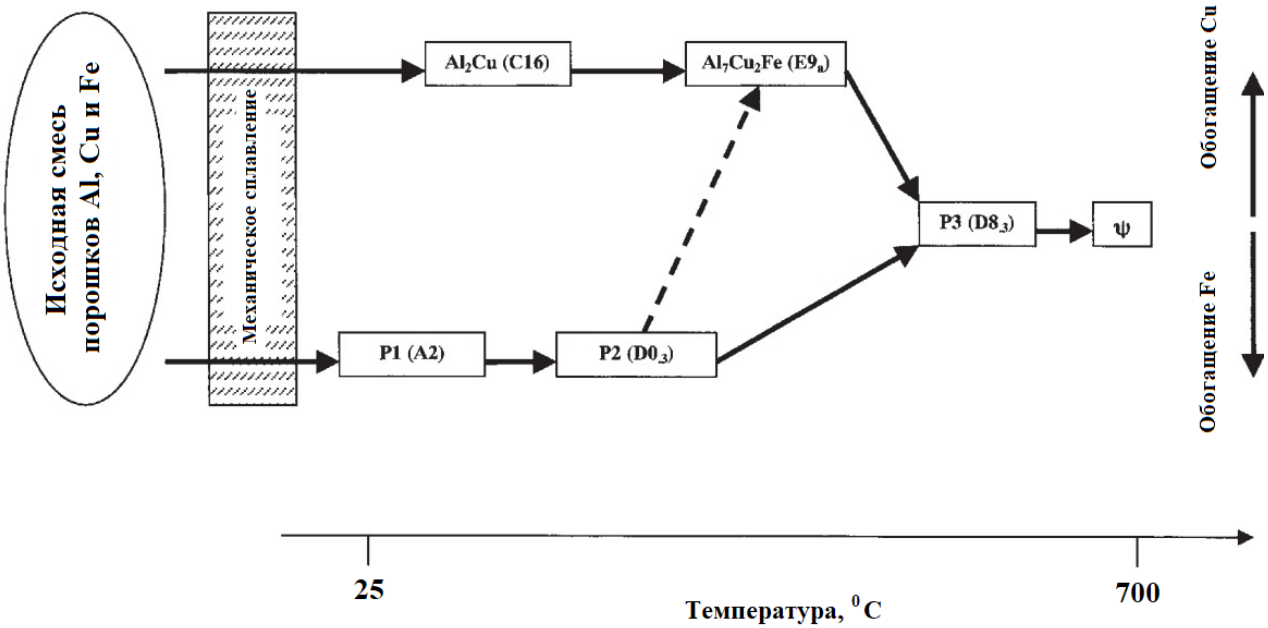


Рисунок 63. Схема твердофазных реакций, обеспечивающих гомогенизацию механически сплавленных порошков Al–Cu–Fe при нагреве.

При нагреве до 440 ^{0}C также продолжается расходование чистых металлов, однако становится сложнее идентифицировать конкретные твердотельные реакции, ответственные за этот процесс. Действительно, хотя содержание доля фазы Al_2Cu при температурах выше 350 ^{0}C имеет тенденцию к уменьшению, реакция (17) не может быть исключена как возможный путь расходования оставшихся Al и Cu. При температурах около 440 ^{0}C может иметь место также как расходование остаточного алюминия по реакции (19), так и растворение алюминия и железа Al и Fe в фазе Al_2Cu с образованием фазы Al_7Cu_2Fe:

$$Al_{ост} + Fe_{ост} + Al_2Cu \rightarrow Al_7Cu_2Fe \qquad (21)$$

Тем не менее, показанный на рисунке 60 значительный рост тепловыделения в районе 440 ^{0}C скорее можно связать с превращением фазы P2 в фазу P3. При нагреве в интервале температур от 290 до 440 ^{0}C фаза P2 полностью замещается фазой P3. Реакция (20) представляется менее вероятной в силу того, что не было обнаружено никаких доказательств выделения чистого Fe при этих температурах. Можно предположить, что преобразование P2→P3 включает в себя гомогенизацию химического состава, которая развивается по-разному в зависимости от локального химического состава. Вероятнее

всего, гомогенизация включает процесс растворения оставшихся чистых металлов и интерметаллида Al_2Cu в фазах P2 и P3.

При повышении температуры отжига до 500 – 525 ^{0}C принципиального изменения фазового состава сплавов не наблюдается. Чистые металлы и фаза Al_2Cu окончательно растворяются в фазе P3, за счет чего её содержание в сплавах увеличивается, при этом наблюдается некоторый рост содержания I-фазы и стабильного интерметаллида Al_7Cu_2Fe. Как следует из рисунка 62, расчетный химический состав фазы P3 оказывается практически идентичным таковому для стабильной гранецентрированной икосаэдрической квазикристаллической фазы F-типа (ψ-фазы).

На основе полученных данных можно предположить, что икосаэдрическая ψ-фаза образуется из метастабильной кубической фазы при температурах 520 – 600 ^{0}C. По своей природе это превращение, вероятно, похоже на упорядочение неупорядоченных интерметаллидов, поскольку ни существенных изменений состава, ни заметных термических эффектов в этой области температур не отмечено [127, 426]. Тем не менее, незначительные изменения химического состава фаз могут иметь место в процессе отжига из-за продолжающегося увеличения содержания фазы Al_7Cu_2Fe, которая, вероятно, образуется в результате распада фазы P3. Таким образом, метастабильная фаза P3 со структурой $D8_3$, по-видимому, является естественным прекурсором стабильного икосаэдрического квазикристалла F-типа (ψ-фазы) и даже рассматриваться в качестве его аппроксимантной фазы.

При более высоких температурах отжига (600 – 800 ^{0}C) баланс между содержанием ψ-фазы и Al_7Cu_2Fe немного смещается в сторону большего содержания ψ-фазы. Эти небольшие сдвиги в фазовом составе можно объяснить расширением области существования квазикристаллов в исследуемой тройной фазовой диаграмме с ростом температуры, см. также раздел 1.1. Другой причиной может быть обеднение сплавов алюминием вследствие его испарения, подобно тому, как это наблюдалось в работе [437]. Для механически сплавленного порошка с исходным составом $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ отжиг при температурах 700 – 730 ^{0}C приводит к образованию однофазного квазикристаллического состояния, что хорошо согласуется с данными о составе однофазных квазикристаллических сплавов в этой системе, полученных путем переплава или быстрой закалки с последующим отжигом [438, 439].

Формирование однофазных квазикристаллических сплавов и процессы термической релаксации в них в области температур 650 – 820 ^{0}C изучались с помощью мёссбауэровской спектроскопии. На рисунке 64 представлены мёссбауэровские спектры вместе с

соответствующими рентгеновскими дифрактограммами, характеризующими квазикристаллическое состояние для отожженного в различных температурно-временных режимах сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Мёссбауэровские спектры квазикристаллической структуры описывались, в соответствии с данными [440], с использованием двух компонент (дублетов 1 и 2, см. таблицу 16). Разложение мёссбауэровского спектра квазикристаллической фазы на два дублета свидетельствуют о двух различных положениях атомов железа в квазикристаллической структуре. Соотношение площадей дублетов 1 и 2 лежит в диапазоне 1,7–1,9, что отличается от значения 1,4, приведенного в [440].

Асимметрия спектров обусловлена присутствием дублета 3. Поскольку рентгеновские дифракторамы показывают присутствие также и фазы Al_7Cu_2Fe, логично было бы предположить, что дублет 3 отвечает этой фазе. Вместе с тем литературные данных по мёссбауэровской спектроскопии фазы Al_7Cu_2Fe достаточно противоречивы. В работах [441, 442] сообщается, что этой фазе отвечает синглет с изомерным сдвигом +0,14 мм/с, тогда как согласно данным [443, 444] фаза Al_7Cu_2Fe описывается дублетом с изомерным сдвигом +0,14 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,20 [443] и 0,17 [444] мм/с. Наблюдаемые противоречия в литературных данных могут быть объяснены с помощью результатов более поздней работы [445]. Для литого однофазного сплава со структурой Al_7Cu_2Fe (размер зерна по рентгеновским данным ~80 нм, деформация кристаллической решетки практически отсутствует) мёссбауэровский спектр был описан дублетом с изомерным сдвигом +0,17 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,20 мм/с [445]. При этом для того же сплава, наноструктурированного (размер зерна по рентгеновским данным ~12 нм, среднеквадратичная деформация кристаллической решетки ~0,2 %) с помощью вибрационной шаровой мельницы и также имеющего однофазную структуру Al_7Cu_2Fe, мёссбауэровский спектр описывается дублетом с изомерным сдвигом +0,20 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,37 мм/с, то есть с увеличением дефектности кристаллической структуры фазы Al_7Cu_2Fe величина квадрупольного расщепления увеличивается почти в два раза [445]. Сопоставляя эти данные с приведенными в таблице 16 параметрами дублета 3, можно предположить, что присутствующая в исследуемых образцах фаза Al_7Cu_2Fe имеет крайне дефектную структуру, при этом происходящий при увеличении температуры и продолжительности отжига постепенный переход этой фазы в квазикристаллическую сопровождается дальнейшим повышением дефектности остаточной фазы Al_7Cu_2Fe.

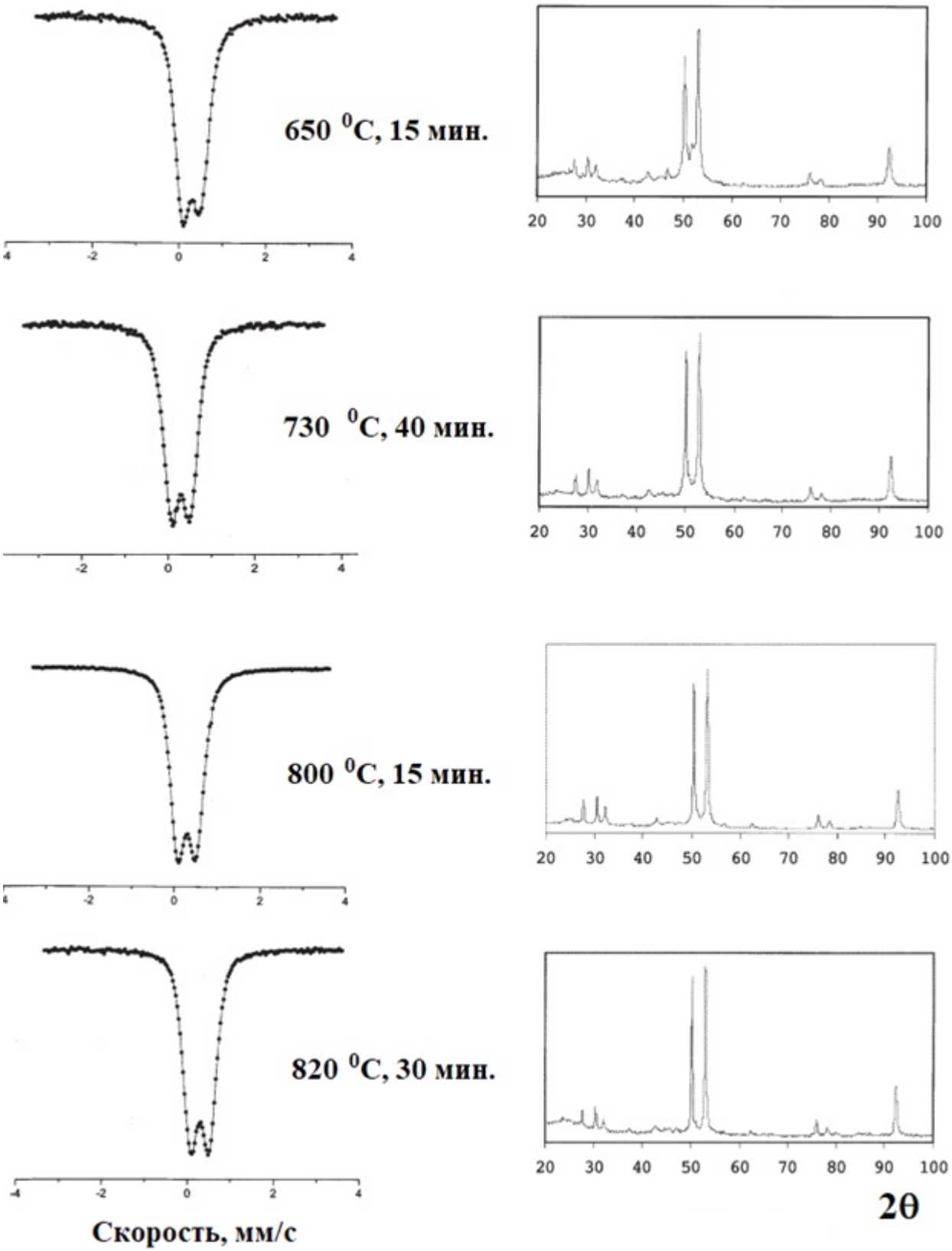


Рисунок 64. Релаксация икосаэдрической квазикристаллической ψ-фазы в полученном механическим сплавлением с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме a1 порошке $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в результате отжига в аргоне, температуры и продолжительность отжига указаны на рисунке. Рентгеновские дифрактограммы сняты на Co K_α излучении.

В таблице 16 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 приведенными в [440] 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. Можно предположить, что эти изменения указывают на релаксацию дефектов квазикристаллической решетки и эволюцию окружения атомов железа в направлении равновесной конфигурации. Кроме того, наблюдаемое при увеличении температуры и продолжительности отжига изменение соотношений между площадями S дублетов 1 и 2 указывает на перераспределение атомов железа между двумя характерными позициями.

Таблица 16. Параметры мёссбауэровских спектров и интегральная ширина пика (322002) на рентгеновских дифрактограммах для полученного механическим сплавлением с добавлением поверхностно-активного вещества в течение 2 часов в режиме a1 сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ после отжига в аргоне при указанных температуре и продолжительности отжигов.

Условия отжига		Дублет 1				Дублет 2				S_2/S_1	Дублет 3				W_i, ^{0}
T, ^{0}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.

Представляет интерес сопоставить данные настоящей работы с результатами, полученными другими исследователями. Результаты настоящей работы и литературные данные по фазообразованию в системе Al-Cu-Fe при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках сведены в таблицу 17. Как видно из таблицы, практически всегда одним из продуктов механического сплавления в исследуемой тройной системе является твердый раствор на основе α-Fe (структурный тип A2), который может полностью или частично упорядочиваться по структурному типу B2. В нескольких работах наблюдалось упорядочение твердого раствора по структурному типу $D0_3$ [450, 470] непосредственно в процессе механоактивации.

Образование фазы со структурным типом $D8_3$ в процессе механического сплавления наблюдалось в настоящей работе при высокой интенсивности механоактивационной обработки с применением вибрационной мельницы. Следует отметить, что в работе [475], где механосплавление проводили также с высокой интенсивностью, но с применением планетарной мельницы, наблюдали образование такой фазы, при этом рассматривали её как двойную фазу γ_2-Al_4Cu_9, имеющую такую же кристаллическую решетку. При этом, однако, наблюдали расхождение в содержании элементов между данными количественного рентгенофазового анализа и общим химическим составом сплава. Для объяснения наблюдаемого расхождения авторы [472] предположили существование аморфной трехкомпонентной фазы, на существование которой могут указывать данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Вместе с тем, предполагаемое авторами [472] высокое (до 70 масс. %) содержание аморфной фазы в получаемом сплаве явно противоречит приведенным в той же работе рентгеновским дифрактограммам, не показывающим образования аморфной фазы в сколь-либо значимом количестве. Можно предположить, что полученная авторами [472] фаза со структурой $D8_3$ в действительности является трехкомпонентным упорядоченным твердым раствором, который также можно рассматривать как раствор железа в фазе γ_2-Al_4Cu_9. В качестве дополнительного подтверждения этого предположения можно рассматривать отмеченную выше (см. раздел 1.3.1.2) тенденцию к расширению области существования фазы γ_2-Al_4Cu_9 относительно её равновесного интервала концентраций в механосплавленных порошках Al-Cu.

Отжиг механосплавленных порошков Al-Cu-Fe сопровождается, как видно из таблицы 17, в том числе и упорядочением твердых растворов, при этом упорядочение может идти как по структурному типу B2 [30, 425, 428, 431, 446, 447, 455, 458, 462], так и по более сложным структурным типам $D0_3$ [34, 432, 456, 471] и $D8_3$ [432, 468, 471].

Таблица 17. Образование фаз в системе Al-Cu-Fe при твердофазном деформационном воздействии и последующих термических обработках, данные приведены в хронологическом порядке их опубликования.

№ п/п	Состав, ат. %*	метод**	t, ч***	Фазы****	д.о.*****	Фазы после д.о.****	Источник
1	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	374	A2/B2	435 - 600	QC + н.ф. → B2	[127]
2	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	7	Al + н.ф.	380 – 454	fQC + A2/B2 + н.ф.	[425]
			9	pQC	380 – 464	fQC + A2/B2	
			30	A2/B2 + н.ф.	-	-	
3	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	5	Al + Cu + Fe + B2	556	fQC + Al_7Cu_2Fe	[426, 427]
			10	A2 (?)	-	-	
			15	pQC	387 - 833	fQC + Al_7Cu_2Fe + $Al_{13}Fe_4$	
			20	A2 (?)	-	-	
4	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	10	Al + Al_2Cu + A2	600	fQC + Al_7Cu_2Fe	[428]
			30	pQC + A2		fQC + Al_7Cu_2Fe	
			40	pQC + A2		fQC + B2	
		ПМ, a	20/20	Al_5Fe_2 → Al_2Cu + A2	600	fQC + B2	
5	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ВМ	32	B2	250 - 800	$D0_3$ + Al_2Cu → Al_5Fe_2 + Al_7Cu_2Fe + $D8_3$ → fQC + B2	[432]
6	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПМ	30	Al + Al_2Cu → B2	600	B2	[429]
	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$		30	Al_2Cu + QC + B2 → B2	600	QC + B2 → B2	
	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$		20	Al + Al_2Cu + B2	600	fQC + Al_7Cu_2Fe	
			30	B2 +pQC		fQC + Al_7Cu_2Fe	
			40	B2 +pQC		fQC + B2	
7	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	(?)	10	Al + Cu + Fe	335	Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe	[430]
					550	B2 + aQC	
					750	B2 + $Al_{13}Fe_4$	
			120	A2 / АФ (?)	-	-	
8	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	20	A2 + Al_2Cu	-	-	[431]
			40	A2 + pQC	600	A2/B2 + fQC	
		НЭ	40	A2 + pQC	600	fQC	
		НЭ, a	20/40	A2 + Al_2Cu	-	-	
		НЭ, b	20/30	A2 + pQC	-	-	
9	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	b1	32	B2	250 - 800	$D0_3$ + Al_2Cu → Al_5Fe_2 + Al_7Cu_2Fe + $D8_3$ → fQC + B2	н.р.
		b2	1	$D8_3$ + Al_2Cu	-	-	
	$Al_{70}Cu_{20.3}Fe_{9.7}$	b2	0,5	-	800	fQC	
	$Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{13}$	a1	6	A2	750 - 780	B2	
	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	a2	1	pQC	750 - 780	fQC	
	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	a2	2	A2/B2 + pQC	750 - 780	B2 + fQc	
	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	a3	0,5	A2/B2 + pQC	750 - 780	B2 + fQc	
	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	a1.ПАВ	2	Al + Cu + Fe + A2/B2	290 – 780	$D0_3$ + Al_2Cu → $D8_3$ + Al_7Cu_2Fe + QC → Al_7Cu_2Fe + fQC	
	$Al_{67}Cu_{23}Fe_{10}$	a1.ПАВ	2	Al + Cu + Fe + A2/B2	290 – 780	$D0_3$ + Al_2Cu → $D8_3$ + Al_7Cu_2Fe + QC → Al_7Cu_2Fe + fQC	
	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	a1.ПАВ	2	Al + Cu + Fe + A2/B2	290 – 780	$D0_3$ + Al_2Cu → $D8_3$ + Al_7Cu_2Fe + QC → Al_7Cu_2Fe + fQC →	

						fQC	
10	$Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$	ПМ	40	A2 + Al_2Cu → QC + A2 → B2	700	B2 + fQC	[446]
	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$		40	A2 + Al_2Cu → QC + A2 + Al_2Cu → B2	600	B2 + fQC	
	$Al_{65}Cu_{15}Fe_{20}$		30	Al_5Fe_2 + A2	600	Al_5Fe_2 + B2	
11	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	НЭ	60	A2/B2 + pQC	600	fQC	[447]
		НЭ, a	20/40	A2/B2 + pQC	600	B2 + fQC	
		НЭ, b	20/20	A2 + Al_2Cu	600	Al_7Cu_2Fe + fQC	
			20/30	A2 + Al_2Cu	600	Al_7Cu_2Fe + fQC	
			20/40	B2 + pQC	600	fQC	
12	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	25	pQC	-	-	[128]
13	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПМ	100	A2 → pQC	750	fQC	[448]
14	$Al_{80}Cu_{10}Fe_{10}$	ВМ	150	н.р.ф. (A2/АФ) + Fe	220 - 650	н.р.ф + Al(Cu) → Al(Cu) + Al_7Cu_2Fe + $Al_{23}CuFe_4$ → Al(Cu) + Al_7Cu_2Fe + $Al_{13}Fe_4$	[444]
	$Al_{72}Cu_{17}Fe_{11}$		152	н.р.ф. (A2/АФ)	650	Al_7Cu_2Fe	
15	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПМ	100	A2 → pQC	750	fQC	[449]
	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$			Al_2Cu + pQC	750	Al_7Cu_2Fe	
	$Al_{55}Cu_{30}Fe_{15}$			B2	750	B2	
16	$Al_{67}Cu_{23}Fe_{10}$	ПМ	40	Al + Al_2Cu + $D0_3$	350 - 800	Al_2Cu + $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe → Al_7Cu_2Fe + fQC → fQC	[450]
17	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	80	A2 + pQC → B2	800	B2	[451]
	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$			pQC → B2			
18	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	1 - 2	Al + Cu + Fe + A2	600 - 800	Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe → B2 + fQC	[452]
			4	Al + Cu + Fe + A2		Al_7Cu_2Fe + B2 + fQC → B2 + fQC + $Al_{13}Fe_4$	
			8	A2		B2 + $Al_{13}Fe$	
19	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	65	Al + Cu + Fe + Al_6Fe → A2 + $Al_{13}Fe_4$ + QC → A2/B2 + QC	-	-	[453]
20	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	ПМ	10	A2 + Al_2Cu	210 - 810	A2/B2 + Al_2Cu + $D0_3$ → Al_2Cu + $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe → $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe → $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe + fQC → Al_7Cu_2Fe + fQC → fQC	[454]
21	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	5	Al + A2 + Al_2Cu	500 - 700	Al + Fe + Al_2Cu → Al_7Cu_2Fe → Al_7Cu_2Fe + fQC	[455]
			10	Al + A2/B2		Al + Fe + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe → B2 + Al_7Cu_2Fe + fQC	
			20 - 40	Al + A2/B2		B2	
22	$Al_{67}Cu_{23}Fe_{10}$	ПМ	40	A2/B2 + Al_2Cu	150 - 850	A2/B2 + Al_2Cu + $D0_3$ → Al_2Cu + $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe → $D0_3$ + Al_7Cu_2Fe → Al_7Cu_2Fe + fQC → fQC	[456]
23	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	40	Al + A2/B2 + Al_2Cu	-	-	[457]

				→ A2/B2 + QC			
24	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	4	Al + Cu + Fe	850	$Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe + QC$	[458]
			8	$Al + Fe + Al_{13}Fe_4$	760	$Al_7Cu_2Fe + QC$	
			16	Al + A2		$A2 + Al_7Cu_2Fe + QC \rightarrow Al_{13}Fe_4 + fQC$	
			40	A2	-	-	
			70	A2/B2	727	B2	
25	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПМ	1	$Al_2Cu + A2 \rightarrow fQC$	-	-	[459]
	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$			$Al_2Cu + A2 \rightarrow fQC \rightarrow A2/B2$			
26	$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$	ПМ	100	$Al + Cu + Fe + A2 \rightarrow A2 + pQC$	623	$Al_7Cu_2Fe + fQC$	[460]
27	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ZOZ	2	Al + Cu + Fe	600 - 750	$B2 + Al_{13}Fe_4 + fQC$	[461]
28	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	5 – 15	$Al_2Cu + A2$	600 - 800	$B2 + fQC \rightarrow B2$	[462]
			20 - 30	A2/B2		$B2 \rightarrow B2 + Al_{13}Fe_4$	
			60 - 70	A2		$Al_{13}Fe_4$	
29	$Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$	АТ	30	$Al_7Cu_2Fe + QC$	450 - 600	Al_7Cu_2Fe	[463]
30	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ВМ	5	$Al_2Cu + A2 \rightarrow A2$	-	-	[464]
31	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	100	$Al_{13}Fe_4 + A2 \rightarrow Al_2Cu + AlCu + D8_3 \rightarrow Al_2Cu + AlCu_3 + D8_3 + Al_2Cu_3 \rightarrow Al_{23}CuFe_4 \rightarrow Al_2Fe + AlCu_3 + Al_2Cu + Al_2Cu_3$	700	$Al_{13}Fe_4 + QC$ (?)	[465]
32	$Al_{52,2}Cu_{13}Fe_{34,8}$	ПМ, c	20/50	A2	-	-	[466]
33	$Al_{47,8}Cu_{13,5}Fe_{38,7}$	ПМ	50	A2	-	-	[467]
34	$Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$	ПМ	2	$Al + Cu + Fe + Al_2Cu \rightarrow A2/B2 + QC \rightarrow A2/B2 + Al_7Cu_2Fe + QC$	800	$A2/B2 + Al_7Cu_2Fe + Al_{13}Fe_4 + fQC$	[23]
35	$Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$	ВМ	3	Al + Cu + Fe + A2	450 - 750	$Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe + D8_3(?) + fQC \rightarrow Al_7Cu_2Fe + fQC$	[468]
			5	Al + A2	450 - 750	$Al_7Cu_2Fe + fQC \rightarrow fQC$	
			7	A2	450 - 750	$Al_7Cu_2Fe + fQC \rightarrow fQC$	
			10 - 15	A2	-	-	
36	$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	ПМ, d	40	A2	-	-	[26]
		ПМ, e	32	$fQC \rightarrow A2 + QC$			
		ПМ, f	40	A2			
		ПМ, g	40	$QC \rightarrow A2/B2$			
37	$Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$	ПМ, h	20	A2	800	$B2 + Al_{13}Fe_4 + fQC$	[30]
		ПМ, i	20	$A2 \rightarrow A2 + QC$	800	$B2 + Al_{13}Fe_4 + fQC$	
		ПМ, j	20	$A2 \rightarrow A2 + QC$	800	$B2 + Al_{13}Fe_4 + fQC$	
38	$Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$	ПМ	44	$A2/B2 + Al_{13}Fe_4 + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe + QC$	400	$A2/B2 + Al_{13}Fe_4 + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe + QC$	[469]
39	$Al_{82}Cu_2Fe_{16}$	ПМ	10	$D0_3 \rightarrow B2$	640	$D0_3 + Al_5Fe_2$	[470, 471]
			60	$A2 \rightarrow A\Phi$	640	$Al + D0_3 + Al_5Fe_2 + Al_4Cu_9 (D8_3) + Al_{13}Fe_4$	
40	$Al_{33}Cu_{45}Fe_{22}$	ПМ	0,2	$Al_2Cu + Al_4Cu_9 (D8_3)$	-	-	[472]

				→ Cu(Al) + АФ			
41	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПМ	30	-	700	B2 + $Al_{13}Fe_4$ + Al_7Cu_2Fe + QC	[473]
42	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	ПМ	2	Al + Cu + Fe	800, п	A2 + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe → A2 + QC → $D0_3$ → B2	[34]
			6	Al + Cu + Fe + Al_2Cu	800, п	A2 + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe → A2 + QC → $D0_3$ → B2	
			16	A2 + Al_2Cu	800	A2 → $D0_3$ + н.ф. (АФ?) → B2	
					800, п	A2 + QC → B2	
43	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	ПМ	0,083	Al + Cu + Fe	600 - 700	Al + Cu + Fe + Al_7Cu_2Fe + QC → Al + Al_7Cu_2Fe + QC + B2	[39]
			0,25 – 0,5	Al + Cu + Fe		Al + Cu + Fe + Al_7Cu_2Fe + QC → Al_7Cu_2Fe + QC + B2	
			0,75	Al + Cu + Fe		B2	
			2 - 5	A2/B2	-	-	
44	$Al_{33}Cu_{45}Fe_{22}$	ПМ, k	1,5/0,4	Cu(Al) + АФ	-	-	[474]

*По умолчанию исходным материалом является смесь порошков чистых металлов в указанной пропорции, иные варианты расшифровываются в графе «метод»;

**По умолчанию – механоактивационная обработка в мельницах, указывается тип мельницы: ПМ – планетарная, ВМ – вибрационная, НЭ – низкоэнергетическая, АТ – аттритор, ZOZ – горизонтальный аттритор ZOZ, a1, a2, a3, b1, b2, b3 – пояснения см. в тексте, ПАВ – механоактивация с добавлением поверхностно-активного вещества; ПМ, a – сперва проводилось механическое сплавление алюминия и железа в атомном соотношении 3:1 в течение 20 часов, затем к полученному сплаву добавлялись порошки алюминия и меди так, чтобы общий атомный состав отвечал $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, и эта смесь обрабатывалась в мельнице в течение еще 20 часов; НЭ, a - сперва проводилось механическое сплавление алюминия и железа в атомном соотношении 3:1 в течение 20 часов, затем к полученному сплаву добавлялись порошки алюминия и меди так, чтобы общий атомный состав отвечал $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, и эта смесь обрабатывалась в мельнице в течение еще 40 часов; НЭ, b - сперва проводилось механическое сплавление меди и железа в атомном соотношении 2:1 в течение 20 часов, затем к полученному сплаву добавлялся порошок алюминия так, чтобы общий атомный состав отвечал $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$, и эта смесь обрабатывалась в мельнице в течение 20 – 40 часов; ПМ, c - сперва проводилось механическое сплавление алюминия и железа в атомном соотношении 3:2 в течение 20 часов, затем к полученному сплаву добавлялся порошок меди так, чтобы общий атомный состав отвечал $Al_{52,2}Cu_{13}Fe_{34,8}$, и эта смесь обрабатывалась в мельнице в течение еще 50 часов; ПМ, d – исходный порошок алюминия с размером частиц 44 – 88 мкм, скорость вращения водила 250 мин$^{-1}$; ПМ, e – исходный порошок алюминия с размером частиц 44 – 88 мкм, скорость вращения водила 300 мин$^{-1}$; ПМ, f – исходный порошок алюминия с размером частиц 10 мкм, скорость вращения водила 250 мин$^{-1}$; ПМ, g – исходный порошок алюминия с размером частиц 10 мкм, скорость вращения водила 300 мин$^{-1}$; ПМ, h – исходные порошки с размером частиц 10 - 44 мкм, скорость вращения водила 250 мин$^{-1}$; ПМ, i – исходные порошки с размером частиц 10 - 44 мкм, скорость вращения водила 300 мин$^{-1}$; ПМ, j – исходные порошки с размером частиц 10 - 44 мкм, скорость вращения водила 350 мин$^{-1}$; ПМ, k - сперва проводилось механическое сплавление меди и железа в атомном соотношении 2:1 в течение 15 - 90 минут, затем к полученному сплаву добавлялся порошок алюминия так, чтобы общий атомный состав отвечал $Al_{33}Cu_{45}Fe_{22}$, и эта смесь обрабатывалась в мельнице в течение 24 минут;

***Указана максимальная использованная в работе продолжительность механоактивации; ****Фазовый состав после основной или дополнительной обработки, н.ф. – неизвестная фаза; н.р.ф. – неизвестная разупорядоченная фаза; АФ – аморфная фаза; A2, B2, $D0_3$, $D8_3$ – твердые растворы на основе α-Fe, упорядоченные по соответствующим структурным типам; QC – икосаэдрическая квазикристаллическая, тип не определён; QC – примитивная икосаэдрическая квазикристаллическая фаза ψ'; fQC – гранецентрированная икосаэдрическая квазикристаллическая фаза ψ; aQC – кубическая 1/1 аппроксимантная фаза, данные СЭМ; Cu(Al) – твердый раствор на основе меди;

*****Дополнительная обработка, приводится температура обработки, ^{0}C; 800, п – отжиг при температурах до 800 ^{0}C сплава, предварительно нагретого до 150 ^{0}C, продолжительность предварительного нагрева 20 мин.

Как показано выше в этом разделе (рисунки 62 и 63), при отжиге механосплавленных порошков Al-Cu-Fe наблюдается упорядочение твердого раствора согласно последовательности A2/B2 → $D0_3$ → $D8_3$. Сходный характер превращений при нагреве наблюдался также в более поздних работах [34, 454, 456, 468], в которых изучались превращения при механическом сплавлении и последующем отжиге для составов, близких к исследованным в настоящей работе. Следует отметить, что в работе [475] для быстрозакаленных сплавов системы Al-Cu-Fe при отжигах наблюдали превращение твердого раствора со структурой B2 в икосаэдрический квазикристалл через образование промежуточной кубической фазы с периодом решетки, равным тройному периоду решетки твердого раствора, что соответствует фазе со структурой $D8_3$, при этом формирование этой фазы наблюдалось при температуре 450 ^{0}C, что близко к наблюдаемой в настоящей работе (см. рисунок 62) температуре начала образования фазы $D8_3$.

При механическом сплавлении в тройной системе Al-Cu-Fe наряду с формированием твердого раствора происходит также образование интерметаллических фаз, преимущественно двойных. В частности, как в настоящей работе, так и многочисленных исследованиях других авторов [23, 34, 431, 446, 447, 449, 450, 454 – 457, 459, 462, 464, 465, 469, 472] наблюдалось образование фазы Al_2Cu непосредственно при механическом сплавлении, при этом о формировании каких-либо других интерметаллидов системы Al-Cu в литературе, за исключением вызывающих сомнения данных [465], не сообщалось. Следует отметить, что фаза Al_2Cu является характерным продуктом механического сплавления также и для двойной системы Al-Cu, см. раздел 1.3.1.2. Образование двойных фаз системы Al-Fe при механическом сплавлении в системе Al-Cu-Fe наблюдалось реже, в частности, сообщалось об образовании фаз $Al_{13}Fe_4$ [453, 465, 469], Al_5Fe_2 [428, 446] и метастабильной фазы Al_6Fe [453]. Следует отметить, что, в отличии от двойных систем (см. разделы 1.3.1.1 и 1.3.1.2) при механическом сплавлении в тройной системе образование фаз γ_2-Al_4Cu_9 и Al_5Fe_2 наблюдается редко. По-видимому, это обусловлено преимущественным расходованием компонентов на формирование твердого трехкомпонентного раствора, который, как было показано в разделе 1.1.1, является энергетически более выгодным, чем двухкомпонентные соединения и твердые растворы, см. таблицу 2 и рисунок 10. В отдельных работах [463, 468, 469] сообщалось также об образовании тройной фазы Al_7Cu_2Fe в качестве продукта механического сплавления.

При отжиге механосплавленных порошков тройной системы Al-Cu-Fe, наряду с описанными выше превращениями в твердом растворе, происходит также образование интерметаллических соединений. Образование интерметаллида Al_2Cu в качестве

промежуточного продукта при нагреве механосплавленного порошка наблюдалось как в настоящей работе, так и в ряде других исследований [34, 432, 452, 455, 468]. Формирование соединения Al_5Fe_2 наблюдалось как в настоящей работе при отжиге сплава, полученного механоактивацией с помощью вибрационной мельницы при низкоинтенсивном режиме обработки, так и в исследованиях [432, 471]. При этом в значительном количестве работ сообщается об образовании фазы $Al_{13}Fe_4$ при отжиге механосплавленных порошков системы Al-Cu-Fe [23, 30, 426, 444, 452, 458, 461, 462, 471, 473]. Следует отметить, что сходная тенденция наблюдается и для двойной системы Al-Fe (см. раздел 1.3.1.1), в которой образования фазы $Al_{13}Fe_4$ при механическом сплавлении почти не наблюдается, при этом эта фаза является одной из основных, образующихся при отжиге. При этом, так же, как и при механическом сплавлении, при последующем отжиге в тройной системе образование фаз γ_2-Al_4Cu_9 и Al_5Fe_2 наблюдается редко.

Основной интерметаллической фазой, образующейся при отжиге механосплавленных тройных сплавов, является соединение Al_7Cu_2Fe [34, 39, 426 – 430, 432, 444, 447, 449, 450, 452, 454 – 456, 458, 460, 463, 468, 468, 469, 473]. В настоящей работе образование этой фазы наблюдалось (см. рисунок 32) при отжиге сплавов, полученных с использованием планетарной мельницы. Фаза Al_7Cu_2Fe при отжиге механосплавленных порошков весьма устойчива и может сосуществовать как с твердым раствором на основе α-Fe различной степени упорядоченности [23, 34, 432, 444, 450, 454, 456, 468, 469, 473], так и с квазикристаллической фазой [23, 34, 39, 426 – 429, 447, 450, 454, 456, 458, 460, 468, 469, 473], в ряде работ сообщается о её сосуществовании с двойными интерметаллидами [34, 430, 452, 458, 469, 473], при этом формирование однофазного сплава со структурой Al_7Cu_2Fe в качестве продукта отжига отмечено в единичных работах [449, 463], несмотря на то, что исследования фазообразования при механическом сплавлении и последующем отжиге для сплавов с химическим составом, строго соответствующим этому соединению, достаточно многочисленны [428, 429, 431, 447, 451, 455, 458, 460]. Образование других тройных кристаллических интерметаллидов при отжиге механосплавленных порошков практически не наблюдается, известно единичное сообщение [444] об образовании фазы $Al_{23}CuFe_4$ (фаза $\tau_{1)}$ при отжиге механосплавленного порошка состава $Al_{80}Cu_{10}Fe_{10}$. Таким образом, для тройной системы также имеет место особенность, наблюдавшаяся для двойных систем Al-Fe и Al-Cu (см. разделы 1.3.1.1 и 1.3.1.2) и заключающаяся в преимущественном образовании при механическом сплавлении и последующем отжиге определенных равновесных интерметаллических фаз, тогда как образования других присутствующих на равновесной фазовой диаграмме интерметаллидов не происходит.

Образование квазикристаллической фазы в исследуемой системе непосредственно при механическом сплавлении наблюдалось многими исследователями [23, 26, 30, 128, 425 – 429, 431, 446 – 449, 451, 453, 457, 459, 460, 463, 469], при этом в тех случаях, когда содержание фазы в образцах было достаточно для определения типа фазы, в большинстве случаев, как и в настоящем исследовании (см. рисунок 59) имело место образование примитивной икосаэдрической квазикристаллической фазы (фаза ψ') [128, 425 – 429, 431, 447 – 449, 460], образование же равновесной гранецентрированной икосаэдрической квазикристаллической фазы (фаза ψ) в качестве промежуточного продукта механосплавления наблюдали только в работах [26, 459]. Однофазный квазикристаллический сплав с примитивной икосаэдрической структурой был получен механическим сплавлением как в настоящей работе, так и в ряде других исследований [128, 425 – 427, 451].

Образование квазикристаллической фазы при отжиге сплавов составов близких к области равновесного существования квазикристаллической фазы исследуемой системы наблюдали во многих исследованиях [23, 30, 34, 39, 127, 425 – 429, 431, 432, 446 – 450, 452, 454 – 456, 458, 460 – 462, 465, 468, 469, 473], при этом как в настоящей работе, так и большинстве опубликованных исследований [23, 30, 425 – 429, 431, 432, 446 – 450, 452, 454 – 456, 458, 460 – 462, 468] при отжиге образовывалась равновесная гранецентрированная икосаэдрическая квазикристаллическая фаза. В настоящей работе удалось получить однофазный квазикристаллический сплав с равновесной гранецентрированной структурой, такой же результат был достигнут и в работах [431, 447, 450, 454, 456, 459].

Можно заключить, что представленные в настоящем разделе экспериментальные работы позволили определить условия механического сплавления, позволяющие реализовать процесс с минимальным отклонением состава получаемого продукта от состава исходной порошковой смеси. Исследованы процессы фазообразования как при механическом сплавлении, так и при отжиге механосплавленного порошка. Показано, что формированию квазикристаллической структуры предшествуют процессы упорядочения в трехкомпонентном твердом растворе, а также образование интерметаллида Al_7Cu_2Fe, при этом непосредственным предшественником квазикристаллической фазы при нагреве является твердый раствор, упорядоченный по структурному типу $D8_3$ и (в значительно меньшей степени) фаза Al_7Cu_2Fe. **Механическим сплавлением с последующим отжигом получен рентгеновски однофазный квазикристаллический сплав** состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

2.2.1.2 Механизм твердофазного формирования икосаэдрической квазикристаллической фазы при нагреве

Как было показано в предыдущем разделе, основным предшественником квазикристаллической фазы при нагреве обычно выступает упорядоченный твердой раствор со структурой на основе ОЦК решетки. Для понимания возможных механизмов эволюции кристаллической структуры, обеспечивающих формирование квазикристаллической фазы, целесообразно сопоставить атомные конфигурации в квазикристаллической фазе и в близких по составу кристаллических фазах исследуемой системы. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статье [424].*

Сравнение ромбододекаэдра, составленного из граней типа 110 в ОЦК структуре (рисунок 65, а) с «квазиполиэдром», построенным из двух сплющенных и двух вытянутых ромбоэдров Аммана, формирующих [476] структуру квазикристалла (рисунок 65, б), выявляет незначительные различия в форме фигур. В ОЦК структуре грани типа 110 имеют углы при плоскостях 60° и 120°, тогда как у «квазиполиэдра» они составляют 63,43° и 116,57° соответственно. Ромбододекаэдр в ОЦК структуре состоит из 14 атомов, которые принадлежат первой и второй координационной сфере (восемь и шесть атомов соответственно) атома в ОЦК структуре.

Аппроксимантами называют периодические структуры, возникающие из проекции гиперкристалла вдоль рациональных направлений, тогда как соответствующие квазикристаллические структуры являются проекциями вдоль иррациональных направлений. Этот термин был впервые введен в работе [477] для обозначения кристаллической структуры, полученной из гиперкубического кристалла с использованием рационального отношения p/q, представляющего собой отношение последовательных чисел Фибоначчи, т. е. 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, ... , $(1 + \sqrt{5})/2$. Предел этой последовательности $(1 + \sqrt{5})/2 = 1{,}618$ отвечает икосаэдрической фазе. Показано, что ряд ОЦК структур являются 1/1-аппроксимантами икосаэдрических квазикристаллов [478, 479].

В таблице 18 приведена последовательность метастабильных кубических фаз-предшественников, которые появляются при отжиге до образования квазикристаллической ψ-фазы. Химический состав нанокристаллических метастабильных кубических фаз может существенно отличаться от химического состава прототипов. Чем выше температура формирования конкретной метастабильной кубической фазы, тем больше параметр решетки и число атомов в элементарной ячейке, соответствующие прототипу этой фазы.

Идеальный квазикристалл, имеющий бесконечно большую элементарную ячейку, состоящую из бесконечного числа атомов, можно рассматривать как естественное завершением этой последовательности структурной эволюции. Эта тенденция подразумевает, что более упорядоченные интерметаллиды образуются при более высоких температурах, когда подвижность атомов преодолевает разупорядоченность, обусловленную твердофазной деформационной обработкой.

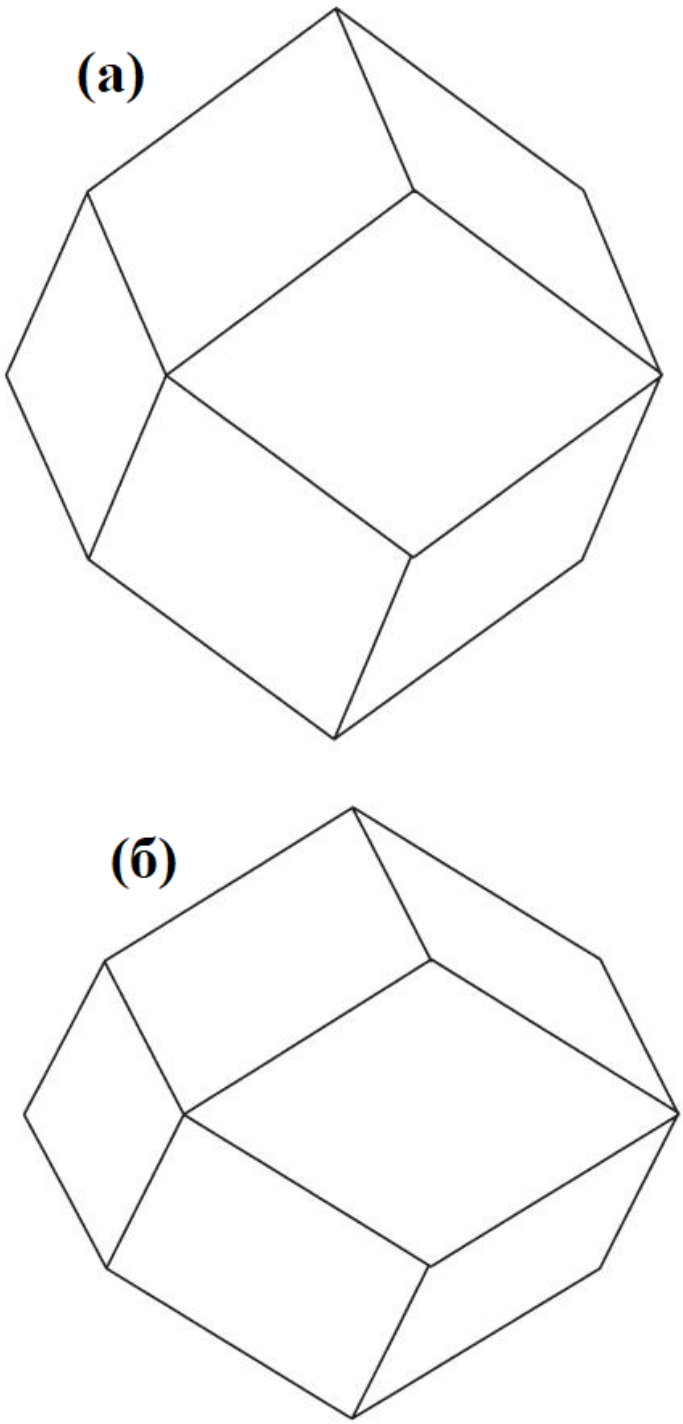


Рисунок 65. Ромбододекаэдры (а) в ОЦК-структуре и (б) построенные из двух сплющенных и двух вытянутых ромбоэдров в икосаэдрических квазикристаллах.

Таблица 18. Структурные характеристики кубических предшественников икосаэдрической квазикристаллической фазы

Прототип (структурный тип)	AlFe (A2/B2)	$AlFe_3$ ($D0_3$)	γ_2-Al_4Cu_9 ($D8_3$)
Пространственная группа	Im3m/Pm3m	Fm3m	$P\bar{4}3m$
Число атомов в элементарной ячейке	2	16	52
Период решетки, нм.	0,2909	0,5792	0,870

Анализ кристаллических структур интерметаллидов Al_2Cu (C16) и Al_7Cu_2Fe ($E9_a$), проведенный с помощью пакета программ [434], показывает два типа атомных сеток: 43343 и 4^4. В структуре C16 две сетки 43343, построенные из атомов Al (рисунок 66, а) чередуются с двумя сетками 4^4, построенными из атомов Cu вдоль направления 001, атомы Cu занимают центры квадратов в верхней и нижней сетках 43343, рисунок 66, б.

В структуре $E9_a$ обнаружено большее разнообразие атомных сеток. Можно выделить два структурных блока, чередующихся вдоль направления 001: блок, содержащий комбинацию сеток 43343 и 4^4, и блок, содержащий модифицированные сетки 4^4 с упорядоченными позициями вакансий. Первый блок несколько отличается от структуры C16, поскольку квадраты в одной сетке 43343 (рисунок 66, в) центрированы четырьмя сетками 4^4: двумя смещенными сетками выше и двумя смещенными сетками ниже сетки 43343, при этом каждая из этих сеток 4^4 имеет удвоенный параметр решетки структуры C16. Атомная конфигурация, аналогичная представленной на рисунке 66, б, для структуры $E9_a$ может быть получена путем суперпозиции верхней и нижней сеток 4^4, рисунок 66, г. Второй блок содержит две смещенные сетки 4^4, суперпозиция сеток показана на рисунке 66, д. В обеих этих сетках имеются упорядоченные позиции вакансий, но, за исключением позиции вакансии, представленная на рисунке 66, е, атомная конфигурация характерна для структуры B2, то есть можно сделать вывод, что локальные атомные конфигурации в структуре $E9_a$ близки к таковым как для структуры B2, так для структуры C16.

Фазы Al_2Cu (C16), Al_7Cu_2Fe ($E9_a$) и твердый раствор со структурой B2 являются стабильными соседними фазами для икосаэдрического квазикристалла. Образование этих фаз предшествует образованию квазикристалла при отжиге механически сплавленных порошков Al–Cu–Fe. Следовательно, можно ожидать, что некоторые структурные элементы и атомные конфигурации, присутствующие в кристаллических интерметаллидах, могут быть обнаружены в икосаэдрическом квазикристалле Al–Cu–Fe. Действительно, в работах [480, 481] было показано, что фаза B2 и сверхструктуры на её основе должны рассматриваться как аппроксиманты квазикристаллической фазы, при этом в [481] для

обоснования этого использовались рассуждения, сходные с приведенными выше. Более того, результаты более поздних работ [29, 37] позволяют предполагать, что фаза Al_7Cu_2Fe, вопреки существовавшим до этого представлениям, также может рассматриваться в качестве аппроксимантной. Следует отметить, что в равновесном состоянии с икосаэдрической квазикристаллической фазой исследуемой системы сосуществует также равновесный интерметаллид $Al_{13}Fe_4$. В настоящей работе образование этой фазы не наблюдалось, тем не менее ряд исследователей сообщает об её образовании при отжиге механосплавленных порошков системы Al-Cu-Fe, см. раздел 2.2.1.1. Фаза $Al_{13}Fe_4$, имеющая моноклинную структуру, также рассматривалась в качестве аппроксиманты квазикристаллической фазы исследуемой системе [482, 483], однако в более поздней работе [484] было показано, что она не может являться аппкорксимантой икосаэдрической квазикристаллической фазы.

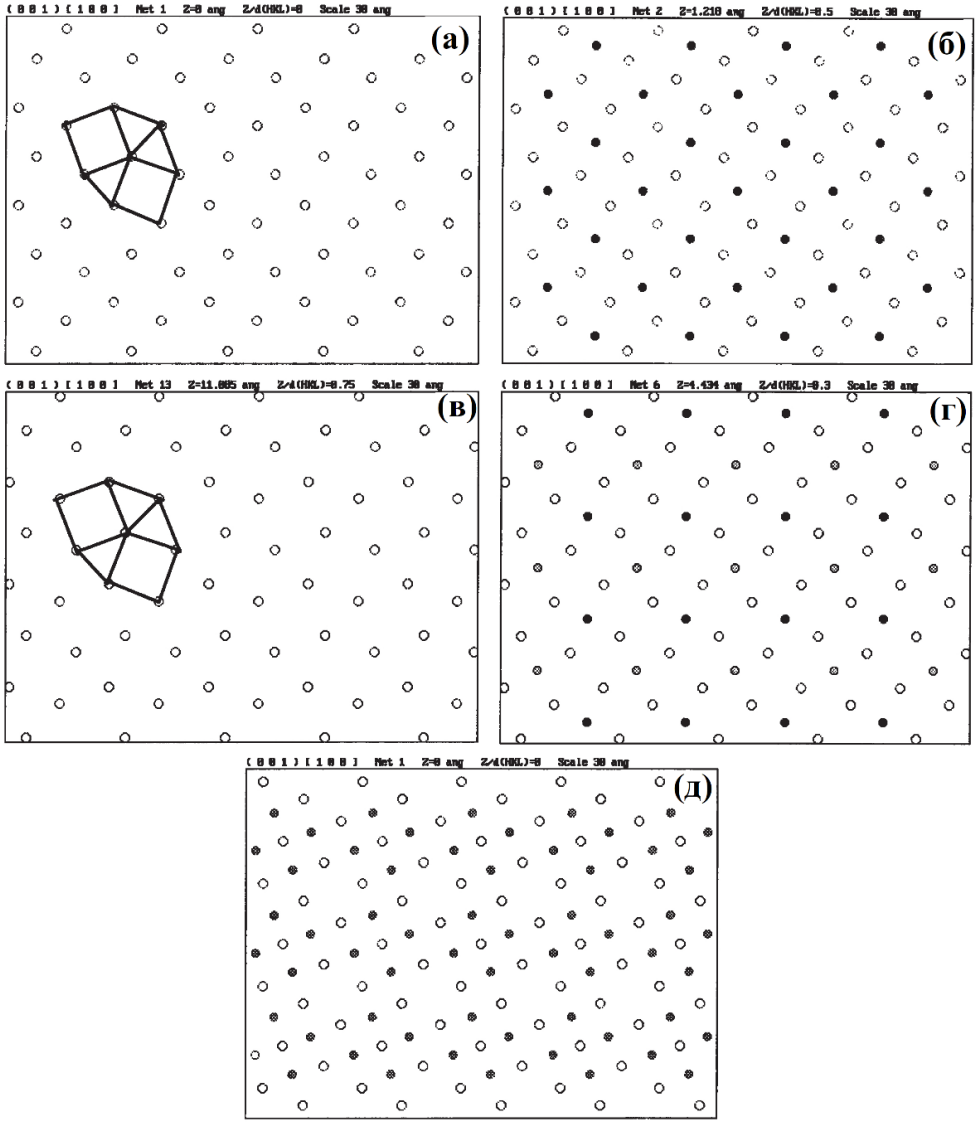


Рисунок 66. Атомные сетки в фазах Al_2Cu (а, б) и Al_7Cu_2Fe (в – д) вдоль направления, перпендикулярного плоскости (001). Линиями обозначена атомная конфигурация 43433.

Важно отметить, что локальный топологический порядок, аналогичный атомной конфигурации 43343, можно обнаружить в квазикристаллической структуре, построенной из ромбоэдров Аммана, поскольку квадраты и треугольники являются характерными сечениями кристаллографических ромбоэдров. На рисунке 67 представлены результаты компьютерного моделирования икосаэдрических квазикристаллов. Квазикристалл был построен из сплющенных и вытянутых ромбоэдров Аммана с атомами Al в вершинах. На рисунках 67, 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. В принципе, наличие сеток, подобных атомной конфигурации 43343, неизбежно, поскольку вытянутый ромбоэдр Аммана может состоять из слегка искаженного октаэдра и двух тетраэдров. Характерными сечениями октаэдров и тетраэдров являются квадраты и треугольники.

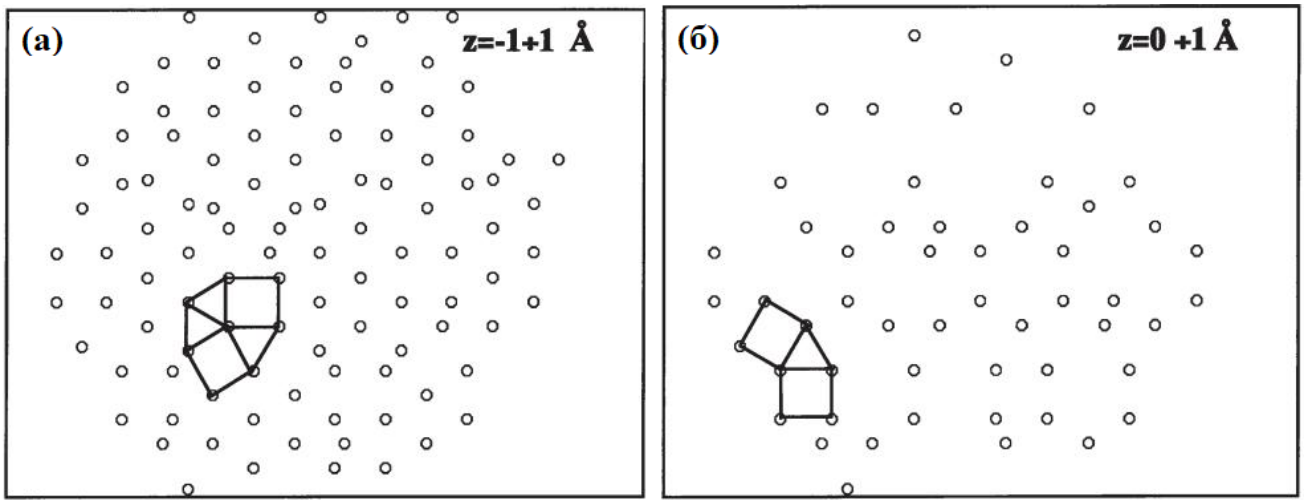


Рисунок 67. Атомные сетки в икосаэдрическом квазикристалле, построенном из ромбоэдров Аммана в плоскости, перпендикулярной оси симметрии третьего порядка. Линиями обозначена конфигурация, аналогичная атомной конфигурации 43433 для кристаллических фаз.

Таким образом, показано, что с точки зрения локальных атомных конфигураций икосаэдрический квазикристалл не является исключением, а представляет собой аналог кристаллических фаз. Как показывают результаты, приведенные в настоящем и предыдущем разделах, существуют две силы, движущие приводящие к образованию квазикристаллов твердотельные реакции: химическая гомогенизация и топологическое

упорядочение. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что химическая однородность может быть достигнута путем механического сплавления определенной продолжительности или отжига. Как было показано экспериментально, гомогенизация сплава при используемых в настоящей работе условиях (см. рисунок 62) при отжиге практически завершается примерно к 500 ^{0}C. В области температур 500 – 600 ^{0}C происходит топологическое упорядочение, ведущее к образованию гранецентрированного (F-типа) икосаэдрического квазикристалла. 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**.

2.2.1.3 Формирование квазикристаллической фазы состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ при механическом сплавлении порошков чистых металлов с последующим отжигом

Как было показано в разделе 2.2.1.1., оптимальными условиями образования квазикристаллической Al-Cu-Fe фазы являются механосплавление при добавлении в исходную смесь поверхностно-активного вещества с использованием планетарной мельницы в режиме невысокой интенсивности с последующим нагревом до температур 500 – 600 ^{0}C и выше. Было показано, что для состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в таких условиях достигается однофазное квазикристаллическое состояние с образованием равновесной гранецентрированной икосаэдрической фазы F-типа. *В настоящем разделе излагаются результаты подробного исследования фазовых превращений в сплаве $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ при указанных выше режимах обработки, результаты представленных в разделе исследований опубликованы в статьях [485 – 491].*

В качестве исходных материалов для исследований использовались порошки алюминия, меди и железа чистотой 99,9 % с размерами частиц менее 50 мкм. Смесь состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (ат. %) обрабатывалась в планетарной шаровой мельнице АГО-2У, масса порошковой загрузки составляла 15 г, масса шаровой загрузки – 150 г, диаметр шаров – 5мм, объем барабанов - 160 см^3, скорость вращения водила - 685 об/мин (соответствует режиму а1). Было приготовлено два образца, длительность обработки первого составляла 2 часа, длительность обработки второго – 4 часа.

Тепловые эффекты и температурные интервалы превращений при нагреве образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью

калориметра ДСМ-2М в атмосфере аргона, скорость нагрева составляла 16 К/мин. Отжиг образцов для исследований проводили в калориметре или в трубчатой печи, скорость нагрева составляла 16 К/мин, по достижении необходимой температуры образцы охлаждались без выдержки со скоростью 64 К/мин.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 на Co K_α излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Мёссбауэровскую спектроскопию проводили на источнике в Co^{57} в решетке Rh в режиме движения источника с постоянными ускорениями. Анализ мёсбауэровских спектров проводился с помощью пакета программ “Normos”.

Рентгеновские дифрактограммы механосплавленных образцов представлены на рисунках 68 и 69. Образец, подвергнутый обработке в течение 2 часов (рисунок 68), содержит две интерметаллидные фазы: твердый раствор с ОЦК структурой типа А2 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 (рисунок 69) 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 А2 и упорядочиванию твердого раствора по структурному типу $D0_3$.

На рисунке 70 представлены калориметрические кривые тепловыделения исследуемых сплавов. Для обоих образцов наблюдается размытый экзотермический эффект с несколькими пиками. Для изучения соответствия наблюдаемых тепловых эффектов протекающим фазовым превращениям, непосредственно в калориметре проводили отжиг образцов, температуры отжигов обозначены стрелками у кривых, отжиги при температурах выше 500 ^{0}C проводились при тех же условиях, но в трубчатой печи. Дифрактограммы отожженных образцов представлены на рисунках 68 и 69, на рисунке 71 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 ^{0}C) происходит превращение тройной фазы со структурой А2 в фазу со структурой $D0_3$. На этом этапе также происходит постепенное растворение в интерметаллической матрице непрореагировавших при механосплавлении чистых элементов, содержание двойного интеметаллида Al_2Cu при этом возрастает до 10-15 объёмных процентов.

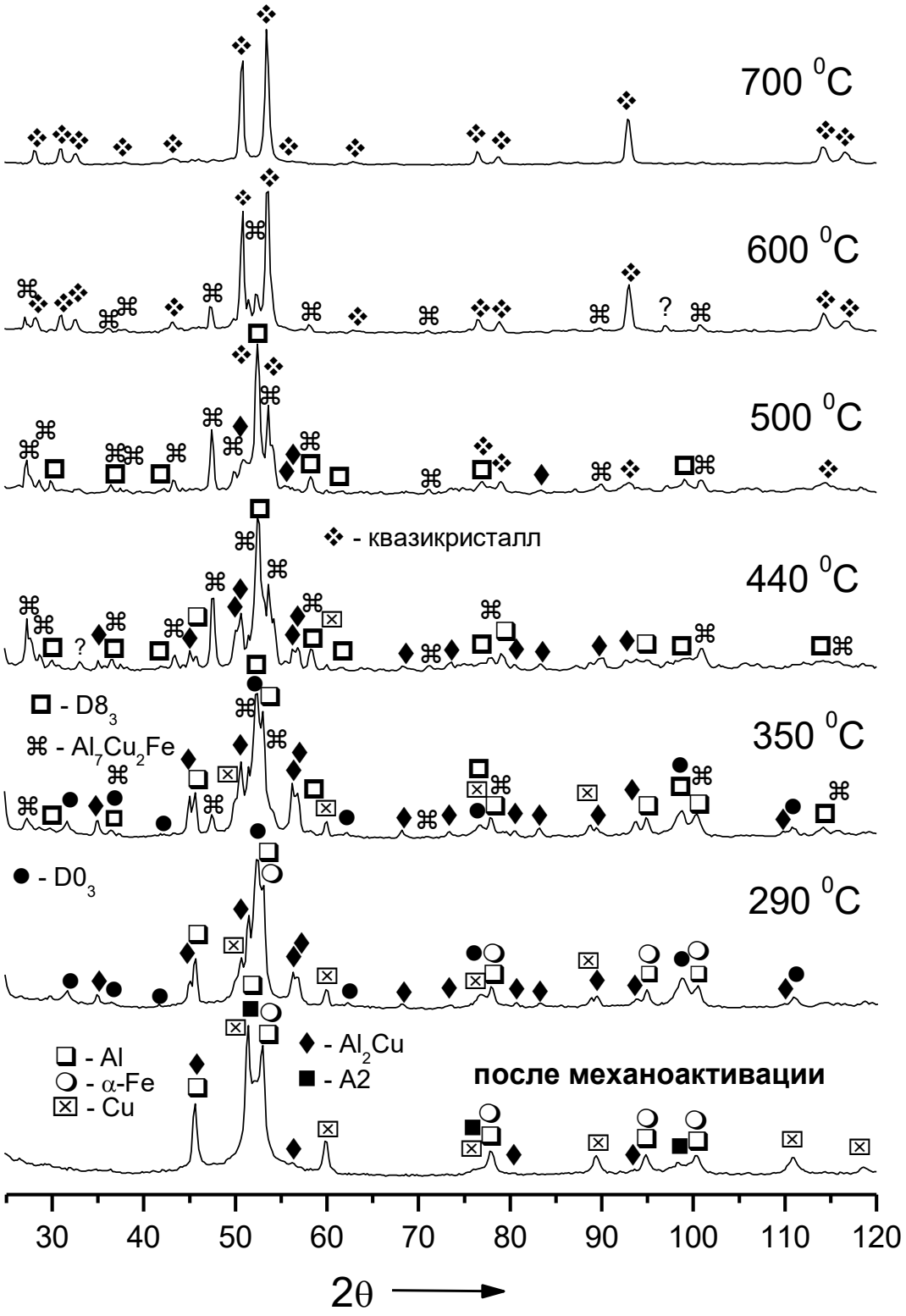


Рисунок 68. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученных совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение двух часов. Вблизи дифракционных спектров приведены температуры отжига.

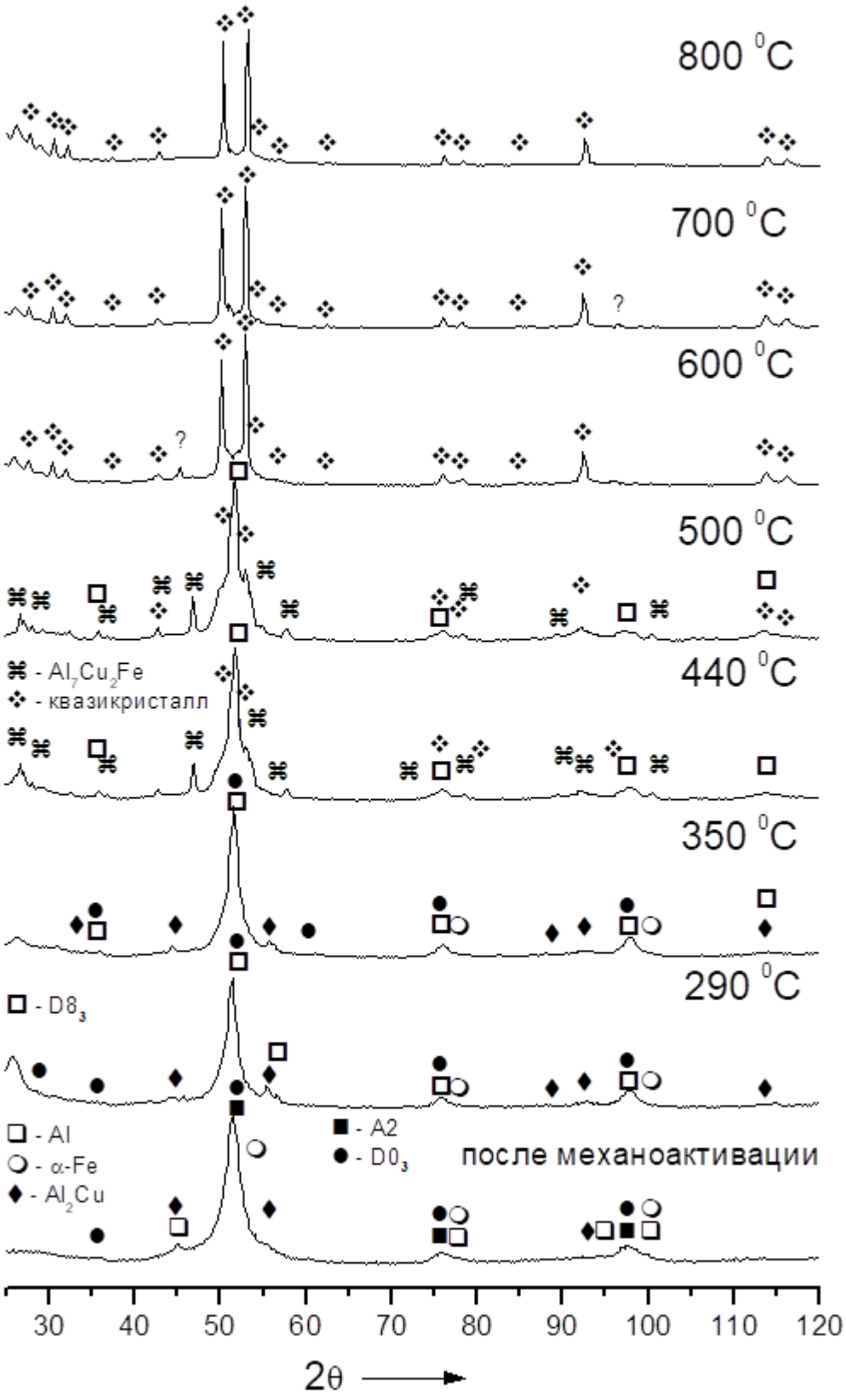


Рисунок 69. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученных совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырёх часов. Вблизи дифракционных спектров приведены температуры отжига.

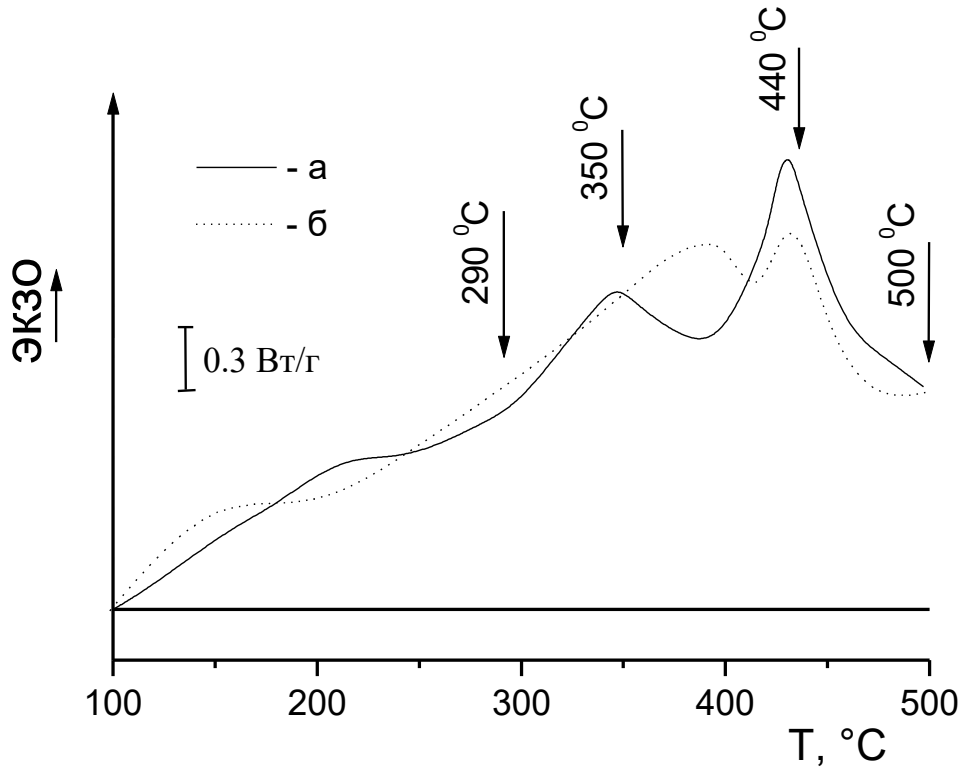


Рисунок 70. Калориметрические кривые тепловыделения образцов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученных полученных совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме а1 в течение (а) двух и (б) четырех часов.

В следующем температурном интервале (T = 350 - 500 ^{0}C для сплава, обработанного в течение двух часов и 290 - 350 ^{0}C для сплава, обработанного в течение четырех часов) происходит превращение фазы со структурой $D0_3$. в фазу со структурой $D8_3$. На дифрактограмме отожженного при 440 ^{0}C образца, обработанного в течение двух часов, наблюдается слабый пик, который можно отнести к метастабильной фазе Al_9Fe_2 со структурой D8d [492]. Образование фазы Al_9Fe_2 наблюдали при эпитаксиальном осаждении железа на монокристалл алюминия [493] и в сплавах, закаленных из жидкого состояния [494], в работе [495] на основе данных мёссбауэровской спектроскопии предположили образование кластеров этой фазы на начальном этапе механического сплавления в системе Al-Fe. В интервале = 350 - 440 ^{0}C для обоих образцов наблюдается образование фазы Al_7Cu_2Fe, образование квазикристаллической фазы начинается при нагреве выше 440 ^{0}C и 350 ^{0}C для образцов, обработанных в течение 2 и 4 часов, соответственно. Рентгенографически однофазное квазикристаллическое состояние в этих образцах наблюдается, соответственно, при достижении температур 700 ^{0}C и 600 ^{0}C. На дифрактограммах образцов, нагретых до указанных температур, наблюдаются слабые пики, не относящиеся к квазикристаллической фазе, которые могут свидетельствовать о

присутствии незначительных количеств одной из аппроксимантных фаз [13].

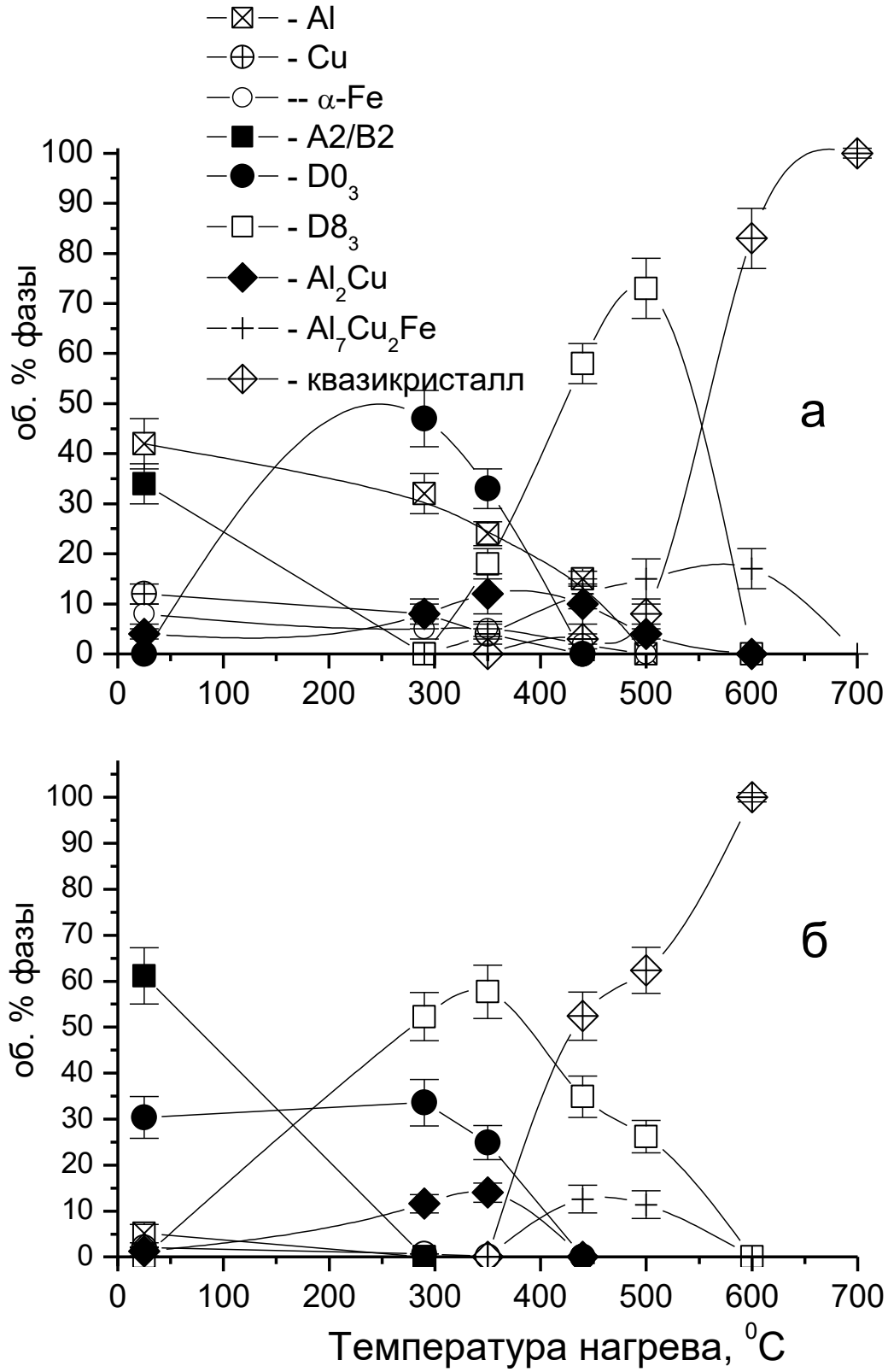


Рисунок 71. Эволюция фазового состава при нагреве образцов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученных полученных совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение (а) двух и (б) четырех часов.

Мёссбауэровские данные показывают, что фаза α-Fe остается в образцах вплоть до 350 ^{0}C, то есть сохраняется после исчезновения различимых рентгеновских линий этой фазы. Спектры для образцов, нагретых до температур менее 350 ^{0}C после механоактивации в течение 4 часов, приведены на рисунке 72. Спектры состоят из центральной компоненты (дублета) и секстета, соответствующего непрореагировавшему Fe. По данным мёссбауэровской спектроскопии было рассчитано содержание фазы α-Fe в образцах, области существования фаз на рисунке 71 приведены с учетом этих данных.

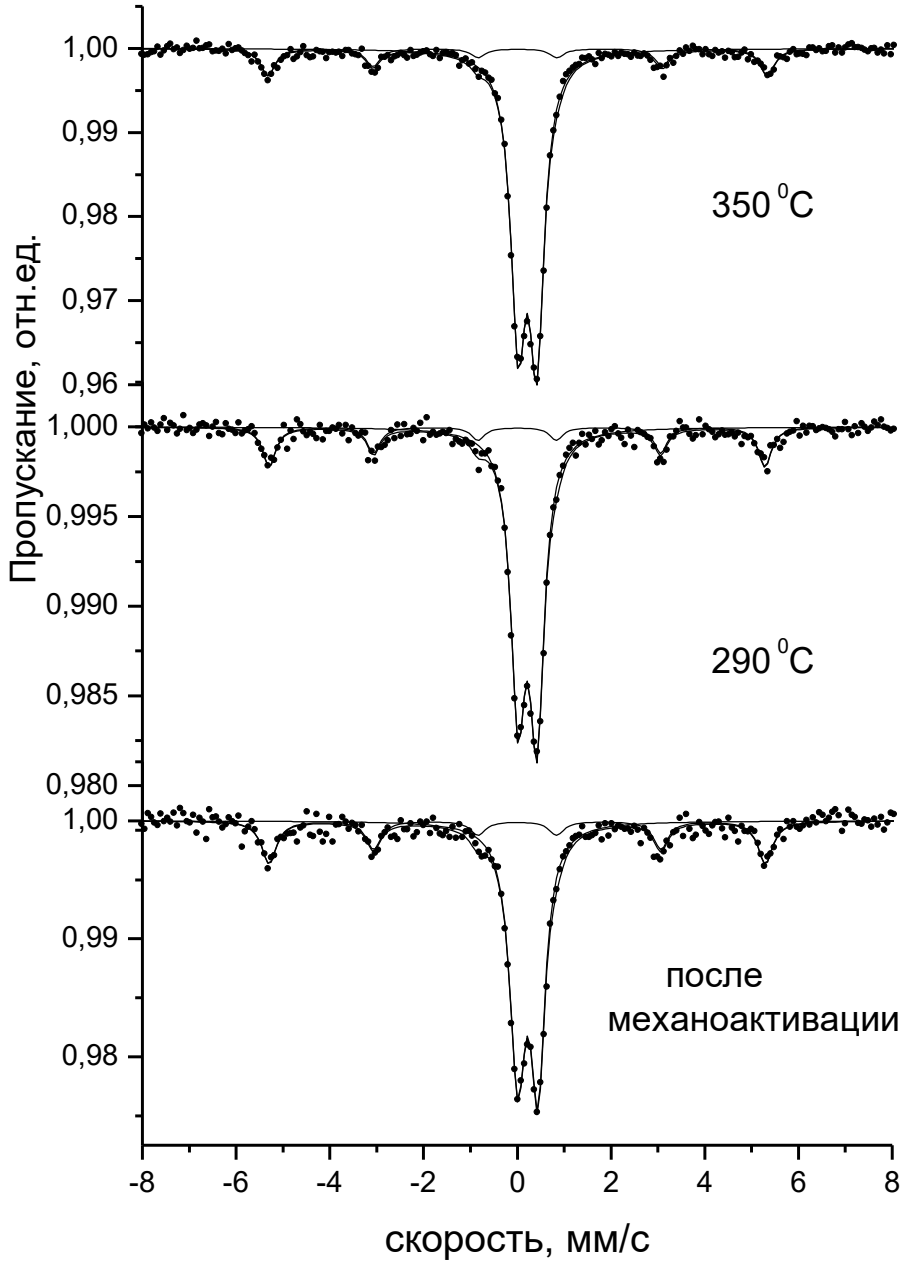


Рисунок 72. Мёссбауэровские спектры сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов.

Температуры нагрева указаны около спектров.

На рисунке 73 приведены центральные области мёссбауэровских спектров исходного и отожженных образцов. Для образцов, нагретых до температур ниже 350 ^{0}C, на этом рисунке приведен результат вычитания отвечающего α-Fe секстета из общего спектра. Спектры сплавов, отожженных до температур выше 350 ^{0}C, состоят только из центральной компоненты. В соответствии с представлениями [496], для получения «эффективных» значений изомерного сдвига δ, квадрупольного расщепления Δ и ширины линии на полувысоте Г, центральная компонента спектров этих образцов вначале была аппроксимированы одним дублетом. По сравнению с данными [497] для кристаллического сплава исследуемого состава (δ = 0.23 мм/с и Δ = 0.41 мм/с), центральная компонента для неотожженного образца незначительно уширена и смещена в сторону меньших скоростей.

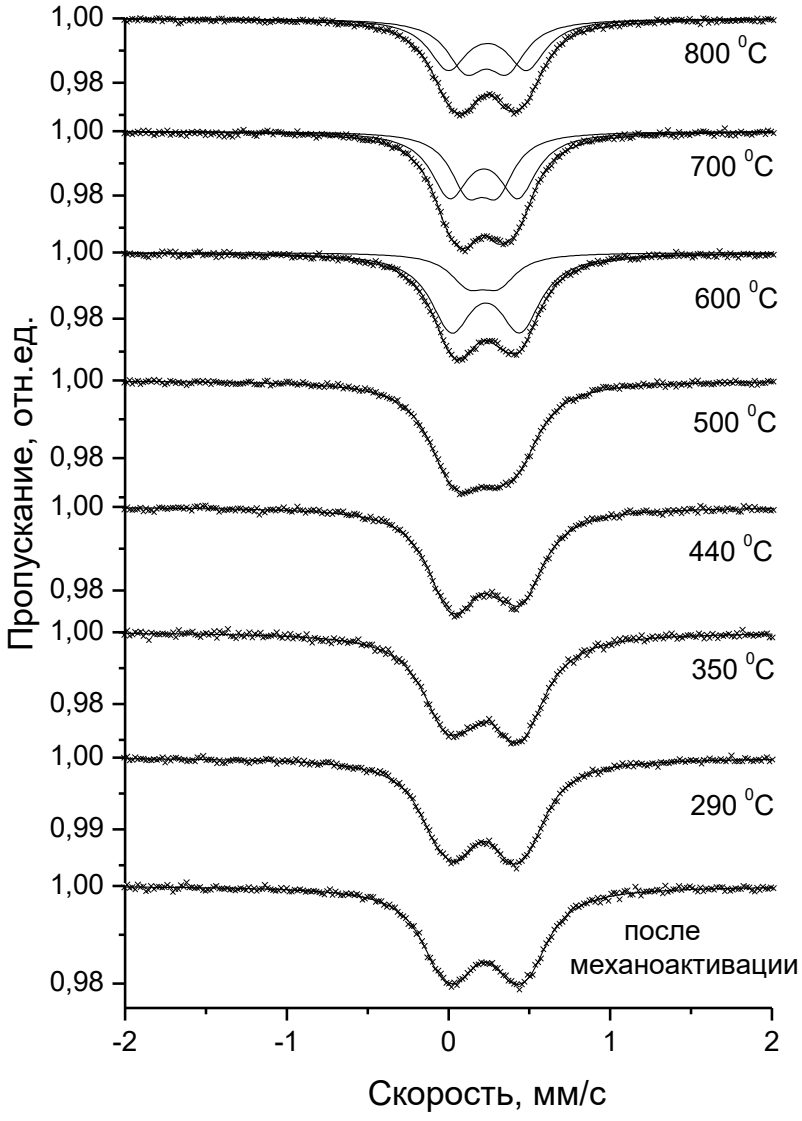


Рисунок 73. Центральные области мёссбауэровских спектров сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в

течение четырех часов. Температуры нагрева указаны около спектров.

Отжиг образцов, как рассматривалось выше, ведет к последовательному превращению фазы со структурой A2/B2 в фазу со структурой $D0_3$ и затем в фазу со структурой $D8_3$, причем данные о кристаллографии этих фаз позволяют сделать вывод о близости конфигураций локального окружения атомов в этих фазах, чем объясняется отсутствие существенных изменений параметров мёссбауэровских спектров в процессе нагрева. Как показано на рисунке 74, эффективное значение δ колеблется в интервале 0,22 – 0,24 мм/с во всем температурном интервале. Значения же Δ плавно снижаются вплоть до температуры 440 ^{0}C, при более высоких температурах этот параметр меняется скачкообразно и нелинейно.

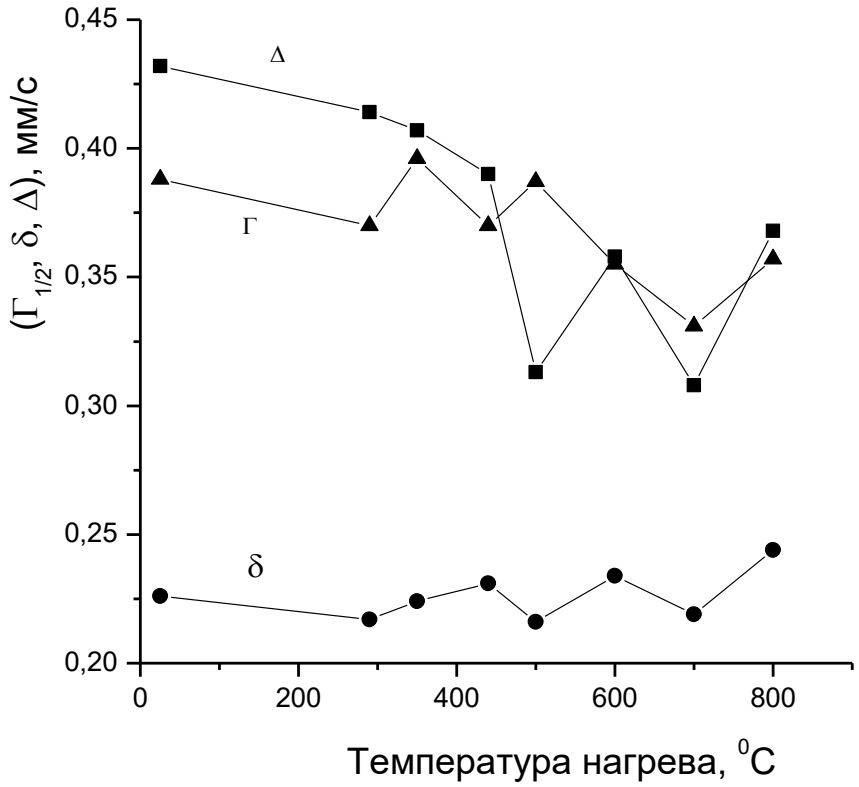


Рисунок 74. Влияние температуры нагрева на значения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ и ширины линии на полувысоте $\Gamma_{1/2}$ при описании центральной компоненты мёссбауэровских спектров сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов, одним дублетом.

Анализ распределения квадрупольных расщеплений P(Δ) для квазикристаллических сплавов показывает, что описание мёссбауэровских спектров исследуемых образцов с помощью только одного дублета не является достаточно точным описанием сверхтонких электрических взаимодействий [498]. Для более корректной интерпретации результатов

мёссбауэровской спектроскопии проводилось разложение центральной компоненты спектров на несколько компонент, основываясь на физически корректном значении ширины линии $\Gamma_{1/2}$, составляющим 20 - 23 мм/с [499]. Для образца непосредственно после механосплавлением наилучшее соответствие было получено с использованием трех дублетов, мёссбауэровские спектры образцов, отожженных при 290 и 350 ^{0}C, также описывались тремя дублетами, но только один из них имеет значения δ и Δ, равные наблюдаемым для исходного механосплавленного образца. Сравнивая эти данные с результатами рентгеновской дифракции, можно предположить, что дублет с параметрами δ = 0,22 мм/с и Δ = 0,44 мм/с относится к фазе со структурой $D0_3$; соответственно, два других дублета могут быть связаны с фазой на основе твердого раствора со структурой A2/B2.

Параметры компонентов мёссбауэровских спектров представлены в таблице 19. Анализ литературы показал, что значения как δ, так и Δ для фаз исследуемой системы очень чувствительны к химическому составу, так для упорядоченных эквиатомных образцов AlFe мёссбауэровский спектр представляет собой синглет с δ = 0,28 мм/с [500], но для раствора, содержащего 50 ат. % Al и 25 ат. % Cu, наблюдалось появление дублета с δ = 0,33 мм/с и Δ = 0,25 мм/с [442]. В настоящей работе этой фазе, вероятно, отвечают два дублета, можно предположить, что эти два компонента относятся к упорядоченной и неупорядоченной области этого твердого раствора.

Таблица 19. Параметры компонент мёссбауэровских спектров, относящихся к сосуществующим фазам в сплаве $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученном совместной мёханоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов с последующими отжигами при различных температурах.

Фаза	Дублет 1		Дублет 2	
	δ, мм/с	Δ, мм/с	δ, мм/с	Δ, мм/с
A2/B2	0,44	0,27	-0,02	0,27
$D0_3$	0,22	0,41-0,43	-	-
$D8_3$	0,35-0,41	0,42-0,44	0,04-0,10	0,37-0,44
pQC (?)	0,24	0,50	0,23	0,33
iQC	0,22-0,24	0,42-0,49	0,21-0,22	0,18-0,24

На рисунке 75 показаны изменения параметров мёссбауэровских 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 ^{0}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.

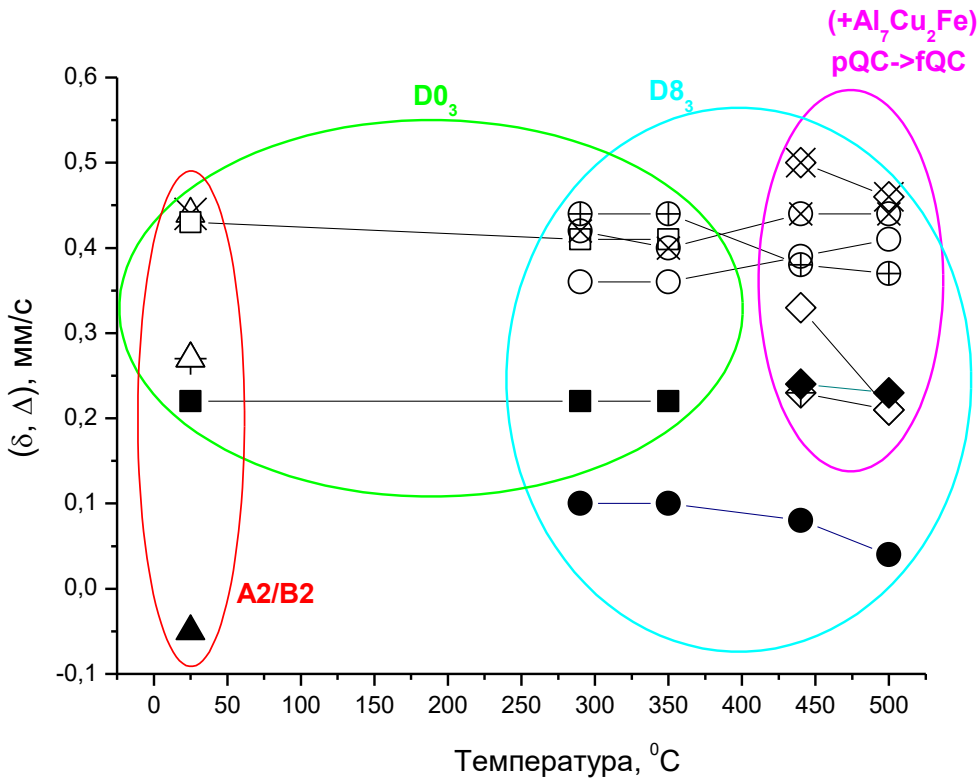


Рисунок 75. Влияние температуры нагрева на значения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ при аппроксимации центральной составляющей мёссбауэровских спектров сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов, несколькими компонентами

Квазикристаллическая фаза, начинающая образовываться при 440 ^{0}C, была, в соответствии с данными [497] аппроксимирована двумя симметричными дублетами с близкими изомерными сдвигами и различными квадрупольными расщеплениями. Только один дублет, относящийся к квазикристаллической фазе, обладает значениями δ и Δ, близкими к полученным для стабильной квазикристаллической фазы fQC [440]. Второй дублет обладает значением Δ = 0,33 мм/с, значительно превышающим величину Δ = 0,24 мм/с, которая наблюдалось для этого дублета для стабильной фазы. Можно предположить, что в сплаве при 440 ^{0}C, образуется метастабильная примитивная кубическая икосаэдрическая квазикристаллическая фаза (pQC), которая была обнаружена ранее (см. раздел 2.2.1.1) в механически сплавленных образцах. Как было показано в [442], эта фаза имеет суммарное (рассчитанное при описании спектра одним дублетом) значение Δ = 0,41 - 0,43 мм/с, что значительно выше суммарного значения для стабильного гранецентрированного кубического икосаэдрического квазикристалла (Δ = 0,37 - 0,38 мм/с). С другой стороны, следует учитывать, что один из дублетов, составляющих

мёссбауэровский спектр для сплавов, отожженных при температурах 440 и 500 ^{0}C, является суперпозицией, одна из компонент которой отвечает атомам железа в фазе Al_7Cu_2Fe. Вычленение этой компоненты из спектра затруднительно, поскольку, как обсуждалось выше в разделе 2.2.1.1, параметры мёссбауэровского спектра этой фазы очень сильно зависят от степени дефектности её кристаллической структуры. С учетом того, что содержание фазы Al_7Cu_2Fe в сплаве при этих температурах составляет около 10 об. %, её вкладом в данном рассмотрении было решено пренебречь.

Дальнейший нагрев сплава до 500 ^{0}C приводит к уменьшению Δ для второго дублета квазикристаллической фазы до значения, близкого к значению для стабильной fQC-фазы. С учетом того, что содержание фазы Al_7Cu_2Fe в сплавах после отжига при температурах 440 и 500 ^{0}C одинаково, наблюдаемое изменение значения параметра Δ можно рассматривать как свидетельство перехода примитивной фазы pQC в стабильную фазу fQC.

Зная площадь подспектров, относящихся к каждой фазе, можно рассчитать относительное количество атомов Fe, относящихся к каждой из железосодержащих фаз. На рисунке 76 показаны зависимости количества атомов Fe в различных фаза от температуры нагрева. К сожалению, поскольку точный химический состав фаз A2/B2, $D0_3$ и $D8_3$ неизвестен, корректное количественное сравнение данных о фазовом составе, полученных с помощью рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии, невозможно; тем не менее, зависимости содержания фаз от температуры, полученные обоими методами, показывают одинаковые тенденции, ср. рисунки 71 и 76.

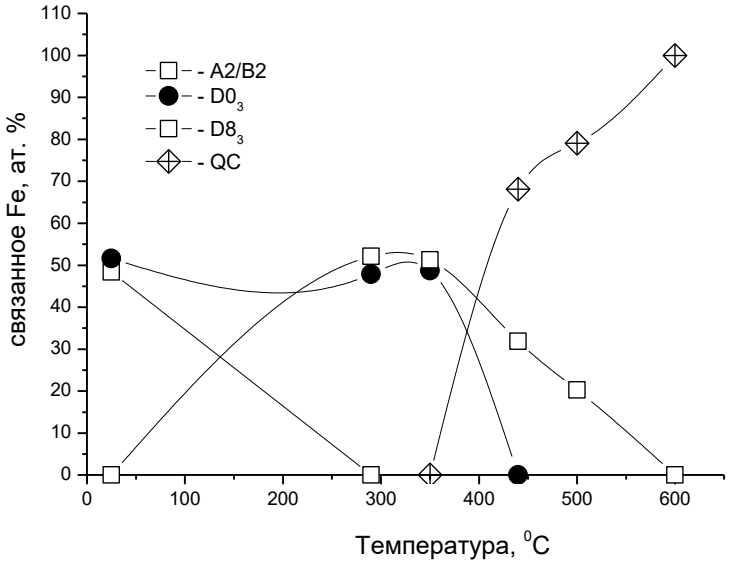


Рисунок 76. Зависимости количества атомов Fe, связанных в различных фазах, от температуры нагрева сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов.

Следует также отметить, что мёссбауэровская спектроскопия позволила подтвердить сделанный ранее на основе рентгенофазового анализа вывод о том, что фаза $D8_3$ содержит значительное количество железа, то есть её химический состав очень далек от ее прототипа – фазы Al_4Cu_9. Это подтверждает предположение о том, что фаза $D8_3$, как и $D0_3$, 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 раствора.

Для образцов после нагрева до температур 600, 700 и 800 ^{0}C, находящихся, по данным рентгеноструктурного анализа, в однофазном квазикристаллическом состоянии, мёссбауэровские спектры были аппроксимированы также двумя дублетами, как это показано на рисунке 73. Эволюция параметров сверхтонкого взаимодействия с увеличением температуры нагрева приведена на рисунке 77. Увеличение температуры нагрева от 700 to 800 ^{0}C ведет к существенному увеличению как изомерного сдвига, так и квадрупольного расщепления для обоих дублетов. Данные работы [440] для икосаэдрической квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe также приведены на рисунке 77. Сравнение наших данных с литературными показывает, что параметры, соответствующие полностью упорядоченному однофазному квазикристаллическому состоянию в нашем случае достигаются только после нагрева до температуры 800 ^{0}C. Таким образом, данные мёссбауэровской спектроскопии подтверждают сделанное выше предположение о продолжении процессов упорядочения в исследуемых сплавах даже после достижения, по рентгеноструктурным данным, однофазного квазикристаллического состояния. Распределения сверхтонких электрических полей $p(\Delta)$, полученные для сплавов, отожжённых при температурах 600 ^{0}C и 700 ^{0}C (рисунок 78) подтверждают предположение о наличии в них фазовой и структурной неоднородности.

Обобщая представленные в разделе экспериментальные результаты, можно заключить, что фазовые и структурные превращения в тройной системе Al-Cu-Fe при механическом сплавлении и последующем нагреве определяются тенденцией к гомогенизации химического состава образцов. Благодаря достаточно высокой химической и структурной однородности механосплавленного порошка, для достижения конечной квазикристаллической структуры требуются относительно небольшие изменения локального окружения атомов. Незначительность вариаций δ в исследованном температурном интервале указывает на то, что происходящие при нагреве изменения локальных атомных конфигураций не оказывают существенного влияния на сферическое распределение электронов. Значительные изменения Δ и Γ при температуре около 400 ^{0}C,

очевидно, соответствуют переходу локальных атомных конфигураций от характерных для тройных структур на основе ОЦК решетки к близким к свойственным исследуемой квазикристаллической фазе.

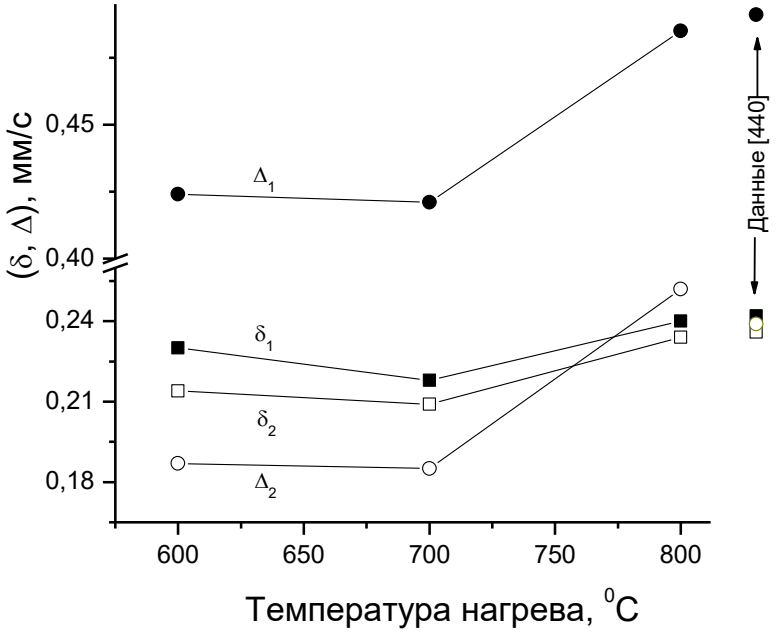


Рисунок 77. Влияние температуры нагрева на значения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ при аппроксимации мёссбауэровских спектров квазикристаллического сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов, двумя дублетами.

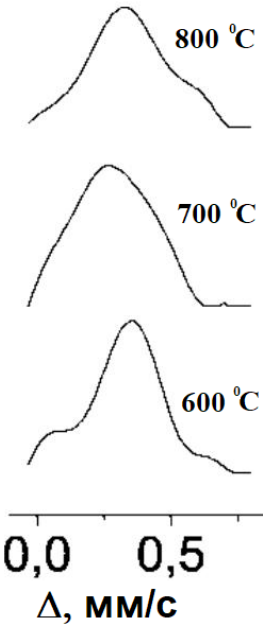


Рисунок 78. Влияние температуры нагрева на распределения сверхтонких электрических полей p(Δ) квазикристаллического сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного совместной механоактивацией порошков чистых металлов в режиме a1 в течение четырех часов и отжигом при указанных температурах.

2.2.1.4 Формирование квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe при двухэтапном механическом сплавлении с последующим отжигом

Изложенные в разделах 2.2.1.1 и 2.2.1.3 экспериментальные результаты показывают, что как при механическом сплавлении, так и на начальных этапах последующего отжига сперва формируются фазы, обогащенные железом или медью, гомогенизация же сплава происходит на последующем этапе. Представлялось интересным исследовать возможность ускорения процесса гомогенизации при использовании в качестве исходного материала предварительно сформированного пересыщенного твердого раствора железа в меди. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статьях [487, 488]*.

На первом этапе смесь порошков железа и меди, соответствующая составу $Cu_{65}Fe_{35}$ обрабатывалась в течение 4 часов в мельнице АГО-2У при скорости вращения водила 1200 об/мин (примерно соответствует режиму а3) для получения пересыщенного твердого раствора. Рентгеновская дифрактограмма полученного сплава, представленная на рисунке 79, а, показывает образование пересыщенного твёрдого раствора на основе меди в соответствии с известными (см. раздел 1.3.2.1) для системы Cu-Fe закономерностями. Затем этот сплав смешивался с дополнительным чистым Al в соотношении, соответствующем составу $Al_{70}(CuFe)_{30}$, (общий состав сплава $Al_{70}Cu_{19,5}Fe_{10,5}$) и обрабатывалась в той же мельнице при скорости вращения водила 685 об/мин (режим а1) в течение 5 и 15 минут. Рисунок 79, б, показывает, что даже после 15 минут измельчения не происходит никаких фазовых превращений, а на дифрактограмме наблюдается смесь чистого Al и пересыщенного твердого раствора Cu–Fe. Нагрев измельченных порошков до повышенных температур сопровождается размытым экзотермическим эффектом, см. рисунок 80. Для обоих времен механоактивационной обработки на калориметрических кривых наблюдаются два пика при температурах около 450 и 475 ^{0}C. Форма первого пика практически одинакова для обоих времен измельчения, второй же пик заметно уже и сильно выражен для порошка, полученного механоактивацией в течение 5 мин, а для порошка, полученного механоактивацией в течение 15 мин, он выражен слабее.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, механосплавленных в течение 5 и 15 мин. после дополнительного отжига в течение 30 мин. при 800 ^{0}C, представлены на рисунке 79, в и г. Для образца, механоактивированного в течение 5 мин., наблюдается многофазная структура (рисунок 79, в), содержание квазикристаллической фазы в образце не превышает 45 об.%, причем, судя по дифракционным линиям, в этом случае образуется примитивная икосаэдрическая фаза pQC. Отжиг же сплава, подвергнутого механоактивационной

обработке в течение 15 мин., приводит к образованию практически однофазной квазикристаллической структуры (рисунок 79, г). Вероятно, степень перемешивания исходной смеси порошков Al и твердого раствора Cu-Fe, достигнутая после 5 мин обработки, недостаточна для того, чтобы последующая гомогенизация сплава в процессе отжига обеспечила химическую однородность структуры, поэтому результатом отжига в этом случае, наряду с формированием квазикристаллической фазы, является образование упорядоченного твердого раствора со структурой B2. Кроме того, для этого образца наблюдаются слабые пики, которые, вероятно, принадлежат фазе со структурой $D8_3$, (рисунок 79, в), присутствие этой фазы в небольших количествах также обнаружено для отожженного образца, механоактивированного в течение 15 мин, в котором количество стабильной квазикристаллической фазы fQC превышает 97 об.% (рисунок 79, г).

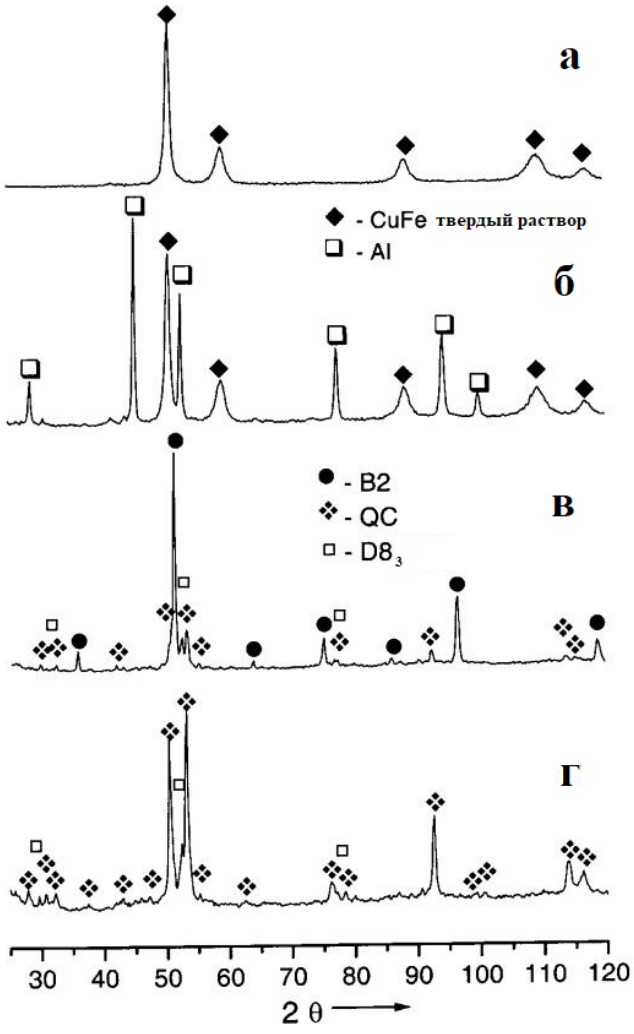


Рисунок 79. Рентгеновские дифрактограммы (а) исходного твердого раствора Cu–Fe, (б) смесь Al и твердого раствора Cu–Fe после механоактивации в течение 15 мин (в) смесь Al и твердого раствора Cu–Fe после механоактивации в течение 5 мин и отжига в течение 30 мин при 800 °C, и (г) смесь Al и твердого раствора Cu–Fe после механоактивации в течение 15 мин и отжига в течение 30 мин при 800 °C.

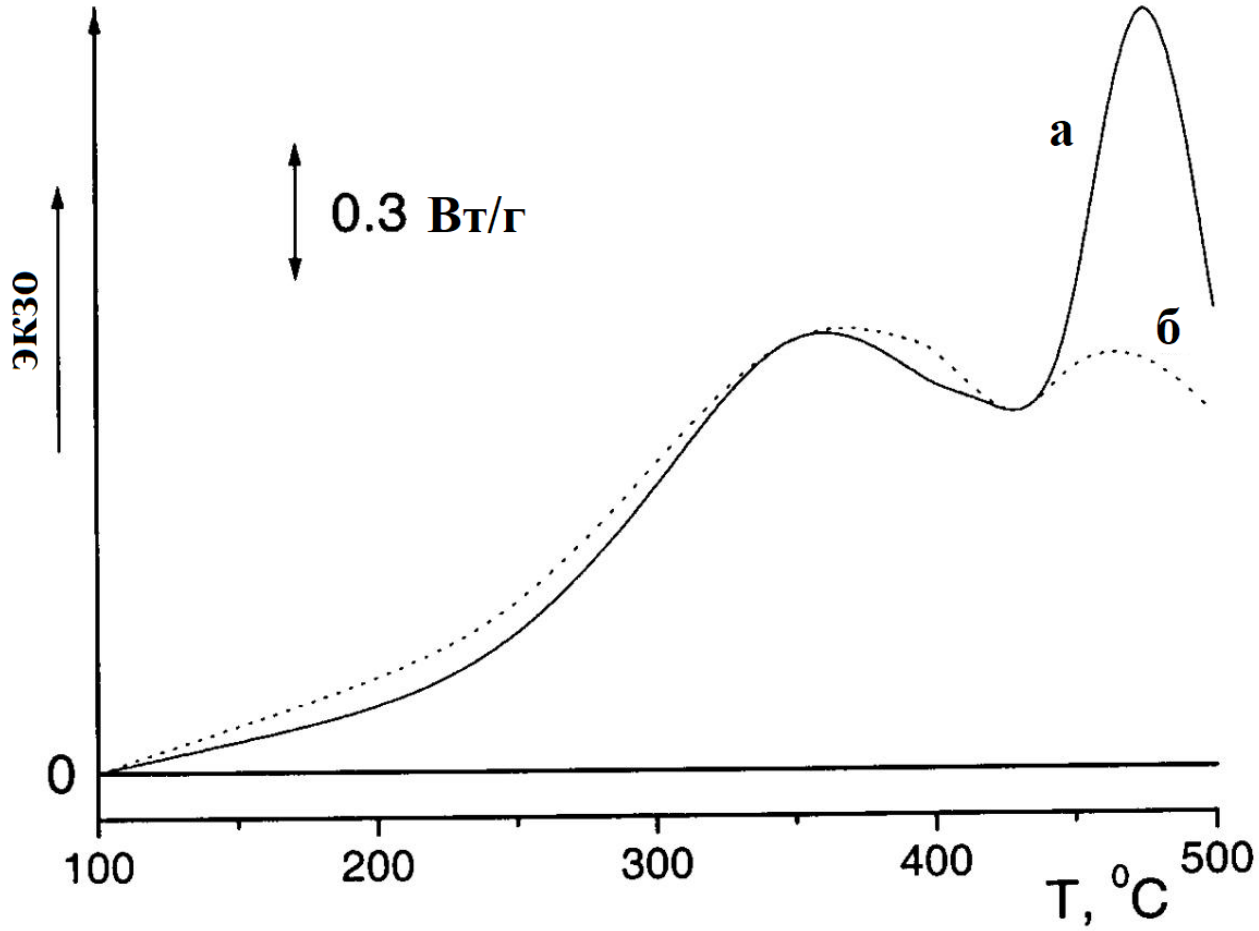


Рисунок 80. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 16 К/мин для образцов $Al_{70}(CuFe)_{30}$, механосплавленных в течение (а) 5 и (б) 15 мин.

На основании полученных результатов можно объяснить различие между вторыми пиками на калориметрических кривых после механоактивации в течение 5 и 15 минут. Можно предположить, что для первого случая этот пик связан с образованием богатого железом твердого раствора со структурой B2, теплота образования которого, как показано в настоящей работе (см. таблицу 2), может составлять до -70 кДж/моль. Для сплава, полученного механоактивацией в течение 5 минут, эта фаза образуется в значительном количестве, тогда как для сплава после 15 минут обработки, когда однородность механосплавленного порошка достаточна для образования тройных интерметаллидов путем постепенной взаимодиффузии, в отожженном образце наблюдается только следовое количество фазы твердого раствора.

Сравнивая калориметрические кривые, представленные на рисунках 80 и 70, можно заметить очевидное различие, что свидетельствует о том, что последовательность фазовых превращений при нагреве механосплавленной смеси пересыщенного твердого раствора Cu-Fe и чистого Al отличается от имеющей место при нагреве сплава, полученного

механосплавлением чистых металлов.

По схожей схеме был изготовлен ещё один сплав исследуемой системы. Смесь элементарных порошков Cu и Fe в атомном соотношении 2:1 обрабатывали в планетарной мельнице АГО-2У при скорости вращения водила 1235 об/мин (режим а3) в течение 6 ч для образования однофазного твердого раствора. Затем этот сплав смешивали с порошком алюминия так, чтобы состав смеси был $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$. Эту новую смесь обрабатывали в той же мельнице со скоростью вращения водила 685 об/мин (режим а1) в течение 15 мин. Характер представленной на рисунке 81 калориметрической кривой для полученного сплава очень близок к наблюдаемому на рисунке 80 для обсуждаемого выше сплава $Al_{70}(CuFe)_{30}$ (общий состав $Al_{70}Cu_{19,5}Fe_{10,5}$), также полученного механоактивацией смеси алюминия и твердого раствора на основе меди в течение 15 мин. Для исследования фазовых превращений при нагреве, сплав отжигали при отмеченных стрелками на калориметрической кривой (рисунок 81) температурах.

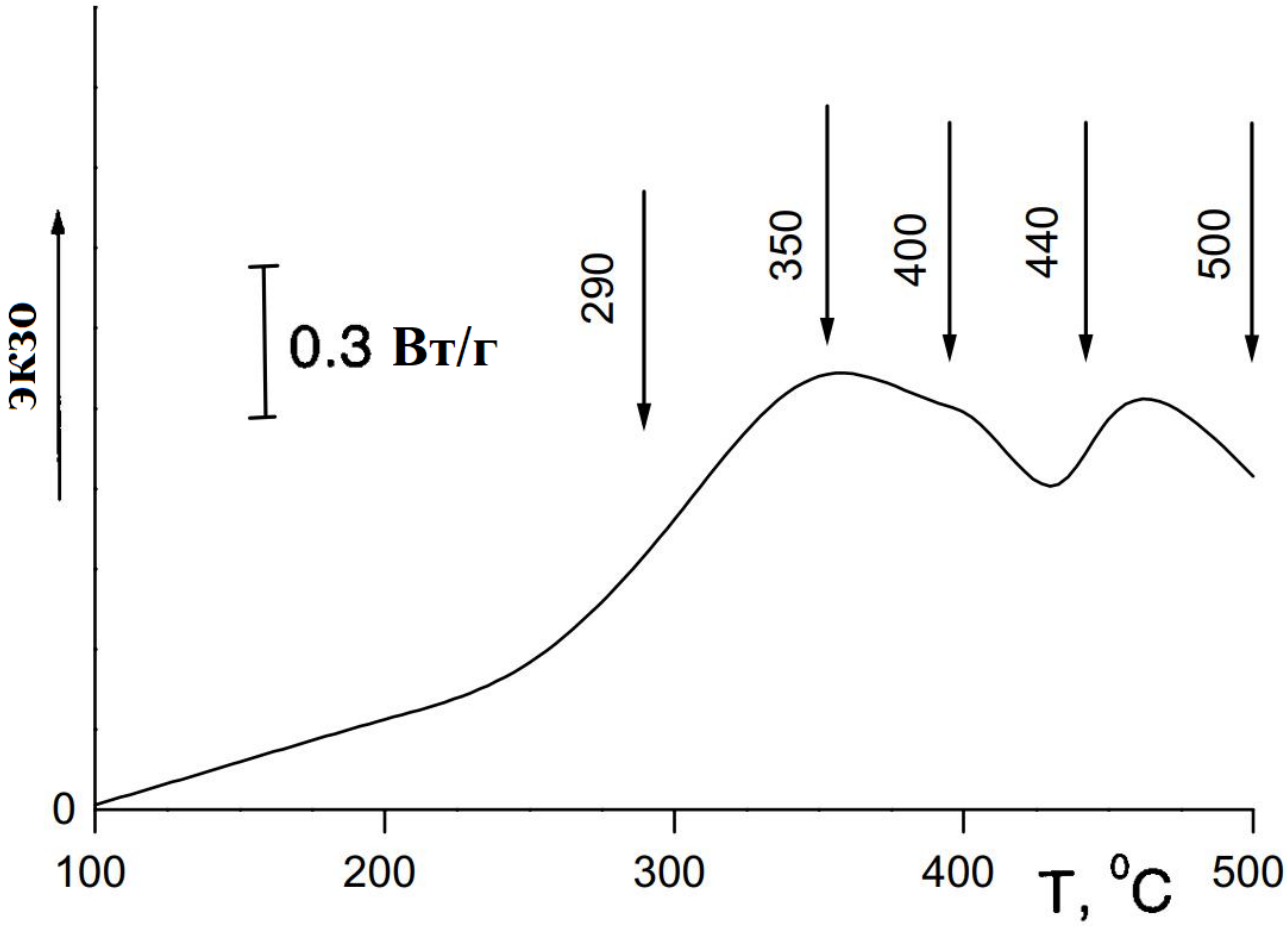


Рисунок 81. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 16 К/мин для сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин.

Представленные на рисунке 82 рентгеновские дифрактограммы механосплавленного порошка показывают присутствие смеси элементарного Al и твердого раствора Cu(Fe), нагрев вплоть до температур 350 ^{0}C не сопровождается каким-либо изменением фазового состава. При температурах около 400 ^{0}C происходит одновременное образование фаз Al_2Cu, Al_7Cu_2Fe и твердого раствора со структурой A2, в котором при дальнейшем нагреве происходит упорядочение по структурному типу B2. Зависимость фазового состава от температуры нагрева представлена на рисунке 83. Резкое уменьшение содержания Cu(Fe) происходит примерно при 400 ^{0}C, что хорошо согласуется с известными данными по температурам распада пересыщенного твердого раствора системы Cu-Fe, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа [276] и магнитных измерений [278]. В следующем температурном интервале (500 – 700 ^{0}C) содержание фаз Al, Cu(Fe) и фазы Al_2Cu снижается вплоть до их полного исчезновения, фаза Al_7Cu_2Fe исчезает после нагрева до 800 ^{0}C. Образование квазикристаллической фазы начинается выше 500 ^{0}C, но даже после нагрева до 800 ^{0}C в сплаве присутствует около 20 об.% фазы A2/B2. Приведенные на рисунке 83 зависимости фазового состава от температуры нагрева позволяют предположить, что в данном случае формирование фазы Al_7Cu_2Fe происходит не через взаимодействие фаз Al_2Cu и твердого раствора, а непосредственно из исходных компонентов. Важным отличием эволюции фазового состава при механическом сплавлении алюминия и твердого раствора Cu(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 $D8_3$, более того (ср. рисунки 83 и 71) количество образующейся фазы твердого раствора A2/B2 в случае в первом случае заметно меньше, чем во втором. Из рисунка 83 следует, что квазикристаллическая фаза при отжиге сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, полученного механосплавленнием из смеси алюминия и твердого железомедного раствора параллельно имеет своим непосредственными предшественниками твердый раствор и интерметаллид Al_7Cu_2Fe, что может указывать на правильность приведенных в разделе 2.2.1.2 представлений о механизме формирования квазикристаллов в исследуемой системе.

На рисунке 84 показаны мёссбауэровские спектры исследованных образцов и соответствующие распределения свехтонких магнитных полей p(H). Спектр сплава после механоактивации представляет собой аморфоподобный секстет и отвечает пересыщенному твердому раствору Cu(Fe) с содержанием Fe около 60 ат.% [280, 287, 292]. Небольшой пик в распределении p(H) при H = 33 Тл свидетельствует о наличии небольшого количества α-Fe, которому в мёсссбауэровском спектре отвечает слабый острый секстет в спектре, который становится более заметным после нагрева сплава до 350 ^{0}C.

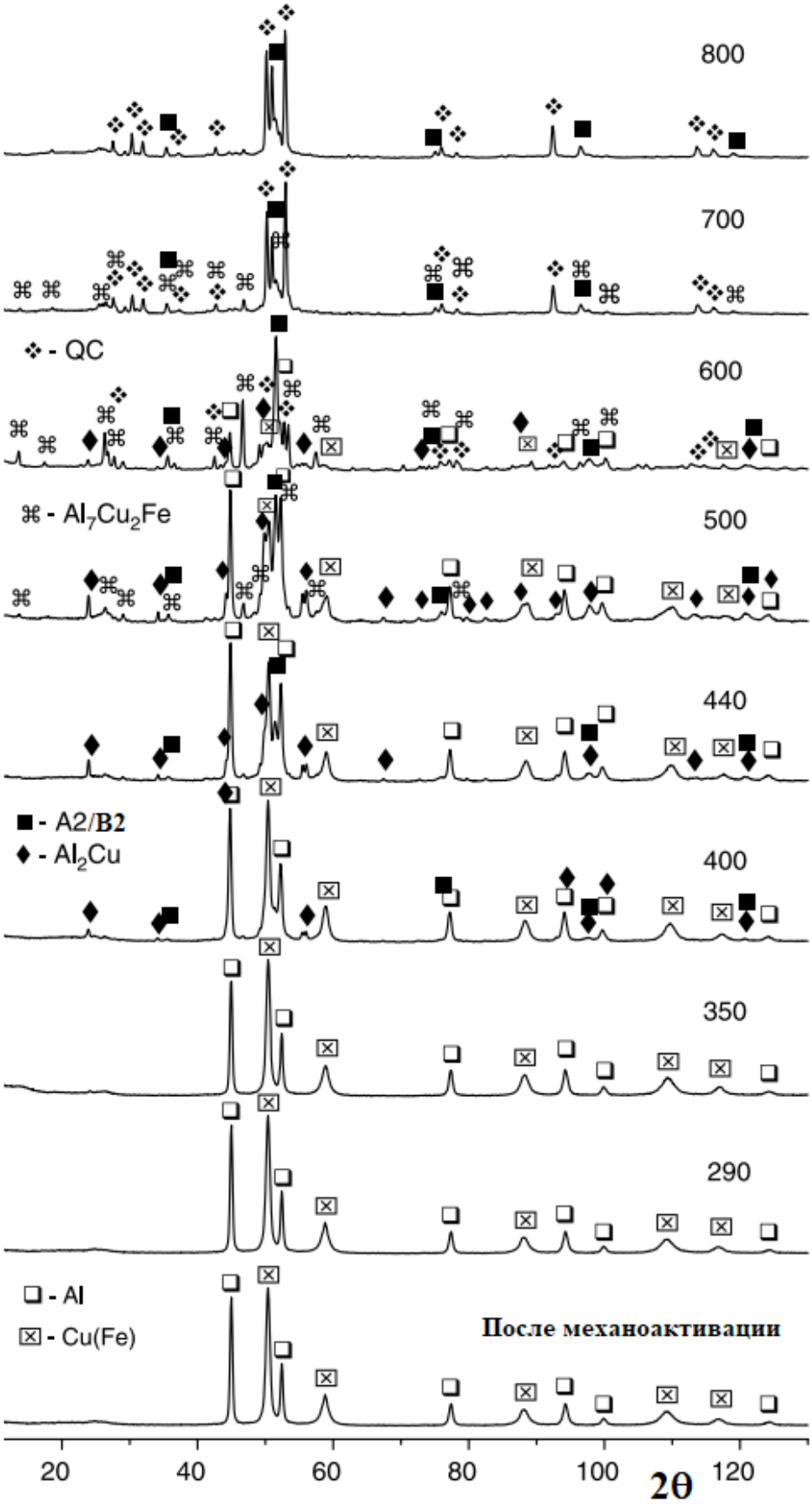


Рисунок 82. Рентгеновские дифрактограммы для сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин, температуры отжига (в ^{0}C) указаны на рисунке.

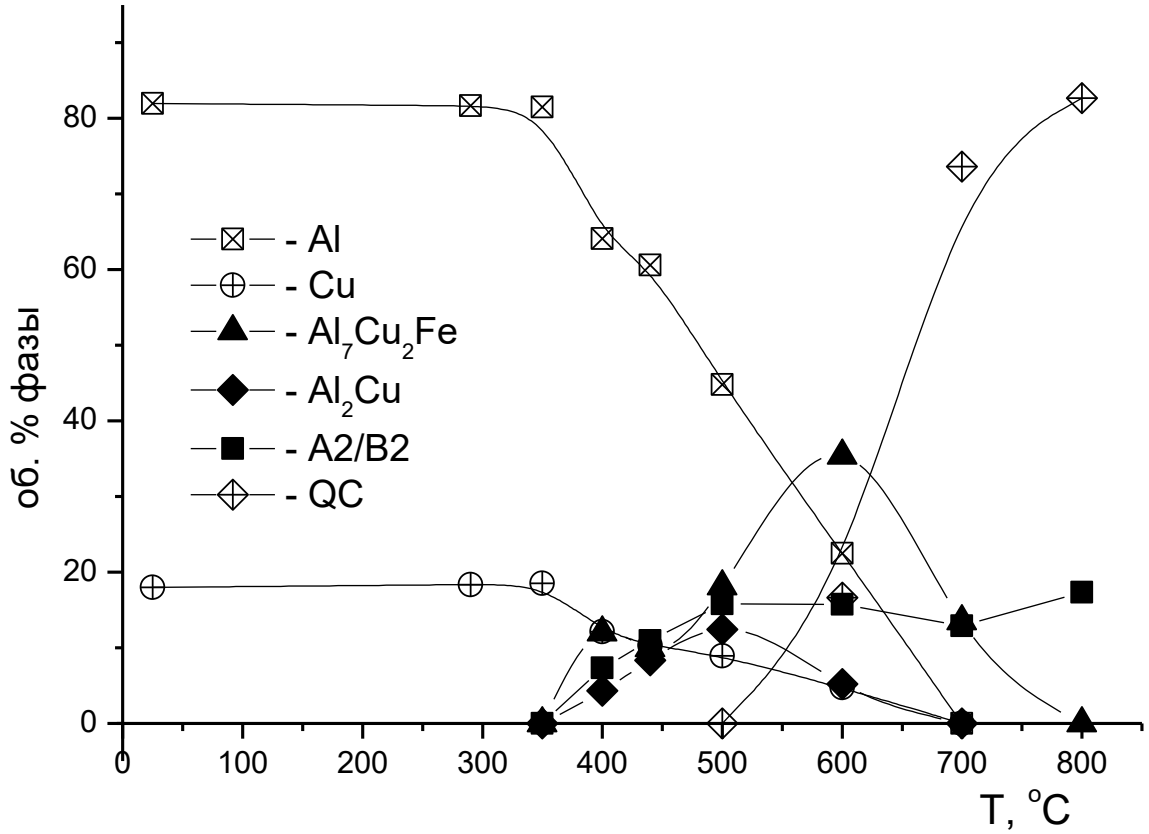


Рисунок 83. Эволюция фазового состава при нагреве образцов сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин

Начало распада пересыщенного твердого раствора Cu(Fe) обнаруживалось при исследовании методами мёссбауэровской спектроскопии [501] и дифференциальной сканирующей калориметрии [312] при температурах ниже тех, при которых этот распад может быть обнаружен методами рентгеновской дифракции и магнитных измерений. Кроме того, максимумы металлического железа не очень хорошо различимы на дифрактограммах из-за перекрытия с пиками Al.

Спектры образцов после нагревов в диапазоне 400 – 700 ^{0}C состоят из слабого секстета α-Fe и центральной компоненты, которая представляет собой суперпозицию нескольких неразрешенных субкомпонентов, относящихся к атомам Fe в твердом растворе, интерметаллиде Al_7Cu_2Fe и квазикристаллической фазе. Рисунок 85, а, показывает, что содержание фазы α-Fe резко увеличивается между 350 и 400 ^{0}C, что доказывает, что она образуется непосредственно в результате распада пересыщенного раствора Cu(Fe). На рисунке 85, б показана зависимость сверхтонкого магнитного поля секстета α-Fe от температуры нагрева, видно, что эта величина стабильна до 440 ^{0}C, а ее уменьшение при более высоких температурах может быть связано с растворением Al в фазе α-Fe.

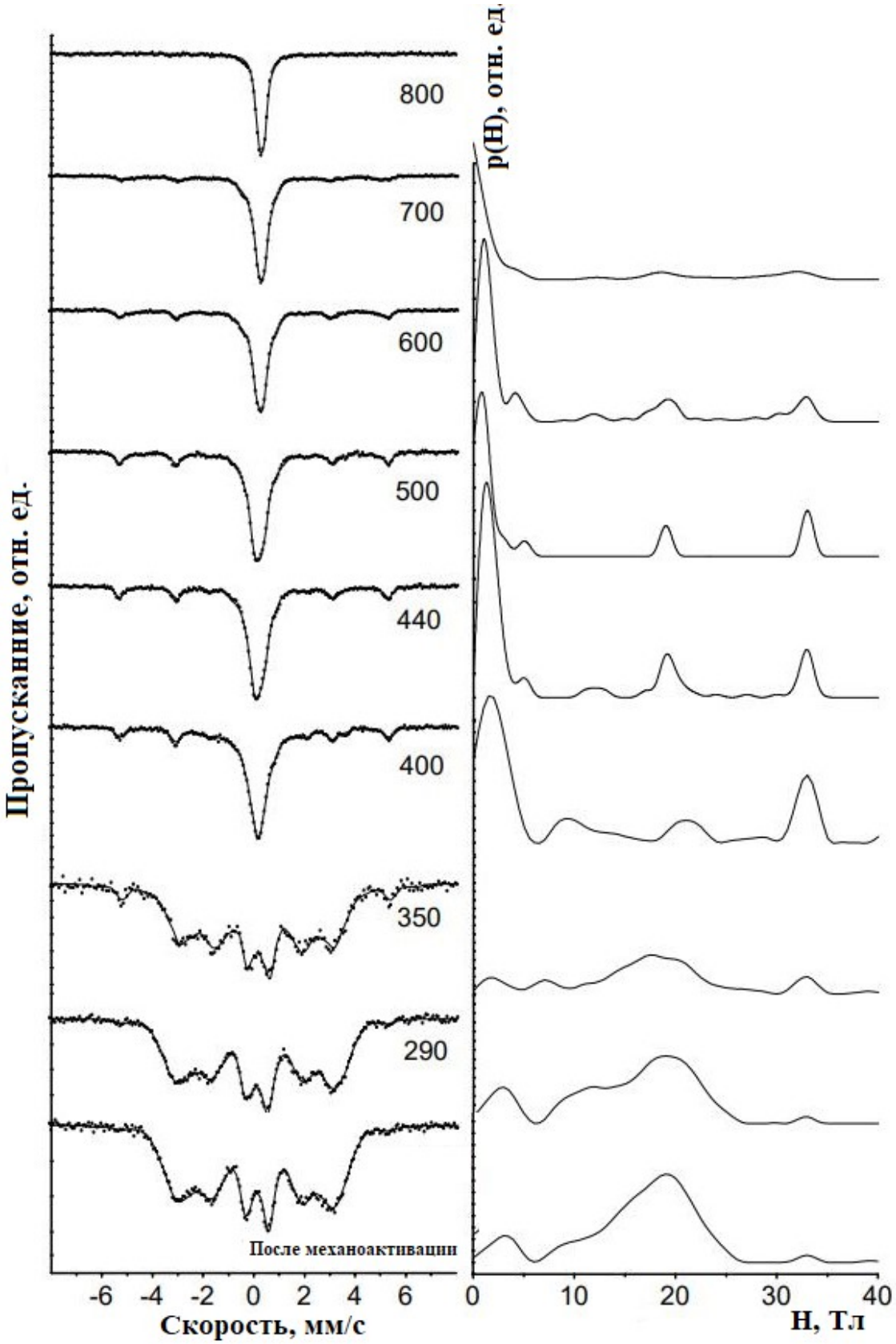


Рисунок 84. Мёссбауэровсеие спектры сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин, температуры отжига (в ^{0}C) указаны на рисунке. В правой части рисунка показаны соответствующие распределения сверхтонких магнитных полей p(H).

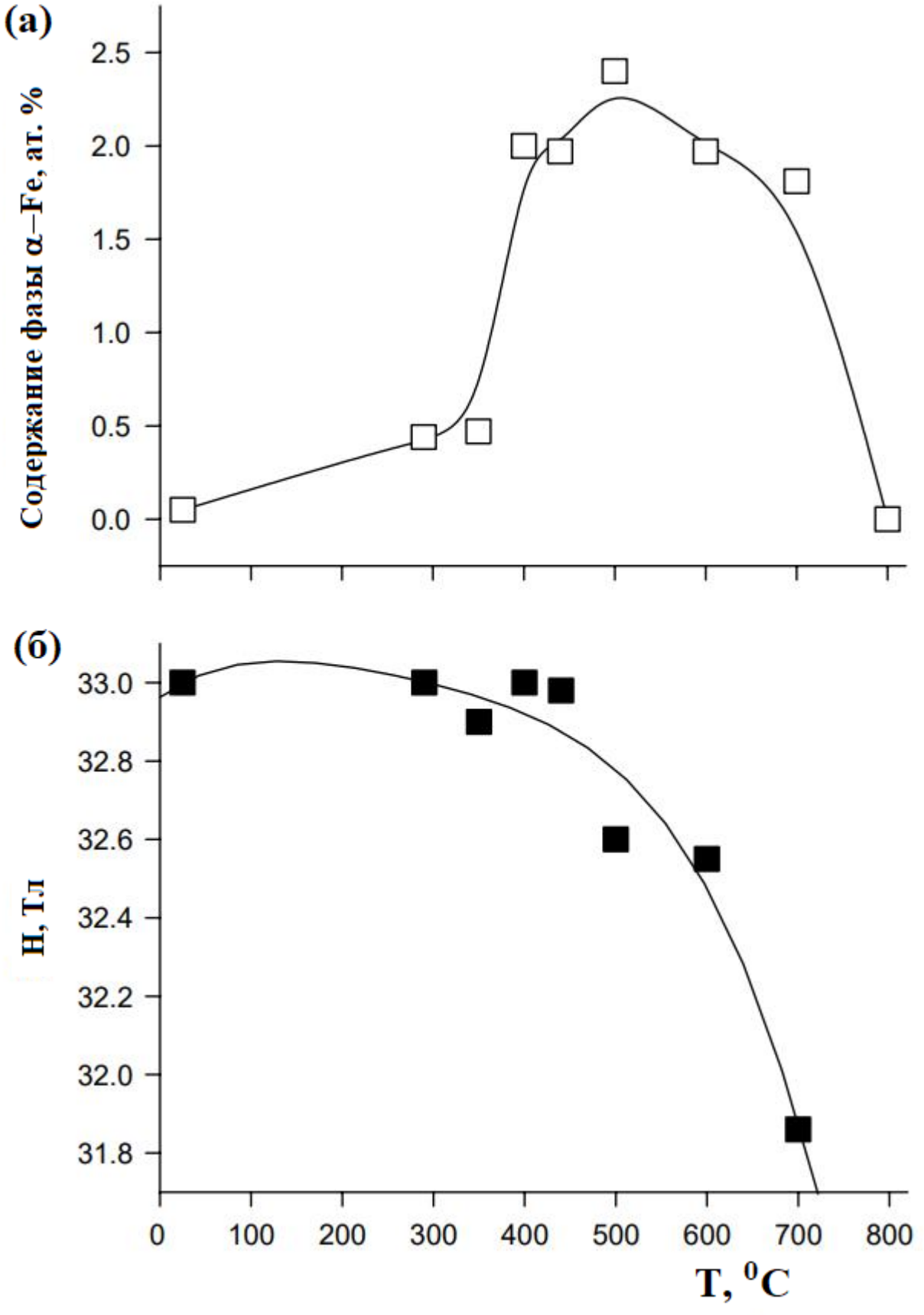


Рисунок 85. Зависимости содержания фазы α-Fe (а) и сверхтонкого внутреннего магнитного поля на ядрах железа (б) от температуры отжига сплава $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$, механосплавленного из смеси алюминия и твердого железомедного раствора в течение 15 мин

2.2.1.5 Компактированние механосплавленнных порошков системы Al-Cu-Fe

В настоящем разделе представлены результаты работ по получению объемных образцов из механосплавленных порошков системы Al-Cu-Fe. *Результаты, представленные в настоящем разделе, частично опубликованы в статье [487].*

Поскольку измельченная порошковая смесь $Al_{70}(CuFe)_{30}$ (см. раздел 2.2.1.4) богата чистым Al, ее можно легко консолидировать холодным прессованием под давлением 800 МПа. Согласно данным рентгеновской дифракции для образца, консолидированного из порошка после механоактивации в течение 15 мин, отжиг объёмного образца при 800 ^{0}C приводит к образованию почти однофазного квазикристаллического сплава точно так же, как и для исходного порошка. Микротвердость по Виккерсу объемного отожженного образца составляет 2,2 ± 0,2 ГПа. Микроструктура отожжёного объёмного образца представлена на рисунке 86. В то время как пористость консолидированного холодным прессованием образца, оцененная по микрофотографиям поперечного сечения, составляет всего около 5%, пористость того же образца после отжига (рисунок 86, а) составила более 20 %. Более того, форма образцов (как высота, так и диаметр) после отжига существенно изменилась. Это позволяет предположить, что фазовое превращение при нагреве частично происходит через жидкое состояние, и высокая пористость образцов обусловлена неоднородным смачиванием твердых частиц жидкой фазой. Кроме того, форма образцов после отжига зависит от их положения на держателе во время отжига, то есть образцы изменяют свою форму под действием собственного веса. Формирование жидкой фазы в образцах при нагреве до 800 ^{0}C весьма вероятно, так как на тройной диаграмме Al–Cu–Fe области существования жидкой фазы (см. рисунок 1), достаточно близки к составу исследуемого сплава даже при 600 ^{0}C. Учитывая же значительную химическую неоднородность исследуемого сплава и преобладание в нем фазы чистого алюминия, можно утверждать, что образование жидкого состояния при нагреве данных образцов было неизбежным. Чтобы избежать деформации образцов и образования высокопористой структуры, отжиг консолидированных образцов необходимо проводить под внешним давлением. Светлые области на микрофотографиях (рисунки 86, а и б) относятся к областям, обогащенным Cu и Fe, тогда как темные области соответствуют областям, обогащенным Al. Рентгеновский микроанализ показал, что средний состав образцов очень близок к составу исходной смеси $Al_{70}Cu_{19,5}Fe_{10,5}$, при этом темные области имеют состав $Al_{73}Cu_{6,5}Fe_{20,5}$, а светлые - $Al_{66,5}Cu_{21,8}Fe_{11,8}$. Однако, несмотря на столь значительную концентрационную неоднородность, отожженный сплав является практически однофазными квазикристаллическим по данным рентгеновской дифракции.

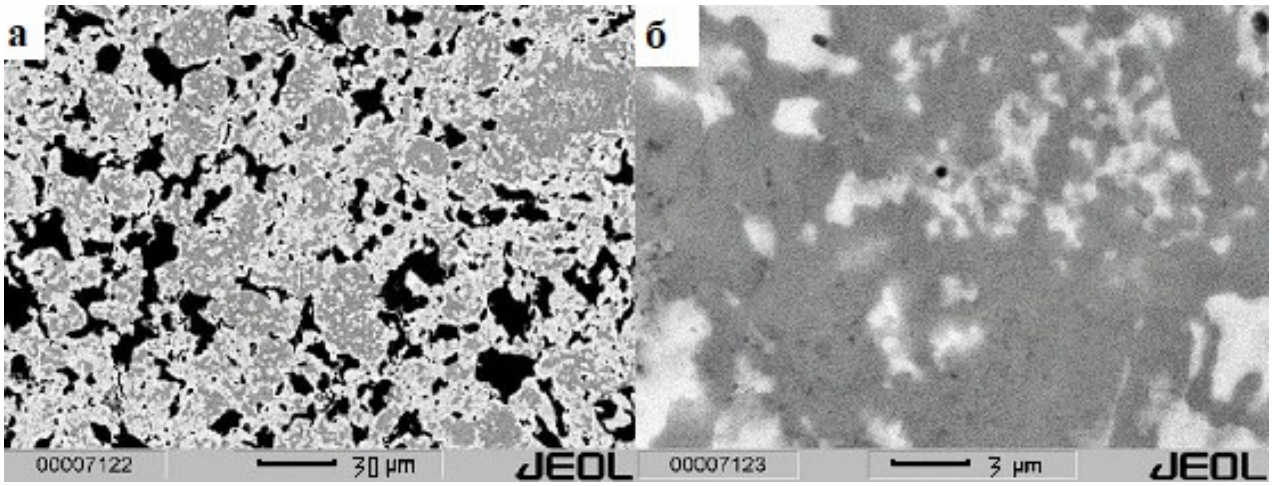


Рисунок 86. Микрофотография (сканирующий электронный микроскоп, съемка в отраженных электронах), снятая со шлифа отожженного при 800 °С в течение 30 мин компактированного сплава $Al_{70}(CuFe)_{30}$.

Тот факт, что концентрация Fe в областях темного контраста значительно превышает среднюю концентрацию Fe в сплаве, может свидетельствовать о том, что «реактивное» образование фаз путем быстрого химического взаимодействия между компонентами играет очень важную роль в процессе фазообразования. Следует также отметить, что светлые области, в которых соотношение Cu и Fe близко к номинальному составу, прилегают к порам. Принимая во внимание вышеизложенный механизм фазового превращения через жидкую фазу, можно предположить следующую причину образования пор. Как следует из данных [502] состав $Al_{73}Cu_{6,5}Fe_{20,5}$, которому соответствуют темные области на рисунке 86, остается в твердом состоянии при 800 ^{0}С, тогда как состав $Al_{73}Cu_{6,5}Fe_{20,5}$, которому соответствуют светлые области на рисунке 86,, при этой температуре будет включать жидкую фазу; соответственно, в этой богатой Cu области в результате частичного плавления появляются поры. Таким образом, мы приходим к выводу, что консолидированные квазикристаллические сплавы могут наследовать структурную неоднородность, обусловленную особенностями фазовых превращений при нагреве. Следует также отметить, что с большой вероятностью процессы при нагреве порошковых механосплавленных смесей, особенно описанных в разделе 2.2.1.4 получаемых двухступенчатым механосплавлением порошков, содержащих значительное количество чистого алюминия, также будут протекать с участием жидкой фазы. Роль жидкофазных процессов при отжиге механосплавленных порошков исследуемых систем будет подробно рассматриваться ниже, см. раздел 3.2.

Полученный механическим сплавлением из чистых металлов в течение 4 часов (см раздел 2.2.1.3) порошок состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ компактировали горячим прессованием при

температуре 340 ^{0}C под давлением 500 МПа. Отжиг компактированных образцов при 500 ^{0}C привел к образованию однофазной квазикристаллической структуры. Плотность полученных образцов, определенная пикнометрически, составила 4.32 ± 0.10 г/м^2, что достаточно близко к литературным данным – около 5 г/м^2 [502]. Микротвердость по Виккерсу H_v для компактированного образца составила 2.2 ± 0.3 ГПа, что значительно меньше известных из литературы данных H_v = 7.85 ± 0.6 3 ГПа [496]. Такое различие, очевидно, связано с высокой пористостью компактированных образцов. Для снижения пористости проводили компактирование этого же сплава под высоким давлением (4.5 ГПа) при температуре 800 ^{0}C с выдержкой под давлением 10 с. Рентгеноструктурный анализ показал, что содержание квазикристаллической фазы в компактированном образце составляет более 90 об. %. Значения микротвердости для этих образцов составляют 5.17 ± 0.52 ГПа, что значительно больше величин, полученных для образцов, компактированных при более низких давлениях, но ниже литературных данных для беспористых литых образцов. Таким образом, можно предположить, что даже использование столь высокого давления не ведет к полному исчезновению пористости. На рисунке 87 представлена микрофотография шлифа компактированного сплава. Действительно, в образце наблюдается значительное количество пор (черные поля на микрофотографии), причем средний размер поры не превышает 1 мкм, то есть размер пор в данном случае меньше, чем для образцов, полученных двухступенчатым механосплавлением, см. выше.

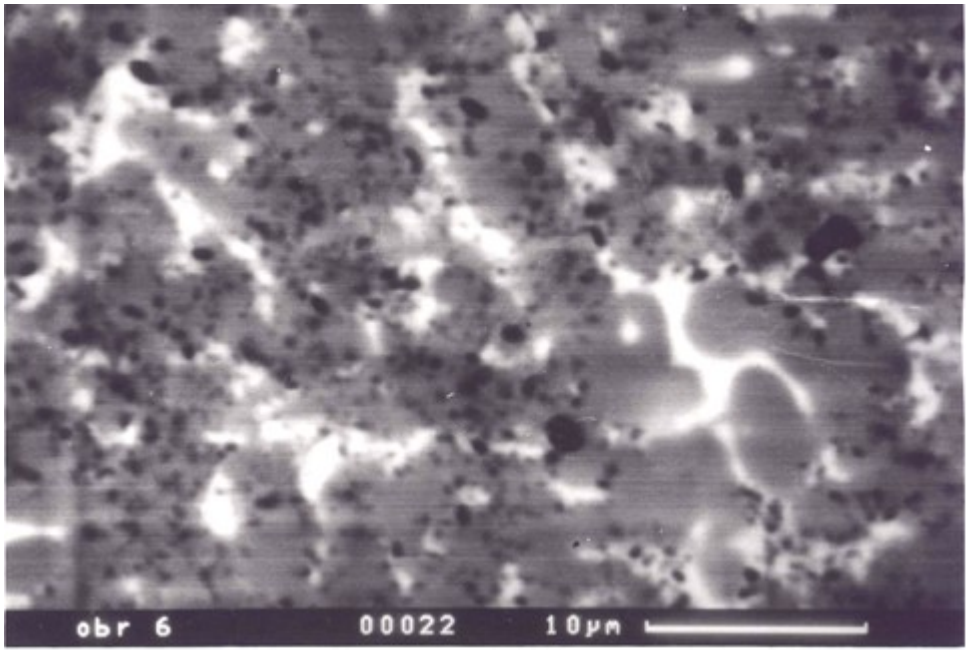


Рисунок 87. Микрофотография (сканирующая электронная микроскопия, съемка в отраженных электронах) шлифа образца, полученного механическим сплавлением из чистых металлов в течение 4 часов сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, компактированого под давлением 4.5 ГПа при температуре 800 ^{0}C с выдержкой под давлением 10 с

Светлые поля на рисунке 87 отвечают областям, обогащенным Fe и Cu, более темные – областям, обогащенным Al. Можно предположить, что темные поля соответствуют квазикристаллической фазе, а светлые – кубической фазе твердого раствора. Расположение этих полей указывают на то, что кубическая фаза формируется преимущественно на межчастичных границах и в областях, прилегающих к порам. Таким образом, статистические методы компактирования не позволяют получить беспористые объемные материалы из квазикристаллического порошка системы Al-Cu-Fe. Слелует отметить, что динамическое компактирование для этого материала также не смогло обеспечить получение беспористой структуры (здесь эти данные не приводятся, см. работу *[487]*).

Структуру компактированного квазикристаллического образца исследовали также методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 88 приведено электронномикроскопическое изображение частиц квазикристалла компактированного сплава. Зерна квазикристаллов имеют размеры более 500 нм и характеризуются относительно ровными границами. В этих зернах при определенной их ориентации относительно пучка проявляется контраст, отражающий неоднородное строение квазикристалла, то есть так называемую субзеренную структуру с характерным размером 20 нм. Часто неоднородности представлены 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. Образование модулированных структур наблюдалось ранее для квазикристаллических материалов [503, 504], в частности, модулированные структуры на поверхности квазикристаллов образовывались как следствие пластической деформации [505]. В работе [506] формирование модулированных структур сопровождало переход квазикристаллической структуры в апрпроксимантные фазы. В более позднем исследовании [507] для закаленных сплавов системы Al-Cu-Fe наблюдалось образование модулированной структуры на границе между твердым раствором со структурой B2 и квазикристаллической фазы, возникновение модуляций в работе [507] рассматривалось как компенсация механических напряжений на межфазной границе; возможно, наблюдаемые в настоящей работе модуляции имеют ту же природу.

Внутри зерна обнаруживаются нарушения периодичности и ориентированности квазипериодической модулированной структуры. Области относительно совершенной, то

есть периодической модулированной структурой распространяются с одной стороны вплоть до границ зерна, с другой стороны имеют весьма условные границы с другими областями совершенной модулированной структуры со слегка измененной ориентировкой внутри зерна.

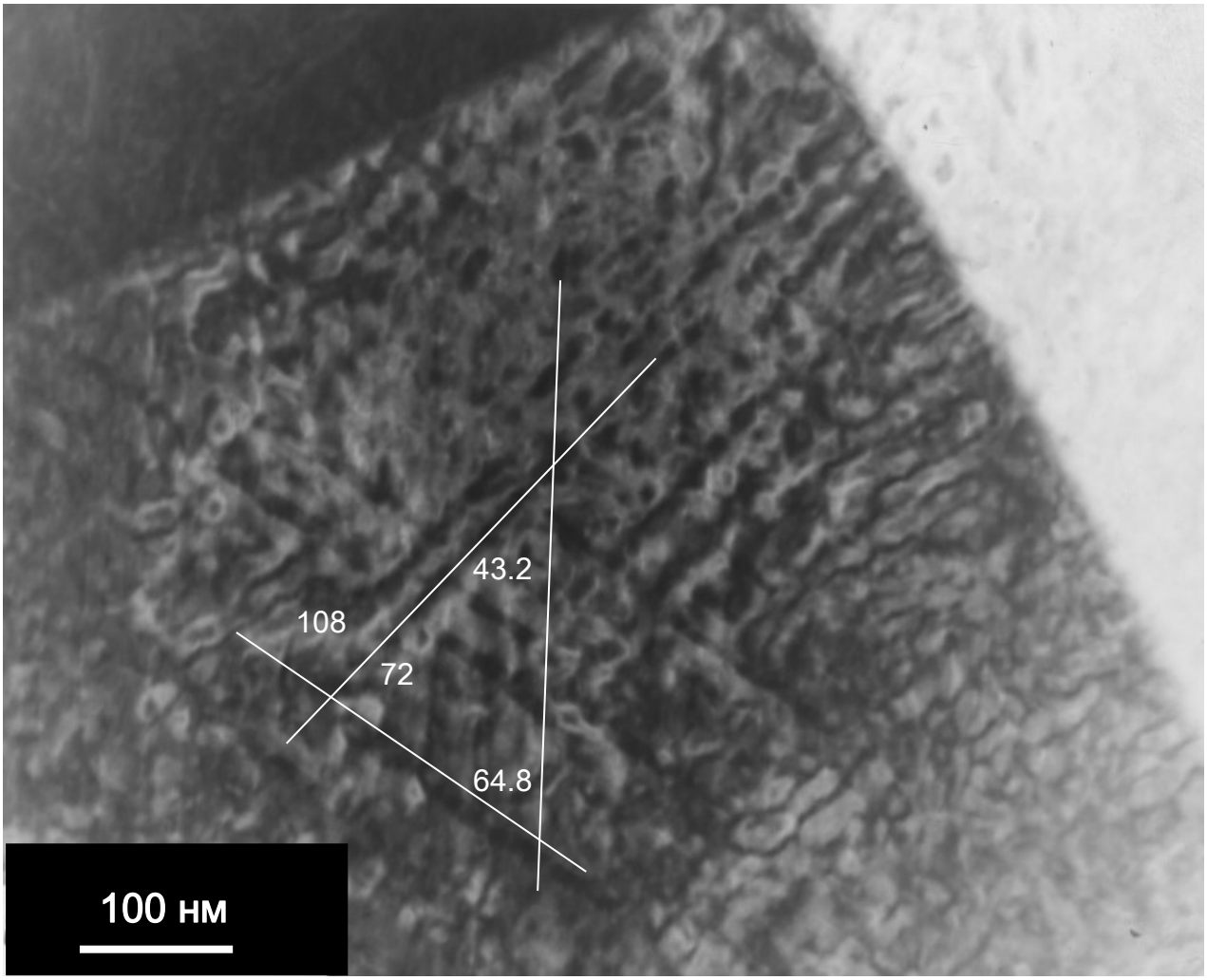


Рисунок 88. Зерна квазикристалла в частице компактированного квазикристаллического образца, полученного механическим сплавлением из чистых металлов в течение 4 часов сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, компактированого под давлением 4.5 ГПа при температуре 800 ^{0}C с выдержкой под давлением 10 с. «Паркетная» структура и углы ее ориентировки.

Из рисунка 88 видно, что пакеты неравноосных образований ориентированы друг относительно друга с углами 72° и 108°. Эти значения соответствуют двум и трем 36-градусным сегментам десятеричной оси симметрии икосаэдрического квазикристалла. Выделяется также третье направление, характеризующееся углами 43.2° и 64.8°, которые соответствуют делению 108-градусного угла в соотношении 2:3, то есть на два сегмента в 2/5 и 3/5 от угла 108°. Подобные угловые соотношения в контрасте субзеренной

периодической модулированной структуры квазикристалла наблюдаются и на других изображениях. Однако, следует отметить, что угловые соотношения определяются с достаточно высокой погрешностью, поэтому однозначно сопоставить их с ориентациями, соответствующими икосаэдру, было бы неверным. На рисунке 88 они неплохо (+/-2 градуса) соответствуют идеальному построению лишь в центре изображения, тогда как вблизи границы тупой угол составляет 103.5 градуса. На изображениях рисунка 88 измерение тупого угла дает его значения между 120 и 123 градуса, тогда как другие изображения показывают и 102 градуса и даже 97 градусов. Ясно, что угловые соотношения на изображениях субструктуры квазикристалла зависят прежде всего от ориентации образца относительно электронного пучка, а также определяются механизмом формирования контраста на изображении.

Если контраст обусловлен только изменениями химического состава, то ориентация элементов изображения жестко связана с образцом, а угловые соотношения полностью определяются ориентацией образца относительно пучка. Контраст в таком изображении незначительно меняется при изменении угла наклона образца относительно пучка. Однако если на такой контраст накладываются дополнительные ориентационные условия его формирования, например, локальные изгибы атомных плоскостей и/или контраст от антифазных доменов упорядочения, то при наклоне образца ориентация элементов изображения может измениться кардинально, вплоть до исчезновения у них каких-либо выделенных направлений. С целью выяснения природы формирования элементов изображения от субзеренной структуры квазикристалла были проведены эксперименты по изменению ориентации образца относительно пучка. 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 89, видны плотные ряды рефлексов, состоящие из основных и дополнительных рефлексов. В ряду между двумя интенсивными рефлексами (например, нулевым и b на рисунке 89) наблюдаются еще два меньшей интенсивности. Темнопольное изображение, сформированное в рефлексе «c», проявляет обратный контраст по отношению к темнопольному изображению в рефлексе «b». Другими словами, основные и дополнительные рефлексы сформиированы дифрагированными лучами от разных участков модулированной субзеренной структуры.

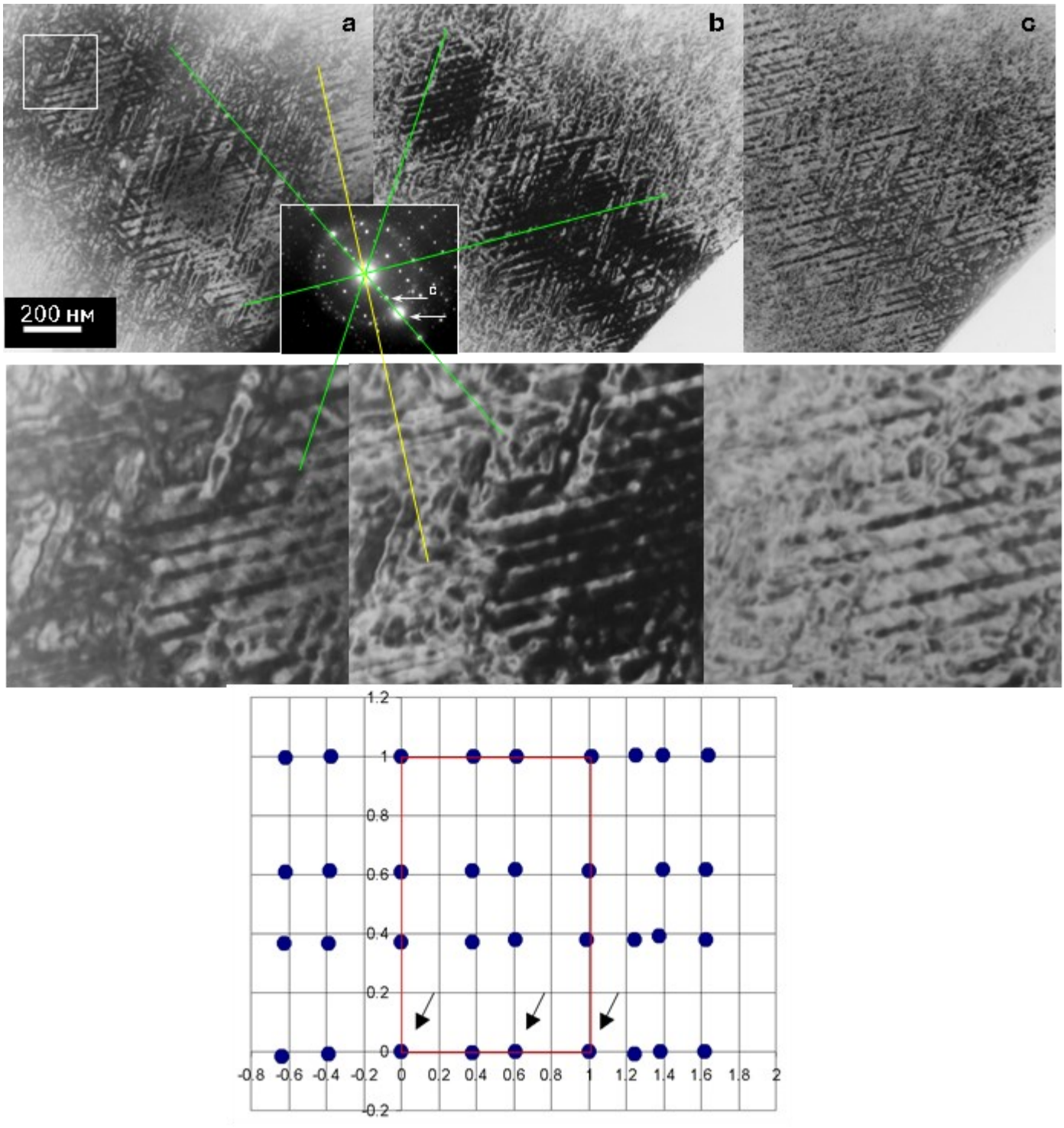


Рисунок 89. Электронномикроскопические изображения компактированного квазикристаллического образца, полученного механическим сплавлением из чистых металлов в течение 4 часов сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, компактированого под давлением 4.5 ГПа при температуре 800 ^{0}C с выдержкой под давлением 10 с. a - светлопольное изображение, b,c -темнопольные изображения в рефлексах, отмеченных на электронномикроскопической дифракционной картине на врезке. На схеме рефлексы с электронномикроскопического изображения квазикристалла. Стрелками указаны нулевой рефлекс и рефлексы b и c.

В сетке рефлексов на электронограмме может быть выделен прямоугольник (см. схему на рисунке 89), отвечающий элементарной ячейке. Межплоскостные расстояния для узловых точек этого прямоугольника составляют 0.174 нм и 0.122 нм. На сторонах этого прямоугольника и в центре его присутствуют пары рефлексов, конфигурация которых, как видно из схемы, лежат в узлах сетки с ячейкой впятеро меньшей выделенного прямоугольника. Таким образом, наименьшие размеры волновых векторов в обратном пространстве и, следовательно, размеры ячейки в реальном пространстве, отвечающие трансляционной симметрии, задаются двумя значениями 0.870 нм и 0.613 нм. Отметим, что отношение этих значений составляет 1.419 и близко к $2^{1/2}$ и соответствующий прямоугольник можно связать с сечением куба плоскостью с индексами типа (110).

Обнаруженные закономерности в поведении контраста от этой модулированной структуры позволяют сделать несколько важных заключений. Во-первых, появление и исчезновение этого контраста даже при небольших изменениях ориентации образца относительно пучка свидетельствует о том, что он не является в чистом виде композиционным, то есть темные и светлые области отличаются не только различиями в атомном составе. Вполне адекватным объяснением этого явления может быть дано в рамках модельного представления о доменах упорядочения в кристалле. Так, чередование антифазных доменов с достаточной регулярностью приводит к погасанию сверхструктурных рефлексов. Напротив, нарушение регулярности приводит к проявлению сверхструктурных рефлексов и, как следствие, возникновения изображения с антифазными доменами и соответствующим контрастом. Таким образом, с помощью просвечивающей электронной микроскопии показано **образование проявляющихся в виде квазипериодической модулированной структуры доменов упорядочения в икосаэдрической квазикристаллической фазе**.

2.2.2 Эволюция фазово-структурного состояния в системе Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и термических обработках

2.2.2.1 Влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Cr

Как было показано в разделе 1.2 (см. рисунок 15) квазикристаллические фазы в системе Al-Cu-Cr обнаруживались в достаточно широком концентрационном интервале, при этом сведения о формировании квазикристаллических фаз этой системы в

механосплавленных материалах в литературе практически отсутствуют. Поэтому на начальном этапе работ осуществлялся выбор составов для исследований с учётом литературных данных. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статьях [508 - 510].*

Составы $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (1), $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) и $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3) был выбраны по данным работы [124], где методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии для таких составов были обнаружен икосаэдрический квазикристалл P-типа, икосаэдрический квазикристалл F-типа и декагональный квазикристалл, соответственно. Состав сплава $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4) был выбран в соответствии с результатами работ [107, 110, 113, 120, 122, 127], в которых для сплава такого состава наблюдали образование икосаэдрической квазикристаллической фазы. Состав $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$ (5) был получен коррекцией состава $Al_{65}Cu_{25}Cr_{10,}$ отвечающего ψ-фазе [96], которая, судя по дифракционному спектру, имеет близкую к кубической аппроксиманте икосаэдрического квазикристалла кристаллическую структуру. Состав $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6) был получен коррекцией состава φ-фазы $Al_{71}Cu_{18}Cr_{12}$, структура которой не расшифрована [96]. Кроме того, для исследования были выбраны составы $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) и $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), для которых в работе [113] в полученных закалкой из жидкого состояния сплавах наблюдали образование икосаэдрической квазикристаллической фазы. На рисунке 90 представлены нанесенные на равновесную диаграмму исследуемые составы, также на рисунке представлен не рассматриваемый в настоящем разделе состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (9), для которого в работе [117] в полученных переплавом сплавах была получена декагональная квазикристаллическая фаза.

В качестве исходных материалов использовались порошки Al (чистота 98,0%, размер порошка ~250 мкм), Cu (99,5%, ~30–50 мкм) и Cr (98,5%, ~30–50 мкм). Механоактивационная обработка смесей порошков указанных составов проводилась в атмосфере Ar с использованием шаровой мельницы АГО-2М при частоте вращения 620 об/мин (примерно соответствует режиму a1). Химический состав получаемых сплавов исследовался с помощью рентгеновского микрозондового анализа (площадь сканирования вила 1,5 мм^2) с использованием микроскопа SMA-Quanta 3D FEG. Продолжительность механоактивации составляла 1 или 2 часа. Соотношение порошка и шаров составляло 1:10, 200 г шаров (шарикоподшипниковая сталь) загружались в барабаны (закаленная сталь) с коэффициентом заполнения 35–40%. Для предотвращения прилипания смесей к рабочим поверхностям 0,2 мл этилового спирта добавлялись перед началом механоактивации в качестве поверхностно активного вещества. Термический анализ проводился с

использованием микрокалориметра Setaram DSC-111 и термического анализатора DTA-7 HT при скоростях нагрева 20 К/мин и 100 К/мин соответственно. Отжиг порошков проводился в течение 1 ч при фиксированных температурах в диапазоне 200–800 ◦C (с точностью 5 ◦C) в аргоне в трубчатой печи с последующим охлаждением на воздухе.

Дифракционные спектры снимали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 на монохроматизированном излучении Co K_α. Объемную долю квазикристаллической фазы оценивали путем измерения абсолютной интенсивности почти однофазного квазикристалла относительно корундового эталона. Сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) Hitachi TM-1000 и JSM-6480LV использовались для изучения микроструктуры порошка и распределения элементов. Структура получаемых фаз также изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200CX.

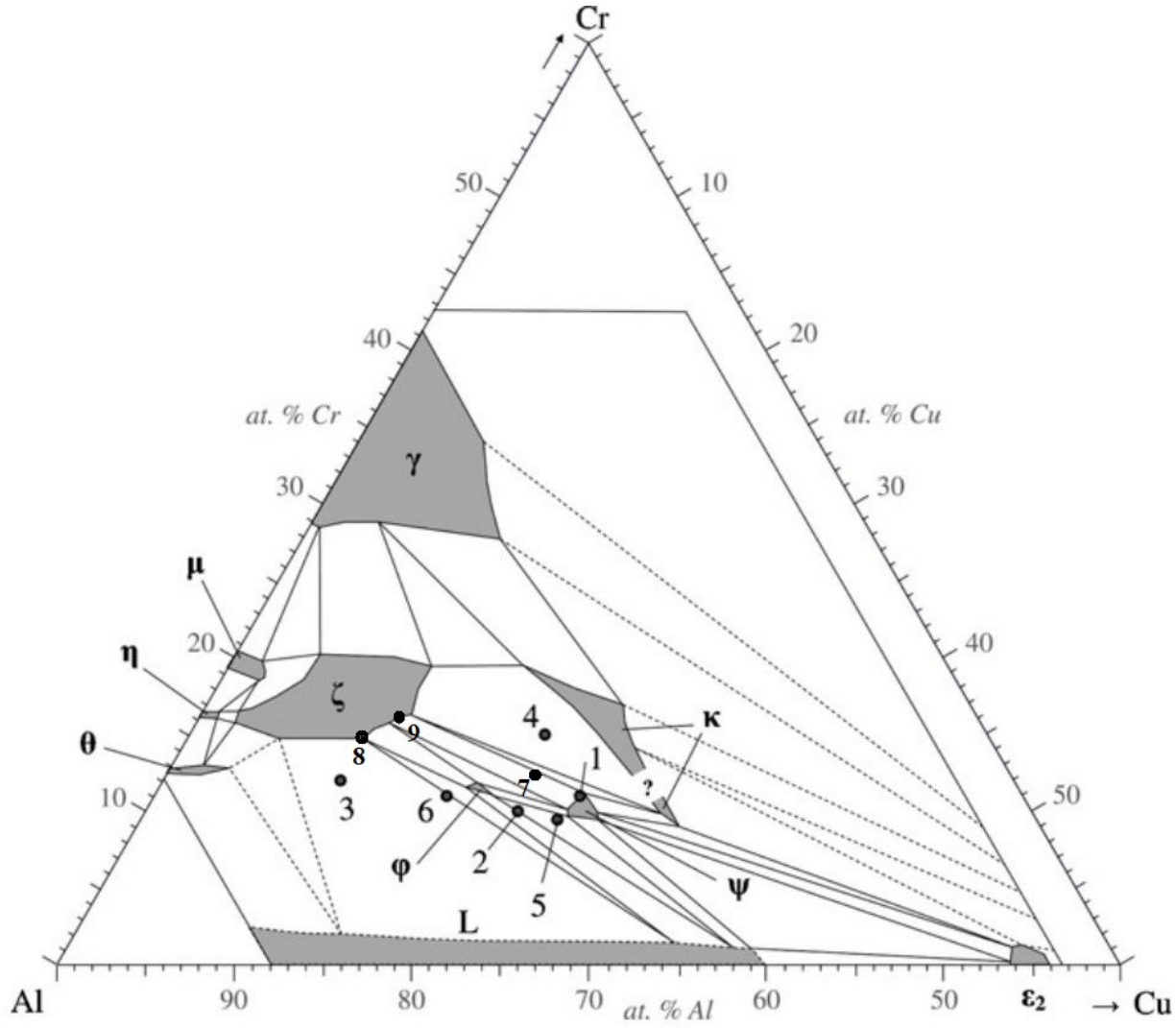


Рисунок 90. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Al–Cu–Cr при 700 ◦C [96] и составы сплавов: $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (1), $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2), $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3), $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4), $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$ (5), $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6), $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7), $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (9).

Дифракционные спектры порошков после механического сплавления показаны на рисунке 91. Обработка в течение одного часа практически во всех случаях не приводит к каким-либо изменениям исходного фазового состава смеси, после двух часов обработки начинается образование фазы Al_2Cu. Как было показано выше, эта фаза часто образуется при механическом сплавлении как в двойной системе Al-Cu (таблица 6), так и в тройной системе Al-Cu-Fe (таблица 17). Линии возможной фазы системы Al-Cu с решеткой ОЦК совпадают с отражениями от чистого хрома, поэтому по дифрактограммам невозможно сделать вывод о её наличии/отсутствии.

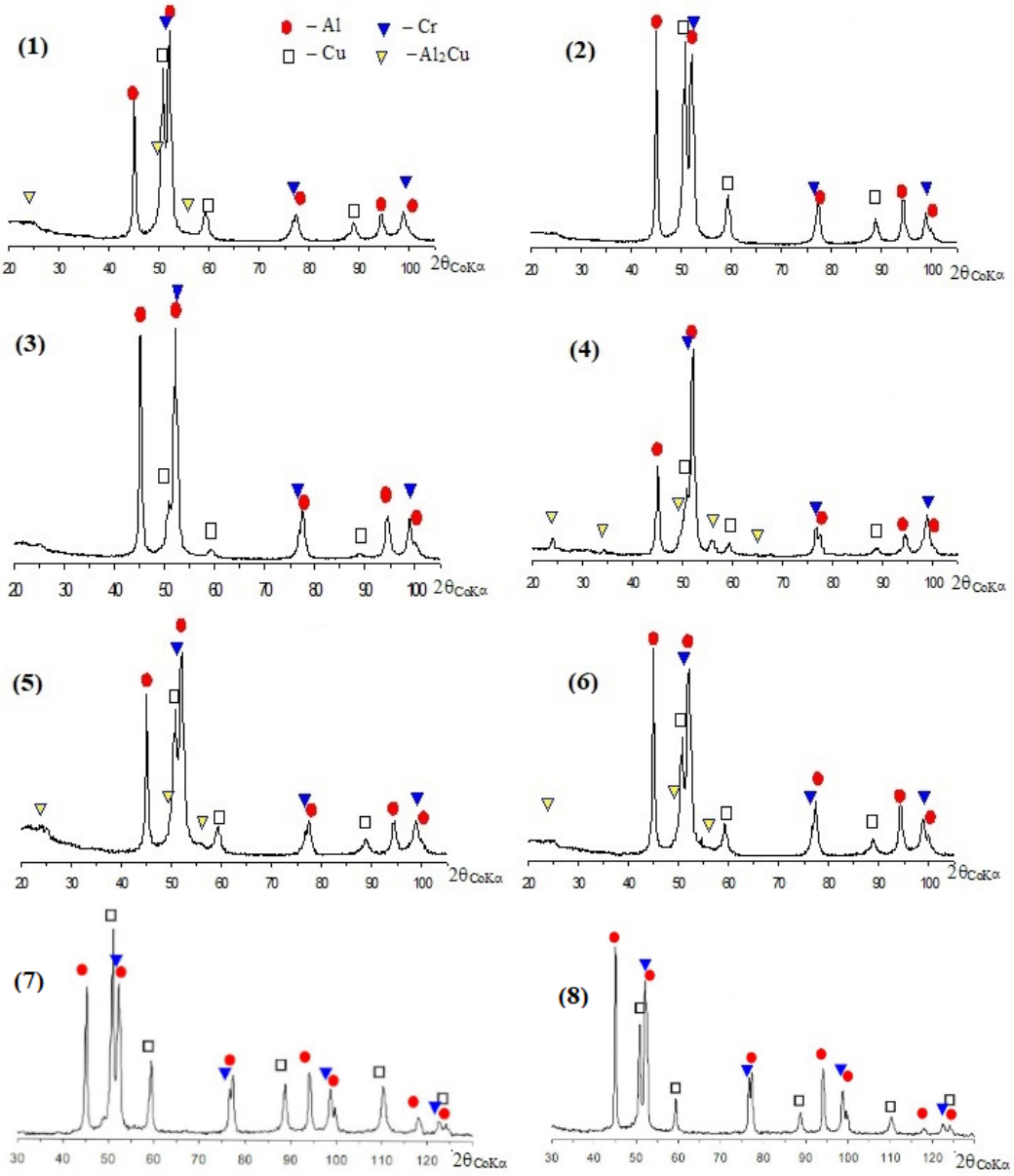


Рисунок 91. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (1), $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2), $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3), $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4), $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$ (5), $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6), $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7), и $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), полученных механическим сплавлением в течение одного (1) – (3), (7), (8) и двух (4) – (6) часов.

Исследовалось влияние добавления к обрабатываемой смеси поверхностно-активного вещества на процесс механического сплавления в системе Al-Cu-Cr. Механическое сплавление смесей шихтового состава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) проводилось в течение 0.5, 1 и 2 часов без добавок поверхностно-активных веществ. Полученные смеси представляли собой порошки с размером частиц, иногда превышающих 1000 мкм. На рисунке 92 показан характерный вид частиц сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ после 1 часа механического сплавления (фракция с размером частиц 400–1000 мкм). Средний состав порошинки такого сплава был $Al_{73}Cu_{17}Cr_{10}$, что заметно отличается от шихтового состава сплава.

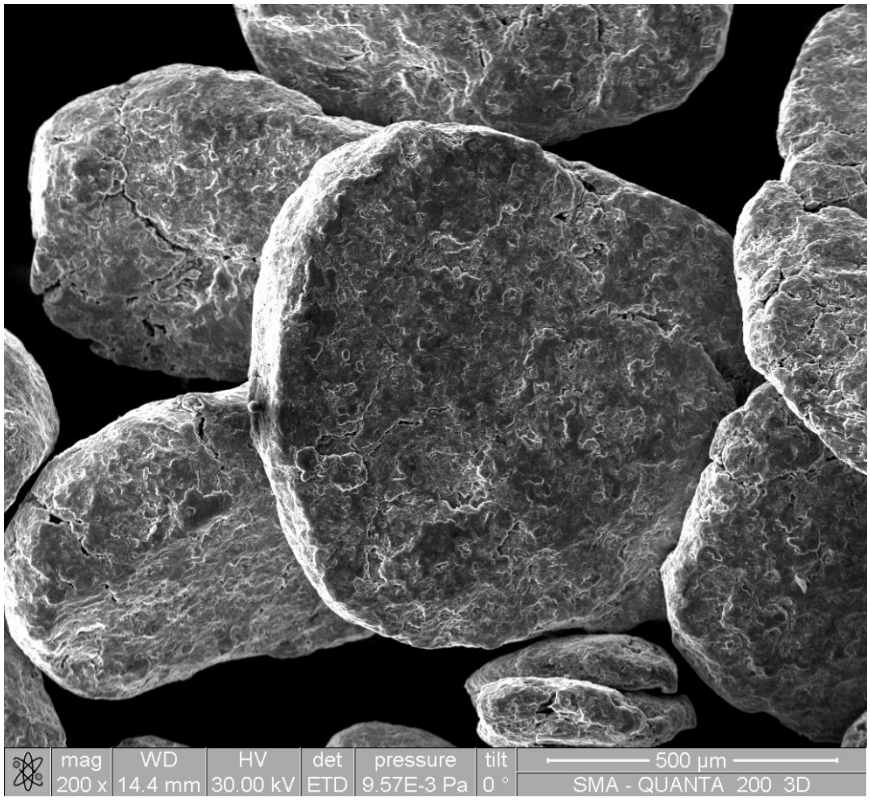


Рисунок 92. Вид частиц сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) после 1 часа механического сплавления (фракция с размером частиц 400÷1000 мкм) в сканирующем электронном микроскопе

Для предотвращения агрегирования к исходной смеси добавлялось небольшое количество этилового спирта, выполняющего роль поверхностно-активного вещества (ПАВ). Количество добавки подбиралось экспериментально, оптимальным было признано количество, составляющее 0,2 мл, при котором удавалось извлечь б*о*льшую часть порошка, и при этом не происходило его возгорания. Вид порошка, полученного при механическом сплавлении смеси $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) с добавлением ПАВ, показан на рисунке 93.

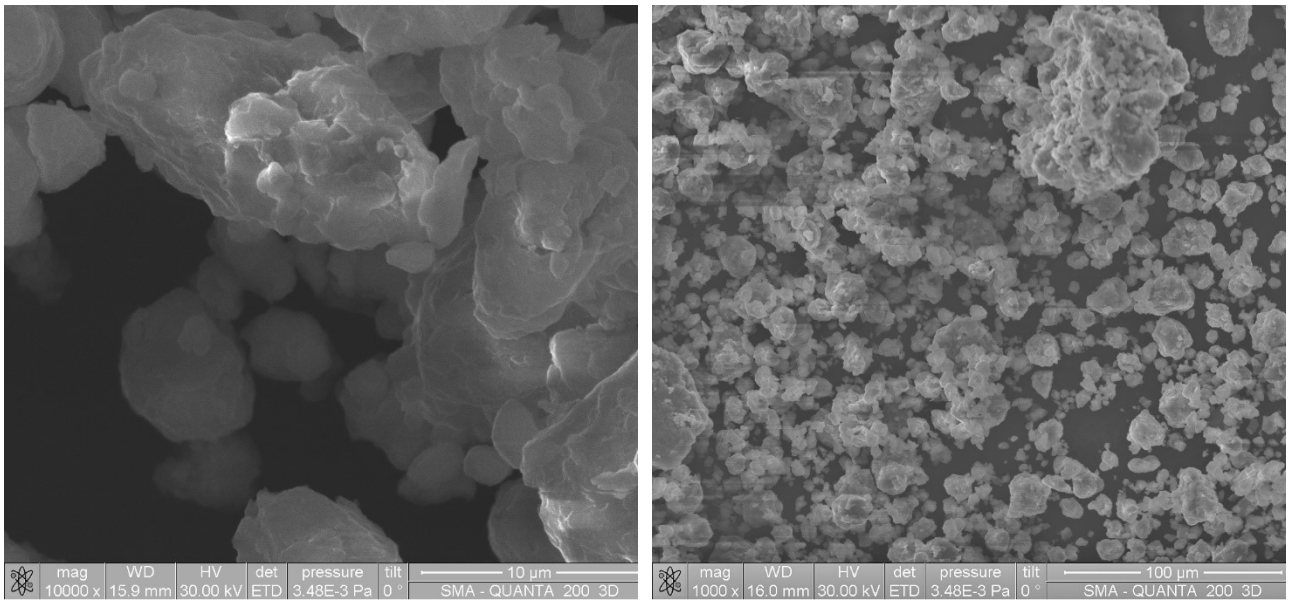


Рисунок 93. Вид частиц сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) после 1 часа механического сплавления с добавкой ПАВ. Сканирующая электронная микроскопия, разные увеличения

Видно, что добавление ПАВ ведет к эффективному измельчению обрабатываемого порошка. Элементный анализ этого порошка показал присутствие кислорода, который, по-видимому, адсорбируется на поверхности мелкодисперсного порошка. Средний элементный состав порошка, измеренный по очень большой площади 1500 мкм × 1000 мкм, оказался $Al_{70,0}Cu_{20,5}Cr_{9,0}Fe_{0,5}$ (без учета кислорода), что близко к шихтовому составу сплава. Появление в порошке железа связано с истиранием мелющих тел, которое при использовании ПАВ происходит более интенсивно. Исследовалось влияние ПАВ на гранулометрический состав порошка, распределения по размерам приведены на рисунке 94.

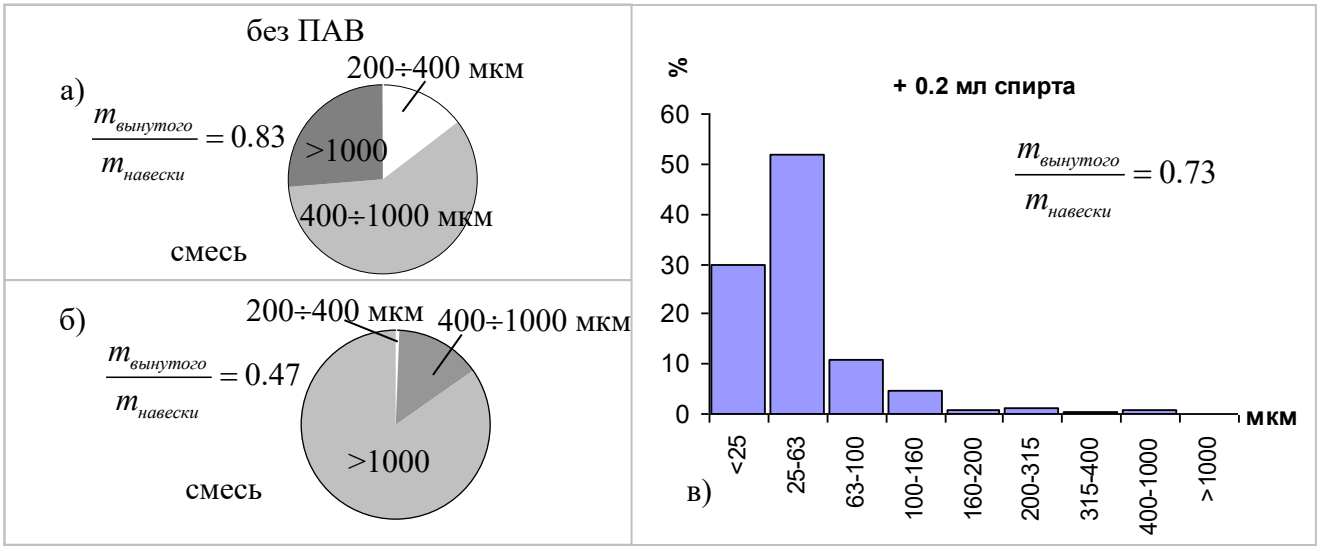


Рисунок 94. Гранулометрический состав и доля извлеченного порошка после 1 часа механоактивации: а) $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (2) и б) $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8) без ПАВ, в) $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) с ПАВ.

Как следует из рисунка 94, средний размер частиц при механическом сплавлении без ПАВ примерно на порядок выше, чем при использовании оптимального количества этилового спирта. Количество извлеченного порошка в случае механосплавления без ПАВ сильно зависит от содержания алюминия (ср. рисунок 94, а и б), а также определяется временем обработки в шаровой мельнице, так, после двухчасовой обработки без ПАВ свободного порошка практически не было. В присутствии же ПАВ доля извлечённого порошка была довольно стабильна и при оптимальном количестве ПАВ менялась в диапазоне 70÷90 %. Что еще более важно, при использовании ПАВ состав механосплавленной смеси лишь незначительно отклонялся от шихтового состава, что облегчает задачу получения фаз с очень узкой областью гомогенности, каковыми являются квазикристаллы.

Добавление оптимального количества ПАВ не повлияло на фазовый состав получаемых смесей. При механическом сплавлении без ПАВ дифрактограммы разных фракций одного и того же сплава были идентичны, а различия в их составе, по данным количественного фазового анализа, составляли не более 1÷2 ат. %, что лежит в пределах ошибки метода. Поскольку после добавления ПАВ основная масса порошка имела средний размер ~50 мкм, то состав отдельных фракций не изучался. Исследовалась микроструктура порошков после механического сплавления с использованием ПАВ и без него. Характерный вид микроструктуры порошка, механосплавленного без ПАВ, представлен на рисунке 95, изображение получено для шлифа сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) во вторичных электронах (SE) и в характеристическом излучении компонентов смеси (Al, Cu и Cr).

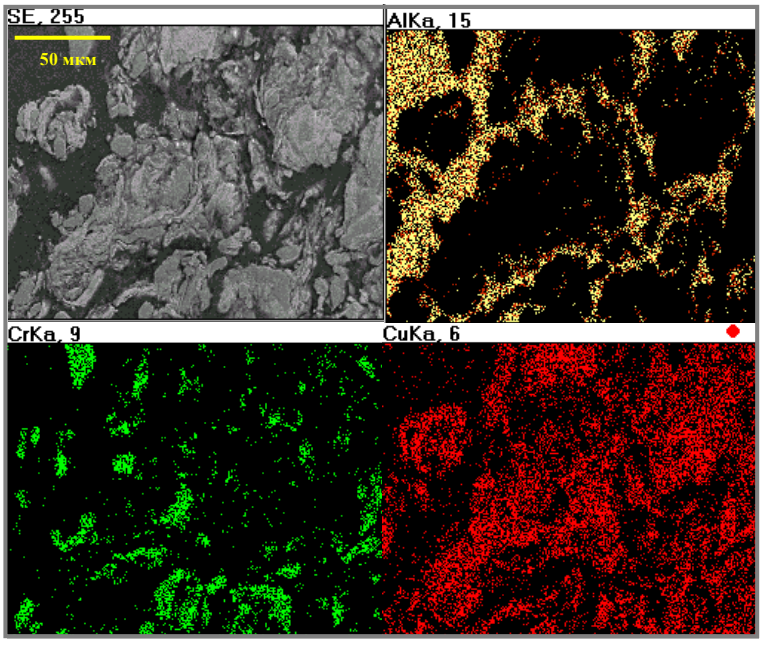


Рисунок 95. Микроструктура порошка сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) после 1 часа механического сплавления (без ПАВ)

Контраст изображения во вторичных электронах для шлифа зависит от среднего атомного номера (Z) объема. Наиболее темные участки принадлежат алюминию (Z=13), наиболее светлые области – меди (Z=29). Изображения в характеристических лучах элементов еще лучше показывают распределение компонентов в порошке. При механосплавлении без ПАВ (рисунок 95) хорошо различимы отдельные области, содержащие только один из компонентов сплава – алюминий, медь или хром. Характерные размеры частиц исходных металлов составляют величину порядка 10 мкм.

На рисунке 96 показана микроструктура другой области этого же шлифа. Области распределения элементов получены обработкой изображения по градациям серого цвета. Они более наглядно, чем рисунок 95, демонстрируют различие морфологии выделений пластичных компонентов меди и алюминия и твердого хрома. Если частицы алюминия и меди имеют вытянутую пластинчатую форму, образуя характерную для механоактивированных порошков слоистую структуру, то среди частиц хрома встречаются округлые и равноосные с размером порядка 10 мкм.

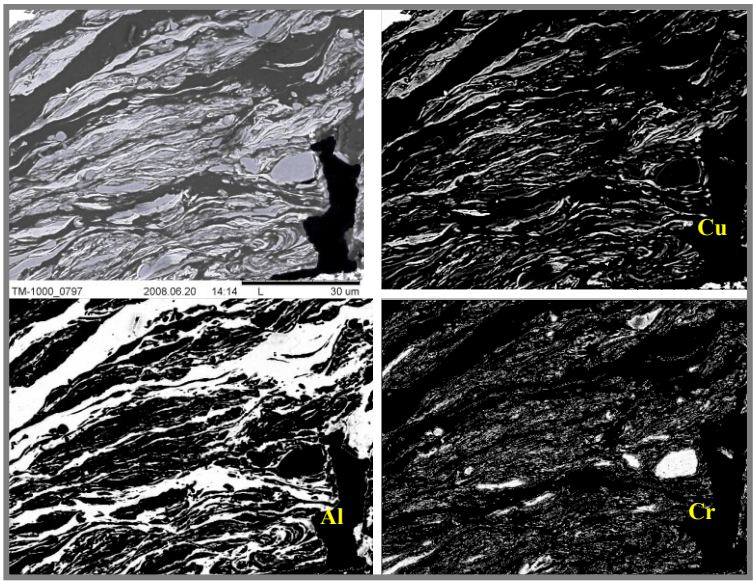


Рисунок 96. Микроструктура порошка сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) после 1 часа механического сплавления (без ПАВ)

Использование ПАВ значительно уменьшает характерные размеры структурных составляющих. На рисунке 97 показана структура порошка сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ после механического сплавления с добавлением ПАВ. Видно, что медь и алюминий хорошо перемешаны друг с другом, их отдельные частицы практически не различимы (разрешение в характеристических лучах обычно составляет величину порядка нескольких микрометров). В то же время, многие частицы более твердого хрома сохраняют свою округлую форму и, как и в случае отсутствия ПАВ, имеют размеры порядка 10 мкм.

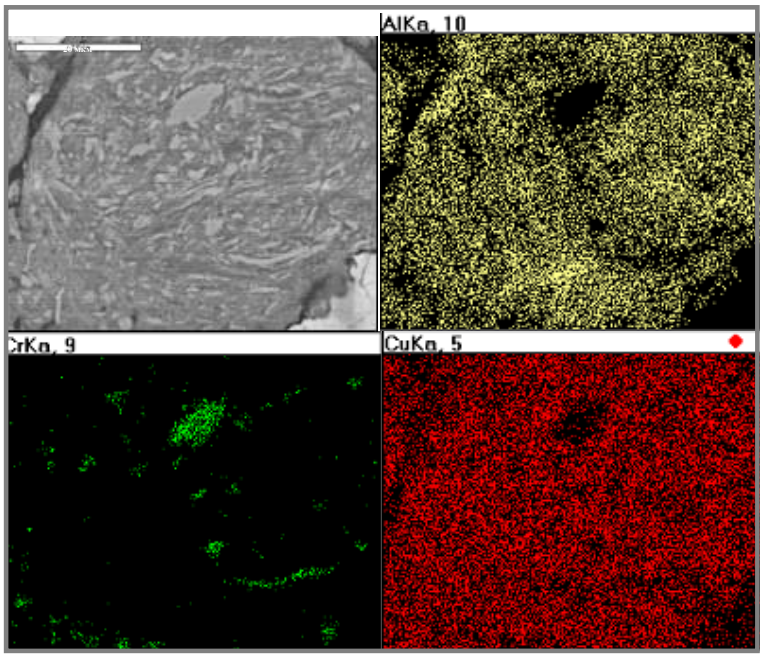


Рисунок 97. Микроструктура порошка сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) после 1 часа механического сплавления с добавлением ПАВ

Рисунок 98 показывает изображение этого же образца в смешанном сигнале из вторичных и отраженных электронов (контраст определяется средним атомным номером микрообъема). Как и на рисунке 97, хорошо различимы округлые частицы хрома с размером порядка 10 мкм.

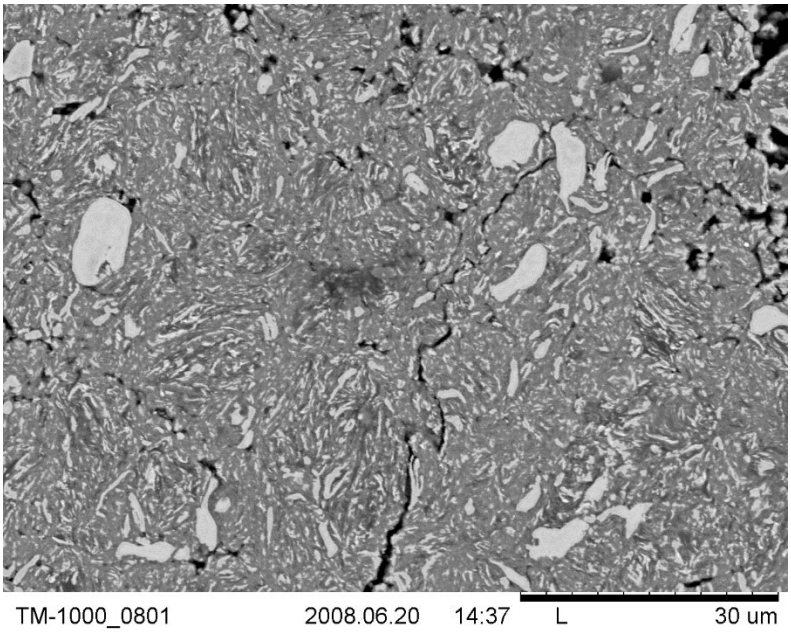


Рисунок 98. Микроструктура порошка сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ после 1 часа механического сплавления с добавлением 0.2 мл этилового спирта (другой участок шлифа).

Таким образом, показано, что при механическом сплавлении исследуемой системы происходит формирование механокомпозита со слоистой структурой, 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, как правило, остается в виде отдельных частиц сферической формы. Показано, что добавление поверхностно-активного вещества позволяет исключить налипание обрабатываемого материала на стенки механореакторов при механическом сплавлении, а также позволяет получать порошковый материал со средним размером 50 мкм, что значительно меньше, чем при получении сплавов без использования поверхностно-активной добавки.

Был проведен термический анализ смесей $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) и $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), на калориметрических кривых не было выявлено существенных различий между образцами, полученными механоактивациией смесей в течение 1 и 2 часов. Это позволило выбрать оптимальным временем обработки 1 час, что достаточно для формирования дисперсной слоистой структуры, нагрев которой приведет к требуемым фазовым превращениям. На рисунке 99 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для этих образцов, стрелками указаны температуры отжига для фазового анализа. Рассчитанные по спектрам изменения фазового состава схематически представлены на рисунке 100. Химический состав сплавов рассчитывался по результатам количественного фазового анализа образцов, отожженных при 800 ^{0}C. Для исходного сплава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) конечный состав оказался $Al_{69}Cu_{17}Cr_{14}$, а для сплава $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8) рассчитанный таким образом состав был $Al_{75}Cu_9Cr_{16}$. Таким образом, нет оснований предполагать какое-либо заметное отклонение состава от исходной смеси после механического сплавления и последующего отжига.

Рисунок 100 показывает, что, несмотря на отсутствие заметных термических эффектов вплоть до температуры 530 ^{0}C, после нагрева до этой температуры образуются как двойные, так и тройные интерметаллические соединений. Кроме того, при этой температуре в образцах остается непрореагировавший алюминий, а в случае состава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) также и хром. Фаза φ-$Al_{71}Cu_{18}Cr_{12}$ была идентифицирована с использованием экспериментального спектра, приведенного в [96], где не приведены ни область гомогенности фазы, ни кристаллографические данные. С другой стороны, в настоящей работе (подробно см. ниже, раздел 2.2.2.4) на основе данных [511], была построена штрих-диаграмма для декагональной квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr, её сравнение с экспериментальным спектром показывает хорошее совпадение не

только наиболее интенсивных рефлексов, но и большинства слабых рефлексов. Сравнивая результаты предыдущего исследования с пиками, соответствующими фазе φ-$Al_{71}Cu_{18}Cr_{12}$, можно предположить, что она является квазикристаллом с декагональной симметрией.

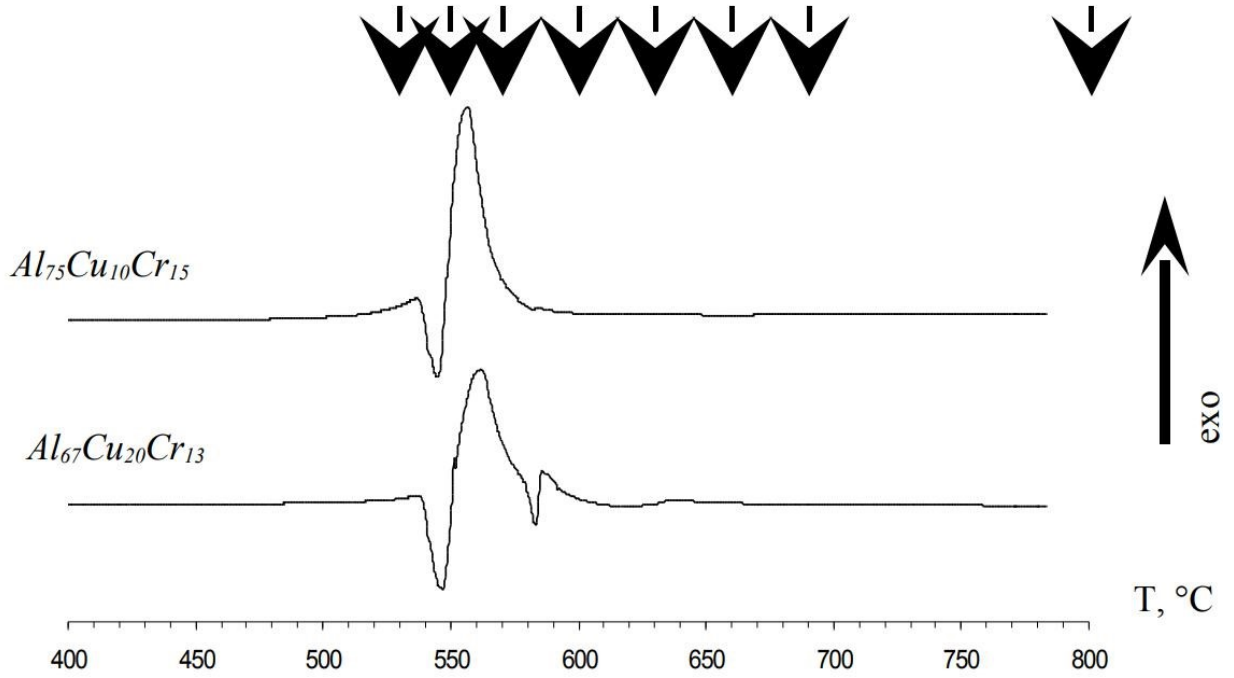


Рисунок 99. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии сплавов $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) и $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), полученных механоактивацией в течение 1 часа.

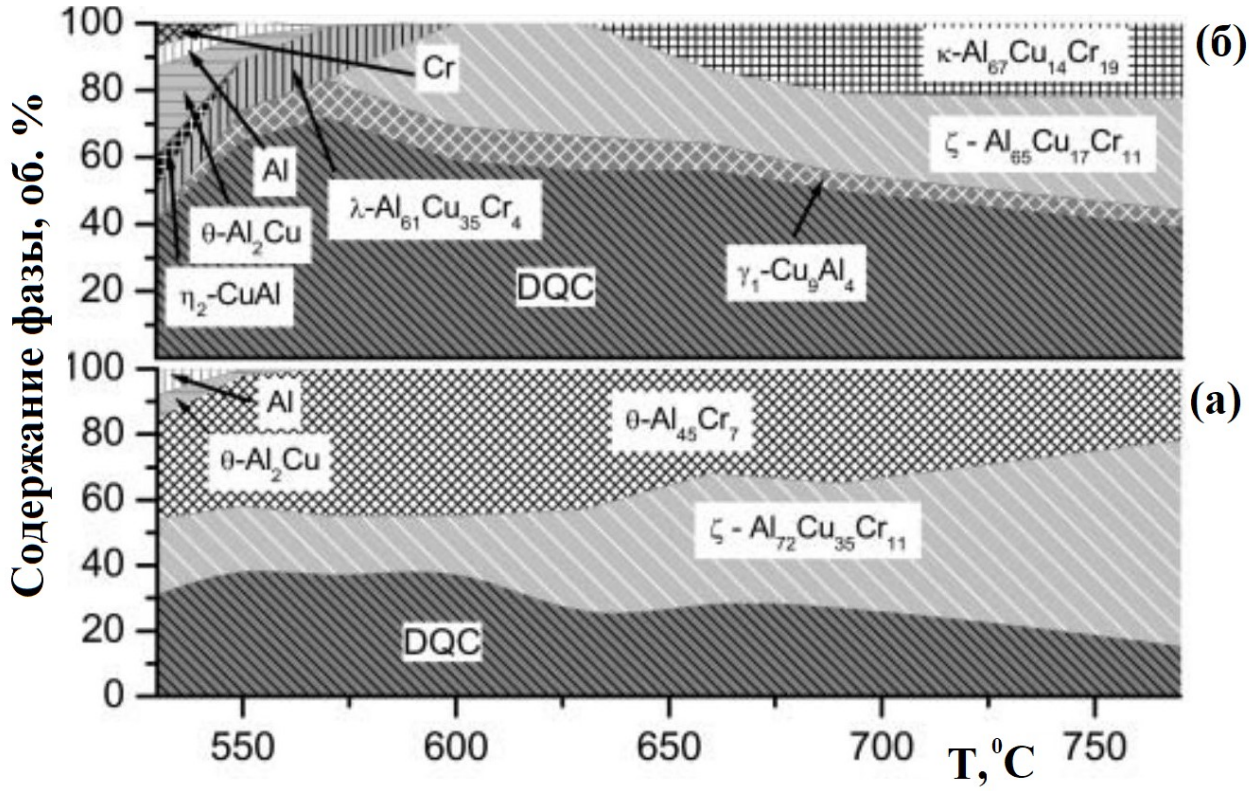


Рисунок 100. Эволюция фазового состава при нагреве сплавов (а) $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) и (б) $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8), полученных механоактивацией в течение 1 часа.

Декагональная квазикристаллическая фаза, как следует из рисунка 100, для обоих исследуемых сплавов, причём в обоих случаях ее доля была максимальной после отжига при 550 – 570 ^{0}C, с дальнейшим повышением температуры ее количество уменьшалось. В сплаве $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ (8) распад квазикристалла привел к увеличению доли гексагональной фазы ζ, а в сплаве $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7) уменьшение содержания доли квазикристалла сопровождалось увеличением содержания фазы κ. Таким образом, результаты настоящего исследования указывают на то, что, в отличие от наших предыдущих знаний, декагональная квазикристаллическая фаза в тройной системе Al-Cu-Cr может являться термодинамически стабильной, сопоставляя результаты настоящей работы с дифрактограммой равновесной фазы φ [96] и дифрактограммой декагональной фазы [511], было высказано предположение об идентичности декагональной фазы равновесной фазе φ. Вместе с тем, в недавней работе [98] фаза φ была идентифицирована как гексагональная фаза с пространственной группой $P6_3$, изоструктурная фазе ζ. Следует отметить, что рентгеновская дифрактограмма фазы φ, приведенная в [98], существенно отличается от дифрактограммы этой же фазы, приведенной в более ранней статье тех же авторов [96]. В любом случае, для выяснения вопроса о термодинамической стабильности декагональной фазы исследуемой системы и её идентичности какой-либо из известных равновесных фаз, необходимы дальнейшие прецизионные исследования.

Низкотемпературные отжиги тройных сплавов составов (1) – (6) проводились в интервале температур 200-500 ºС с шагом 50 ºС, в таблице 20 представлены результаты фазового анализа этих сплавов после отжига. При температуре 200 ºС во всех сплавах формируется двойной интерметаллид Al_2Cu. Количество этой фазы растет до 450 ºС, где достигает своего максимума. Также при температуре 200 ºС формируется тройная фаза λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$ (на рисунке 15 обозначена как Λ-фаза) , однако во всех сплавах кроме (1) она растворяется при температуре выше 300-350 ºС и далее опять появляется при температуре 500 ºС. Данная фаза является практически двойной, так как содержание хрома в ней всего 3,5 %. То, что в первую очередь происходит формирование двойных фаз системы Al-Cu можно объяснить особенностями микроструктуры механосплавленного порошка (см. рисунок 97). На данном рисунке представлена микроструктура, характерня для всех сплавов. Алюминий и медь хорошо перемешаны, поэтому взаимодействуют в первую очередь, хром же, находящийся в микроструктуре в виде отдельных частиц и имеющий поэтому небольшую поверхность контакта с медью и алюминием, практически с ними не взаимодействует и остается в чистом виде вплоть до 400-450 ºС. Чистый алюминий остается во всех сплавах вплоть до температуры 400 ºС, а в некоторых и до 500 ºС, что

объясняется большим количеством алюминия в сплавах. При низких температурах алюминий реагирует с медью с образованием фаз Al_2Cu и λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$, для взаимодействия же алюминия с хромом и сформировавшимися интерметаллидами требуются более высокие температуры.

Таблица 20. Фазовый состав сплавов (1)–(6) после низкотемпературных отжигов. φ – фаза, идентифицированная в настоящей работе как декагональная квазикристаллическая.

Состав сплава	Фаза	Объемные доли фаз после 1-часового отжига при температуре,°C						
		200	250	300	350	400	450	500
(1) $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$	Al	33	16	15	12	6	–	–
	Cu	1	–	–	–	–	–	–
	Cr	12	7	7	7	8	7	–
	Al_2Cu	44	65	72	77	81	80	33
	λ	10	12	7	4	4	4	45
	φ	–	–	–	–	–	9	18
	Al_4Cu_9	–	–	–	–	–	–	5
(2) $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$	Al	42	30	26	25	22	15	–
	Cu	2	<1	–	–	–	–	–
	Cr	9	5	6	6	7	6	–
	Al_2Cu	38	55	63	66	68	72	45
	λ	9	10	5	3	–	–	25
	φ	–	–	–	–	3	7	27
	Al_4Cu_9	–	–	–	–	–	–	3
(3) $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$	Al	64	62	61	60	57	53	+
	Cr	7	6	7	9	8	7	
	Al_2Cu	19	23	25	29	29	29	+
	λ	10	9	8	–	–	–	
	φ	–	–	–	3	6	12	+
(4) $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$	Al	30	26	19	20	14	2	–
	Cr	13	11	6	12	10	9	–
	Al_2Cu	50	56	69	65	65	67	–
	λ	7	7	5	–	–	1	65
	φ	–	–	–	4	10	22	35
(5) $Al_{67}Cu_{23.5}Cr_{9.5}$	Al	31	24	21	17	10	–	–
	Cr	11	8	8	6	6	5	–
	Al_2Cu	52	62	68	74	78	84	19
	λ	6	7	3	4	–	–	55
	φ	–	–	–	–	5	11	26
(6) $Al_{72}Cu_{16.5}Cr_{11.5}$	Al	51	47	44	42	38	33	33
	Cu	<1	–	–	–	–	–	–
	Cr	9	7	6	6	6	6	6
	Al_2Cu	35	41	47	49	53	54	53
	λ	5	6	3	1.5	–	–	–
	φ	–	–	–	1.5	3	8	9

Нагрев измельченных порошков вызывает диффузионное взаимодействие компонентов, что приводит к фазовым превращениям, контролируемым как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Предварительно было проверено, что фазовый состав при отжиге при 570 ◦C достигает стационарного состояния в течение 15 мин, поэтому было предположено, что 1 ч достаточно для достижения стационарного состояния выше 500 ◦C. Термический анализ порошков показывает, помимо нескольких экзотермических эффектов, связанных с образованием промежуточных фаз, необратимые эндотермические превращения (рисунок 101), которые практически совпадают с бинарной эвтектикой системы Al–Cu и перитектическим распадом Al_2Cu. Эти эндотермические эффекты скорее всего вызваны частичным плавлением, которое может ускорить диффузию компонентов. Для выявления характера взаимодействия компонентов исследована зависимость фазового состав в зависимости от температуры отжига, схематически представленный на рисунке 102, температуры отжига указаны стрелками на рис. 101. Пример соответствующей эволюции дифракционных рентгеновских спектров приведен на рисунке 102.

Нисходящий тренд на калориметрических кривых при 200–250 ◦C соответствует «хвосту» экзотермического пика, связанного с образованием фазы Al_2Cu, сопровождающегося почти израсходованием чистого Cu, при этом рост содержания фазы Al_2Cu в сплаве продолжается при дальнейшем повышении температуры отжига и после полного исчезновения рефлексов чистой меди на дифрактограммах. Можно предположить, что, как и для двойной системы Al–Cu (см. раздел 1.3.1.2, таблица 6) в данном случае при механосплавлении образуется пересыщенный твердый раствор Al(Cu), из которого при отжиге выделяется фаза Al_2Cu. Фаза Al_2Cu стабильна до 600 ◦C и исчезает выше этой температуры во всех сплавах, за исключением богатого алюминием сплава $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3), где она в соответствии с фазовой диаграммой сохраняется до высоких температур.

Чистый хром при нагреве расходуется медленно и сохраняется до 400 – 450 ^{0}C. При 200 ◦C хром частично расходуется на образование кубической фазы λ, которая при 350–400 ◦C частично или полностью заменяется фазой φ. Выше 500 ◦C содержание фазы λ опять начинает расти, но при 600–640 ^{0}C она исчезает во всех сплавах, кроме $Al_{72}Cu_{16.5}Cr_{11.5}$ (6). Тройная φ-фаза возникает во всех сплавах, её образование сопровождается небольшим экзотермическим пиком на калориметрических кривых при 350–450 ^{0}C, а при 550 ^{0}C ее содержание становится значительным. Максимальное количество фазы (~90–95 об.%) достигается в сплавах $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) и $Al_{72}Cu_{16.5}Cr_{11.5}$ (6), отожженных при 635 ◦C, а с ростом температуры отжига ее содержание либо остается прежним, либо несколько

уменьшается, за исключением смеси $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4), где φ-фаза практически полностью переходит в равновесную к-фазу. Рентгеновская дифрактограмма отожженного при 635 ^{0}C сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) практически совпадает с таковой для φ фазы согласно работе [96] (рисунок103, г).

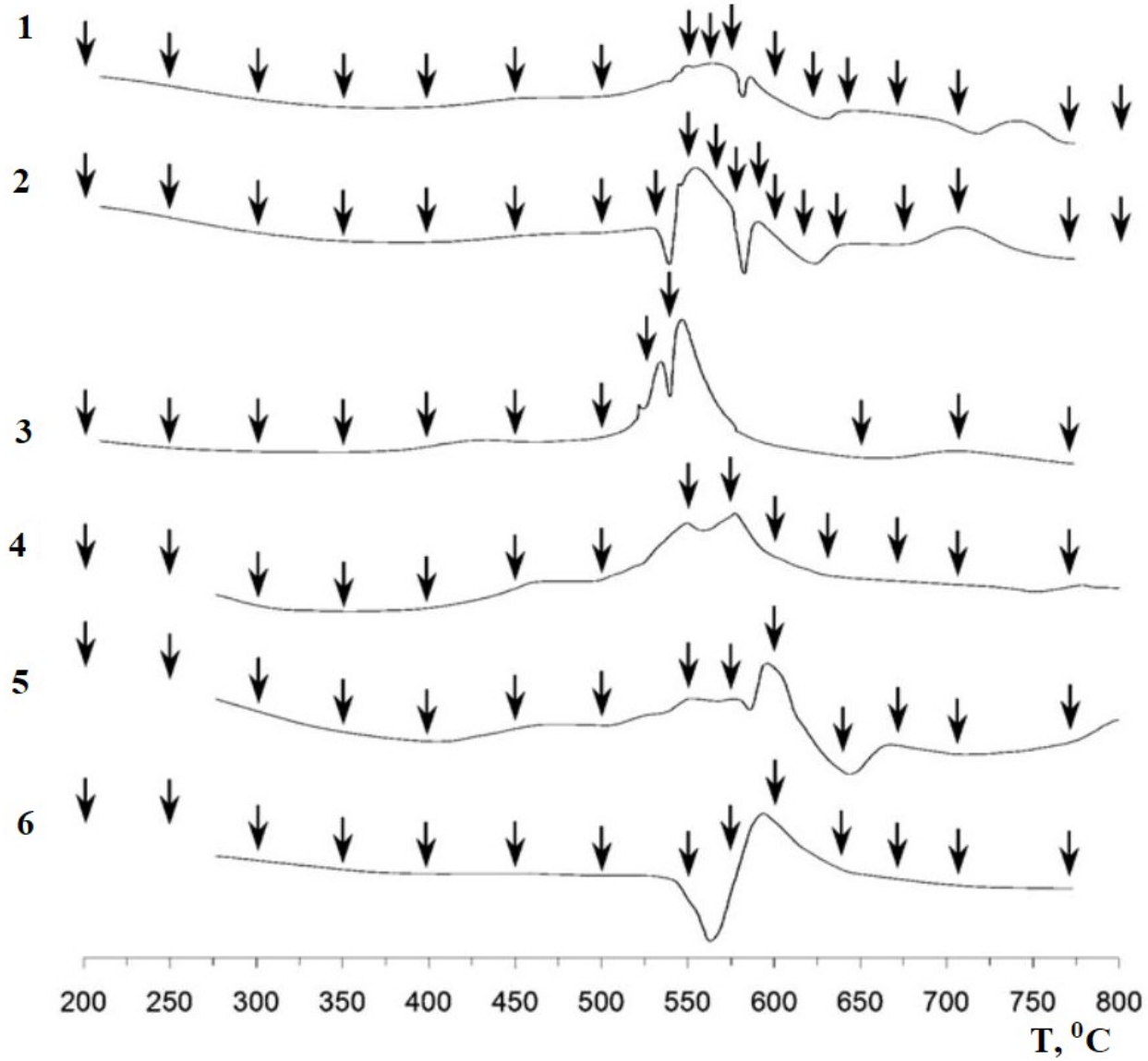


Рисунок 101. Кривые диффренциальной сканирующей калориметрии сплавов $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (1), $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2), $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3), $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4), $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$ (5), $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6), полученных механическим сплавлением в течение одного (1) – (3) и двух (4) – (6) часов

Таким образом, в двух близких по составу сплавах $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) и $Al_{72,5}Cu_{16,5}Cr_{11}$ (6) после отжига при 635 °C было достигнуто почти однофазное состояние. Дифрактограмма сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ после отжига при 635 °C показана на рисунке 104, б, рисунок 104, а показывает дифрактограмму фазы φ-$Al_{71}Cu_{18}Cr_{12}$, приведенную в работе [96]. Практически полное совпадение спектров позволяет говорить о том, что в порошке после отжига была получена φ-фаза, симметрия которой в работе [96] не обсуждается.

Сравнив этот спектр с известным спектром для декагонального квазикристалла из системы Al-Mn-Fe [511], можно заключить, что фаза, в обсуждении выше обозначенная как φ-фаза, является квазикристаллом с декагональной симметрией. Однако единственным доказательством квазикристалличности образца может служить симметрия точечной дифракционной картины.

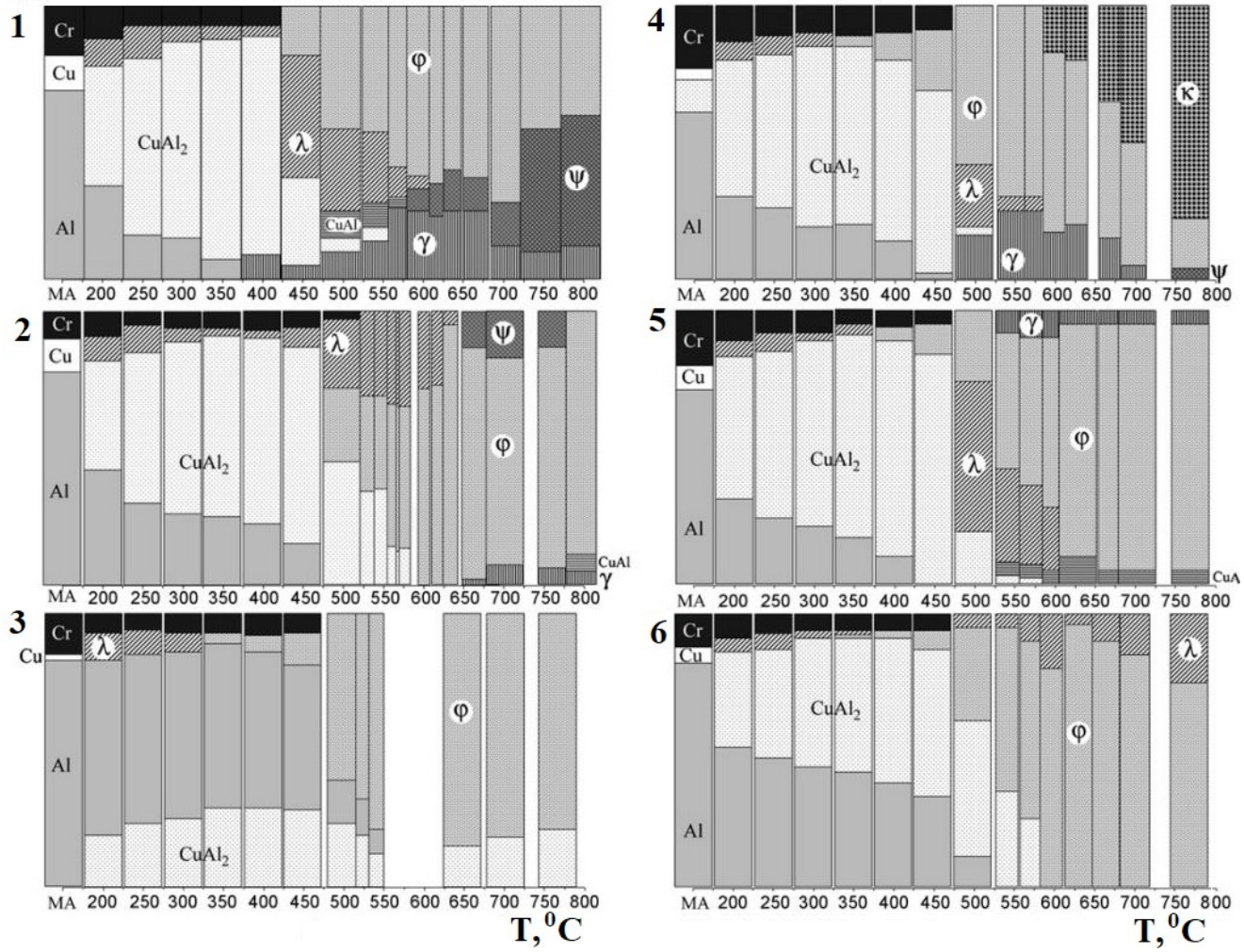


Рисунок 102. Эволюция фазового состава при нагреве сплавов $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (1), $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2), $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$ (3), $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ (4), $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$ (5), $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6), полученных механическим сплавлением в течение одного (1) – (3) и двух (4) – (6) часов

Были проведены электронно-микроскопические исследования отожженного порошкового образца. Изображение исследовавшейся крупной монокристаллической частицы приводится на рисунке 105, а. Размер большой частицы составляет 300÷400 нм, хотя в поле зрения есть и более мелкие частицы. Темнопольное изображение частицы, показывающее область, от которой были получены дифракционные картины, приводится на рисунке 105, б. Полосчатый контраст в ее середине, по-видимому, имеет толщинную природу.

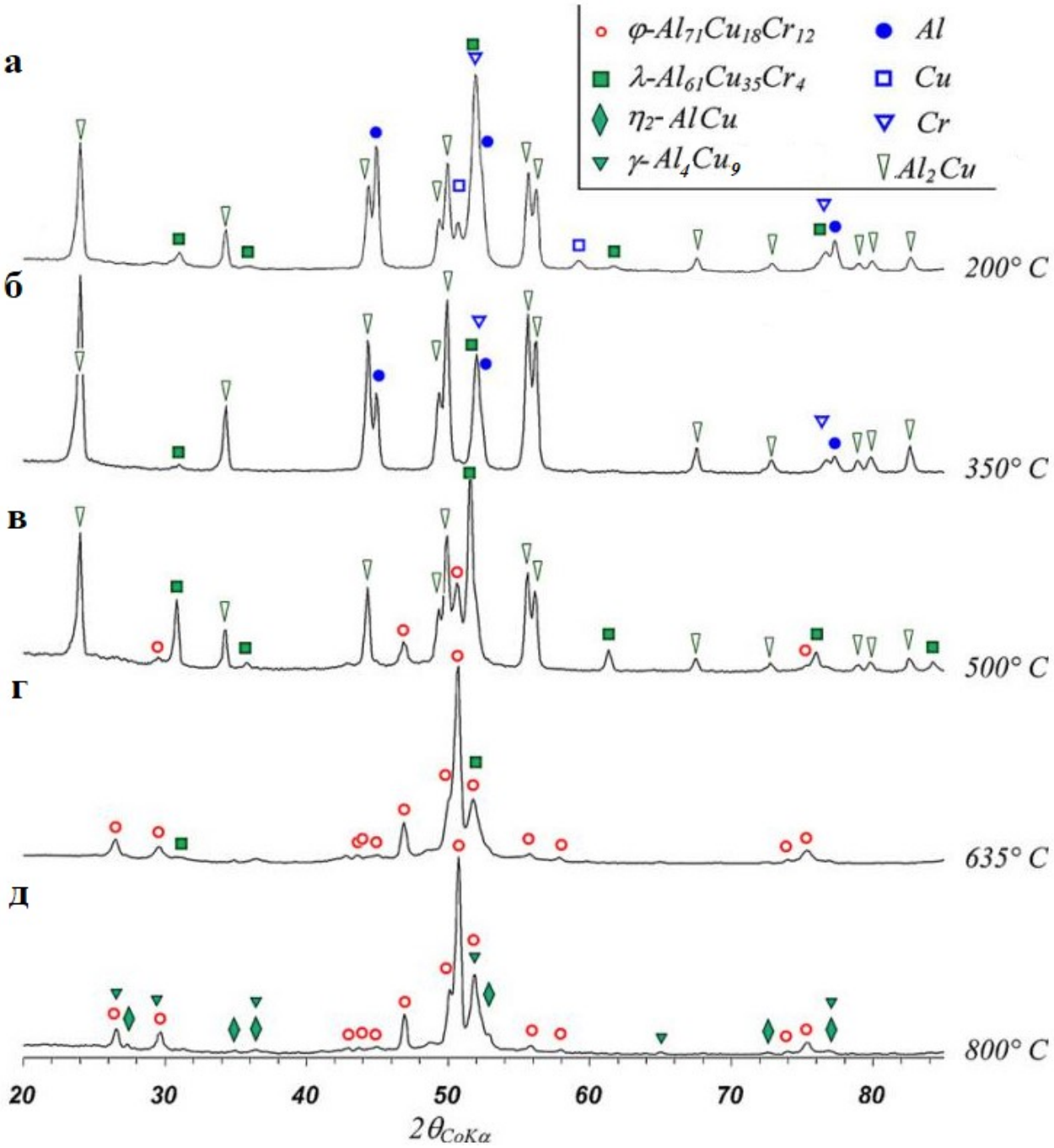


Рисунок 103. Рентгеновские дифрактограммы сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2), отожженного при (а) 200 ◦C, (б) 350 ◦C, (в) 500 ◦C, (г) 635 ◦C и (д) 800 ◦C.

От данной частицы была получена серия дифракционных картин при разных углах наклона образца относительно падающего пучка электронов. Дифракция, полученная при небольшом наклоне образца от исходного положения (γ = 0 °), имела вид, показанный на рисунке 106, а. Ось второго порядка здесь располагаются параллельно пучку электронов располагается ось второго порядка. Четко просматривающиеся треугольники на самом деле не являются равносторонними, но дают основание называть параллельную пучку

электронов ось симметрии псевдоосью третьего порядка. Поворот от этого положения на $\gamma = -19$ ° приводит к дифракции, показанной на рисунке 106, б.

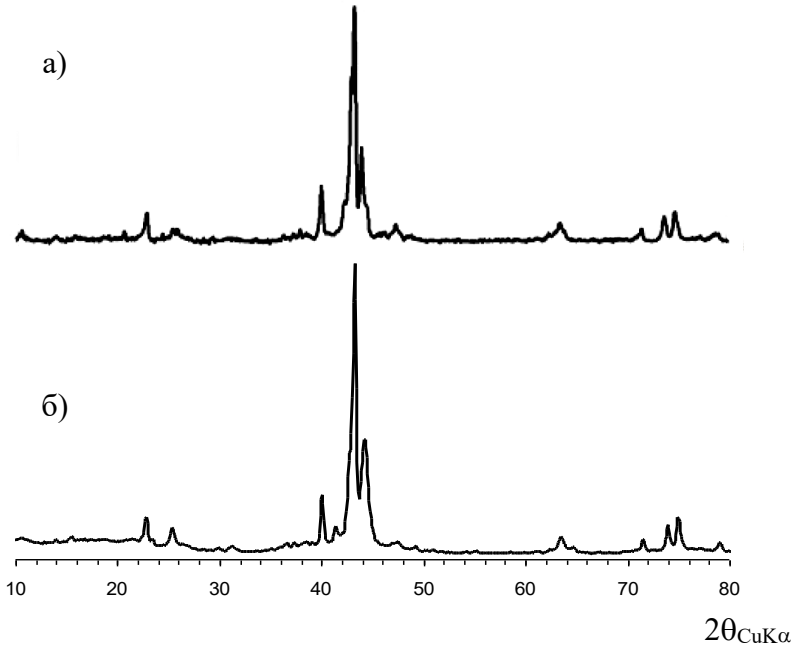


Рисунок 104. Дифракционные спектры а) фазы φ-$Al_{71}Cu_{18}Cr_{12}$, по данным работы [511] и б) сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) после 1 часа механосплавления и отжига при 635 °С в течение 1 часа

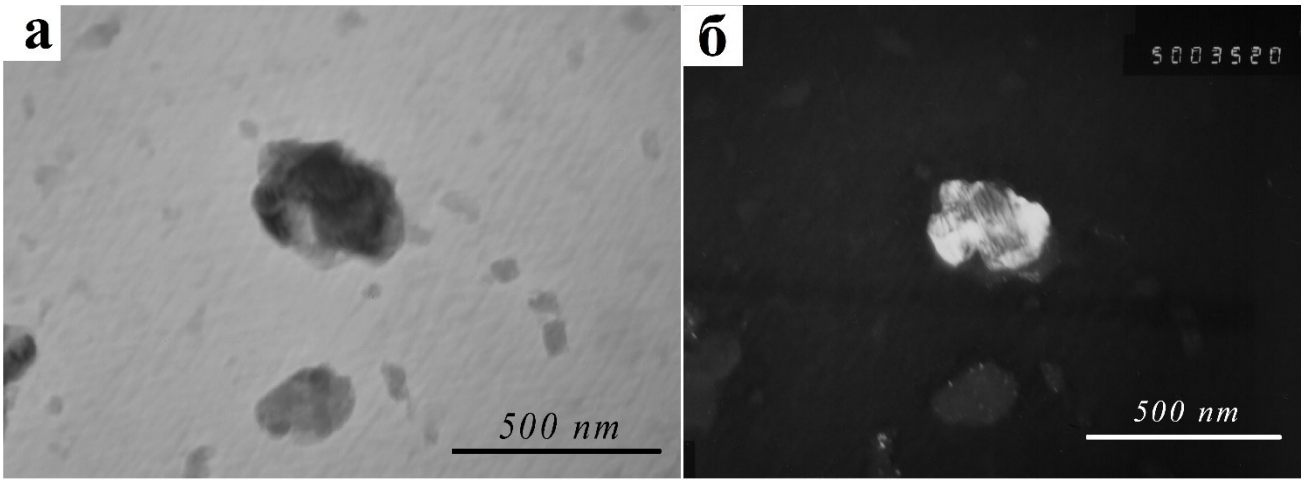


Рисунок 105. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение частицы сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) на углеродной пленке

Следует заметить, что при таком повороте узловой ряд, вокруг которого выполнялось вращение (*направление 1* на рисунке 106, а), остается неизменным. Характерной особенностью этой дифракции является наличие направления, вдоль которого есть трансляция. Этот ряд на рисунке 106, б. перпендикулярен оси вращения и величина трансляции вдоль него равна 1,264 нм. Такие дифракционные картины характерны для двумерных квазикристаллов (декагонального и додекагонального), в которых плоскости с квазипериодическим дальним порядком уложены друг на друга с определенной

периодичностью. В декагональном квазикристалле вдоль трансляции направлена ось 10-го порядка L_{10}, а в перпендикулярной ей плоскости имеется 10 осей 2-го порядка (каждая имеет 2 конца), расположенных через $2\pi/20=18$ °. В додекагональном квазикристалле вдоль трансляции идет ось 12-го порядка L_{12}, а в перпендикулярной плоскости располагаются 12 осей 2-го порядка через $2\pi/24=15$ °. Таким образом, хотя рисунок 106, б, безусловно доказывает квазикристаллическую природу изучаемой частицы, без дополнительного анализа симметрии при повороте вокруг содержащей трансляцию оси, нельзя сказать, какой именно квазикристалл образуется в исследуемом сплаве.

Поскольку в этой частице выполнить вращение вокруг оси 10-го порядка не представляется возможным, была найдена другая подходящая частица. Дифракционная картина, полученная при близком к вертикальному положению частицы, показана на рисунке 106, в. На дифракции на рисунке 106, в, вдоль пучка электронов расположена ось 2-го порядка, а параллельно вертикальному и горизонтальному узловым рядам проходят две другие оси 2-го порядка (или зеркальные плоскости, так как вследствие наличия у дифракционных картин центра инверсии эти два элемента симметрии неразличимы). Поворот образца вправо на +15.5 ° вокруг вертикального узлового ряда приводит нас в положение, показанное на рисунке 106, г. Это положение аналогично положению на рисунке 106, б, только трансляция располагается вдоль вертикального узлового ряда. Важно подчеркнуть, что именно вокруг этого узлового ряда и выполняется вращение частицы, то есть рассматривается симметрия двумерного квазикристаллического образца при повороте вокруг направления, содержащего трансляцию. Идентичное показанному на рисунке 106, г, положение было найдено при повороте влево на $\gamma = -21$ °, оно показано на рисунке 106, д. Две одинаковых дифракционных картины, приведенные на рисунках 106, г и д, отстоят друг от друга на (21°+15.5°)=36.5 °. Чтобы убедиться, что симметрия дифракционной картины от изучаемой частицы повторяется через 36 °, было сделано еще одно изображение (рисунок 106, е), полученное при отклонении на 36 ° от исходного положения, показанного на рисунке 106, в.

Не считая нескольких «лишних» рефлексов от соседних частичек, дифракционные изображения рисунках 106, в и е, полученные вращением вокруг оси 10-го порядка на 36 °, полностью идентичны. Таким образом, при вращении вокруг оси L_{10} через 18 ° обнаруживается ось 2-го порядка L_2, хотя идентичные дифракционные картины наблюдаются только при повороте на 36 °. Такая симметрия характерна для декагональных квазикристаллов. Оси второго порядка, параллельные пучку электронов, на изображениях, аналогичных рисунку 106, в, в литературе принято называть осями 2P (pentagonal twofold),

для осей, аналогичных рисунку 106, г, используется обозначение 2D (decagonal twofold) [512]. Хотя обе дифракционных картины (рисунки 106, в и г), отстоящие друг от друга на 18 °, имеют ось 2-го порядка, они очевидным образом кристаллографически неэквивалентны. Величина трансляции вдоль оси L_{10} равна 1,264 нм, в соответствии с классификацией [513] эта фаза является представителем семейства декагональных квазикристаллов D_3. Следует отметить, что полученная в настоящей работе величина трансляции хорошо совпадает с полученными ранее для декагональных квазикристаллов исследуемой системы величинами 1,24 [119], 1,253 [115] и 1,26 [117, 118, 124] нм. Таким образом, можно считать доказанным, что изучаемая частица является декагональным квазикристаллом.

Дополнительные повороты это подтверждают. Известно [512], что трехмерная дифракционная картина от декагонального квазикристалла помимо осей 10-го порядка и осей второго порядка содержит и множество псевдоосей симметрии, унаследованных от икосаэдрических точечных групп. В нескольких работах (например, в [514]) показано, что при наличии двух квазикристаллических фаз, между икосаэдрическим и декагональным квазикристаллом существуют определенные ориентационные соотношения, при которых ось L_{10} декагональной фазы располагается параллельно одной из осей пятого порядка икосаэдрического квазикристалла, при этом оси 2–го порядка обеих фаз выстраиваются параллельно друг другу. Все это, а также локальный ближний порядок в данных квазикристаллических фазах, указывают на их структурную близость и неизбежное сходство симметрии обратных решеток. Действительно, дифракционное изображение, представленное на рисунке 106, а, является примером псевдооси 3-го порядка в декагональном квазикристалле. При наклоне первой частицы было также получено изображение с псевдоосью 5-го порядка (рисунок 107).

Из рисунка 106, б можно определить пространственное положение оси 10-го порядка и измерить угол с псевдоосью 5-го порядка (рисунок 107). Он оказывается равным 63 °, что близко к углу между осями 5-го порядка в икосаэдрическом квазикристалле и практически равно углу между осью 10-го порядка и псевдоосью 5-го порядка, измеренному в декагональном квазикристалле в [512]. Угол между осью 10-го порядка и псевдоосью 3-го порядка (рисунок 106, а) несколько сильнее отличается от соответствующего угла в икосаэдре (между $L_{\bar{5}}$ и $L_{\bar{3}}$): вместо 79 °, положенных в икосаэдре, в нашем случае этот угол составляет 70 °, что, по-видимому, указывает на достаточно большое искажение декагонального квазикристалла по сравнению с икосаэдрической фазой.

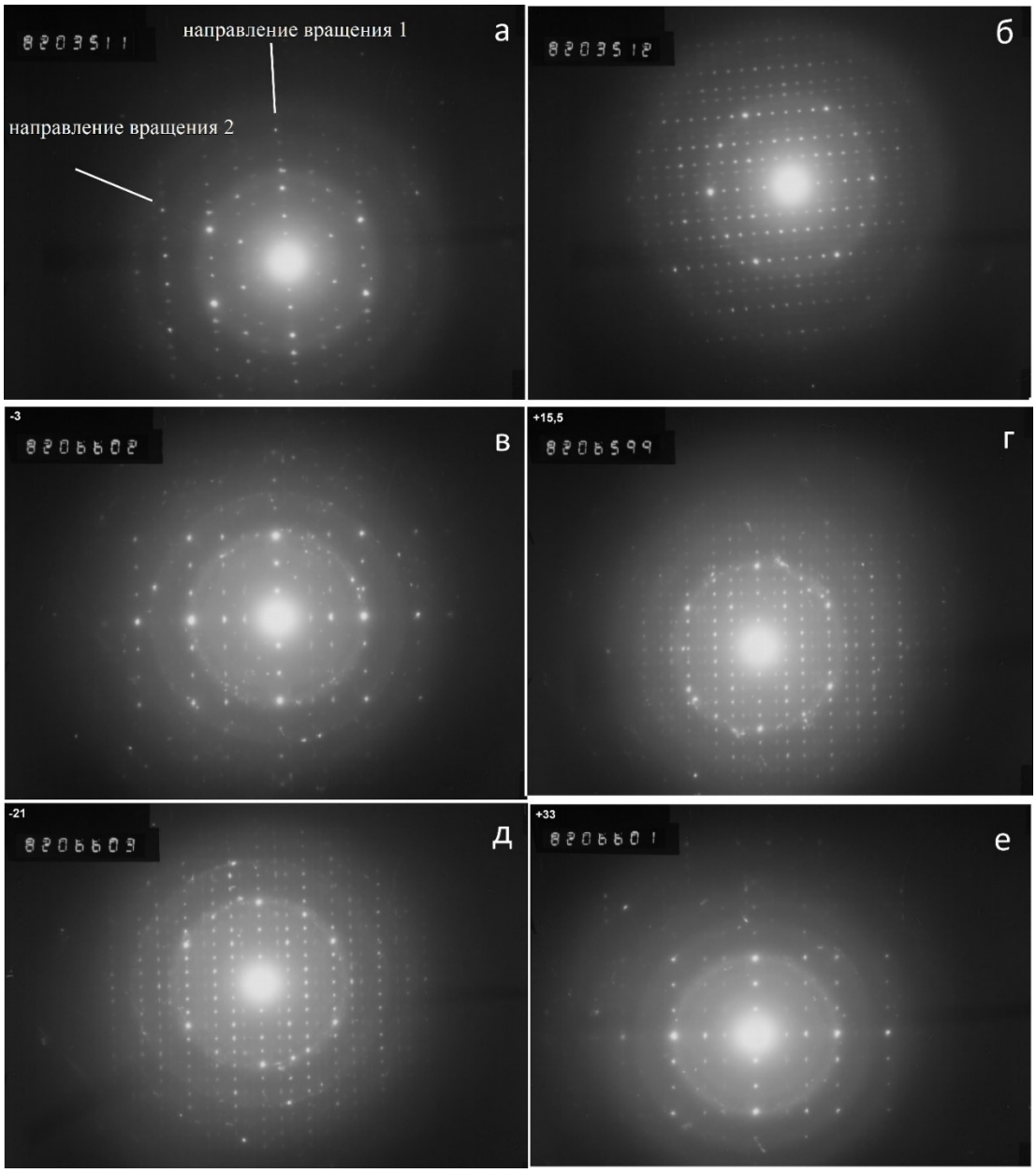


Рисунок 106. Дифракционные картины (просвечивающий электронный микроскоп): а - от при угле поворота на $\gamma = +1.5°$ вокруг *направления вращения 1*; б - при угле поворота на $\gamma = –19°$ вокруг *направления вращения 1*; в - при угле поворота вокруг вертикального узлового ряда $\gamma = –3°$; г - при повороте частицы на $\gamma = +15.5°$; от положения на рисунке в вокруг вертикального узлового ряда; д - при повороте частицы на $\gamma = –21°$ от положения на рисунке в вокруг вертикального узлового ряда; при повороте частицы на $\gamma = +33°$ от положения на рисунке 106, а, вокруг вертикального узлового ряда. Здесь «+» отвечает повороту вправо, а «-» отвечает повороту влево.

Таким образом, дифракционные исследования порошка $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) после отжига при 635 °C подтверждают, что основной фазой в нём является декагональный квазикристалл.

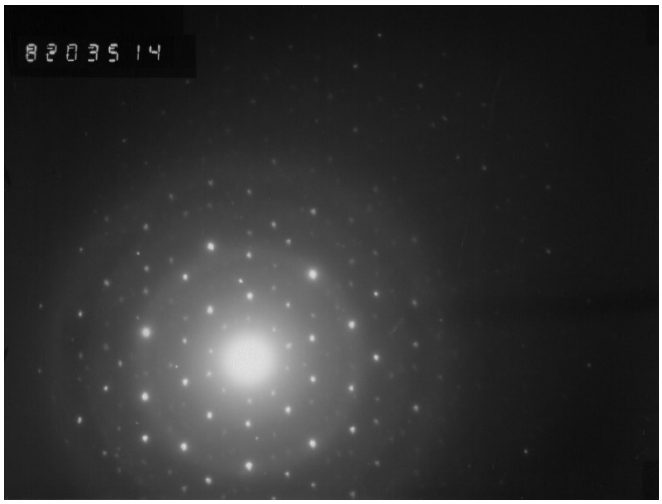


Рисунок 107. Дифракционная картина от частицы с отклонением +17.5 ° (вправо) вокруг направления вращения 2 (см. рисунок 106, а)

Таким образом, исследования процесса механического сплавления для различных составов системы Al-Cu-Cr показало, что под воздействием твердофазной деформационной обработки порошки чистых металлов смеси образуют неоднородную, но тесно перемешанную структуру, которая характеризуется чередующимися слоями Cu и Al толщиной около 1 мкм с внедренными крупными (1–10 мкм) частицами Cr. Большой случайный разброс в составе между частицами увеличивает количество фаз, образующихся при отжиге, поскольку диффузионное взаимодействие между разделенными частицами сильно замедлено. Длительная механоактивация нивелирует спорадические отклонения химического состава отдельных частиц от среднего, то есть приводит к более однородному состоянию порошка. Использованная в описанных выше исследованиях продолжительность механоактивационной обработки до двух часов явно недостаточна для тесного перемешивания Cr с матрицей Cu–Al, поэтому нет видимого влияния времени измельчения на последующие фазовые превращения.

Нагрев механически сплавленных порошков при температурах ниже 400–450 ^{0}C стимулирует интенсивное образование фазы Al_2Cu, кроме того, для ряда составов наблюдается образование некоторого количества почти бинарной фазы λ-$Al_{61}Cu_{35}Cr_4$. Как указывалось выше (см. раздел 1.3), энтальпии смешения Al/Cu и Al/Cr отрицательны в отличие от Cu/Cr то есть Cu и Cr не имеют термодинамического импульса для реакции. Полного набора данных о коэффициентах диффузии компонентов нет, но из справочных данных [408] можно заключить, что коэффициент диффузии Cu в Al заметно больше, чем у Al в Cu, а коэффициент диффузии Cu в Al заметно превосходит коэффициент диффузии Cr в Al. Таким образом, взаимодиффузия контролируется коэффициентом диффузии

переходных металлов, а Cu является наиболее подвижным видом. Низкая твердость и высокая пластичность Al и Cu облегчают их взаимное механическое, а затем и диффузионное перемешивание из-за расширения межфазной поверхности и сокращения путей диффузии. Таким образом, как термодинамические, так и кинетические факторы делают более предпочтительным взаимодействие между Al и Cu. Вероятно, при температурах 200 – 250 ^{0}C могут сохраняться очень тонкие (5 – 10 нм), необнаруживаемые рентгеноструктурными анализом, слои меди, которые постепенно растворяются в окружающем Al. Вероятно также, что первично образованные слои Al_2Cu также являются ультрадисперсными и незаметными для рентгеноструктурного анализа. По мере протекания рекристаллизации фазы Al_2Cu ее кажущаяся объемная доля увеличивается и приближается к истинной.

При низких температурах, когда Cr и алюминий практически не взаимодействует,фаза λ-$Al_{61}Cu_{35}Cr_4$ с низким содержанием Cr может образовываться на границах частиц Cr. При повышенных температурах происходит образование обогащенной Cr декагональной квазикристаллической фазы, и содержание λ-фазы снижается. При более высоких температурах формирование λ-фазы возобновляется. Высокая концентрация границ зерен, обеспечиваемая твердофазной деформационной обработкой, облегчает низкотемпературную диффузию [213] и может способствовать растворению Cr в остаточном Al или в уже сформировавшихся интерметаллидах. При температурах выше 600 ^{0}C диффузионная подвижность хрома достаточна для достижения однородности внутри частицы порошка, и количество присутствующих в сплавах фаз снижается.

Следует подчеркнуть, что растворение Cr имеет решающее значение в установлении фазового равновесия. Рост температуры приводит к образованию фаз с постепенно увеличивающимся содержанием Cr: Al_2Cu заменяется на λ-$Al_{61}Cu_{35}Cr_4$, затем на декагональную фазу или фазы ζ и ψ с содержанием хрома 10 – 15 ат. %, и, наконец, для сплавов с высоким содержанием Cr на κ-фазу с 16–20 ат. % Cr. Следует отметить, что образование двойных фаз системы Al-Cr при отжиге наблюдалось только для состава $Al_{67}Cu_{20}Cr_{13}$ (7), в котором образовывалось значительное количество фазы θ_{Cr}-$Al_{45}Cr_7$ (Al_7Cr), которая сохраняла стабильность до достаточно высоких температур. Также при отжиге механосплавленных порошков исследуемой системы не наблюдалось формирования тройных фаз β, S и σ, указываемых в работе [97] в качестве равновесных тройных фаз. Предположительно, появление декагональной фазы в таком широком диапазоне составов и температур обусловлено сохранением остаточных ультрадисперных

частиц Cr, не обнаруживаемых рентгенодифракционным анализом, до достаточно высоких температур.

Можно заключить, что сочетание механического сплавления и последующего отжига использовалось для получения декагональной квазикристаллической фазы системы Al–Cu–Cr. Идентификация полученной фазы как декагонального квазикристалла типа D_3 достоверно подтверждена данными просвечивающей электронной микроскопии. Все исследуемые составы при отжиге содержат различное количество декагональной квазикристаллической фазы, а ее максимальное содержание (~90–95 об.%) было достигнуто в сплавах $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (2) и $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$ (6), после отжига при 635 ^{0}C в течение 1 ч. Состав декагональной фазы был определен с помощью рентгеновского микроанализа как $Al_{71,4}Cu_{19,2}Cr_{9,4}$, что совпадает с областью существования φ-фазы, указанной в работе [97]. Вместе с тем, приведенные в недавних работах [97, 98] данные по идентификации равновесной φ-фазы, в отличии от более ранних данных [96], не позволяют идентифицировать её как декагональный квазикристалл, поэтому утверждение о стабильности декагональной квазикристаллической фазы исследуемой системы нельзя считать доказанным. Дальнейшие исследования системы Al-Cu-Cr, приведенные ниже, направлены на выявление путей формирования однофазной квазикристаллической фазы в механосплавленых порошках этой системы.

2.2.2.2 Формирование декагональной квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al-Cu-Cr

Для получения дополнительной информации о составе и термической стабильности декагональной квазикристаллической фазы исследуемой системы, а также для выявления состава сплава, обеспечивающего формирование однофазной квазикристаллической структуры при механическом сплавлении и последующем отжиге, были получены и исследованы литые сплавы нескольких составов. *Результаты, представленные в настоящем разделе, частично опубликованы в работе [515].*

Шихтовые составы $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ и $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ были выбраны на основе данных работы [124], состав $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ взят на основе данных работы [97], состав $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ выбран на основе данных [117]. Состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ выбран по результатам, полученным в данной работе, такой состав имеют кристаллиты декагональной фазы в сплаве $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$. Для приготовления сплавов навески общей массой 10 грамм сплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в

атмосфере очищенного аргона, в качестве геттера применяли титановую губку. После охлаждения сплавы расплавляли и охлаждали ещё один раз, то есть производился двойной переплав.

Рентгеновские дифрактограммы литых сплавов $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ и $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ представлены на рисунке 108. Сплав $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ состоит из декагональной квазикристаллической фазы и двойной фазы Al_2Cu, сплав $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ помимо вышеупомянутых двух фаз содержит также фазу λ-$Al_{61}Cu_{35.5}Cr_{3.5}$, сплав $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ содержит те же три фазы, что и предыдущий, но в нем присутствуют следы кубической фазы ψ-$Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$ с относительно большой элементарной ячейкой.

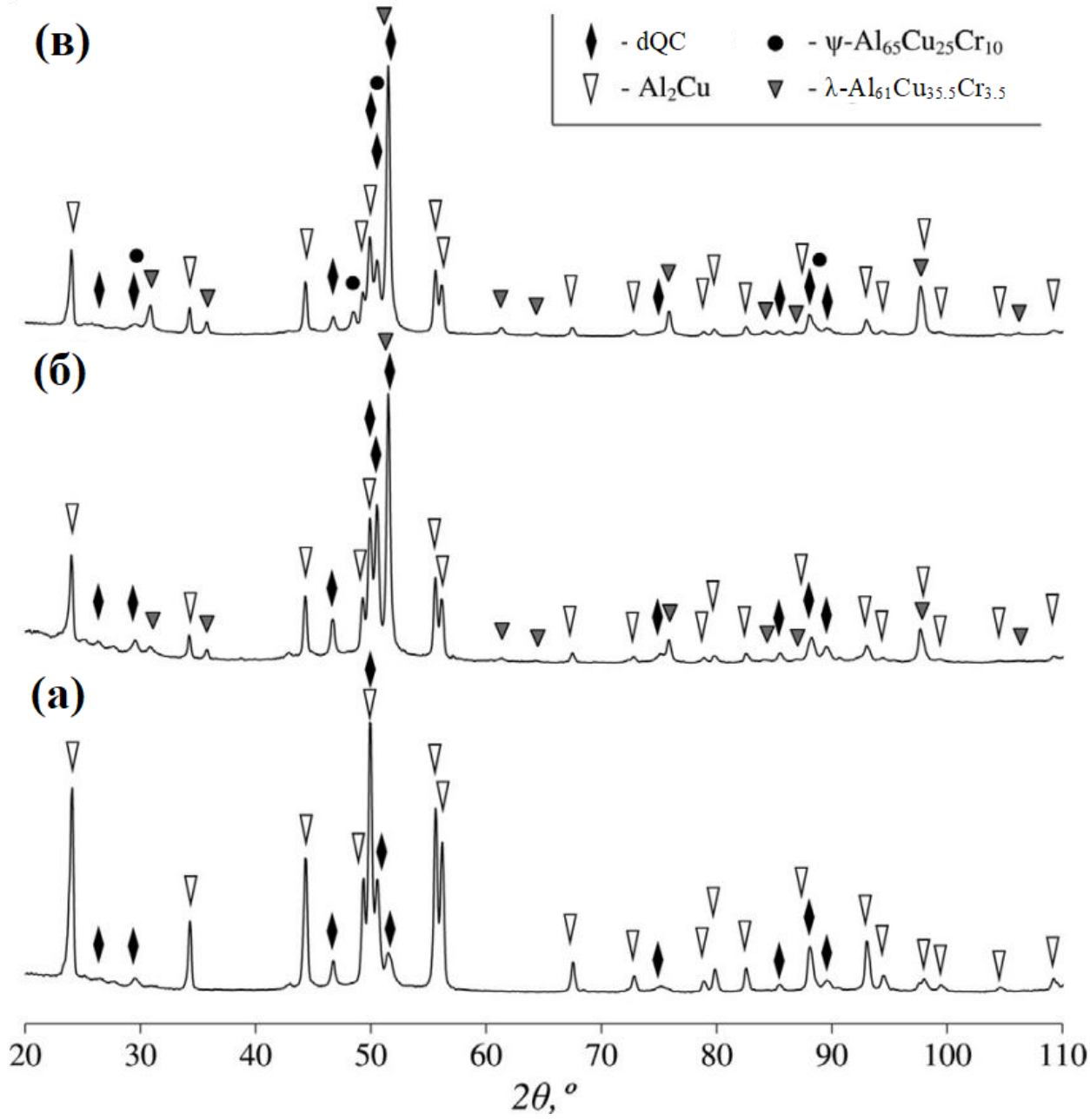


Рисунок 107. Рентгеновские дифрактограммы литых сплавов $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (а), $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ (б) и $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (в)

Микроструктура литого сплава состава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$представлена на рисунке 109, а. Согласно данным рентгенофазового анализа данный сплав состоит из двух фаз – декагональной фазы и фазы Al_2Cu. По данным рентгеновского микроанализа, тёмно-серая фаза имеет средний состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, а светло-серая фаза имеет средний состав $Al_{64,0}Cu_{35,5}Cr_{0,5}$. Общий состав сплава контролировался спектральным атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, показано, что состав сплава совпадает с шихтовым составом. Объёмные доли фаз, рассчитанные по нескольким полям зрения, составляют по 50 об. % каждой фазы

В микроструктуре литого сплава состава $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ (рисунок 109, б) можно выделить четыре структурные составляющие. Серые зёрна декагональной фазы, имеющие чёткую огранку, светло-серые включения внутри зёрен декагональной фазы, светло-серую матрицу, а также кристаллиты белого цвета. Кристаллиты декагональной фазы имеют состав $Al_{71}Cu_{11}Cr_{18}$. Светло-серая матрица имеет средний химический состав $Al_{62,5}Cu_{37}Cr_{0,5}$ и является тетрагональной фазой Al_2Cu. Структурная составляющая белого цвета имеет средний состав $Al_{49}Cu_{50}Cr_1$, с учетом данных ренгеноструктурного анализа можно предположить, что эта структурная составляющая является кубической λ-фазой с составом, далеким от равновесного. Светло-серые включения внутри зёрен декагональной фазы имеют слишком малый размер, поэтому их химический состав определить не удалось.

В микроструктуре литого сплава $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (рисунок 109, в) структурные элементы аналогичны описанным выше для сплава $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$. Серые кристаллиты, имеющие заметную огранку, являются декагональной квазикристаллической фазой и имеют средний состав $Al_{72}Cu_{13}Cr_{15}$. Серая матрица имеет средний состав $Al_{65,5}Cu_{34}Cr_{0,5}$ и является тетрагональной фазой Al_2Cu. Зёрна белого цвета имеют средний состав $Al_{53}Cu_{46}Cr_1$ и являются кубической λ-фазой. Кроме того, внутри зёрен декагональной квазикристаллической фазы и внутри зёрен λ-фазы присутствуют включения светло-серого цвета, которые могут являться остаточными частями первичных фаз или же какими-либо зарождающимися фазами, в том числе, определенной рентгеноструктурным анализом ψ-фазой. Из-за малого размера данных включений их химический состав не определялся.

Микроструктуры сплавов $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ и $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ представлены на рисунках 109, г и д, соответственно. Как и в трёх вышерассмотренных, сплавах кристаллиты серого цвета являются декагональной квазикристаллической фазой и имеют средний состав $Al_{72}Cu_8Cr_{20}$ и $Al_{72}Cu_9Cr_{19}$. Сплавы $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ и $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ подвергались пятикратному переплаву при изготовлении.

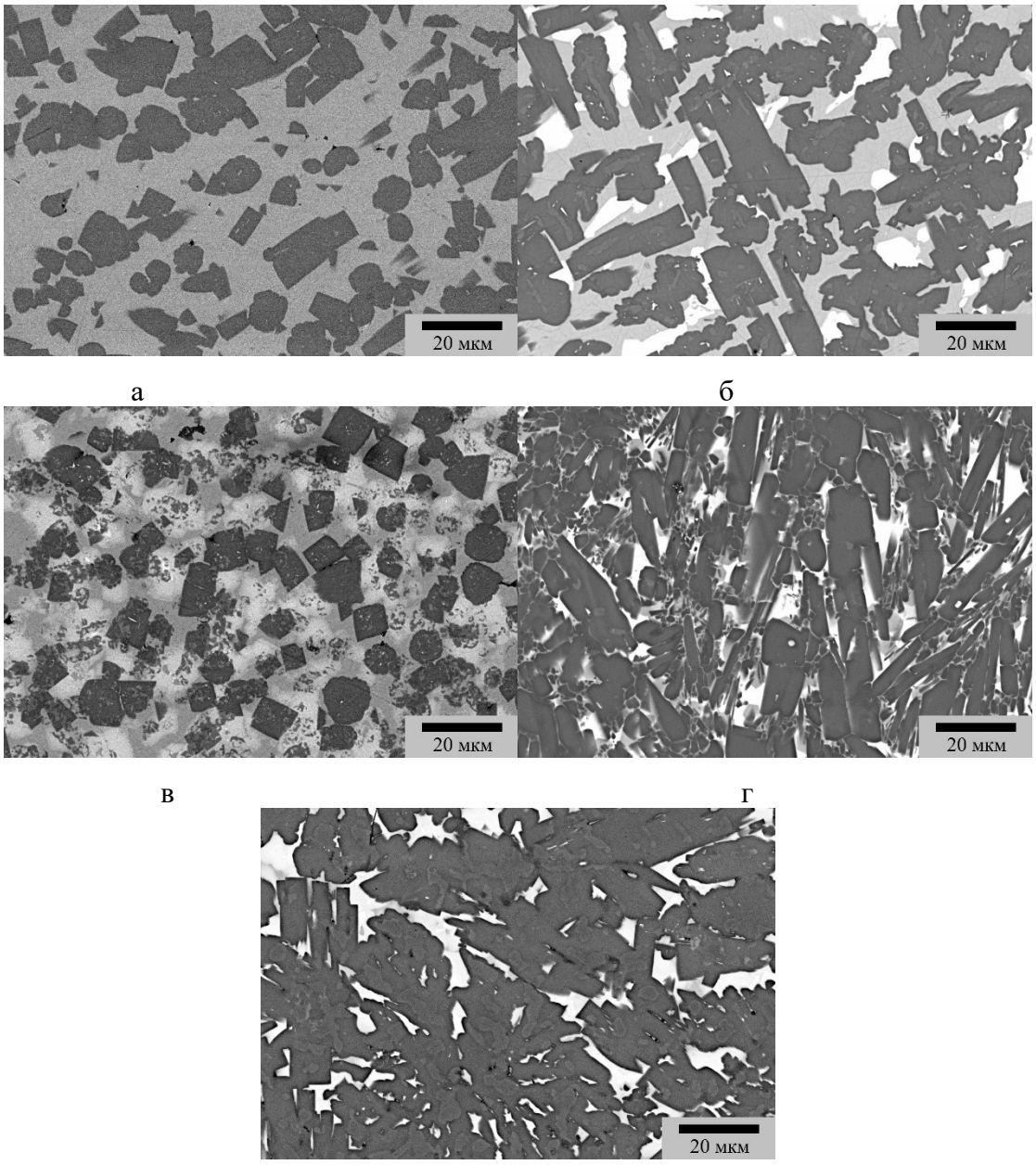


Рисунок 109. Микроструктуры (сканирующая электронная микроскопия) литых сплавов: а – $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$; б – $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$; в – $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$; г – $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$; д – $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$

Литой сплав $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии для определения параметров декагональной фазы. На рисунке 110 показана дифракционная картина, полученная вдоль оси второго порядка, перпендикулярно оси десятого порядка. Период вдоль оси десятого порядка если учитывать только основные рефлексы составляет 1,26 нм. Если учесть, что между сильными рефлексами видны по два слабых рефлекса, период составит 1,26*3 = 3,78 нм. Результаты согласуются с работами [117], где в литом сплаве $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ была получена декагональная квазикристаллическая фаза с аналогичной структурой, период вдоль оси десятого порядка если учитывать только

основные рефлексы также составлял 1,26 нм, а с учетом слабых рефлексов - 1,26*3 = 3,78 нм, и с данными [119], где в быстрозакаленном сплаве $Al_{67}Cu_{18}Cr_{25}$ были найдены декагональные фазы с периодами 1,24 нм и 3,72 нм.

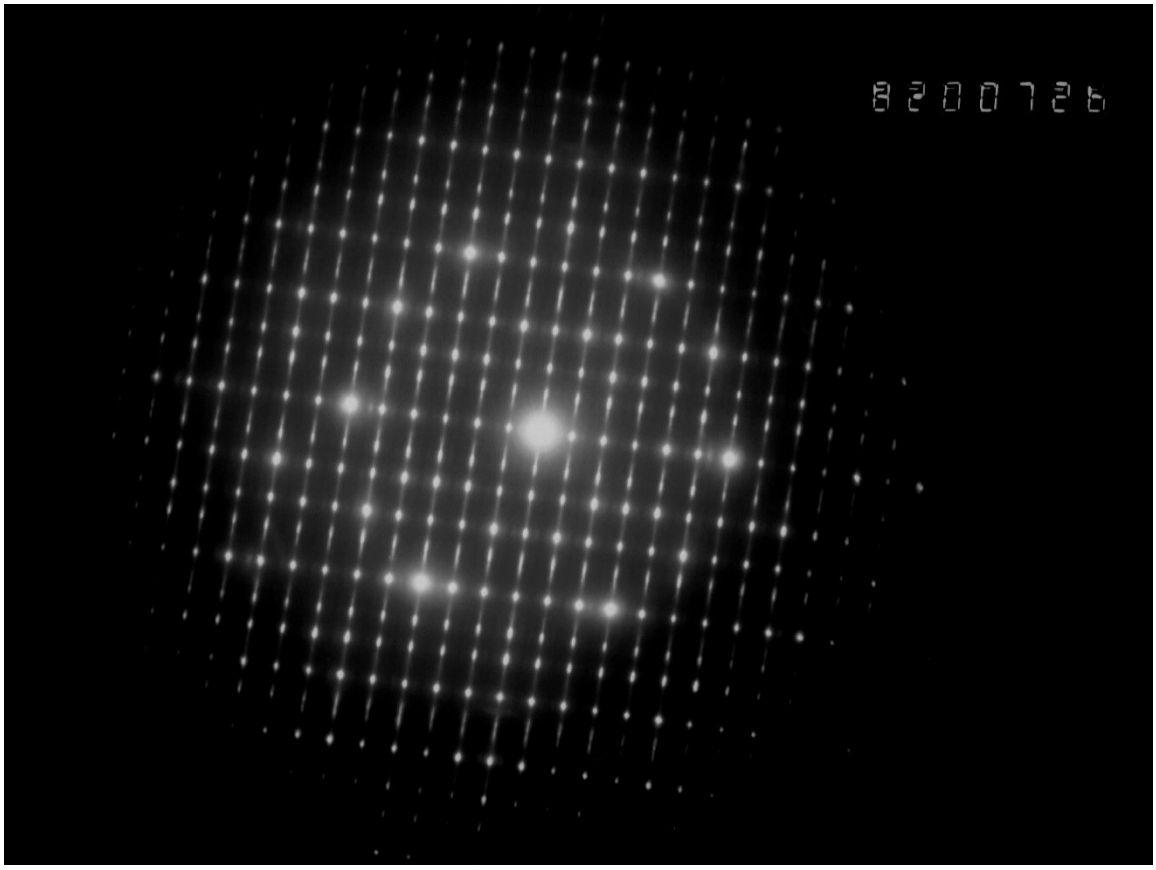


Рисунок 110. Дифракционная картина для литого сплава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, полученная вдоль оси второго порядка, перпендикулярно оси десятого порядка

Сравнивая полученные результаты с данными, представленными в разделе 2.2.2.1, а также с литературными данными, следует заметить, что в рассматриваемой системе может быть получена декагональная квазикристаллическая фаза с различной периодичностью вдоль оси десятого порядка. Судя по всему, периодичность может определяться как составом сплава, так и степенью его «равновесности», на которую может влиять как способ получения сплава, так и проведённые термообработки. Можно предположить, что увеличение или уменьшение периодичности может происходить в фазах с одинаковым химическим составом в зависимости от длительности и температуры термообработки. Вероятно, при определённой температуре существует переход от одной периодичности к другой. Как указывалось выше (см. раздел 2.2.2.1), в сплаве состава $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, полученном при изотермическом (635 ºС) 1-часовом отжиге механосплавленного прекурсора периодичность вдоль оси десятого порядка декагональной квазикристаллической фазы составила 1,264 нм.

По результатам анализа микроструктур и фазового состава исследуемых литых сплавов были определены составы кристаллитов декагональной фазы. Результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21. Шихтовые составы исследованных литых сплавов и составы декагональной квазикристаллической фазы в исследованных сплавах

№	Шихтовой состав	Состав декагональной фазы
1	$Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$	$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$
2	$Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$	$Al_{71}Cu_{11}Cr_{18}$
3	$Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$	$Al_{72}Cu_{13}Cr_{15}$
4	$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	$Al_{72}Cu_{8}Cr_{20}$
5	$Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$	$Al_{72}Cu_{9}Cr_{19}$

Составы литых сплавов $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ и $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$, составы декагональной фазы и фазы Al_2Cu в этих сплавах показаны на концентрационном треугольнике, рисунок 111. То, что в двухфазном сплаве $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ составы фаз и состав сплава «ложатся» на одну коноду, подтверждает то, что составы структурных (они же являются фазовыми) составляющих были определены верно.

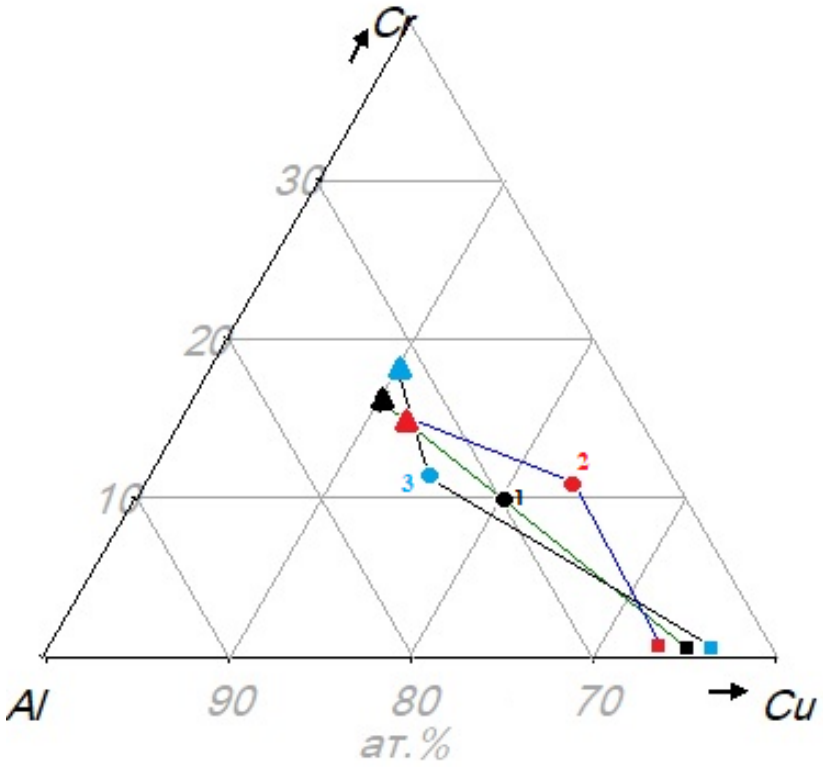


Рисунок 111. Составы литых сплавов $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ (1), $Al_{70,5}Cu_{18}Cr_{11,5}$ (2) и $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ (3) (круги), составы декагональной фазы в соответствующих литых сплавах (треугольники), и составы фазы Al_2Cu (квадраты); линиями соединены составы сплавов и составы фаз в них

На основании вышеприведенных данных можно заключить, что состав образующйся в литых сплавах декагональной фазы лежит в диапазоне 71–73 ат.% Al, 8–13 ат.% Cu и 15–20 ат.% Cr, что хорошо согласуется с данными [117, 118], где химический состав декагональной фазы в литых сплавах составлял $Al_{72}Cu_{12}Cr_{16}$ и $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$. Декагональная фаза в сплаве $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, который содержит только две фазы, имеет состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Для этого сплава внутри зерен декагональной фазы не обнаружено никаких примесей или включений дополнительных фаз, что говорит о том, что состав декагональной фазы, определенный для этого сплава, является наиболее точным. Поэтому состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ был выбран для дальнейших исследований по формированию однофазного декагонального квазикристаллического сплава путем совместной механоактивации порошков чистых металлов и последующего отжига.

2.2.2.3 Формирование квазикристаллической фазы состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ при механическом сплавлении порошков чистых металлов с последующим отжигом

Как было предположено в разделе 2.2.2.2, состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ является оптимальным для получения однофазного сплава с декагональной квазикристаллической структурой. *В настоящем разделе излагаются результаты подробного исследования фазовых превращений в сплаве $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ при механическом сплавлении порошков чистых металлов с последующим отжигом, результаты представленных в разделе исследований опубликованы в статьях [515 - 518].*

В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (марка ПА-0, чистота 98,0%, размер частиц ~250 мкм), меди (марка ПМС-1, чистота 99,5%, размер частиц ~50 мкм) и хрома (ПХ98.5, чистота 98,5%, размер частиц ~50 мкм). Для механического сплавления использовали как смеси порошков в исходном состоянии, так и подвергнутых ионно-лучевой обработке непрерывным пучком ионов Ar+ с энергией 20 кэВ на имплантере ИЛМ-1, оснащенном ионным источником ПУЛЬСАР-1М на основе тлеющего разряда с холодным полым катодом [519]. Плотность ионного тока составляла j=150 мкА/см^2, число проходов лотка с порошком под пучком — 50, что соответствует дозе облучения $6\cdot10^{16}$ см–2, максимальная температура порошка при облучении не превышала 100°C.

Механоактивация проводилась в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа АГО-2М с водяным охлаждением, как и в работах, описанных в разделе 2.2.2.1, скорость вращения барабанов составляла 620 об./мин, время обработки

варьировалось и составляло 4, 8 или 14 ч, обработка проводилась без перерыва, в качестве ПАВ добавлялось 0,2 мл этилового спирта.

На рисунке 112 представлены рентгеновские спектры порошковых смесей, полученных совместной механоактивацией в вышеуказанных режимах (здесь и далее в настоящем разделе по умолчанию имеются в виду сплавы, полученные механоактивацией необлучённых порошков). В процессе механоактивационной обработки происходит, взаимодействие алюминия и меди с образованием фазы Al_2Cu, при этом дифракционные линии, отвечающие чистой меди, исчезают полностью. Дифракционные картины для сплавов, полученных из облучённых порошков, качественно не отличаются от приведенных на рисунке 112.

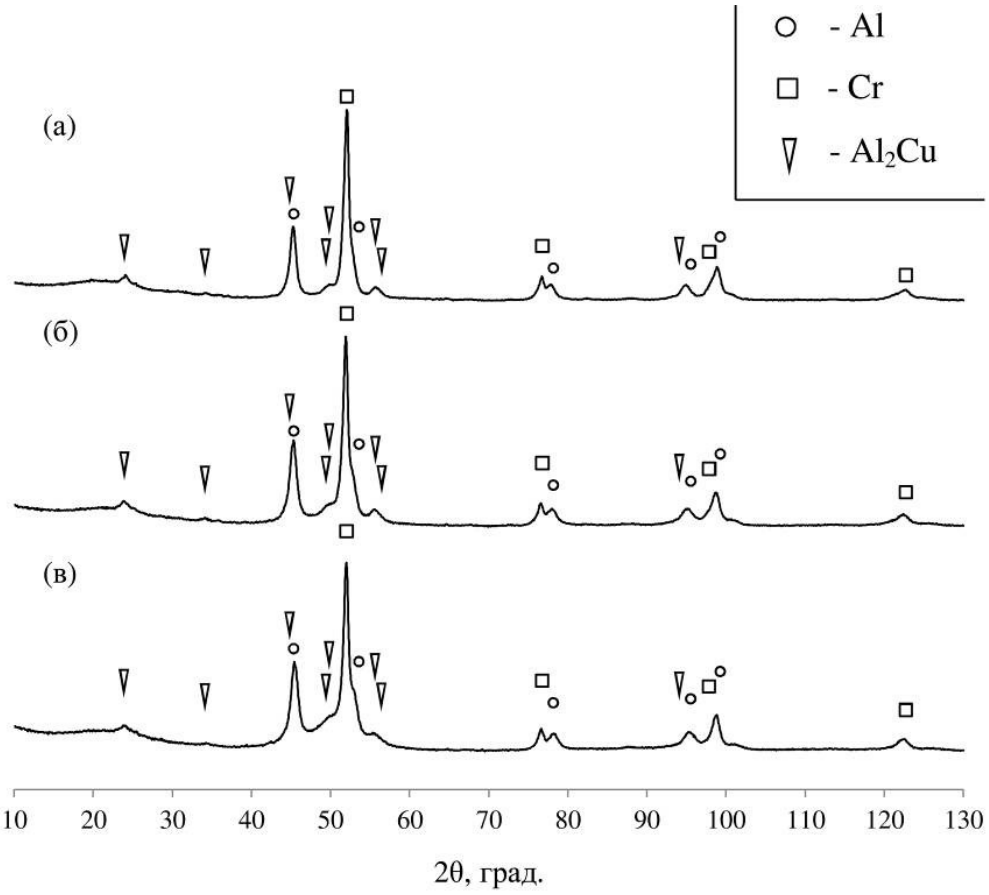


Рисунок 112. Рентгеновские спектры порошковых смесей $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после 4 часов (а), 8 часов (б) и 14 часов (в) механического сплавления.

На рисунке 113 показана микроструктура образцов после механоактивации. На микрофотографиях легко различимы светлые почти равноосные частицы Cr на фоне однородной смеси Al и Cu. Поскольку Cr имеет наибольшую твердость среди компонентов сплава, его, по-видимому, сложнее смешивать с двумя другими пластичными компонентами. Такое же поведение при механическом сплавлении наблюдалось и для

других составов исследуемой системы, см. раздел 2.2.2.1, рисунки 97 и 98. С увеличением продолжительности механоактивационной обработки размер частиц Cr уменьшается, что приводит к росту однородности сплава. Химический состав образцов после механосплавления в течение 4, 8 и 14 часов по данным рентгеновского микроанализа составляет $Al_{70.0}Cu_{12.3}Cr_{17.3}Fe_{0.4}$, $Al_{72.0}Cu_{11.2}Cr_{16.4}Fe_{0.4}$ и $Al_{72.2}Cu_{11.1}Cr_{16.2}Fe_{0.5}$ соответственно. Два последних состава близки к исходному $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, существенная недостача алюминия в образце после четырех часов механоактивационной обработки может быть результатом налипания пластичного алюминия на внутренние поверхности барабана. С увеличением продолжительности механоактивации пластичность алюминия может снижаться за счет растворения в нём меди, см. обсуждение ниже. Появление небольшого количества железа в образцах обусловлено износом мелющих тел.

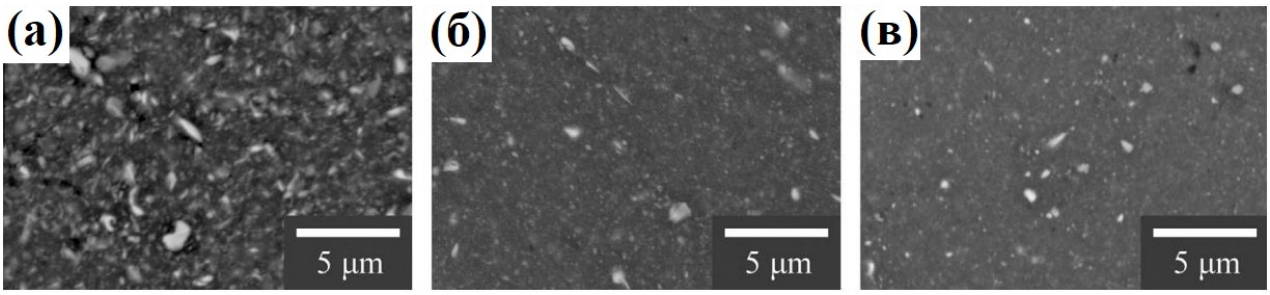


Рисунок 113. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) порошковых смесей $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после 4 часов (а), 8 часов (б) и 14 часов (в) механического сплавления.

Зависимость содержания фазы Al_2Cu от продолжительности механоактивационной обработки приведена на рисунке 114, а, с увеличением времени механоактивационной обработки наблюдается увеличение содержания фазы Al_2Cu в образцах, при этом содержание Al_2Cu в образцах, полученных из облученных порошков, во всех случаях выше, чем в полученных из порошков, не подвергавшихся облучению. На рисунке 114, б, показаны зависимости постоянных решетки фаз на основе Al и Cr для свежемолотых образцов от времени помола. Эти значения были практически одинаковыми для образцов, полученных из облученных и необлученных элементарных порошков. Постоянная решетки фазы на основе Al уменьшалась с увеличением времени помола, тогда как постоянная решетки фазы на основе Cr увеличивалась. Согласно [520], снижение периода решетки Al соответствует увеличению содержания в нём меди. Рост периода решетки хрома наблюдался в настоящей работе при растворении в нём меди, см. раздел 1.3.2.3.1.2.2, рисунок 35.

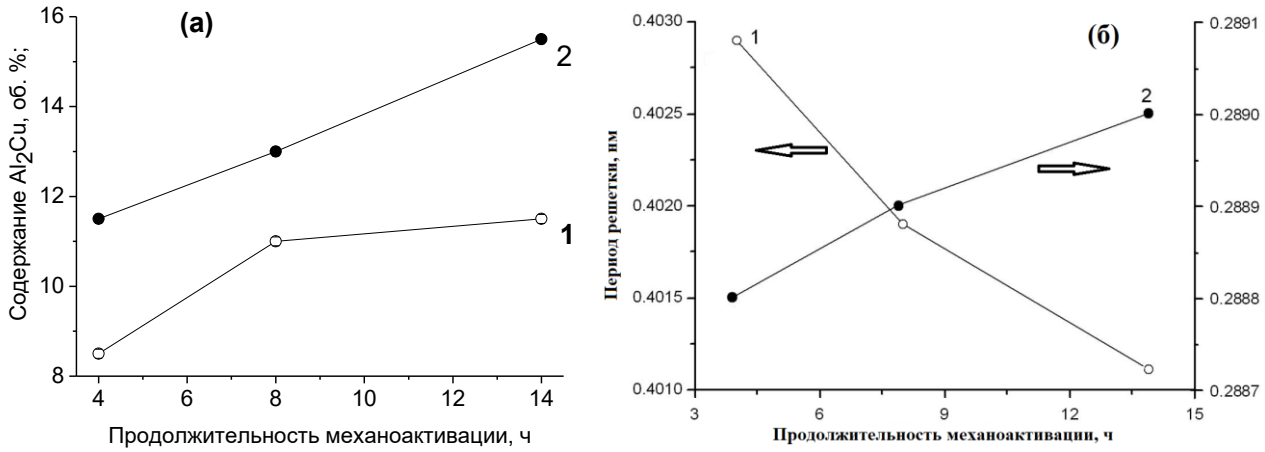


Рисунок 114. Зависимости содержания фазы Al_2Cu в образцах, полученных из не подвергнутых (1) и подвергнутых (2) ионному облучению порошков (а) и); зависимости периодов решетки фаз Al (1) и Cr (2) (б) от продолжительности механоактивационной обработки.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для исследуемого сплава приведены на рисунке 115. На каждой кривой при первом нагреве наблюдается несколько экзотермических пиков, отвечающих процессам фазообразования. При втором нагреве пики на калориметрических кривых отсутствуют, что указывает на отсутствие каких-либо превращений. Для идентификации превращений, отраженных на калориметрических кривых, порошки подвергались кратковременным отжигам при температурах, указанных стрелками на рисунке 115. Эволюция рентгеновских дифрактограмм при отжиге показана на рисунке 116, изменения фазового состава при нагреве для сплавов после механоактивации в течение 4 и 8 часов довольно схожи, для сплава после 14 часов механоактивации дифракционные картины несколько отличаются от первых двух случаев. Фазовый состав порошков в исходном состоянии и после нагрева до 200 ^{0}C практически одинаков, новых фаз не обнаружено. Для всех трех сплавов на калориметрических кривых наблюдается размытый пик при 150 – 200 ^{0}C, который, вероятно, связан с образованием фазы Al_2Cu, приведенные ниже результаты количественного фазового анализа подтверждают это предположение. Основной пик на калориметрических кривых для сплавов после механоактивации в течение 4 и 8 часов расположен в районе 430 ^{0}C, а для сплава после 14 часов механоактивации — при 390 ^{0}C. После нагрева до 430 ^{0}C в сплавах, подвергнутых механоактивации в течение 4 и 8 часов, сохраняются фазы чистых Al и Cr и фаза Al_2Cu, при этом образуется декагональная квазикристаллическая фаза, сходная ситуация наблюдается для сплава, полученного механическим сплавлением в течение 14 часов, только в этом сплаве помимо декагональной фазы образуется также и λ-фаза. Чистый

Al сохраняется до 430 ^{0}C в сплавах механоактивированных в течение 4 и 8 часов, тогда как для сплава, механоактивированного в течение 14 часов линии, отвечающие чистому алюминию, исчезают уже при 390 ^{0}C. Нагрев сплавов, механоактивированных в течение 4 и 8 часов до 560 ^{0}C и выше приводит к образованию практически однофазной декагональной квазикристаллической структуры, при этом в этих сплавах остается некоторое количество непрореагировавшего Cr, тогда как механоактивированный в течение 14 часов сплав уже после нагрева до 520 ^{0}C становится однофазным с декагональной квазикристаллической структурой, дифрактограмма этого образца характеризуется уширенными линиями, что говорит о том, что образовавшаяся квазикристаллическая фаза является нанокристаллической. Дальнейший нагрев этого сплава ведет к сужению дифракционных пиков, фазовый состав при этом не меняется.

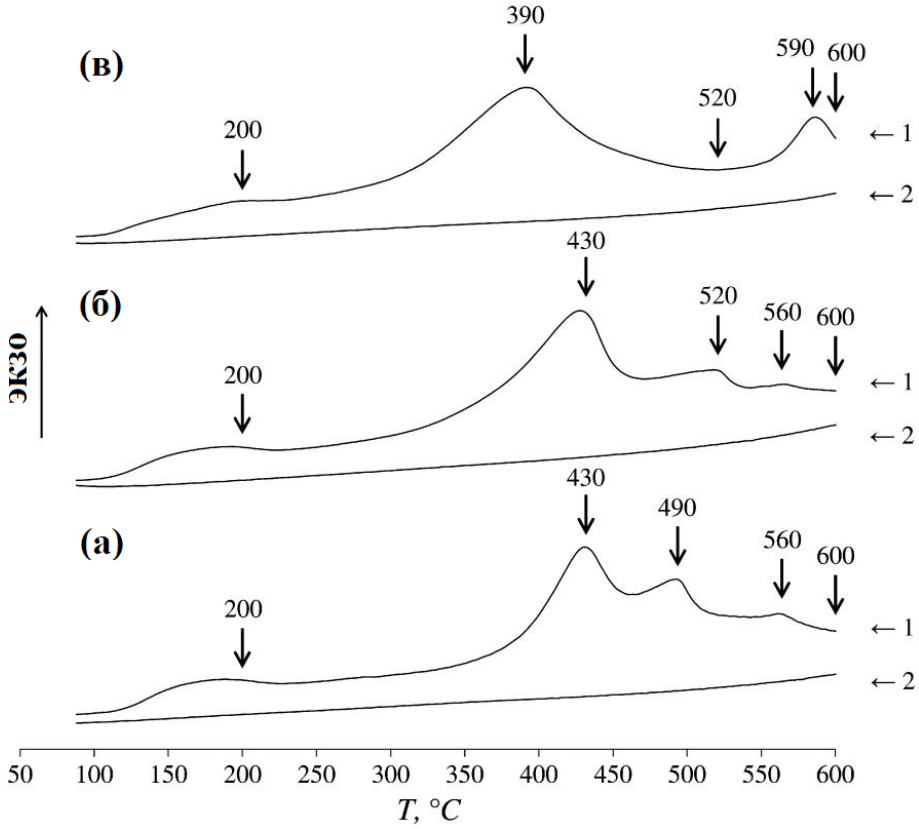


Рисунок 115. Кривые диффренциальной сканирующей калориметрии порошковых смесей $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после 4 часов (а), 8 часов (б) и 14 часов (в) механического сплавления.

Таким образом, нагрев механически сплавленных порошков состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ приводит к образованию однофазной декагональной квазикристаллической структуры. Для всех трех образцов был оценен суммарный тепловой эффект, соответствующий образованию декагонального квазикристалла в диапазоне температур 250 – 600 ^{0}C. Величина теплового эффекта практически не зависит от продолжительности обработки и

составляет около 15 кДж/моль. Это значение можно считать приблизительно соответствующим энтальпии образования декагональной фазы, поскольку исходный состав после механического сплавления содержит в основном чистые металлы Al и Cr, и лишь небольшое количество фазы Al_2Cu.

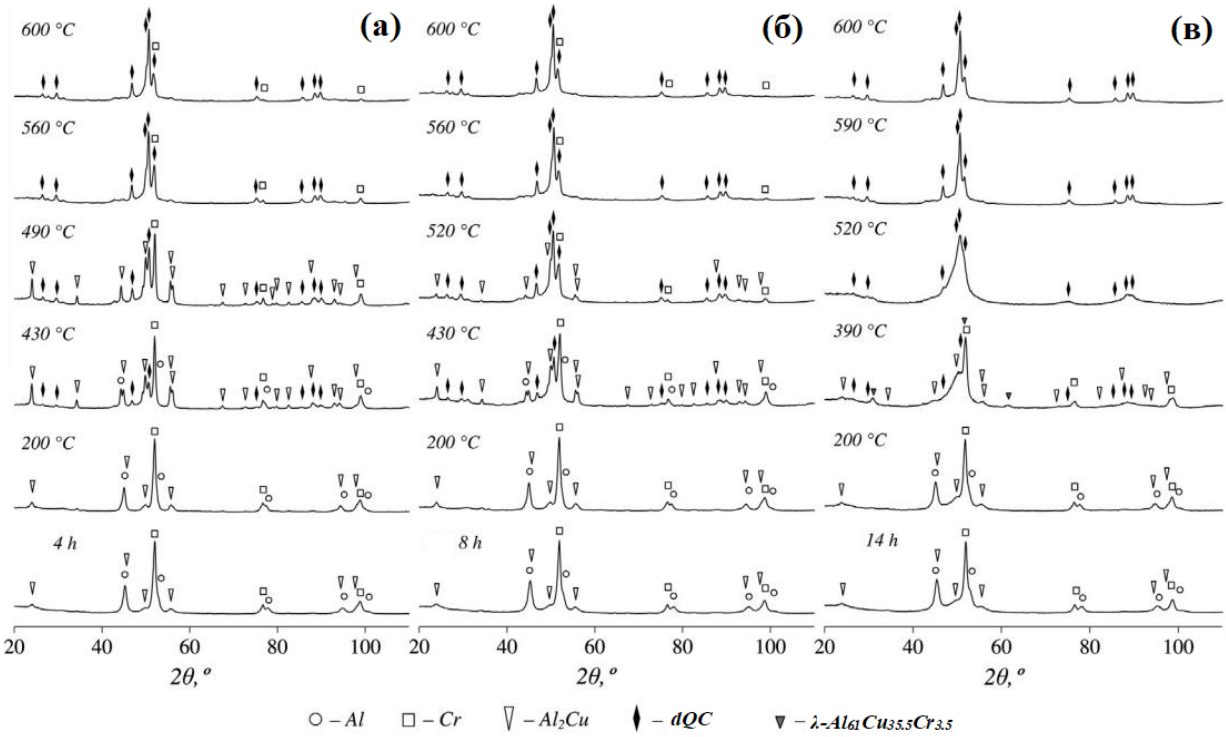


Рисунок 116. Рентгеновские дифрактограммы исходных и отожжённых при указанных температурах порошковых смесей $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после 4 часов (а), 8 часов (б) и 14 часов (в) механического сплавления.

На основе рентгеноструктурных данных проводился количественный фазовый анализ исследуемых образцов. На рисунке 117, а приведены зависимости содержания фазы с ГЦК решеткой, представляющей собой, как это показано выше (рисунок 114, б), твердый раствор на основе Al, от температуры отжига. При отжиге идет снижение содержания этой фазы, причем для образцов, подвергнутых более продолжительной механоактивационной обработке, этот процесс идет более интенсивно, соответственно, для таких образцов рассматриваемая фаза полностью исчезает при более низких температурах. Сходные зависимости (рисунок 117, б) наблюдаются и для фазы с ОЦК решеткой, представляющей собой твердый раствор на основе Cr, с тем отличием, что некоторое её количество сохраняется до более высоких температур.

Зависимости содержания фазы Al_2Cu в образцах от температуры отжига приведены на рисунке 117, в. Видно, что для образца, полученного механоактивацией в течение 4 ч, на начальных этапах отжига идет заметное увеличение содержания фазы Al_2Cu. Для образца

же, подвергнутого механоактивации в течение 14 ч, этот процесс проявляется незначительно. Последнее, вероятно, связано со стремительным формированием в механоактивированном в течение 14 ч образце декагональной квазикристаллической фазы, протекающем при температурах около 350-400 ^{0}C. Весьма значительный рост содержания фазы Al_2Cu (более чем в два раза) с увеличением температуры отжига для образца, полученного механоактивацией в течение 4 ч, требует дополнительных объяснений, так как остаточной меди в образцах после механоактивации не наблюдается.

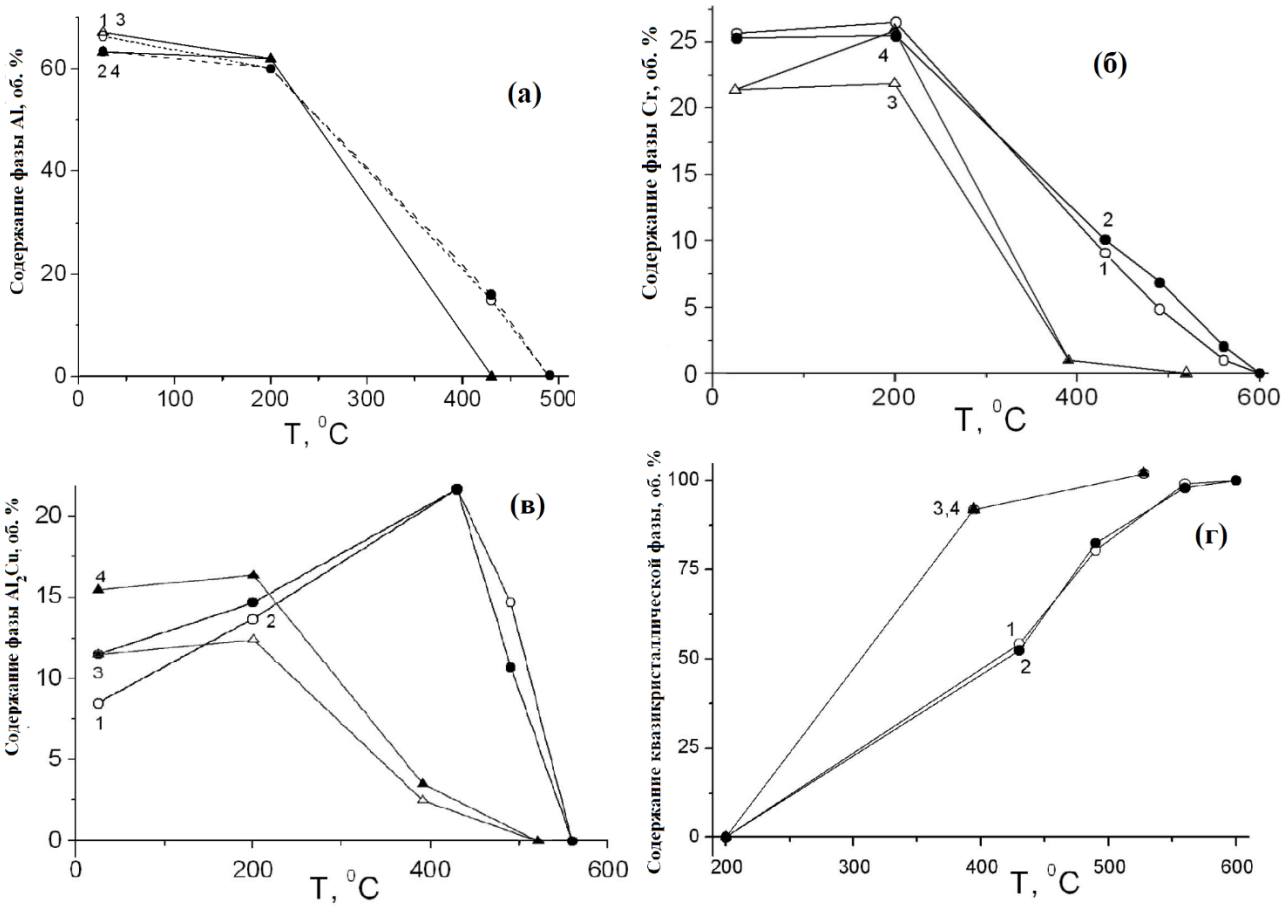


Рисунок 117. Зависимости содержания фазы Al (а), Cr (б), Al_2Cu (в) и декагональной квазикристаллической фазы (г) от температуры отжига для сплавов $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, приготовленных из необлученных (1 и 3) и облученных (2 и 4) порошков чистых металлов путем механосплавления в течение 4 (1 и 2) и 14 (3 и 4) часов.

Объяснить увеличение содержания в образце фазы Al_2Cu при нагреве процессом растворения в ней алюминия представляется затруднительным. Фаза Al_2Cu в равновесном состоянии имеет ограниченный концентрационный интервал существования (см. раздел 1.3.1.2, рисунки 18 и 19), при этом введение хрома в систему Al-Cu не приводит к существенному расширению этого интервала (см. раздел 1.2, рисунок 15. Возможность растворения алюминия в Al_2Cu при нагреве исключает и анализ значений периодов

решетки этой фазы. Согласно [195], параметры *a* и *c* кристаллической решетки Al_2Cu с повышением содержания Al увеличиваются**:** от значений *a* = 0,60613 нм и *c* = 0,48724 нм при общей концентрации Al в фазе, равной 66,4 ат. %, до значений *a* = 0,60718 нм и *c* = 0,48802 нм при концентрации Al, равной 68,0 ат. %. В нашем же случае периоды решетки Al_2Cu в образцах непосредственно после механоактивационной обработки имеют значения**:** *a* = 0,6067 нм и с = 0,4886 нм. После отжига при температурах ниже 430 ^{0}C параметры решетки снижаются до значений *a* = 0,6061 нм и *c* = 0,4879 нм. Сравнение полученных результатов с данными [195] показывает, что, во-первых, при отжиге периоды решетки фазы Al_2Cu снижаются (что отвечает, согласно [195], снижению общего содержания алюминия в фазе) и, во-вторых, наблюдаемые при отжиге изменения периодов решетки соответствуют изменению химического состава фазы Al_2Cu в пределах концентрационного существования этой фазы согласно равновесной диаграмме состояния. Таким образом, наблюдаемое увеличение содержания фазы Al_2Cu при отжиге не может быть объяснено изменением ее химического состава.

Наблюдаемый рост содержания фазы Al_2Cu с увеличением температуры отжига может быть объяснен в предположении, что в процессе механоактивационной обработки происходит не только образование Al_2Cu, но и растворение меди в алюминии и, возможно, в хроме. Равновесная растворимость меди в хроме и алюминии невелика, в то же время, как известно, механоактивационная обработка во многих случаях сопровождается образованием сильно пересыщенных твердых растворов. В частности, максимальная растворимость Cu в Al, как было показано в разделе 1.3.1.2, составляет ~5 ат. %; растворимость меди в хроме при механоактивационной обработке, согласно приведенным в разделе 1.3.2.2 оценкам, составляет до 30 ат. %. Для оценки величины растворимости меди в алюминии в синтезированных материалах использовались результаты определения периодов решетки. Для образцов после механоактивации в течение 4 ч период решетки фазы на основе Al составляет 0,4029 нм, а период решетки фазы на основе Cr – 0,2888 нм. Сопоставляя полученные значения параметров решетки фазы на основе Al с линейными зависимостями этих величин от содержания меди в твердом растворе на основе алюминия, приведенными в работе [420], можно оценить, что после механоактивации твердый раствор на основе алюминия содержит 2,5 ат. % Cu (в предположении об отсутствии в этом растворе иных примесей). На основании вышеприведенных рассуждений были проведены оценочные расчеты, показавшие, что твердый раствор на основе алюминия может содержать в себе до 1,5 ат. % Cu от общего состава сплава, или ~15 ат. % от общего количества меди в образце. Период решетки хрома при растворении в ней меди изменяется

слабо и нелинейно, см. раздел 1.3.2.2, а также экспериментальные данные настоящей работы, раздел 1.3.2.3.1.2.2. Оценочно можно предположить, сопоставляя приведенные на рисунке 114, б, с данными приведенными на рисунке 35, б, и с приведенной в разделе 1.3.2.3.1.2.2 оценкой растворимости меди в хроме, что в рассматриваемом случае твердый раствор на основе хрома содержит до 25 ат. % Cu, то есть до 4,5 ат. % Cu от общего состава сплава, или ~ 40 ат. % от общего количества меди в образце. Таким образом, до 55 % атомов меди в образце, подвергнутом механоактивации в течение 4 ч, может находиться в твердых растворах на основе хрома и алюминия. Очевидно, что количества меди в этих твердых растворах достаточно для обеспечения показанного на рисунке 117, в, двукратного увеличения содержания фазы Al_2Cu при последующем отжиге. В пользу такого заключения свидетельствует тот факт, что при отжиге до 430 ^{0}C наблюдается увеличение периода решетки фазы на основе Al до 0,4053 нм, а период решетки фазы на основе Cr, напротив, снижается до значения 0,2882 нм, приближаясь к значениям 0,4050 и 0,2885 нм, отвечающим чистым металлам. Это согласуется с заключением о том, что при нагреве медь переходит из твердых растворов в интерметаллическую фазу Al_2Cu.

Другим существенным выводом, который может быть сделан на основе анализа зависимостей содержания фазы Al_2Cu от температуры отжига, приведенных на рисунке 117, в, является то, что эффект ионного обучения нивелируется в результате нагрева образцов. Если в образцах, полученных из облученных порошков, непосредственно после механоактивации содержание фазы Al_2Cu в заметно выше, чем в образцах, полученных из необлученных порошков (ср. кривые 1 и 2 на рисунке 117, в), то по мере отжига различие в фазовом составе образцов, полученных из необлученных и облученных порошков, постепенно исчезает. Отсутствие влияния предварительного облучения порошков на фазовые превращения при нагреве образцов подтверждает и рисунок 117, г, приведенные на котором температурные зависимости содержания декагональной квазикристаллической фазы практически совпадают для образцов, полученных из облученных и необлученных порошков. Скорость формирования однофазной квазикристаллической структуры, как видно из рисунка 117, г, зависит только от продолжительности механоактивационной обработки, при большей продолжительности механоактивации формирование квазикристаллической фазы при отжиге заканчивается при более низких температурах.

Полученный декагональный квазикристаллический сплав исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 118, а, представлено светлопольное изображение порошка со средним размером зерна около 60 нм. Две дифракционных картины (рисунок 118, б и в) идентифицируют отожженный образец

сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ как декагональный квазикристалл. Дифракционный спектр на рисунке 118, б, показывает ось симметрии 10 порядка, тогда как приведенная на рисунке 118, в, дифракционная картина является типичной для съёмки вдоль оси 2 порядка декагональног квазикристалла. Периодичность вдоль оси 10 порядка, измеренная на основе дифракционной картины (рисунок 118, в), и уточненная путем индексации соответствующей рентгеновской дифрактограммы, составляет 1,264 нм, что точно совпадает с данными, полученными для декагональной квазикристаллической фазы в механосплавленных и отожженных сплавах других составов, см. раздел 2.2.2.1. Поскольку дифракционная картина, приведенная на рисунке 118, в, из-за малого размера зерна содержит избыточные отражения, приходящие от соседних зерен, в данном случае трудно, если не невозможно, установить существование или отсутствие слабых рефлексов, отличающих (см. раздел 2.2.2.2) декагональные квазикристаллы типов D_9 и D_3.

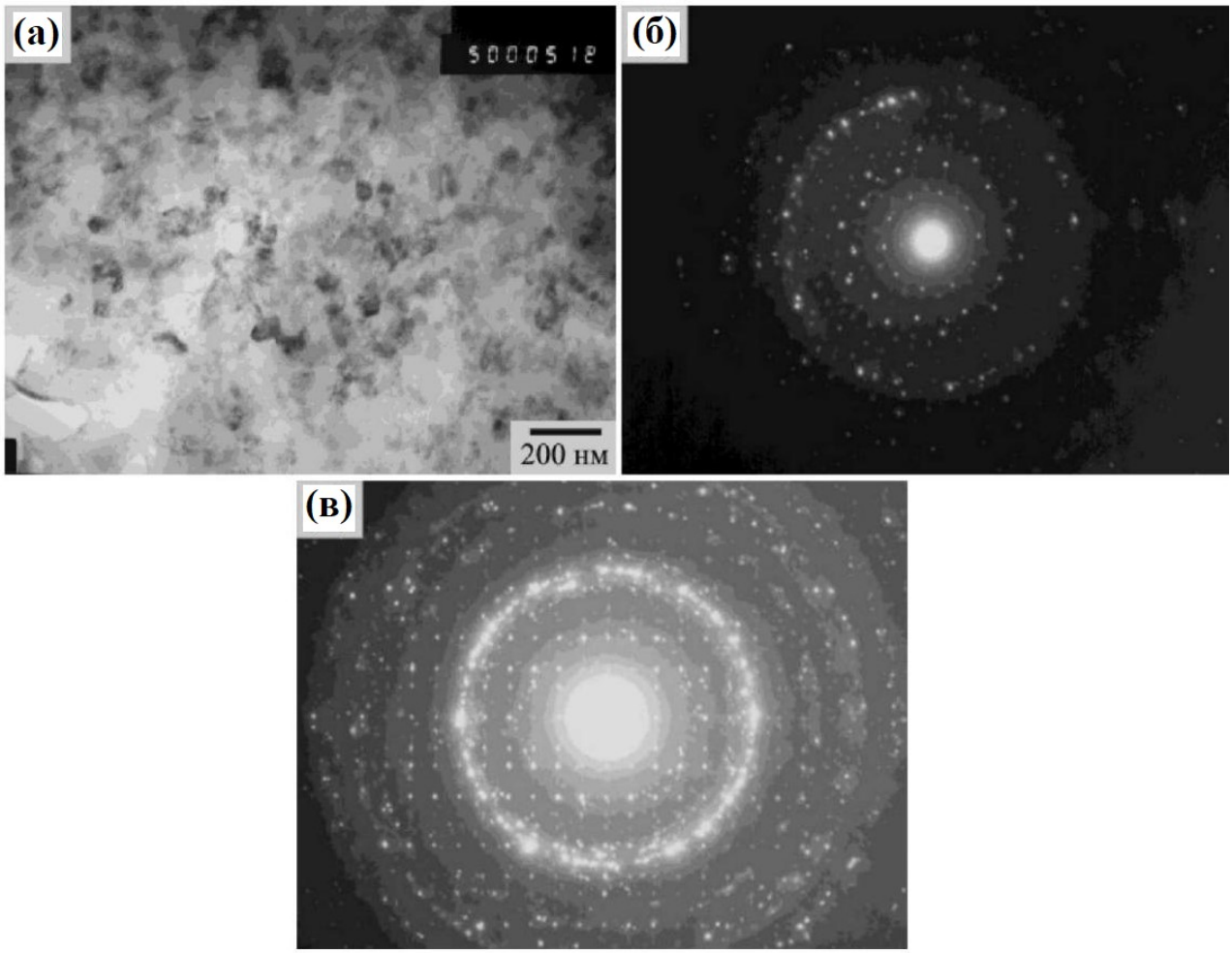


Рисунок 118. Светлопольное изображение (просвечивающий электронный микроскоп) (а) и картины дифракции электронов вдоль осей 10-го (б) и 2-го (в) порядков для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, приготовленного путем механосплавления в течение 14 часов с последующим отжигом при 700 ^{0}C в течение 1 часа.

Высокотемпературные калориметрические кривые для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, приготовленного путем механосплавления в течение 14 часов, представлены на рисунке 119. Первые две кривые (рисунок 119, а и б) получены при первом и втором нагреве механосплавленного порошка соответственно, последняя (рисунок 119, в) получена при нагреве приготовленного путем механосплавления в течение 14 часов с последующим отжигом при 700 ^{0}C в течение 1 часа. Следует отметить, что первый нагрев приводит к полному плавлению образца. На рисунке 120 показаны дифрактограммы исходного сплава, отожженного при 700 ^{0}C в течение 1 часа, и сплава после второго нагрева в калориметре.

Как указывалось выше, первый нагрев измельченного порошка (см. рисунок 115 и соответствующее обсуждение) приводит к двухстадийному образованию декагональной фазы, первый этап превращения происходит в диапазоне температур 250 - 450 ^{0}C и, для исследуемого сплава связан с образованием фаз Al_2Cu и λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$, а также, вероятно, с распадом пересыщенных твердых растворов. Второй пик на калориметрической кривой наблюдается при 550 - 640 ◦C, и соответствует взаимодействию остаточного хрома с интерметаллическими фазами с образованием однофазной квазикристаллической структуры.

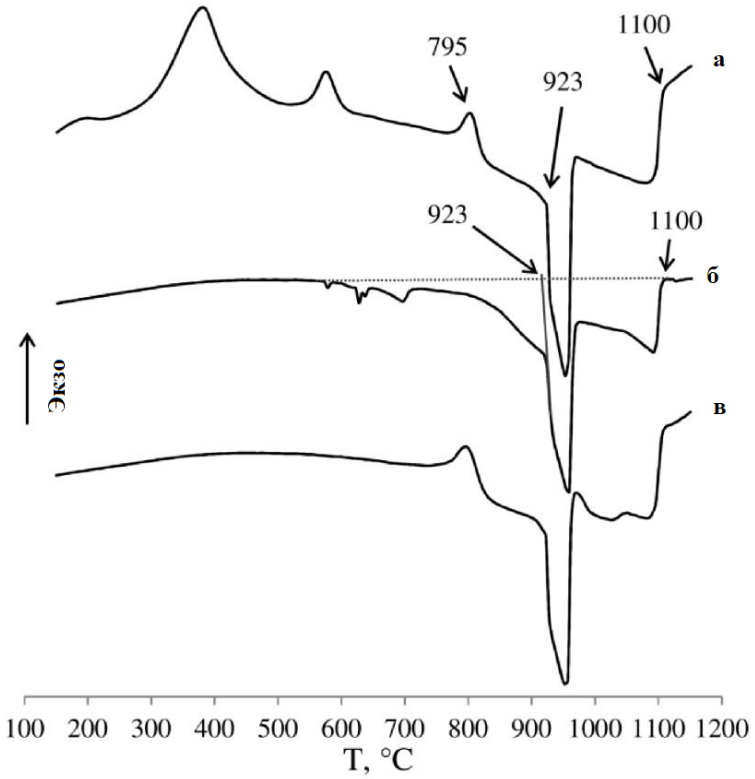


Рисунок 119. Калориметрические кривые (дифференциальная сканирующая калориметрия) первого (а) и второго нагрева механосплавленного в течение 14 часов порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, и для того же порошка, предварительно отожжённого при 700 ^{0}C в течение 1 часа (в).

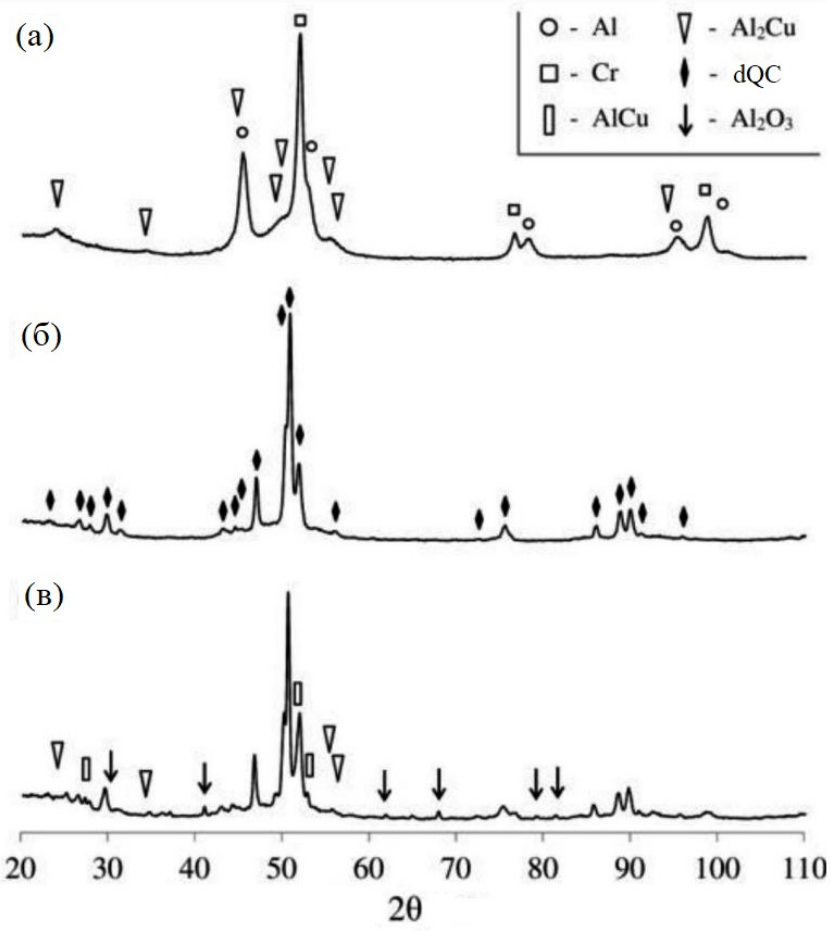


Рисунок 120. Рентгеновские дифрактограммы механосплавленного в течение 14 часов порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (а), того же порошка, отожжённого при 700 ^{0}C в течение 1 часа (б) и того же порошка, отожжённого при 700 ^{0}C в течение 1 часа с последующем нагревом в калориметре до 1250 ^{0}C.

Поскольку экзотермический эффект при 795 ^{0}C проявляется только в образцах, которые до этого не подвергались переплаву (рисунок 119, а и в), можно предположить, что он отвечает высвобождению избыточной энергии границ зерен в нанокристаллических образцах. Объемная доля большеугловых границ зерен оценивается как 3d/D, где d ≈ 1 нм – ширина межзёренной границы, а D - размер зерна. Считая атомную структуру внутри границы зерен близкой к таковой в расплаве (принимая её избыточную энтропию равной R, а избыточную энергию равной RT), энергия границ зерен оценивается как

$$U = \frac{(RT)3d}{D}. \qquad (22)$$

Используя экспериментально определенный (см. выше) размер зерна D = 60 нм, оценка по формуле (22) дает U ≈ 450 Дж/моль (для неравноосных зерен значение будет выше), тогда как эффект превращения, определенный по калориметрической кривой, составляет около 750 Дж/моль.

Все остальные превращения выше 650 ^{0}C относятся к инконгруэнтному плавлению декагональной квазикристаллической фазы, завершающемуся при 1100 ^{0}C. Основной эндотермический эффект при 923 ^{0}C соответствует первому этапу плавления, который, судя по изотермическим сечениям фазовой диаграммы Al-Cu-Cr [95] (см. также раздел 1.2), должен происходить в несколько стадий:

$$dQC \rightarrow L + \zeta \rightarrow L + \gamma_2{-}Al_9Cr_4 \rightarrow L, \qquad (23)$$

где L — жидкая фаза, а ζ — тройная гексагональная фаза с широкой областью гомогенности около $Al_{72}Cu_{13}Cr_{15}$.

На представленной на рисунке 119, б, калориметрической кривой предсказуемо отсутствуют отвечающие формированию декагонального квазикристалла экзотермические максимумы, при этом присутствуют три слабых эндотермических эффекта ниже 700 ^{0}C при температурах близких к соответствующим нонвариантным превращениям систем Al-Cu и Al-Cr. В результате, как видно из рисунка 120, в, после переплава в образце помимо декагональной фазы присутствуют также в небольших количествах фазы AlCu и Al_2Cu, а также оксидная фаза α-Al_2O_3.

Таким образом, **механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав** состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Отожженный квазикристаллический образец был охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа. Установлено, что декагональный квазикристалл он стабилен до 923 ^{0}C. Выше этой температуры декагональный квазикристалл претерпевает инконгруэнтное двухстадийное плавление, завершающееся при 1100 ^{0}C. По данным просвечивающей электронной микроскопии, периодичность квазикристалла вдоль оси симметрии 10-го порядка составляет ~1,26 нм, что хорошо согласуется с литературными данными.

2.2.2.4 Формирование квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr при двухэтапном механическом сплавлении с последующим отжигом

Представляет интерес исследовать влияние путей формирования сплавов при механическом сплавлении на образование квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Cr. Для этого был использован подход, опробованный на системе Al-Cu-Fe, см. раздел 2.2.1.4. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статье [521].*

В качестве исходных материалов для исследований использовались порошки алюминия, меди и хрома чистотой 99,9 % с размерами частиц менее 50 мкм. В работе использовались два типа планетарных мельниц: 1) АГО-2У: скорость вращения водила - 1200 об/мин. (приблизительно соответствует режиму обработки а3), объем барабанов – 160 $см^3$, мелющие тела - шары из стали ШХ15 диаметром 5,6 мм, общая масса шаров составляла 200 г, масса загружаемого материала - 20 г. 2) МАПФ-2М: скорость вращения водила - 1070 об/мин., объем барабанов – 33 $см^3$, мелющие тела - шары из стали ШХ15 диаметром 7,5 мм, общая масса шаров составляла 50 г, масса загружаемого материала - 2 г.

Исследования фазового состава и кристаллической структуры образцов осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН-3 на Cu K_α излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Тепловые эффекты и температурные интервалы превращений при нагреве образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC7 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева 20 К/мин.

Смесь чистых порошков Cu и Cr в соотношении $Cu_{67}Cr_{33}$ обрабатывали в течение 3 часов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Дифрактограмма смеси после обработки представлена на рисунке 121, а. Фазовый анализ показал, что в образце присутствовали две фазы со структурами ОЦК и ГЦК. Период решетки ГЦК фазы (см. таблицу 22) соответствует значению для чистой меди, значение периода решетки ОЦК фазы такое же как у чистого Cr. Таким образом, взаимное растворение компонентов невелико или отсутствует.

Полученную смесь обрабатывали в планетарной мельнице АГО-2У в течение 1 часа с порошком чистого алюминия в соотношении $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$ (общий состав получаемого сплава $A1_{67}Cu_{22}Cr_{11}$), дифрактограмма полученного сплава приведена на рисунке 121, б. В образце присутствуют две фазы со структурой ГЦК, одна из которых соответствует практически чистому Al (a = 0,4049 nm), а другая - твердому раствору на основе Cu, а

также ОЦК фаза с периодом решетки, соответствующим, как и для двойного сплава, чистому Cr. Результаты количественного фазового анализа представлены в таблице 22.

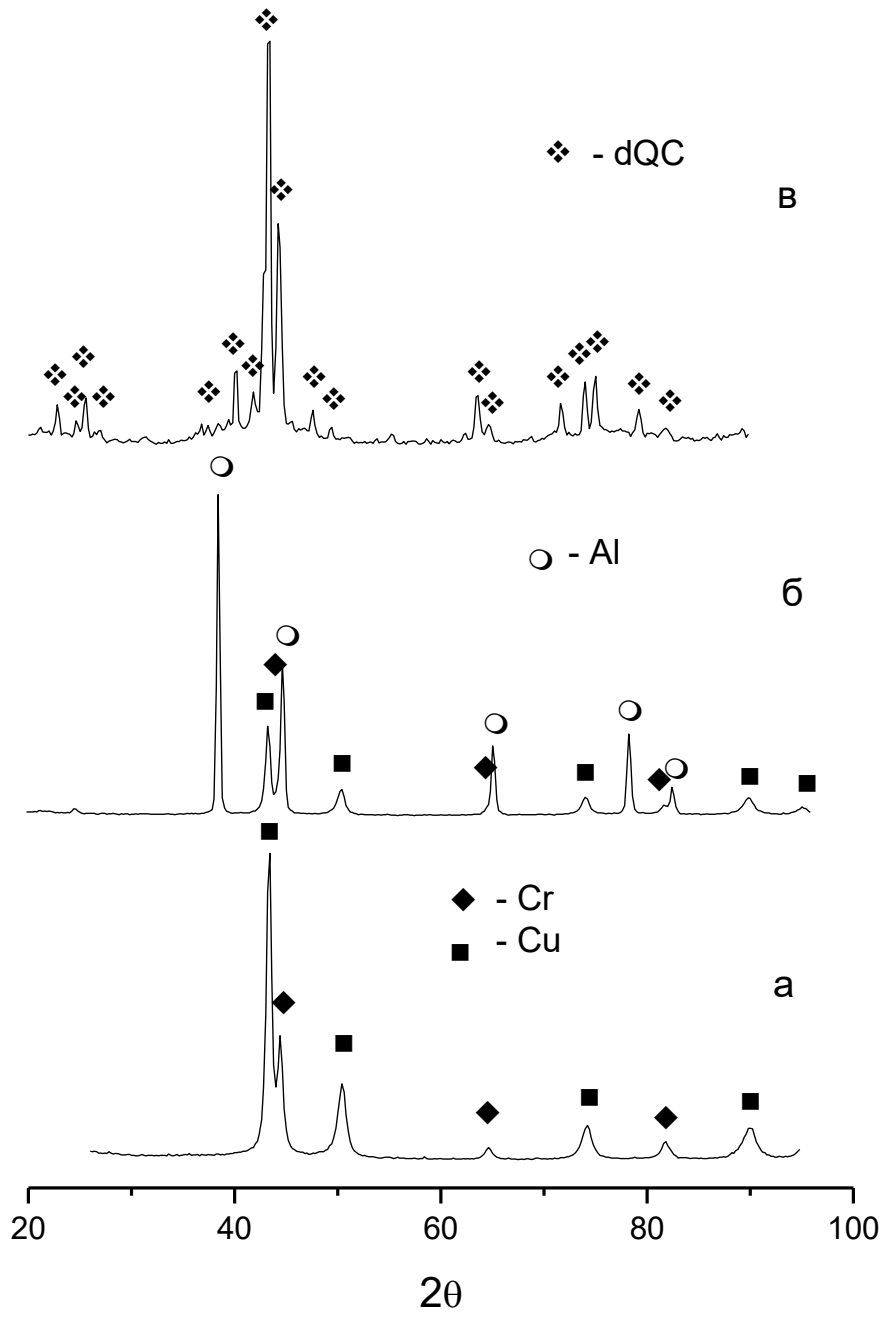


Рисунок 122. Дифрактограммы механосплавленных образцов. (а) - смесь $Cu_{67}Cr_{33}$ после обработки в течение 3 часов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У; (б) смесь $Cu_{67}Cr_{33}$ после обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2У в течение 1 часа с чистым порошком алюминия в соотношении $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$; (в) тот же образец после отжига в атмосфере Ar при температуре 750 °C в течение 90 мин.

Сплав отжигали в атмосфере Ar при температуре 750 °C в течение 90 мин, дифрактограмма отожженного образца представлена на Рис 1 в. На рисунке 122 приведена дифрактограмма отожженного образца (е) совместно со штрих-диаграммами ряда фаз,

образование которых в исследуемой системе можно предположить. Для сравнения были отобраны только фазы с линиями высокой интенсивности в области $2\theta \sim 42 - 44^0$, как это наблюдается для исследуемого образца. Видно, что исследуемый образец не может быть идентифицирован с известными интерметаллидами двойных систем (а – в). Также он не может представлять собой икосаэдрический квазикристалл (г). На основании данных [511, 522] была построена штрих-диаграмма для декагонального квазикристалла этой системы (д), сравнение ее с экспериментальным спектром (е) показывает хорошее соответствие не только наиболее интенсивных, но и большинства слабых отражений. Таким образом, анализ дифрактограммы отожженного сплава позволил с достаточной уверенностью идентифицировать ее как декагональный квазикристалл.

Таблица 22. Результаты рентгеноструктурного анализа двойного сплава $Cu_{67}Cr_{33}$ и тройного сплава $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$

Образец	Обработка	a, nm	Фаза	Количество, масс. %
$Cu_{67}Cr_{33}$	3 часа	0,3616 0,2886	Cu (A1) Cr (A2)	72 28
$Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$	1 час	0,3622 0,4049 0,2886	Cu (A1) Al (A1) Cr (A2)	18 78 4
	1 час + 750°C	-	dQC	100
	1 час + 10 мин	0,3622 0,4040 0,2886 0,6047 / 0,4884	Cu (A1) Al (A1) ОЦК (A2) Al_2Cu (C16)	9 34 12 45
	1 час + 10 мин + 425°C	0,4049 0,2886 0,6047 / 0,4884 0,5803	Al (A1) ОЦК (A2) Al_2Cu (C16) (DO_3)	2 6 9 73
	1 час + 10 мин + 495°C	0,6047 / 0,4884 0,5812 -	Al_2Cu (C16) (DO_3) dQC	17 62 21
	1 час + 10 мин + 720°C	-	dQC	100
	1 час + 10 мин + 20 мин	0,2886 0,6047 / 0,4884	ОЦК (A2) Al_2Cu (C16)	28 72
	1 час + 10 мин + 20 мин + 540°C	0,5819 -	(DO_3) dQC	43 57
	1 час + 10 мин + 20 мин + 720°C	-	dQC	100

Механосплавленный в АГО-2У образец дополнительно подвергали более интенсивной механоактивационной обработке в планетарной мельнице МАПФ-2М в течение 10 минут. Как показано на рисунке 123, а, дополнительная обработка в течение 10 минут приводит к образованию тетрагональной фазы Al_2Cu. Кроме нее в сплаве по-прежнему существуют две фазы со структурой ГЦК, одна из которых соответствует

твердому раствору на основе Al, а другая - твердому раствору на основе Cu. Количество ОЦК фазы после дополнительной механоактивационной обработки в течение 10 мин. возрастает.

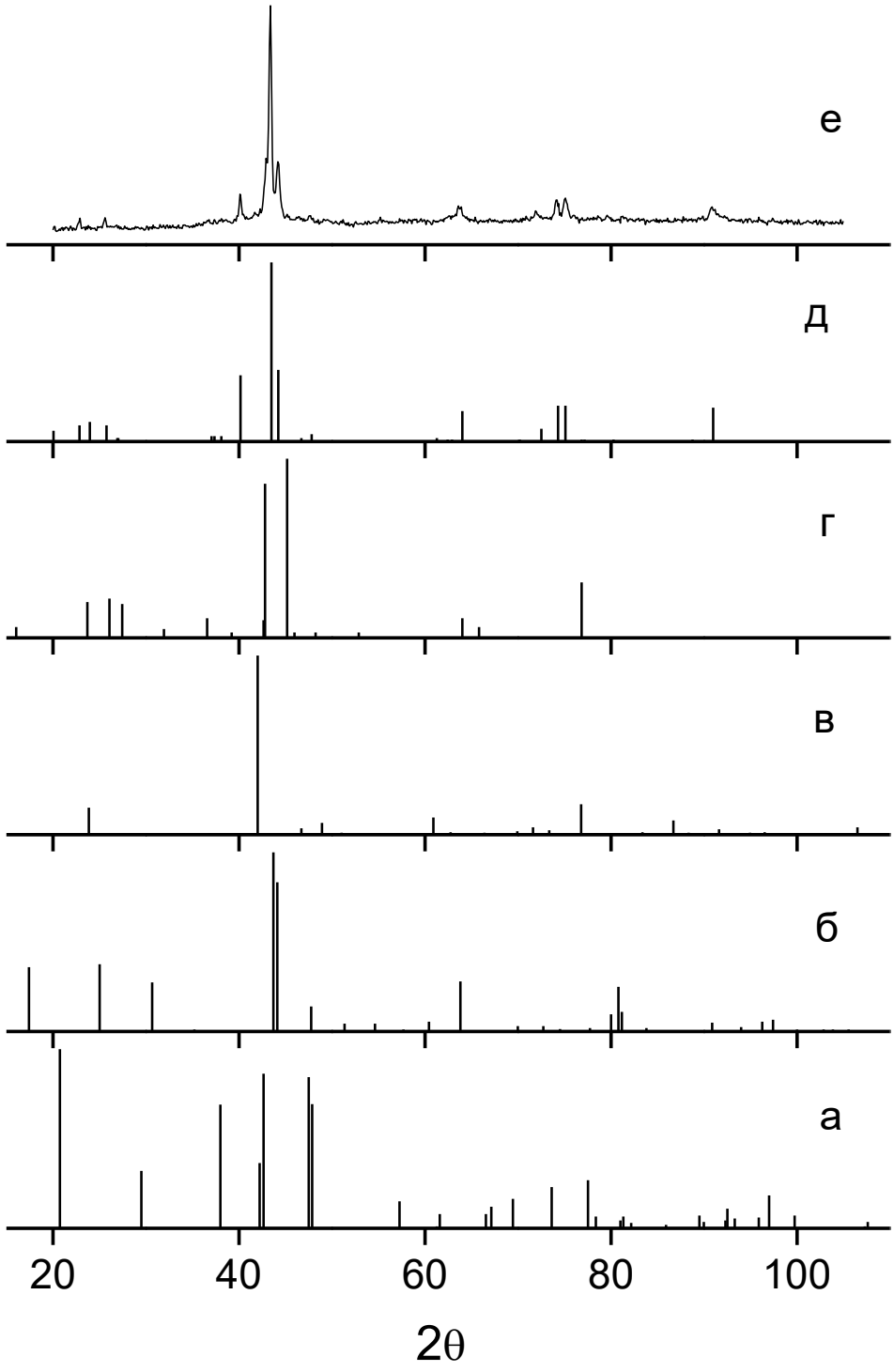


Рисунок 122 Штрих-диаграммы фаз Al_2Cu (а), Al_3Cu_2 (б), Al_9Cr_4 (в), икосаэдрического квазикристалла (г), декагонального квазикристалла (д) и дифрактограмма механосплавленного образца $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$ после отжига в атмосфере Ar при температуре 750 °C в течение 90 мин (е).

Калориметрическая кривая этого образца (Рисунок 124, а) имеет несколько экзотермических эффектов с размытыми пиками. Дифрактограммы сплавов после нагрева в калориметре представлены на рисунке 123. Нагрев до 425°С приводит к исчезновению рефлексов Cu, почти полностью исчезает и твердый раствор на основе Al. При этом наблюдается также снижение количества ОЦК фазы, которая переходит в фазу со структурой $D0_3$, являющейся сверхструктурой на основе ОЦК решетки (рисунок 123, б). Образование квазикристаллической декагональной фазы (dQC) начинается после нагрева до температуры 495 °С (см. рисунок 123, в), однофазное квазикристаллическое состояние было достигнуто при 720 °С.

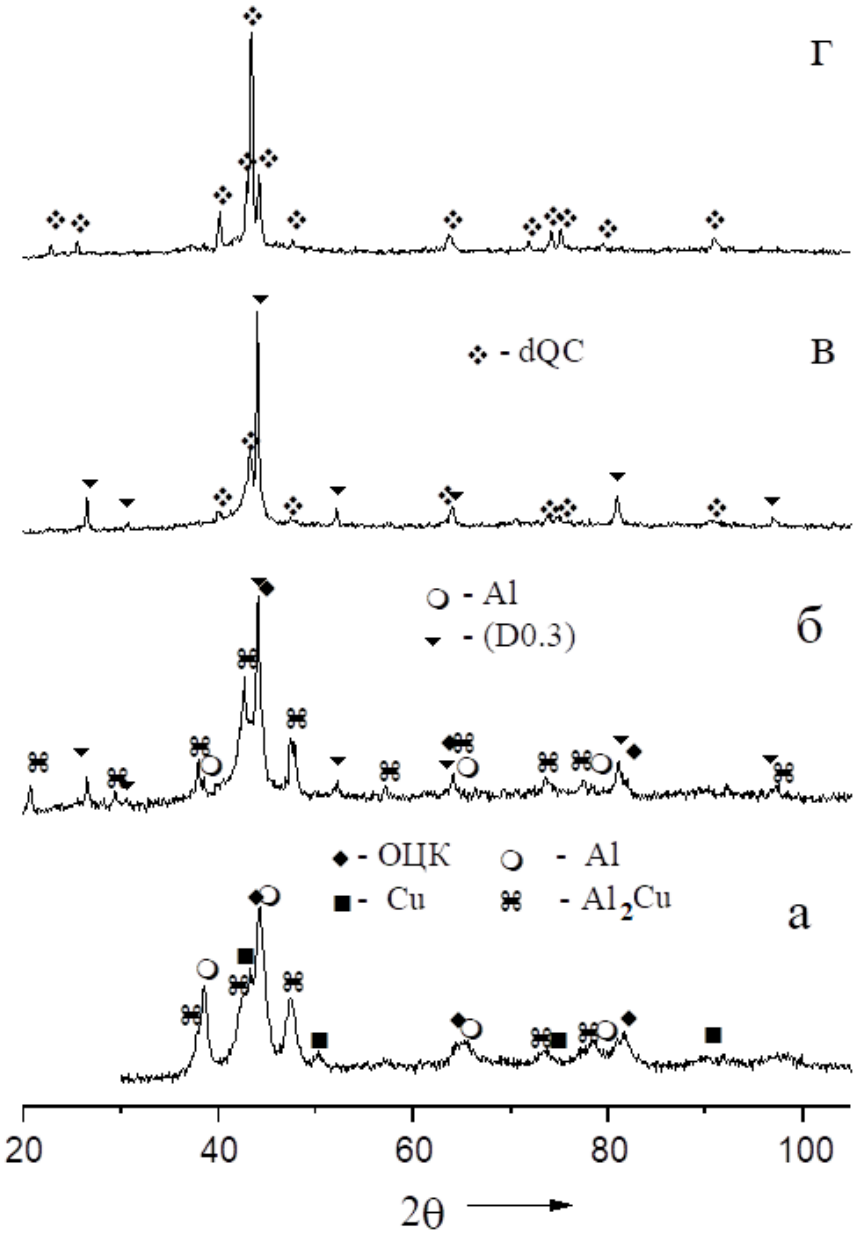


Рисунок 123. Дифрактограммы образца, подвергнутого дополнительной механоактивационной обработке в планетарной мельнице МАПФ-2М в течение 10 минут: а - после обработки; б - нагрев до 425 ^{0}С; в - нагрев до 495 ^{0}С; г - нагрев до 720 ^{0}С.

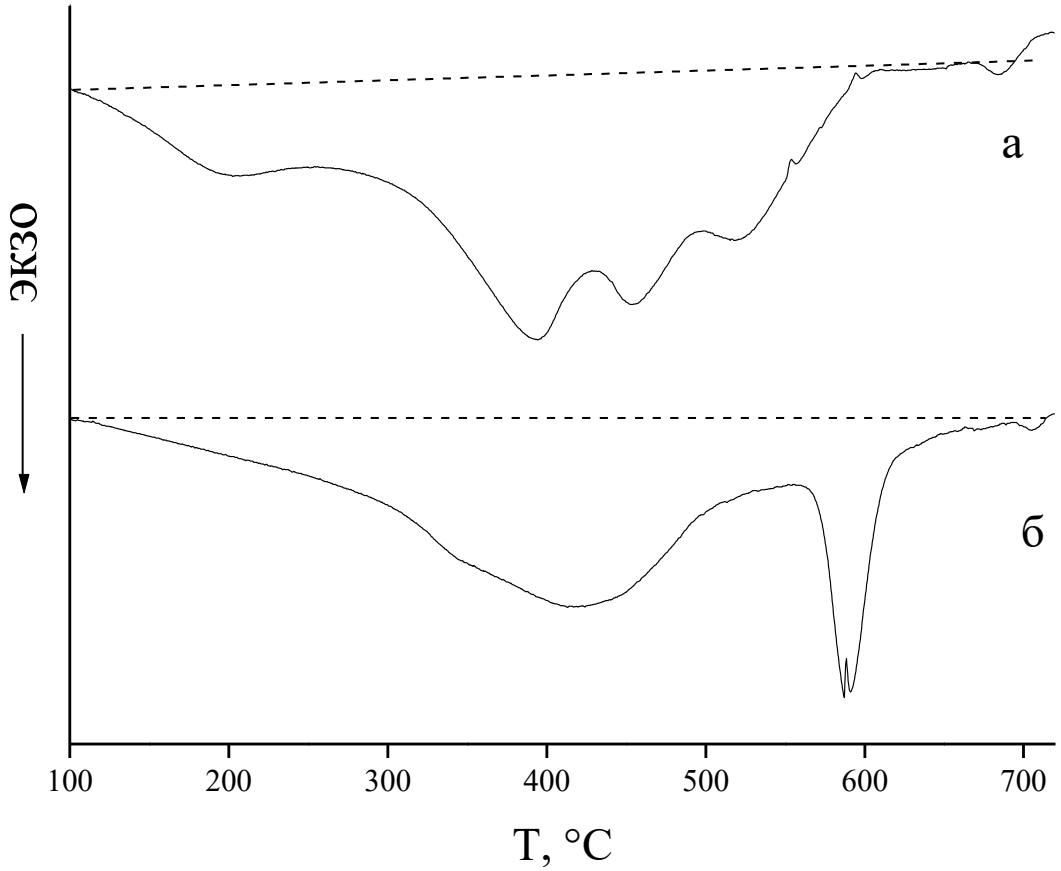


Рисунок 124. Калориметрические кривые (дифференциальная сканирующая калориметрия) для образцов подвергнутых дополнительной механоактивационной обработке в планетарной мельнице МАПФ-2М в течение (а) 10 минут и (б) 10 + 20 мин.

Образец $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$, полученный в АГО-2У и обработанный в мельнице МАПФ-2М в течение 10 минут, подвергали дополнительной механоактивации в течение 20 минут в мельнице МАПФ-2М. Это существенным образом изменяет его фазовый состав. На дифрактограмме образца присутствуют отражения только от фазы Al_2Cu и ОЦК фазы (см. рисунок 125). На калориметрической кривой этого сплава можно отметить два экзотермических эффекта (см. рисунок 124, б). Первый эффект, наблюдаемый в широком интервале температур (~ 250 - 570 ^{0}C), возможно, соответствует образованию кристаллической фазы со структурой $D0_3$ и началу образования декагональной фазы, а второй – переходу в однофазное квазикристаллическое состояние.

Схему превращений в исследуемом сплаве при нагреве можно представить следующим образом:

$$Al_{тв.р-р} + Cu_{тв.р-р} + ОЦК_{тв.р-р} + Al_2Cu \rightarrow Al + ОЦК_{тв.р-р} + Al_2Cu + DO_3 \rightarrow Al_2Cu + DO_3 + dQC \rightarrow dQC \quad (24)$$

Сопоставляя полученные результаты с данными таблицы 3 и учитывая возможный химический состав для фазы со структурой $D0_3$, можно предположить, что эта фаза идентична фазе λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$, имеющей кубическую структуру, подтверждением этому может служить рентгеновская дифрактограмма λ-фазы, приведенная в более поздней работе [97] и совпадающая по положению линий и их относительной интенсивности с линиями для фазы $D0_3$ (см. рисунок 123, в), период решетки λ-фазы согласно [97] составляет 0,58263 нм, период же решетки для фазы $D0_3$ (см. таблицу 22) составляет от 0,5802 до 0,5819 нм, что говорит о том, что состав этой фазы отличен от исследованного в [97] состава $Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$. С учетом идентичности фаз $D0_3$ и λ-фазы, последовательность фазовых превращений при формировании однофазной декагональной квазикристаллической структуры в исследуемом сплаве сходна с наблюдаемой в разделе 2.2.2.3, с тем отличием, что в настоящем случае λ-фаза образуется в значительных количествах.

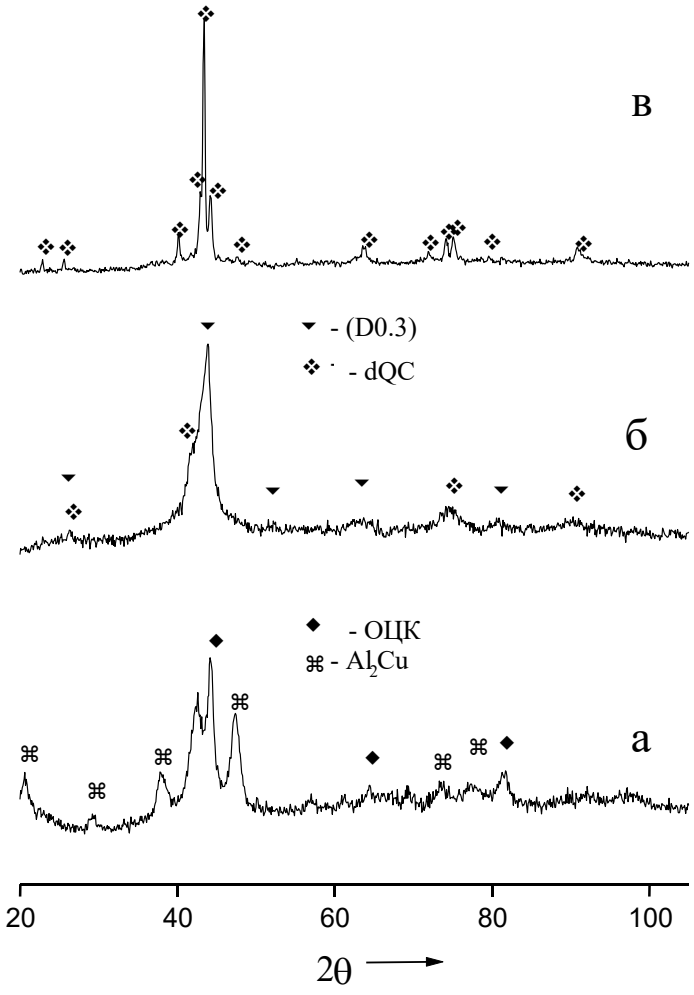


Рисунок 125. Дифрактограммы образца, подвергнутого дополнительной механоактивационной обработке в планетарной мельнице МАПФ-2М в течение 10 + 20 минут: а - непосредственно после обработки; б - нагрев до 540 ^{0}C; в - нагрев до 720 ^{0}C.

Таким образом, для состава $Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$ **механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав.** Следует отметить, что состав этого сплава $A1_{67}Cu_{22}Cr_{11}$ достаточно далек от состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, для которого (см. раздел 2.2.2.3) однофазная квазикристаллическая структура была получена механическим сплавлением порошков чистых металлов с последующим отжигом. Вместе с тем, как было показано в разделе 2.2.2.1, для сплавов $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$, $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, и $Al_{67}Cu_{23,5}Cr_{9.5}$, достаточно близких по составу к исследуемому в настоящем разделе, механическим сплавлением порошков чистых металлов с последующим отжигом были получены порошки с содержанием декагональной квазикристаллической фазы от 70 до 90 об. %. Можно заключить, что образование декагональной квазикристаллической фазы в исследуемой системе возможно в достаточно широком концентрационном интервале компонентов.

2.3 Заключение по Главе 2

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-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 ^{0}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 A2/B2 → $D0_3$ → $D8_3$, а также образование интерметаллида Al_7Cu_2Fe, при этом непосредственным предшественником квазикристаллической фазы при нагреве является твердый раствор, упорядоченный по структурному типу $D8_3$ и (в значительно меньшей степени) фаза Al_7Cu_2Fe. **Механическим сплавлением с последующим отжигом получен рентгеновски однофазный квазикристаллический сплав** состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

Формирование однофазных квазикристаллических сплавов и процессы термической релаксации в них в области температур 650 – 820 ^{0}C изучались с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Показано, что при высокотемпературных отжигах происходит релаксация дефектов квазикристаллической решетки и эволюция окружения атомов железа в направлении равновесной конфигурации, что сопровождается перераспределение 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), Al_7Cu_2Fe ($E9_a$), твердого раствора со структурой B2 и сверхструктур на его основе. 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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ 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. Мёссбауэровская спектроскопия позволила подтвердить сделанный на основе рентгеноструктурного анализа вывод о том, что фаза $D8_3$ содержит значительное количество железа, то есть её химический состав очень далек от ее прототипа – фазы Al_4Cu_9, что подтверждает предположение о том, что фаза $D8_3$, как и $D0_3$, образовалась путем дальнейшего упорядочения твердого раствора со структурой A2/B2. Показано, что в полученных отжигом при 600 ^{0}C рентгеновски однофазных квазикристаллических образцах при дальнейшем нагреве происходят процессы упорядочения и релаксации, параметры, соответствующие полностью упорядоченному однофазному квазикристаллическому состоянию достигаются только после нагрева до температуры 800 ^{0}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 происходит распад пересыщенного твердого раствора Cu(Fe) и одновременное образование фаз Al_2Cu, Al_7Cu_2Fe и твердого раствора со структурой A2, в котором при дальнейшем нагреве происходит упорядочение по структурному типу B2, при

этом формирование фазы Al_7Cu_2Fe 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 Cu(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 $D8_3$.

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. 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 концентрационном интервале, 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, сплавы в достаточно широком интервале концентраций.

Показано, что при механическом сплавлении в этой системе происходит формирование механокомпозитов со слоистой структурой, 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 $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ и $Al_{72}Cu_{16,5}Cr_{11,5}$, после отжига при 635 ^{0}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 образующйся 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 $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, который содержит только две фазы, имеет состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, 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 $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ был выбран для дальнейших исследований по формированию однофазного декагонального квазикристаллического сплава путем совместной механоактивации порошков чистых металлов и последующего отжига.

Механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Отожженный квазикристаллический образец был охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа. Установлено, что декагональный квазикристалл стабилен до 923 ^{0}C, выше этой температуры он претерпевает инконгруэнтное двухстадийное плавление, завершающееся при 1100 ^{0}C.

Исследованы процессы фазообразования при использовании в качестве исходного материала предварительно сформированной механическим сплавлением смеси хрома и меди, который затем механически сплавляли с алюминием. Для полученного состава

$Al_{67}(Cu,Cr)_{33}$ **механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав.** Состав этого сплава $A1_{67}Cu_{22}Cr_{11}$ достаточно далек от состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, 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.

3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ И РОСТЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМ Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr

В настоящей главе рассматриваются закономерности, определяющие последовательность эволюции структуры и фазового состава в исследуемых системах при механическом сплавлении и последующих термических обработках. На основе литературных данных и результатов настоящей работы показана взаимосвязь между строением кристаллической решетки фазы и равновесной концентрационной областью её существования, с одной стороны, и тенденцией этой фазы образовываться или не образовываться при механическом сплавлении и последующих отжигах. Даны представления о движущих силах образования квазикристаллических фаз исследуемых систем при механическом сплавлении и последующей термической обработке. Рассмотрена эволюция гранулометрического состава и макроструктуры порошковых смесей при механическом сплавлении, анализируется влияние параметров механоактивационной обработки и гранулометрических характеристик получаемых порошков на формирование квазикристаллических фаз при механическом сплавлении и последующем отжиге. Рассматривается реализация в механосплавленных порошках при нагреве фазовых превращений, отвечающих равновесным диаграммам состояния тройных систем. Исследуются закономерности формирования и роста индивидуальных зерен квазикристаллических фаз исследуемых систем.

3.1 Закономерности образования интерметаллических фаз при механическом сплавлении

Анализ литературных данных и данные настоящей работы показывают, что фазообразование при механическом сплавлении и последующих отжигах в исследуемых тройных системах, равно как и в двойных краевых системах, носит избирательный характер. Ряд равновесных кристаллических фаз образуется непосредственно в процессе механического сплавления, некоторые равновесные фазы образуются при отжиге механосплавленных порошков, при этом существует ряд кристаллических интерметаллических равновесных соединений, образования которых не происходит ни при механическом сплавлении, ни в результате последующего отжига. Анализ данных по теплотам образования химических соединений исследуемых систем показал, что, с одной стороны, термодинамические данные для одних и тех же соединений, полученные разными авторами, могут различаться между собой в полтора – два раза (см. таблицу 2), с другой же

стороны, систематизированные данные (см. рисунки 17, 20, 24) показывают, что близкие по составу химические соединения имеют близкие значения теплот образования, поэтому преимущественное образование тех или иных фаз не может быть объяснено термодинамическими движущими силами. Для установления взаимосвязи между склонностью интерметаллических фаз к образованию при механическом сплавлении и последующем отжиге, в таблице 23 приведены сведения по формированию двойных и тройных равновесных фаз в исследуемых системах и данные о структуре и областях формирования указанных фаз.

Анализ литературных данных для системы Al-Fe показал, что при механическом сплавлении преимущественно образуется соединение Al_5Fe_2, тогда как образования равновесных фаз Al_2Fe и $Al_{13}Fe_4$ при механическом сплавлении почти не наблюдается. Термическая обработка полученных механосплавлением сплавов богатых этой системы сопровождается образованием равновесных фаз Al_5Fe_2 и $Al_{13}Fe_4$, образования равновесной фазы Al_2Fe при термической обработке практически не наблюдается. Как видно из таблицы 23, структуры всех равновесных низкотемпературных интерметаллических фаз системы Al-Fe относятся к кристаллическим системам низшей категории, при этом, однако, образующаяся при механическом сплавлении фаза Al_5Fe_2 характеризуется наивысшей среди прочих перечисленных фаз ромбической кристаллической системой, кристаллическая решетка образующейся преимущественно при отжиге фазы $Al_{13}Fe_4$ отвечает более низкому моноклинному классу симметрии, решетка же фазы Al_2Fe относится к самой низшей триклинной кристаллической системе. Из таблицы 23 следует, что объём элементарной ячейки с преимущественным образованием фазы не коррелирует. Так, среди трех интерметаллических фаз системы алюминий-железо наибольший объём ячейки имеет моноклинная фаза $Al_{13}Fe_4$, тогда как для фаз Al_5Fe_2 и Al_2Fe элементарные ячейки по объёму приблизительно равны.

Из таблицы 23 видна корреляция преимущественного образования фазы с шириной концентрационного интервала её равновесного существования. Фаза Al_5Fe_2 имеет интервал существования более 3 ат. %, фаза $Al_{13}Fe_4$ – более 2ат. %, фаза же Al_2Fe имеет интервал существования менее 1 ат. %. Влияние же термической стабильности фаз системы Al-Fe на их формирование при механическом сплавлении и последующем отжиге из данных таблицы 23 однозначно установить нельзя, так фаза Al_5Fe_2 при нагреве претерпевет нонвариантное плавления, тогда как фазы $Al_{13}Fe_4$ и Al_2Fe распадаются по перитектическим реакциям.

В системе Al-Cu, как следует из таблицы 23, при механическом сплавлении преимущественно образуются фазы Al_2Cu и γ_2-Al_4Cu_9, относящиеся к среднему и высшему классам симметрии, соответственно, обе эти фазы имеют достаточно широкие (2,1 и 6,3 ат. %) концентрационные интервалы существования. В ряде случаев также отмечается образование моноклинной фазы η_2-AlCu с концентрационным интервалом равновесного существования 1,3 ат. %. Следует отметить, что по данным более раннего издания [2] фаза η_2-AlCu имеет более широкий интервал существования, равный 2,5 ат. %.

Следует также отметить, что в двойной системе Al-Cu также почти не наблюдается образования фазы α_2-$AlCu_4$, которая, хоть и относится по кристаллографическом строению к достаточно высокому классу симметрии, имеет очень узкий концентрационный интервал существования. Также при механическом сплавлении и последующем отжиге почти не наблюдается образования фазы δ-Al_5Cu_8, хотя эта фаза по структуре относится к средним классам симметрии и имеет интервал существования, сравнимый с фазой η_2-AlCu. Вероятно, это связано с тем, что фаза δ-Al_5Cu_8 близка по составу к кубической фазе γ_2-Al_4Cu_9, интервал существования которой (см. раздел 1.3.1.2) в механосплавленных материалах значительно превышает таковой для равновесных сплавов.

Для системы Al-Cr недостаток литературных данных не позволяет судить о закономерностях фазообразования при механическом сплавлении с достаточной степенью достоверности. Тем не менее, как видно из таблицы 23, наибольшее количество сообщений относится к формированию при механическом сплавлении фаз α-Al_8Cr_5 и $AlCr_2$ с кристаллическими решетками, относящимися к средним классам симметрии, и широкими (более 7 ат. %) концентрационными интервалами существования в равновесных условиях. Имеются также сообщения о формировании при механическом сплавлении и отжиге механосплавленных порошков моноклинной фазы Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$), а также гексагонального интерметаллида Al_4Cr. Образование фазы Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$) с моноклинной структурой, имеющей достаточно узкий равновесный концентрационный интервал существования может быть связано с особенностями совместной механоактивации пластичного алюминия и твердого хрома, препятствующими (см. также раздел 2.2.2.1) образованию тонкодисперсной смеси и обуславливающими взаимодействие компонентов на границе крупных частиц хрома и окружающего эти частицы слоя алюминия.

Таблица 23. Формирование интерметаллических соединений в исследуемых тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr и в двойных краевых системах

Система	Соединение*	Кристаллическая система	Параметры решетки, нм	Область существования, ат. %**	Превращения при нагреве	Число публикаций (механосплавление/отжиг)***
Al-Fe	**Формирование при механическом сплавлении и последующем отжиге**					
	Al_5Fe_2	Ромбическая	a = 0.76559 b = 0.64154 c = 0.42184	3,3	Плавление	14/12
	Формирование при отжиге механосплавленных порошков					
	$Al_{13}Fe_4$	Моноклинная	a = 1.5492 b = 0.8078 c = 1.2471 $\beta = 107.69^0$	2,1	Перитектика	2/22
	Не образуется / образуется редко					
	Al_2Fe	Триклинная	a = 0.48745 b = 0.64545 c = 0.87361 $\alpha = 87.930^0$ $\beta = 74.396^0$ $\gamma = 83.062^0$	0,8	Перитектика	1/1
Al-Cu	**Формирование при механическом сплавлении и последующем отжиге**					
	Al_2Cu	Тетрагональная	a = 0.6063 c = 0.4872	2,1	Перитектика	19/6
	γ_2-Al_4Cu_9	Кубическая	a = 0.8707	6,3	Перитектоид	16/6
	Формирование при механическом сплавлении/отжиге в отдельных случаях					
	η_2-AlCu	Моноклинная	a = 1.2066 b = 0.4105 c = 0.6913 $\beta = 124.96^0$	1,3	Перитектоид	2/4
	Не образуется / образуется редко					
	ζ_2-Al_3Cu_4	Ромбическая	a = 0.707 b = 0.408 c = 1.002	0	Перитектоид	0/0
	δ-Al_5Cu_8	Тригональная	a = 0.868 $\beta = 89.78^0$	1,3	Перитектоид	0/1
	α_2-$AlCu_4$	Тетрагональная / кубическая (?)	a = 0.3688 c = 0.3680	0	Перитектоид	1/1
Al-Cr	**В порядке убывания упоминаний в литературе**					
	α-Al_8Cr_5	Тетрагональная	a = 0.3005 c = 0.8648	9,4	Полиморфное превращение	1/4
	$AlCr_2$	Тригональная	a = 1.2733 c = 0.7947	7,8	Плавление	0/5

	Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$)	Моноклинная	a = 2.5196 b = 0.7574 c =1.0949 β = 128.7^0	0,8	Перитектика	1/3
	Al_4Cr	Гексагональная	a = 2.01911 b = 2.48540	1,4	Перитектика	0/3
	Al_5Cr ($Al_{11}Cr_2$)	Моноклинная	a = 1.77348 b = 3.04555 c = 1.77344 β = 91.05^0	1,1	Перитектика	0/2
	Al_3Cr ($Al_{11}Cr_4$)	Триклинная	a = 0.5089 b = 0.9033 c = 0.5044 α = 91.84^0 β = 100.77^0 γ = 107.59^0	0,3	Перитектоид	0/0
Al-Cu-Fe	**Формирование при механическом сплавлении и последующем отжиге**					
	Al_2Cu	Тетрагональная	a = 0.6063 c = 0.4872	2,1	Перитектика	20/8
	Формирование при отжиге механосплавленных порошков					
	$Al_{13}Fe_4$	Моноклинная	a = 1.5492 b = 0.8078 c = 1.2471 β =107.69^0	4,5	Перитектика	4/11
	τ_2-Al_7Cu_2Fe	Тетрагональная	a = 0.6336 c = 1.487	5,9	Эвтектика	3/21
	Формирование при механическом сплавлении/отжиге в отдельных случаях					
	Al_5Fe_2	Ромбическая	a = 0.76559 b = 0.64154 c = 0.42184	3,2	Плавление	3/2
	Не образуется / образуется редко					
	Al_2Fe	Триклинная	a = 0.48745 b = 0.64545 c = 0.87361 α = 87.930^0 β = 74.396^0 γ = 83.062^0	0,8	Перитектика	0/0
	η_2-AlCu	Моноклинная	a = 1.2066 b = 0.4105 c = 0.6913 β =124.96^0	1,3	Перитектоид	1/0
	ζ_2-Al_3Cu_4	Ромбическая	a = 0.707 b = 0.408 c = 1.002	0	Перитектоид	0/0
	δ-Al_5Cu_8	Тригональная	a = 0.868	1,3	Перитектоид	1/0

			$\beta = 89.78^0$			
	α_2-$AlCu_4$	Тетрагональная / кубическая (?)	a = 0.3688 c = 0.3680	0	Перитектоид	0/0
	τ_1-$Al_{23}Cu_2Fe_4$	Ромбическая	a = 0,7464 b = 0,6441 c = 0,8786	0	Тип U (L + α = γ + β)	1/1
Al-Cu-Cr	**Формирование при механическом сплавлении и последующем отжиге**					
	Al_2Cu	Тетрагональная	a = 0.6063 c = 0.4872	2,1	Перитектика	10/10
	Формирование при отжиге механосплавленных порошков					
	λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$	Кубическая	a = 0.58263	2,2	?	0/9
	γ_2-Al_4Cu_9	Кубическая	a = 0.8707	6,3	Перитектоид	0/5
	Формирование в отдельных случаях / в следовых количествах					
	η_2-AlCu	Моноклинная	a = 1.2066 b = 0.4105 c = 0.6913 $\beta = 124.96^0$	1,3	Перитектоид	0/4
	ψ-$Al_{65}Cu_{24.5}Cr_{10.5}$	Кубическая	a = 1.26297	1,6	?	0/3
	ζ-$Al_{80.8}Cu_{3.8}Cr_{15.4}$	Гексагональная	a = 1.7648 c = 1.2512	7,0	?	0/2
	κ-$Al_{59}Cu_{29}Cr_{12}$	Кубическая	*a* = 1.79474	5,5	?	0/2
	Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$)	Моноклинная	a = 2.5196 b = 0.7574 c =1.0949 $\beta = 128.7^0$	5,0	Перитектика	0/1
	Образования фаз не наблюдалось					
	ζ_2-Al_3Cu_4	Орторомбическая	a = 0.707 b = 0.408 c = 1.002	0	Перитектоид	0/0
	δ-Al_5Cu_8	Тригональная	a = 0.868 $\beta = 89.78^0$	1,3	Перитектоид	0/0
	α_2-$AlCu_4$	Тетрагональная / кубическая (?)	a = 0.3688 c = 0.3680	0	Перитектоид	0/0
	α-Al_8Cr_5	Тетрагональная	a = 0.3005 c = 0.8648	13,8	Полиморфное превращение	0/0
	$AlCr_2$	Тригональная	a = 1.2733 c = 0.7947	7,8	Плавление	0/0
	Al_4Cr	Гексагональная	a = 2.01911 b = 2.48540	1,9	Перитектика	0/0
	Al_5Cr ($Al_{11}Cr_2$)	Моноклинная	a = 1.77348 b = 3.04555 c = 1.77344 $\beta = 91.05^0$	1,1	Перитектика	0/0
	Al_3Cr ($Al_{11}Cr_4$)	Триклинная	a = 0.5089	0,3	Перитектоид	0/0

			b = 0.9033 c = 0.5044 α = 91.84^0 β = 100.77^0 γ = 107.59^0			
	ϕ-$Al_{69.5}Cu_{20}Cr_{10.5}$	Гексагональная	a = 1.0985 c = 1.2673	2,8	?	0/0

*Приводятся равновесные низкотемпературные кристаллические интерметаллические соединения в соответствии с фазовыми диаграммами: для системы Al-Fe приводятся соединения в соответствии с [130], фаза $AlFe_3$ со структурой $D0_3$ рассматривается как вариант упорядочения твердого раствора на основе α-Fe и здесь не приводится; для системы Al-Cu приводятся соединения в соответствии с [197]; для системы Al-Cr приводятся соединения в соответствии с данными [102] и [238], в случае противоречивых сведений о существовании низкотемпературной равновесной фазы выбирался источник, согласно которому такая фаза существует; для системы Al-Cu-Fe приводятся соединения в соответствии с [2], фазы τ_3 и τ_4, существование которых не было подтверждено последующими исследованиями [4, 14], не приводятся; для системы Al-Cu-Cr приводятся идентифицированные соединения в соответствии с [97].

**Приводится ширина концентрационных интервалов существования фаз в соответствии с фазовыми диаграммами, приведенными на рисунках 1, 15, 16, 19, 22, 23. Для тройных фаз приводится усредненная величина, для двойных фаз трехкомпонентных систем приводится, при наличии таких данных, величина растворимости третьего компонента.

***Для систем Al-Fe, Al-Cu, Al-Cr и Al-Cu-Fe приводится в соответствии с таблицами 5, 6, 7 и 17, соответственно. Для системы Al-Cu-Cr в этом столбце приводится образование фаз по данным настоящей работы для неидентичных составов (1) – (8) (см. раздел 2.2.2.1, рисунки 100 и 102), состава (9) (см. раздел 2.2.2.3) и состава $A1_{67}Cu_{22}Cr_{11}$ (см. раздел 2.2.2.4).

В тройной системе Al-Cu-Fe, так же, как и для двойной системы Al-Cu, наблюдается преимущественное образование двойной фазы Al_2Cu непосредственно при механическом сплавлении. В отличии от двойных систем (см. разделы 1.3.1.1 и 1.3.1.2) при механическом сплавлении в тройной системе образование фаз γ_2-Al_4Cu_9 и Al_5Fe_2 наблюдается редко, что может быть объяснено преимущественным расходованием компонентов на формирование твердого трехкомпонентного раствора. При отжиге механосплавленных порошков системы Al-Cu-Fe часто наблюдается образование двойного интерметаллида $Al_{13}Fe_4$, тогда как образования фазы Al_5Fe_2 практически не наблюдается. Это может быть связано с тем, что в тройной системе Al-Cu-Fe область равновесного существования фазы на основе двойного интерметаллида $Al_{13}Fe_4$ заметно расширяется, тогда как для фазы Al_5Fe_2 такое расширение практически не проявляется, см. таблицу 23. Образование других возможных двойных фаз при механическом сплавлении в тройной системе Al-Cu-Fe практически не наблюдается.

Одной из основных фаз, формирующихся при отжиге механосплавленных тройных сплавов, является интерметаллид τ_2-Al_7Cu_2Fe со структурой, относящейся к средним классам симметрии и имеющий равновесную концентрационную область существования шириной почти 6 ат. %. Образование же интерметаллической фазы τ_1-$Al_{23}Cu_2Fe_4$ со структурой, относящейся к низшей, ромбической, кристаллической системе и с узким концентрационным интервалом существования, в механосплавленных порошках практически не наблюдали.

Для системы Al-Cu-Cr литературные данные по фазообразованию при механическом сплавлении практически отсутствуют, анализ закономерностей фазовых превращений в механосплавленных порошках осуществляли на основе данных по десяти различным составам, исследованным в рамках настоящей работы, см. разделы 2.2.2.1, 2.2.2.3 и 2.2.2.4. При механическом сплавлении в этой системе, так же, как и для тройной системы Al-Cu-Fe и двойной системы Al-Cu, при достаточной продолжительности механоактивации наблюдается преимущественное образование двойной фазы Al_2Cu, отжиг также ведет к интенсивному формированию этой фазы. При отжиге для значительной части исследованных сплавов наблюдалось образование фаз λ-$Al_{61}Cu_{35,5}Cr_{3,5}$ и γ_2-Al_4Cu_9 (указываются равновесные составы) с кристаллической решеткой, относящейся к высшей (кубической) кристаллической системе. Обращает на себя внимание, что для сплавов (1), (2), (4), (5) и (8), для которых наблюдается образование обеих этих фаз, формирование фазы λ соответствует резкому снижению или исчезновению остаточного хрома, фаза же γ_2 образуется при более высоких температурах отжига, и её появление сопровождается исчезновением фазы λ. С учётом того, что фаза хрома (очевидно, уже содержащая определенное количество растворенного алюминия) имеет структуру A2, фаза λ относится к структурному типу $D0_3$, а фаза γ_2 отвечает структурному типу $D8_3$, можно заключить, что, как наблюдалось для системы Al-Cu-Fe, в системе Al-Cu-Cr также наблюдается упорядочение ОЦК структуры по последовательности A2 → $D0_3$ → $D8_3$ с последовательным приближением состава фаз к общему составу сплава, при этом из последовательностей фазового превращения при нагреве (рисунки 100 и 102) следует, что источником меди для формирования этих тройных упорядоченных фаз является фаза Al_2Cu. Из вышеприведенных предположений следует, что составы образующихся фаз $D0_3$ и $D8_3$ далеки от номинальных для фаз λ и γ_2, в пользу чего может говорить как наблюдаемое для двойной системы Al-Cu значительное расширение концентрационной области существования γ_2-фазы, так и наблюдаемые (см. таблицу 22) заметные изменения периода решетки фазы $D0_3$ при изменении температуры отжига порошков, что является свидетельством изменений химического состава этой фазы в весьма значительном концентрационном интервале. Следует отметить, что для составов, для которых отжиг приводит к формированию однофазной квазикристаллической структуры, наблюдается образование только фазы λ ($D0_3$), фаза же γ_2 в этих сплавах не образуется, при этом наблюдается сосуществование фаз Al_2Cu и λ, что является дополнительным подтверждением схожести процессов образования однофазного квазикристаллического состояния при отжиге механосплавленных порошков двух исследуемых систем.

Для системы Al-Cu-Cr отжиг механосплавленных порошков приводит к образованию в значительных количествах кубических фаз ψ-$Al_{65}Cu_{24.5}Cr_{10.5}$ и к-$Al_{59}Cu_{29}Cr_{12}$, а также гексагональной фазы ζ-$Al_{80.8}Cu_{3.8}Cr_{15.4}$ с концентрационным интервалом существования около 7 ат. %. Для сплава (7) при отжиге наблюдается образование значительных количеств моноклинной фазы Al_7Cr ($Al_{45}Cr_7$), при этом следует отметить, что для тройных сплавов её равновесный концентрационный интервал существования расширяется до ~5 ат. % относительно ~1 ат. % для двойной системы. Для ряда сплавов наблюдается формирование моноклинной фазы η_2-AlCu, но эта фаза во всех случаях образуется в незначительных количествах. Образования каких-либо других двойных или тройных фаз при отжиге механосплавленных порошков Al-Cu-Cr не наблюдалось.

Как следует из приведенного выше обсуждения, **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**. Этот вывод хорошо согласуется с обсуждаемыми ранее (см. раздел 1.3.1.1) литературными данными [192, 193], в которых при механоактивационной обработке двухфазных (Al_2Fe и Al_5Fe_2) и однофазных ($Al_{13}Fe_4$) измельчённых литых сплавов наблюдалось формирование однофазной структуры Al_5Fe_2, что объяснялось тем, что твердофазная деформация способствует формированию кристаллических структур с более высоким классом симметрии.

3.2 Последовательность фазовых превращений при образовании квазикристаллической структуры в механосплавленных порошках

На основании представленных в настоящей главе исследований были определены общие закономерности, определяющие последовательность протекающих при нагреве механоактивированных сплавов Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr фазовых превращений. *Результаты, изложенные в настоящем разделе, частично опубликованы в статьях [485, 487 – 491].*

Сравнение приведенных на рисунках 70, 80, 81, 115, 124 калориметрических кривых с эволюцией фазового состава при отжиге механосплавленных порошков (рисунки 71, 83, 116, 117, 123, 125] показывает, что наблюдаемые на этих кривых максимумы невозможно отнести к какому-либо конкретному фазовому превращению, они соответствуют относительному увеличению скорости происходящих при нагреве превращений.

Последовательность приводящих к формированию однофазной квазикристаллической структуры фазовых превращений при нагреве далее будет рассмотрена на примере сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного механическим сплавление порошков чистых металлов, см. раздел 2.2.1.3. Общий тепловой эффект фазовых превращений равен приблизительно ~ - 20 кДж/моль, что согласуется с данными прямого измерения теплоты образования квазикристаллической фазы этой системы, давшими значение ~ -22 кДж/моль (таблица 2). Химическое взаимодействие компонентов в двойных системах, образующих исследуемую тройную, весьма различно. В системах Al-Cu и Al-Fe наблюдается отрицательная теплота образования химических соединений (см. таблицу 2 и разделы 1.3.1.1 и 1.3.1.2), в то время как система Fe-Cu имеет значительную положительную теплоту смешения (см. раздел 1.3.2.1). 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 126, 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. Это означает, что несмотря на химическое отталкивание атомов Fe и Cu, тройные фазы более химически устойчивы, нежели двойные интеметаллиды, то есть тройные фазы исследуемой системы, включая квазикристаллическую, характеризуются относительно прочной химической связью. Химический состав образующихся при дальнейшем повышении температуры фазы Al_7Cu_2Fe 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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

Рассмотрение термодинамических движущих сил протекающих процессов позволяет также проанализировать результаты количественного фазового анализа. Как при механоактивационной обработке, так и при последующем нагреве образцов (рисунки 68 и 69), фазы со структурами A2/B2 и D0.3, обогащенные железом, образуются раньше и в значительно большем количестве, нежели обогащенная медью фаза Al_2Cu. Можно предположить, что это связано с различием в теплотах образования этих интерметаллидов. Энтальпии образования трехкомпонентного твердого раствора со структурой B2, как

показано в настоящей работе (см. таблицу 2 и рисунок 10) в 2 – 4 раза (в зависимости от состава твердого раствора) по абсолютной величине почти в два раза больше энтальпии образования фазы Al_2Cu, что и обуславливает преимущественное формирование энергетически более выгодных фаз на основе твердого раствора.

В случае механического сплавления чистого Al и твердого раствора Cu–Fe (раздел 2.2.1.4) фазы A2 и Al_2Cu образуются на одной и той же стадии нагрева, как это показано на рисунке 126, 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 мёссбауэровской спектроскопии, рисунки 84 и 85. Однофазная квазикристаллическая структура в данном случае не образуется, в сплаве даже после нагрева до 800 ^{0}C присутствует определенное количество фазы A2 .

Схема перераспределения компонентов при формировании однофазного квазикристаллического сплава при механическом сплавлении смеси чистых компонентов для системы Al-Cu-Cr приведена на рисунке 126, 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 механсплавлении из чистых компонентов (рисунок 116, в) так и из смеси алюминия и предварительно механоактивированной смеси меди и хрома (таблица 22) 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 структуре фазы чистого хрома (таблица 22) 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 (менее 2 об. %, см. рисунок 117) чистого хрома, в однофазную квазикристаллическую структуру.

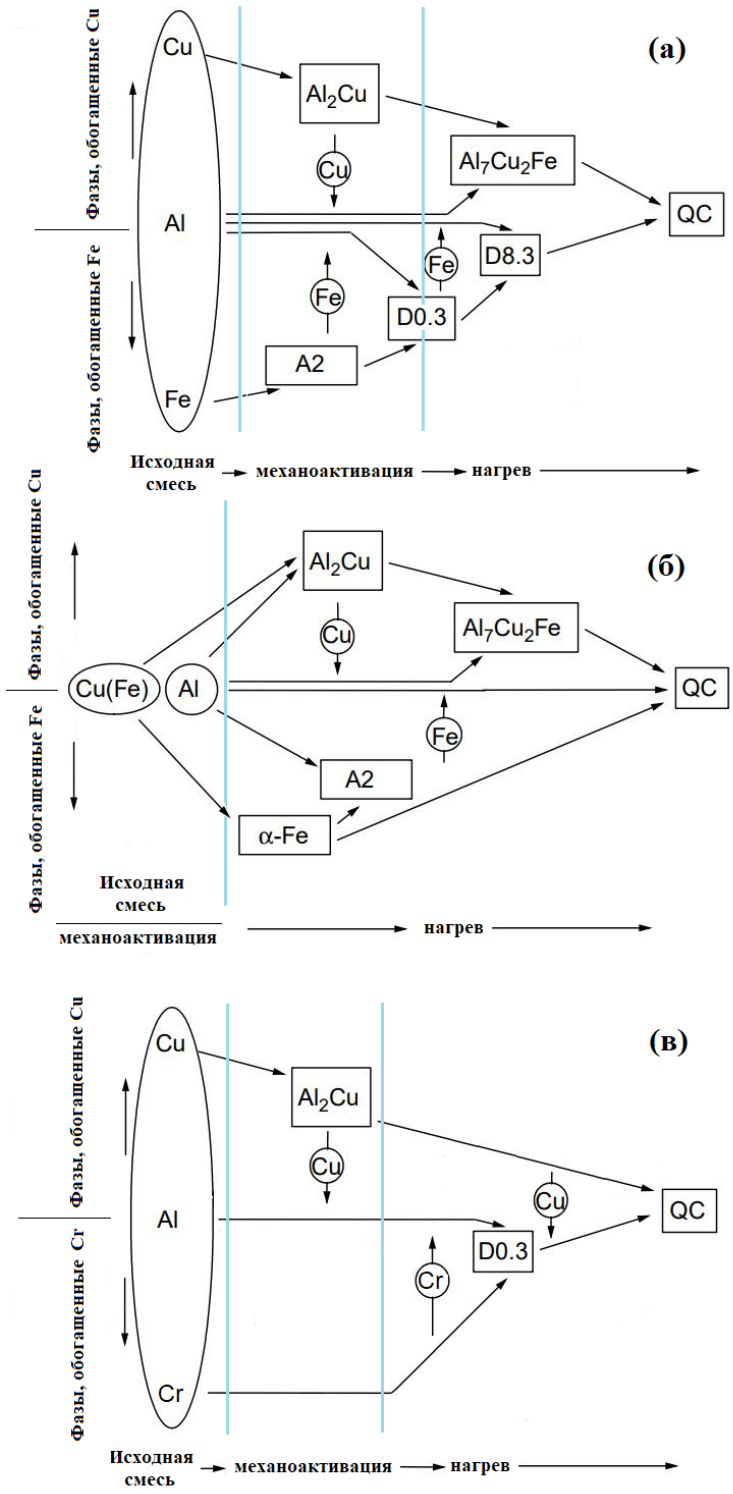


Рисунок 126. Схемы перераспределения элементов между образующимися фазами (а) в процессе механосплавления из чистых компонентов и последующего нагрева сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, (б) в процессе двухэтапного механосплавления и последующего нагрева сплава $Al_{70}(CuFe)_{30}$, и (в) в процессе механосплавления из чистых компонентов и последующего нагрева сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$

Из проведенного анализа экспериментальных результатов следует, 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. Образование на начальных этапах механического сплавления или нагрева интерметаллидов на основе Al обусловлено силами химического отталкивания между атомами железа и меди, при этом в первую очередь образуются фазы с более отрицательным значением теплоты образования; так, для системы Al-Cu-Fe сперва образуются обогащенные железом фазы A2/B2 и $D0_3$, и только на последующих этапах формируется обогащенная медью фаза Al_2Cu, для системы же Al-Cu-Cr, наоборот, в первую очередь формируется фаза Al_2Cu, и только затем происходит образование богатой хромом фазы со структурой $D0_3$. Такая последовательность превращений объяснима, если учесть, что абсолютные значения энтальпий образования для системы Al-Fe больше, чем для системы Al-Cu, а для системы Al-Cu больше, чем для системы Al-Cr (см. рисунки 17, 20 и 24), минимум значений энтальпий образования для сплавов системы Al-Cr составляет ~ -20 кДж/моль, для системы Al-Cu - ~ -23 кДж/моль и для системы Al-Fe - ~ -30 кДж/моль. Таким образом, **последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и при последующей термической обработке в тройных системах определяется термодинамическими параметрами взаимодействия в двойных краевых системах**.

3.3 Закономерности эволюции гранулометрического состава и морфологии порошковых смесей при механическом сплавлении

В данном разделе приведены результаты исследований эволюции морфологии и гранулометрического состава порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ при механическом сплавлении, а также анализируется влияние параметров механоактивационной обработки и гранулометрических характеристик получаемых порошков на формирование квазикристаллических фаз при механическом сплавлении и последующем отжиге. *Результаты, изложенные в настоящем разделе, опубликованы в статьях [523, 524].*

В качестве исходных компонентов использовались порошки металлов чистотой 98,5–99,5 ат.%. По данным лазерной дифракции частицы алюминия имели размер d50

около 498 мкм, размеры частиц других металлов были близки между собой, так для меди d50 составлял ~32 мкм, для хрома – ~34 мкм, для железа – ~35 мкм. Механическое сплавление порошков осуществлялось с использованием планетарной шаровой мельницы АПФ-3 с водяным охлаждением, см. раздел 2.1.3. Составы порошковых смесей $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ были выбраны с учетом результатов предыдущих исследований, см. разделы 2.2.1.3 и 2.2.2.3. В качестве мелющих тел использовалась смесь шаров из стали ШХ15 диаметром 7/8/9,5 мм в соотношении 1:1,5:2. Соотношение массы обрабатываемого материала к шарам составляло около 1:10, степень заполнения барабана – около 40 об.%. Время механоактивации варьировалось от 20 мин до 180 мин, загрузка и выгрузка порошков производилась в среде аргона. Для предотвращения холодной сварки (налипания) частиц порошка между собой, со стенками барабанов и с мелющими телами, в качестве поверхностно-активного вещества применяли этиловый спирт. Отжиг порошков, полученных механическим сплавлением (прекурсоров квазикристаллов), проводили в среде чистого аргона в интервале температур 400 – 850 ^{0}C. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматического излучения Co K_α, анализ спектров проводили с помощью пакета программ, описанного в [434]. Содержание Al, Cr, Cu и Fe в сплавах измеряли атомно-эмиссионным спектральным методом (атомно-эмиссионная спектроскопия) с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), измерения проводили на спектрометре iCAP 6300 Radial View (Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Насыпную плотность порошков измеряли с помощью Quantachrome Autotap, вес образцов составлял около 25 г. Для каждого образца было проведено три измерения. Параметры испытания были следующими: амплитуда встряхивания 3 мм, частота около 260 ударов в минуту. Максимальная плотность утряски порошка достигалась после 1500 операций встряхивания.

Анализ размера частиц порошков в зависимости от продолжительности механического сплавления проводился на вибростенде Fritsch Analiyzette, Вес образца составлял около 100 г. Распределение размеров частиц исследовалось с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette Nanotech-22. Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов Hitachi TM-1000 и Tescan Vega3.

На рисунках 127 и 128 показано изменение морфологии порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в процессе механического сплавления. На начальном этапе механического сплавления (в течение первых 30 мин для системы Al–Cu–Fe (рисунок 127) и 45 мин для системы Al–Cu–Cr (рисунок 128)) размер и морфология частиц определялись

особенностями деформированных частиц алюминия. Отчетливо видно, что происходит пластическая деформация частиц алюминия и деформационное внедрение частиц других металлов в алюминиевую матрицу, в результате средний размер частиц d50 увеличился с 280–290 мкм для исходной смеси до 430–520 мкм для механически сплавленных порошков.

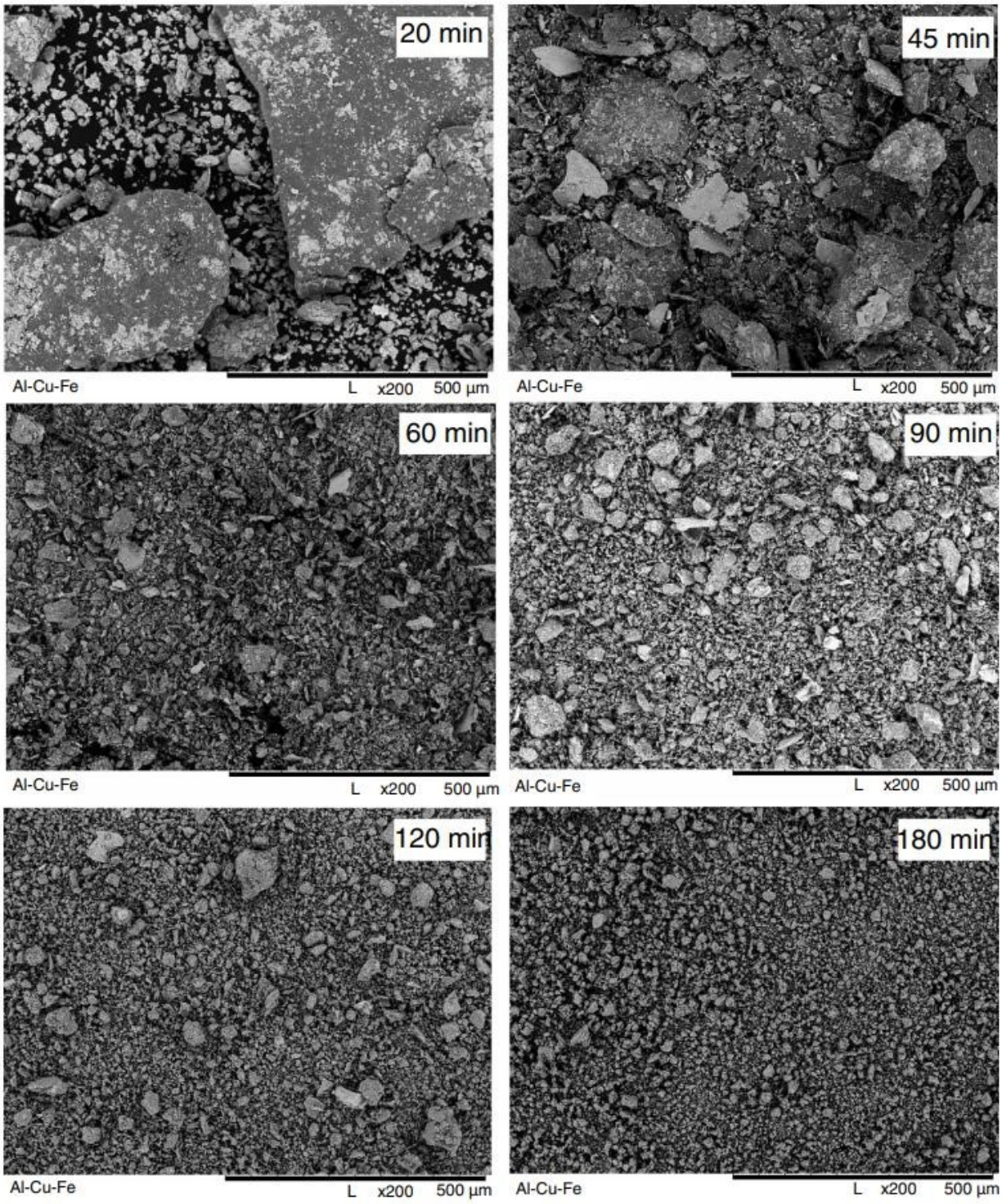


Рисунок 127. Эволюция морфологии порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ со временем механоактивации (указано на микрофотографиях в мин).

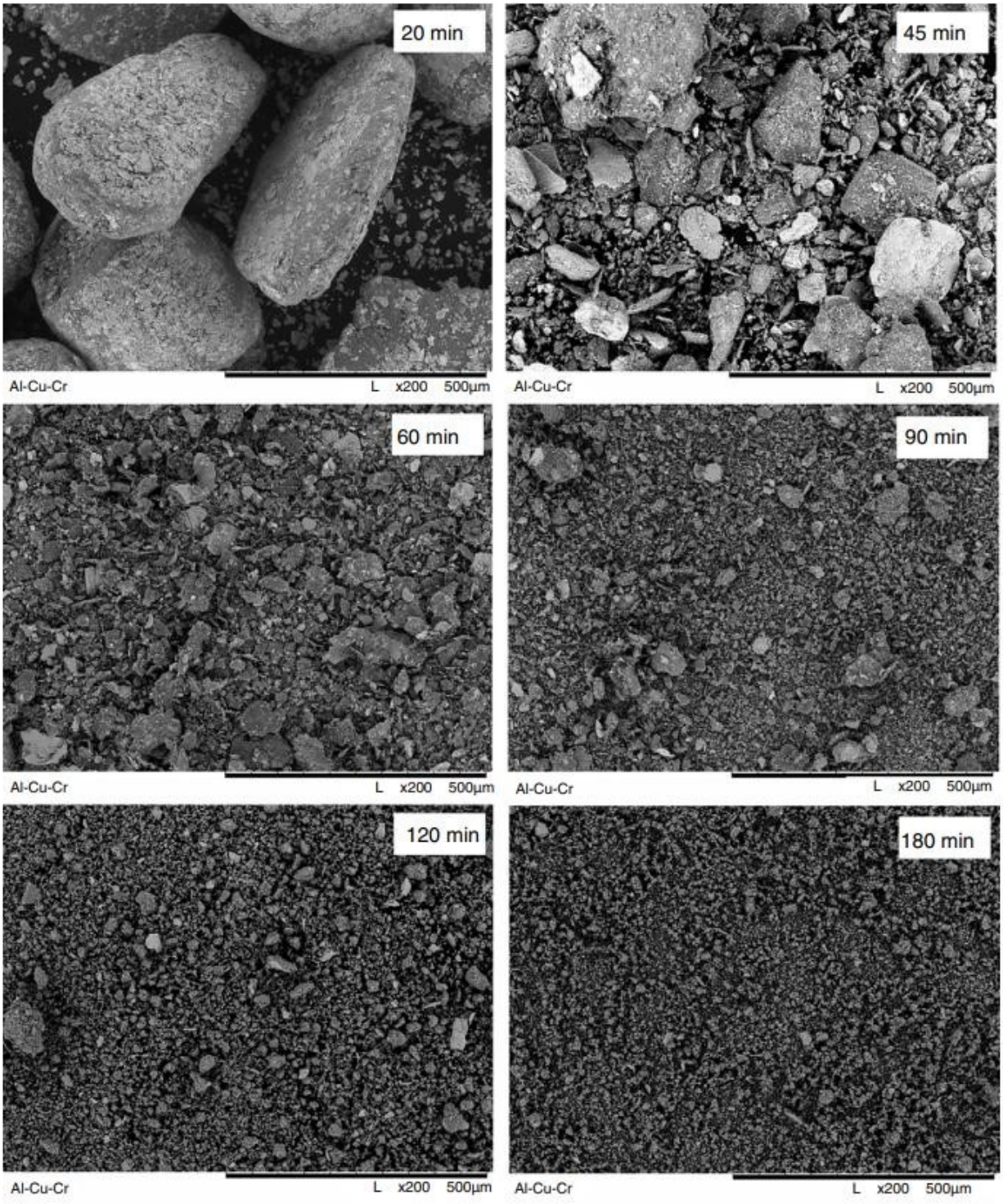


Рисунок 128. Эволюция морфологии порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ со временем механоактивации (указано на микрофотографиях в мин).

На рисунке 129, а, представлена эволюция кривых распределения частиц порошков по размерам с увеличением продолжительности механоактивационной обработки. На первой стадии механического сплавления (0 – 20 мин для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и 0 – 45 мин для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$), кривая представляет собой бимодальное распределение,

отвечающее крупным чешуйчатым частицам Al, покрытым мелкими частицами Cu, Cr или Fe. На второй стадии механического сплавления (20 – 45 мин для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и 45 – 60 мин для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$) 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 (45 – 60 мин для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и 60 – 90 мин для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$) 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 сплавления (60 – 180 мин для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и 90 – 180 мин для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$) кривая распределения частиц по размерам не меняется.

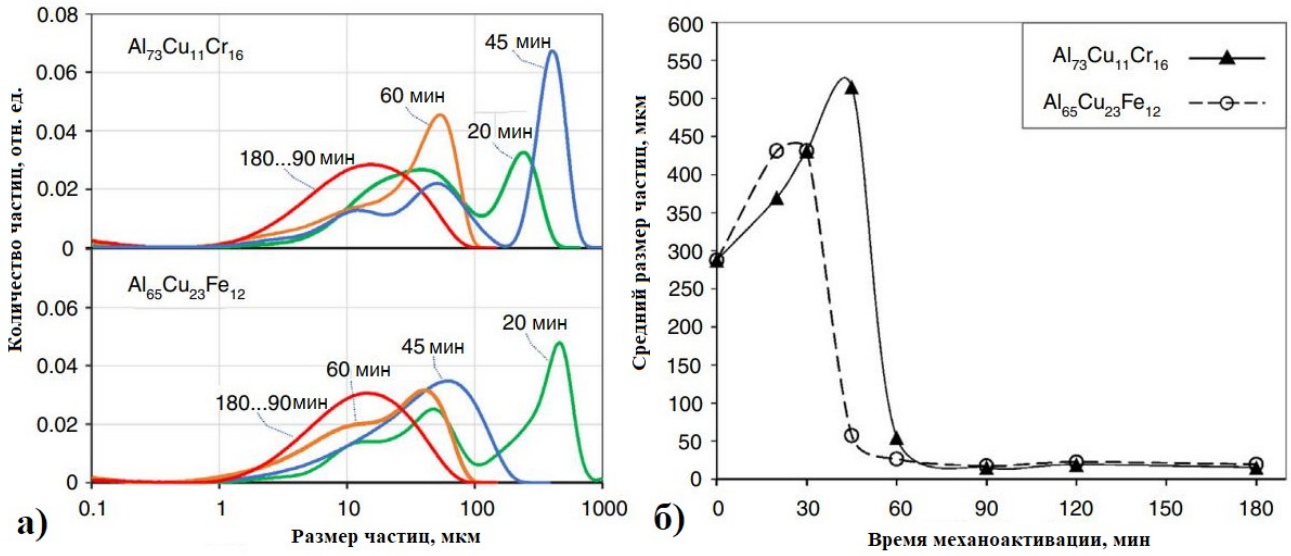


Рисунок 129. Эволюция распределения частиц по размеру (а) и среднего размера частиц d50 (б) порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в процессе механического сплавления.

На рисунке 129, б, представлена зависимость d50 в системах Al–Cu–Fe и Al–Cu–Cr от времени механоактивации, полученная методом лазерной дифракции. Кривые для обеих систем можно разделить на три этапа: на первом этапе наблюдается постепенный рост размера частиц, на втором этапе резкое уменьшение значения d50, и, наконец, на третьем этапе достигается стационарное состояние. Такая форма зависимости размера частиц от времени измельчения характерна для механоактивационной обработки пластичных сплавов и механического сплавления пластичных металлов [220, 525, 526]. Согласно [527, 528], на первом этапе измельчения частицы пластичных металлов деформируются и приобретают хлопьевидную форму, а на втором этапе агломерированные частицы упрочняются, что

приводит к доминированию механизма разрушения. Поскольку данные рентгеновской дифракции показывают, что для обеих систем вплоть до 60 мин измельчения (см. ниже, раздел 3.4) практически не происходит образования новых фаз, можно предположить, что упрочнение происходит в основном за счет деформации и измельчения зерна. Следует отметить, что переход от первой ко второй стадии происходит раньше для системы Al–Cu–Fe, чем для системы Al–Cu–Cr.

На третьем этапе механического сплавления достигается стационарное состояние, обусловленное равновесием между процессами хрупкого разрушения и холодной сварки [527, 528]. Как видно из рисунка 129, б, величина d50 практически не изменяется и остается в пределах 15–20 мкм при времени механического сплавления более 90 мин. На рисунке 130 показана динамика содержания мелкой и крупной фракции со временем измельчения, полученная с помощью ситового анализа. И лазерный, и ситовый анализ показывают, что стационарное состояние достигается примерно при времени измельчения 90 мин. Ситовой анализ (рисунок 130) также подтверждает, что переход от первой ко второй стадии МА происходит раньше для системы Al–Cu–Fe, чем для системы Al–Cu–Cr.

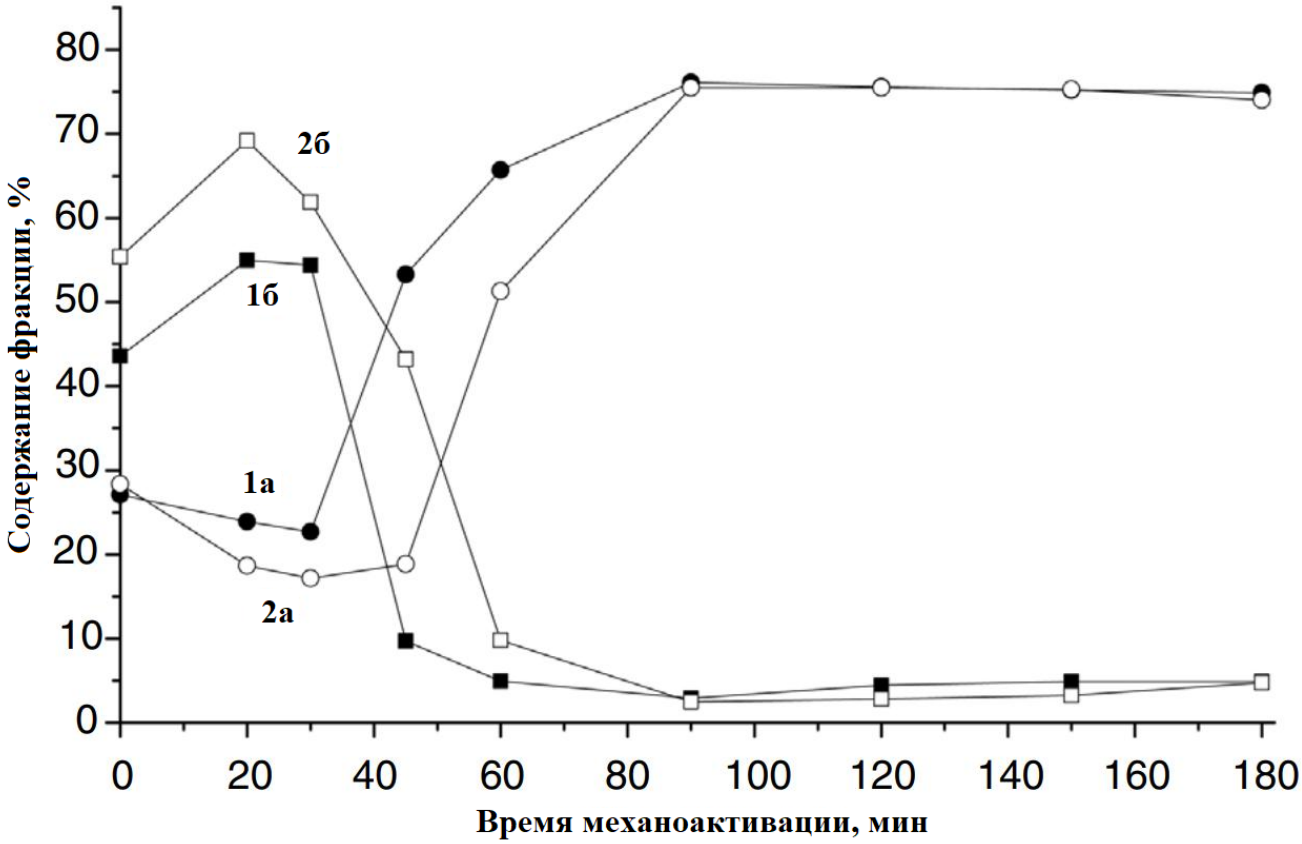


Рисунок 130. Зависимости содержания фракций порошка (а) менее 45 мкм и (б) более 212 мкм в порошках $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (1) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (2) от продолжительности механического сплавления.

На рисунке 131 показаны зависимости насыпной плотности порошков от времени механоактивации, для обеих исследованных систем полученная зависимость представляет собой кривую с минимумом. Такая же форма зависимостей плотности порошка от времени измельчения наблюдалась для материалов на основе Al в [527, 529 – 531]. Как и зависимости размера частиц от времени измельчения (рисунки 129, б, и 130), зависимости насыпной плотности показывают, что эволюция структуры порошка при механоактивации состоит из трех стадий. Согласно [529], первая стадия состоит из изменения формы пластичных частиц металла от исходной равноосной до чешуйчатой, что сопровождается снижением плотности порошка. На второй стадии, в связи с преобладанием механизма разрушения, форма частиц изменяется от чешуйчатой до равноосной. Третья стадия, как и для зависимостей размера частиц от времени измельчения, показывает приближение к стационарному состоянию процесса измельчения. Сравнивая рисунок 131 с рисунками 129, б, и 130, можно отметить, что переход от одной стадии к другой согласно измерениям насыпной плотности происходит позже, чем согласно эволюции размера частиц. В случае перехода от первой ко второй стадии механоактивации это означает, что сплющивание частиц продолжается даже тогда, когда средний размер частиц начинает уменьшаться из-за процесса разрушения. Для перехода от второй к третьей стадии это показывает, что средний размер частиц достигает значения стационарной стадии до того, как большинство частиц примут равноосную форму.

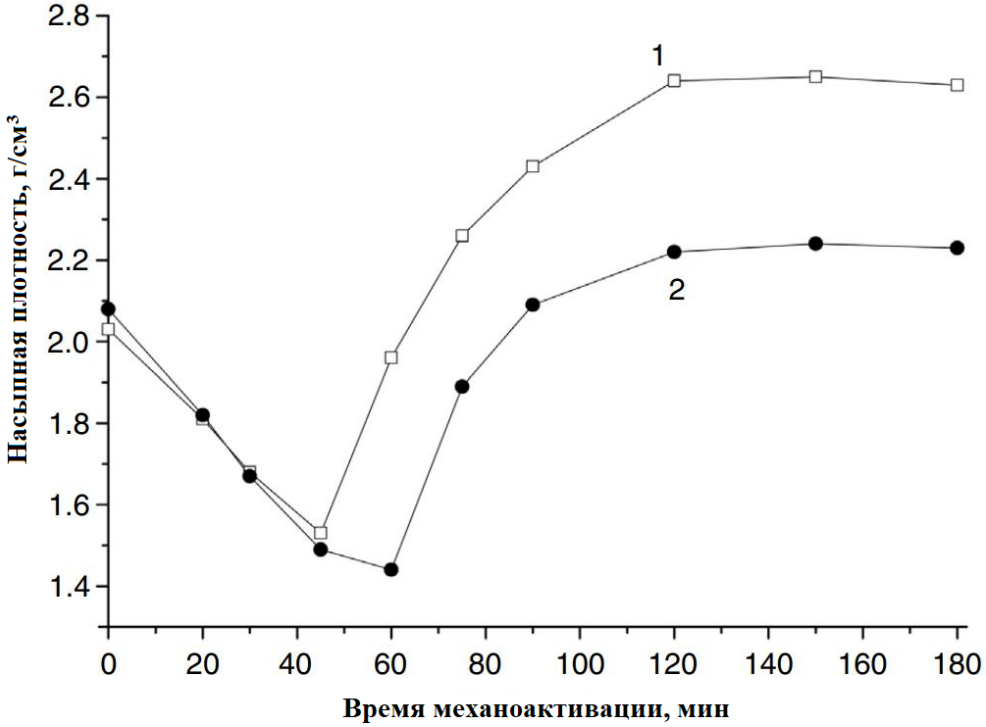


Рисунок 131. Зависимости насыпной плотности порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (1) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (2) от продолжительности механического сплавления.

Как видно из рисунков 129 – 131, переход от преобладания механизма холодной сварки к хрупкому разрушению при механоактивационной обработке происходит для системы Al–Cu–Fe раньше, чем для системы Al–Cu–Cr. Это может быть связано с более высоким содержанием Al (твердого раствора на основе Al) для состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Учитывая, что деформация при соударении мелющих тел относится к определенному объему материалов, следует сравнить объемные доли фазы на основе Al в исследуемых образцах. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, для времени механоактивации, равного 60 мин, что близко к точке перехода от холодной сварки к разрушению, объемная доля фазы на основе Al для состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ составляет 82%, тогда как для состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ эта величина составляет всего 69%. Как было отмечено в [527, 530, 531], увеличение содержания менее пластичной фазы в сплавах на основе Al приводит к смещению точки перехода между преобладанием механизмов холодной сварки и хрупкого разрушения при в сторону меньших времен механоактивации. Видно, что для обеих систем стационарное макроскопическое состояние порошков наступает при времени обработки 120 мин. Следует отметить, что в обеих системах после 120 мин механического сплавления порошки состоят из слабо связанных агрегатов равноосных частиц размером 1–2 мкм (рис. 6а и б). Согласно [527, 528, 531], такая равноосная форма частиц свидетельствует о достижении стационарного состояния механоактивационного процесса.

Представляет интерес исследование корреляции между гранулометрическим составом порошка, параметрами процесса механического сплавления и формированием квазикристаллической фазы при последующем отжиге порошков. Для этого экспериментальные результаты по механоактивационной обработке и последующему формированию квазикристаллической фазы в полученных сплавах, собирались в набор данных, содержащий состав порошковой смеси, полученное с помощью лазерной дифракции распределение частиц порошков по размерам (использовался полный набор приборных значений, отвечающих представленным на рисунке 129, а, кривым), продолжительность механоактивационной обработки, объём добавляемого к исходной смеси этилового спирта, и численный символ, отвечающий формированию квазикристаллической фазы при отжиге механосплавленных порошков. Помимо обсуждаемых выше составов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, использовались также данные для составов $Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$ и $Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$, полученных по такой же методике, описанной в настоящем разделе. Общий размер набора данных составил 5253 строки.

Перед построением модели все количественные данные подвергались нормировке по уравнению:

$$X' = (X - \min(X))/(\max(X) - \min(X)) \quad (25)$$

Где X' – переменная после нормировки; X – переменная в исходном наборе данных.

Полученная нормированная выборка была разделена на две группы – обучающая 75% от общего объема данных и тестовая 25% от общего объема данных. Валидация моделей осуществлялась методом Монте-Карло, из общего набора данных случайным образом выбиралось 25% данных и оценивались точность, чувствительность и специфичность классификации полученных при отжиге квазикристаллических фаз с учетом исходного состава сплава. Для обработки выборки использовались метод сверточных нейронных сетей и метод опорных векторов.

На рисунке 132 представлен общий вид сверточной нейронной сети, применявшейся при построении модели классификации исследуемых механосплавленных порошков.

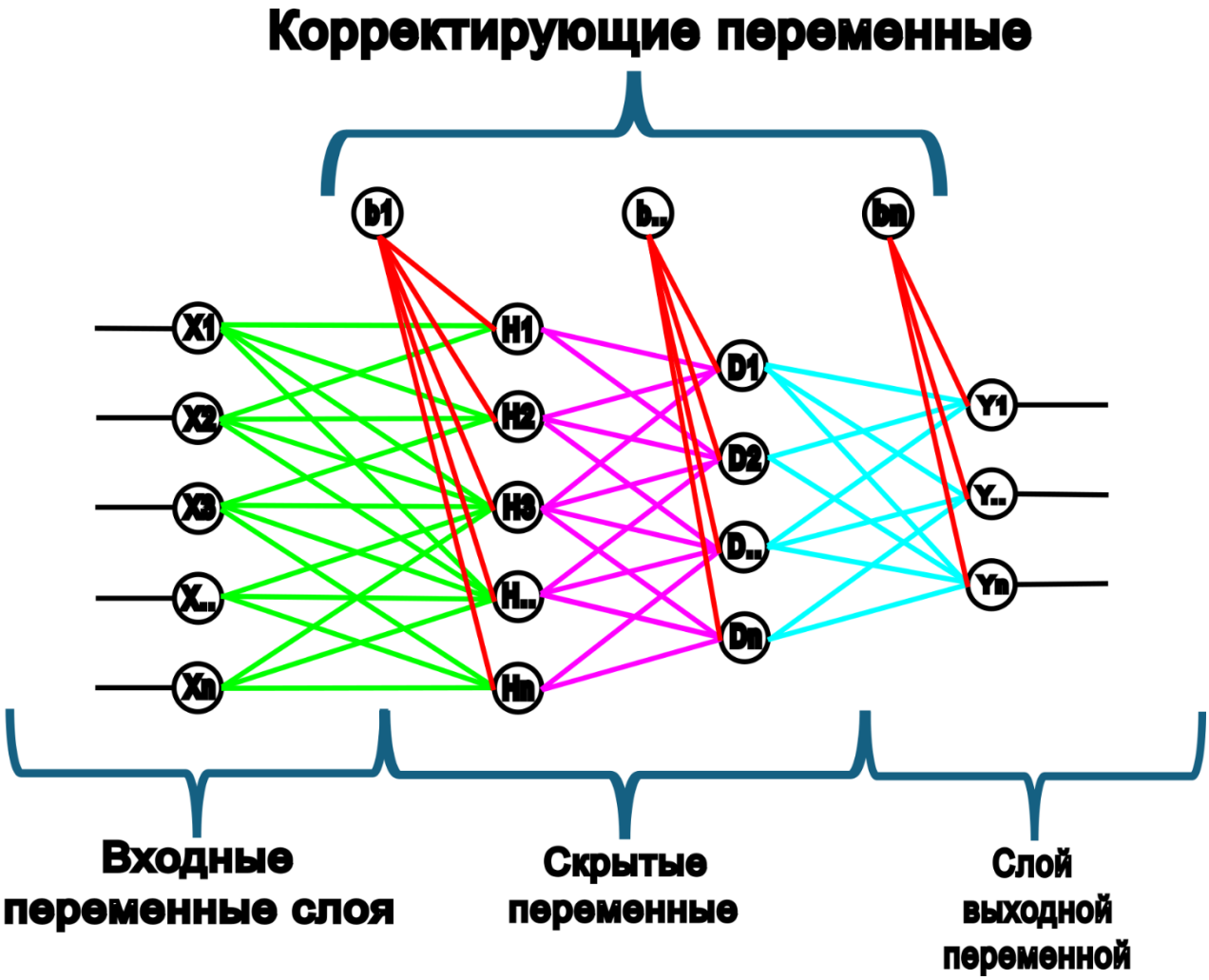


Рисунок 132. Общий вид сверточной нейронной сети применявшийся при классификации квазикристаллов полученных методом механического легирования.

В соответствии с классификацией моделей принятой в [532, 533], модели нейронных сетей относятся к категории нелинейных регрессионных моделей, а зависимость между

входными (независимыми) переменными и выходными (зависимыми) переменными описывается уравнением [534]:

$$Y_{i^{l+1},j^{l+1},d} = \sum_{i=0}^{H}\sum_{j=0}^{W}\sum_{d^l}^{D^l} f_{i,j,d^l,d} \cdot X^l_{i^{l+1}+i,j^{l+1}+j,d^l} + b^l \quad (26)$$

Где $Y_{i^{l+1},j^{l+1},d}$ – прогнозируемый класс; $f_{i,j,d^l,d}$ – веса независимых переменных; $X^l_{i^{l+1}+i,j^{l+1}+j,d^l}$ – независимые переменные на l слое; b^l – коэффициент коррекции на l слое.

Для проведения классификации данных по тем или иным признакам может быть применена модель опорных векторов. Основной особенностью метода опорных векторов является возможность получения хорошего классификатора при заданном количестве данных, поскольку сложность и качество решения не зависит от размера входного пространства [535]. Основная идея метода опорных векторов заключается в том, что n-мерные векторы x входного пространства X отображаются в высокоразмерные векторы z из пространства признаков Z. Используя линейную комбинацию векторов:

$$y = (\alpha \cdot z) + b \quad (27)$$

Где α подбирается из условия:

$$\sum_{i=1}^{l} y_i \alpha_i = 0 \quad (28)$$

В настоящее время выделяют два типа классификаций метода опорных векторов [536]:

1. C-метод опорных векторов;
2. Nu-метод опорных векторов.

Для построения классификатора квазикристаллов в зависимости от типа технологических параметров в настоящей работе мы использовался C-метод опорных векторов. Основная идея данного метода заключается в минимизации ошибок классификации и описывается уравнением:

$$\frac{1}{2}\omega^T\omega + C\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i \quad (29)$$

Где

$$y_i(\omega^T\varphi(x_i) + b) \geq 1 - \varepsilon_i \text{ и } \varepsilon_i \geq 0, i = 1, \dots, N \quad (30)$$

Где C - константа удержания, ω - коэффициент вектора, b - константа. $\varphi(x_i)$ – функция ядра используется для преобразования данных из входного (независимых) в пространство признаков. C - это актор, определяющий ошибку. Чтобы избежать чрезмерной подгонки, следует тщательно выбирать коэффициент C [536]. Для модели

опорных векторов в настоящее время разработано около девяти функций ядра. В нстоящей работе рассматривалось три функции ядра:

1. Радиальное ядро (Гауссово ядро), описываемое уравнением [537]:

$$\varphi(x, x_i) = e^{-\gamma\|x-x_i\|^2} \quad (31)$$

2. Линейная функция ядра [537]:

$$\varphi(x, x_i) = x \cdot x^T \quad (32)$$

3. Ядерная функция, заданная гиперболическим тангенсом [537]:

$$\varphi(x, x_i) = \tanh(\gamma \cdot x \cdot x^T + r) \quad (33)$$

Где γ, r – параметры ядра.

Используя набор данных, полученный на основании экспериментального исследования, метод сверточных нейронных сетей и метод опорных векторов, можно построить классификатор получаемых сплавов. Представленные в работе модели были реализованы на языке программирования R с использованием интегрированной среды разработки Rstudio 2023.06.1 Posit Software, PBC, GNU license.

В рамках модели сверточной нейронной сети рассматривались два метода для построения классификаторов получаемых квазикристаллов в зависимости от технологических параметров. Тестированию подвергались две модели с двумя выходами (бинарная классификация) в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr. На рисунке 133 представлена архитектура полученной нейронной сети.

На рисунке 134 представлены операционные характеристики приемника (ROC) при бинарных классификациях обоих систем. Порог принятия решения по отнесению к классу был принят 0.99.

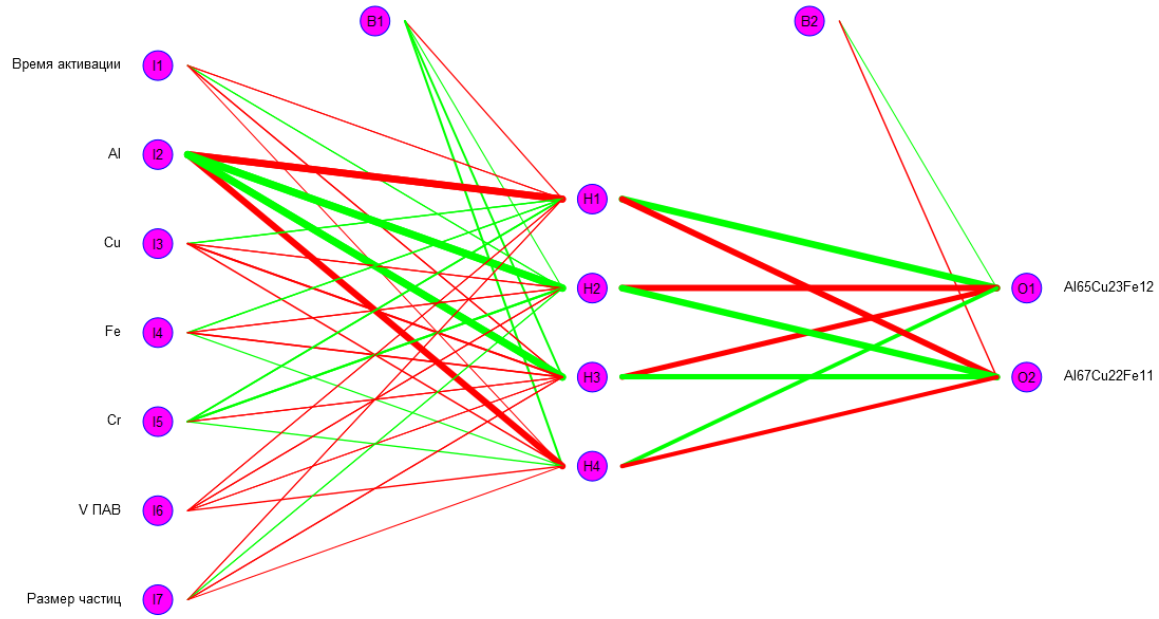
Оценка чувствительности, специфичности и точности показала значения равные 1 с доверительным интервалом 0.995 – 1 для системы Al-Cu-Fe и 0.994 – 1 для системы Al-Cu-Cr, при значении доверительной вероятности равной 95%. Площадь под кривой ROC кривой равна 1.

Обобщением результатов построения бинарных классификаторов стала модель сверточной нейронной сети, прогнозирующей формирование квазикристаллической фазы при отжиге в зависимости от параметров механоактивационной обработки, гранулометрического и химического составов смеси для всех исследованных сплавов. Топология разработанной модели приведена на рисунке 135.

ROC кривые для сверточной нейронной сети с мультиклассовой классификацией приводятся на рисунке 136. Чувствительность, специфичность и точность равны 1, доверительный интервал 0.997 – 1 при доверительной вероятности 95 %, площадь под

кривой ROC равна 1. Эти параметры указывает на то, что модель сверточной нейронной сети позволяет осуществлять классификацию исследуемых объектов с максимально возможной точностью.

(а)



(б)

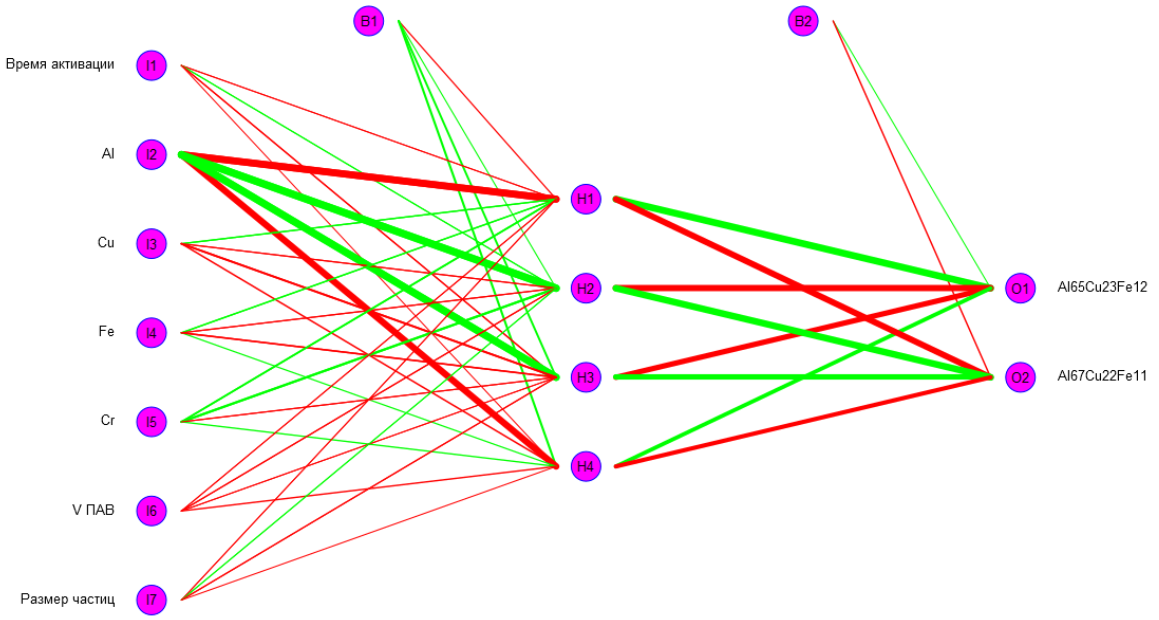
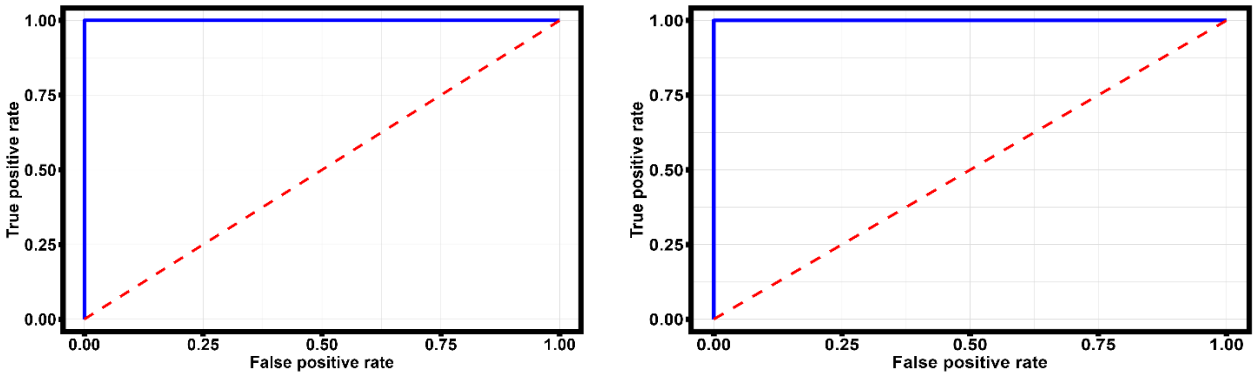


Рисунок 133. Архитектура сверточной нейронной сети при бинарной классификации образующихся при механическом сплавлении и последующем отжиге квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe (а) и Al-Cu-Cr (б).



а) б)

Рисунок 134. Операционная характеристика приемника моделей сверточных нейронных сетей, предназначенных для классификации квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe (а) и Al-Cu-Cr (б), формирующихся в результате механического сплавления и последующего отжига

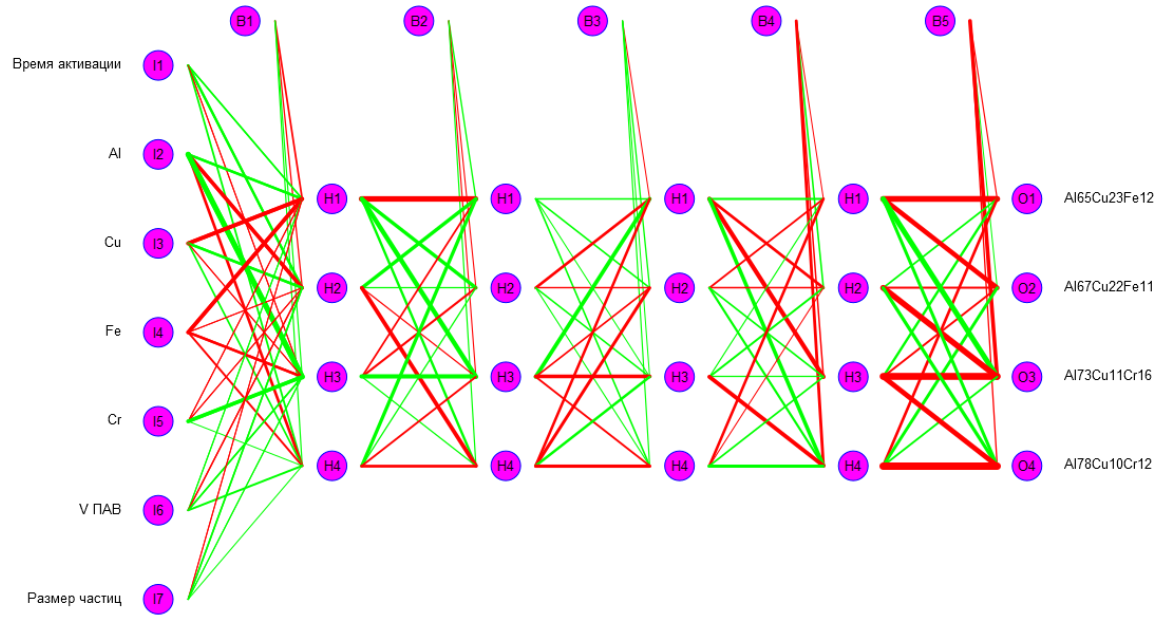


Рисунок 135. Топология модели сверточной нейронной сети, классифицирующей тип образующегося квазикристалла в зависимости от технологических параметров.

Качество классификации модели, построенной на основе метода опорных векторов, зависит от правильного выбора так называемой функции ядра. При построении классификатора квазикристаллов рассматривалось три функции ядра – радиальную, линейную и гиперболический тангенс. В таблицах 24 - 26 представлены матрицы ошибок, полученных при построении мультиклассовой модели методом опорных векторов с использованием различных функций ядра. При использовании радиальной функции ядра чувствительность модели составила 0.995, специфичность 1, а точность 0.999 с доверительным интервалом 0.995 – 1 при доверительной вероятности 95%.

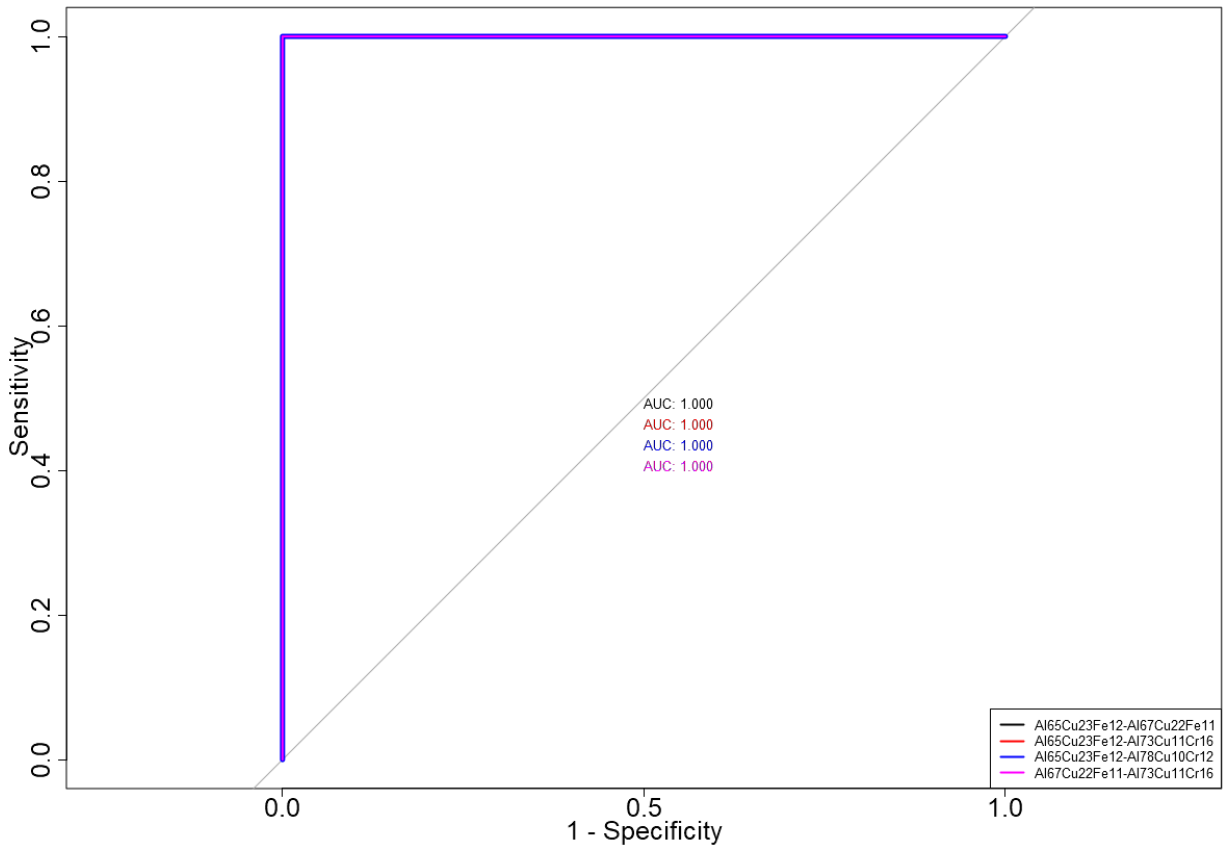


Рисунок 136 – ROC кривая модели сверточной нейронной сети, предназначенной для мультиклассовой классификации квазикристаллов в зависимости от технологических параметров.

Таблица 24. Матрица ошибок модели классификации квазикристаллов на основе метода опорных векторов с использованием радиальной функции ядра (уравнение 31).

	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$
$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	380	0	0	0
$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	2	309	0	0
$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	0	0	311	0
$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$	0	0	0	310

Таблица 25. Матрица ошибок модели классификации квазикристаллов на основе метода опорных векторов с использованием гиперболического тангенса в качестве функции ядра (уравнение 33).

	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$
$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	145	235	0	0
$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	201	110	0	0
$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	22	0	156	133
$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$	12	0	67	231

Применение гиперболического тангенса в качестве функции ядра показывает крайне низкие значения качества модели. На рисунке 137 представлены результаты оптимизации модели опорных векторов для классификации квазикристаллов в зависимости от технологических параметров (зависимость точности от параметра C).

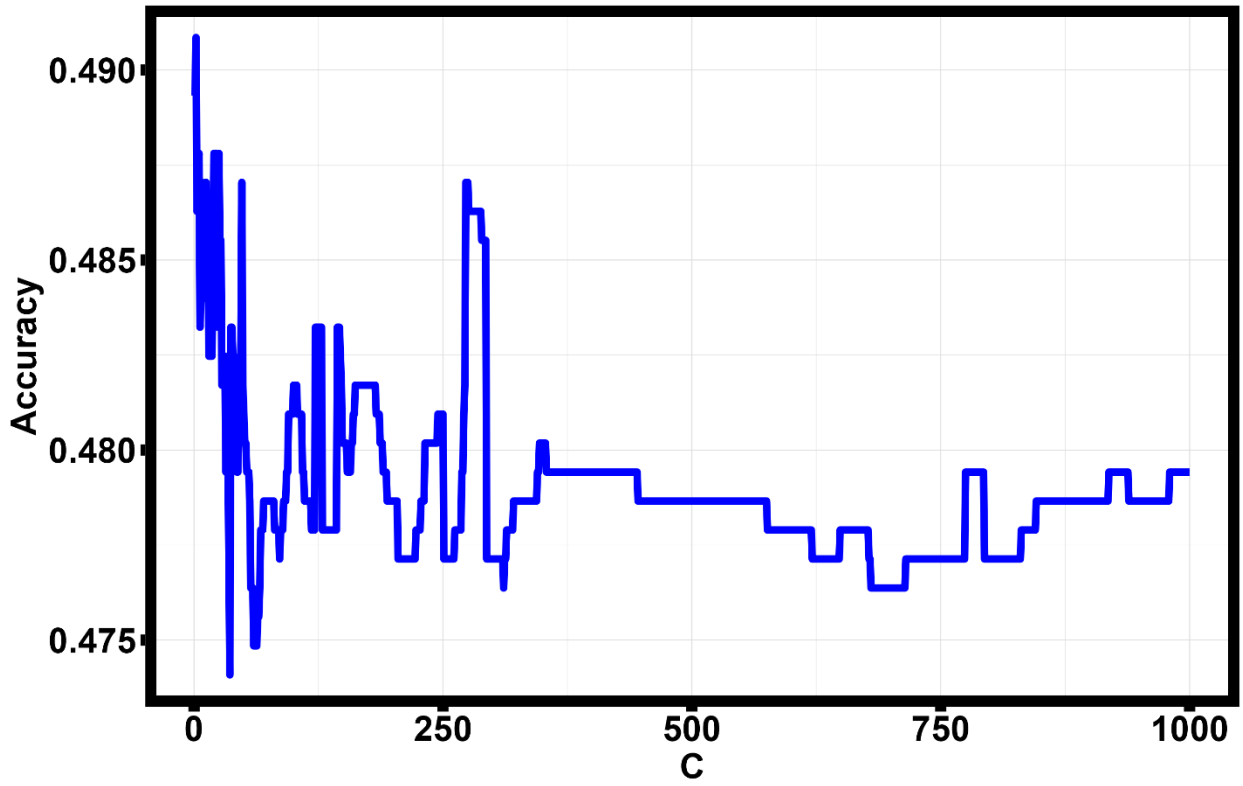


Рисунок 137. Зависимость точности классификации от гиперпараметра модели опорных векторов классифицирующая квазикристаллы в зависимости от технологических параметров механического легирования.

Из рисунка 137 следует, что изменение гиперпараметра C не приводит к повышению точности модели. Максимальная точность модели, равная 0.491 с доверительным интервалом 0.464 - 0.518 при доверительной вероятности 95 %, достигается при C=2,

Модель опорных векторов, построенная с использование линейной функции ядра, демонстрирует наилучшие результаты при построении классификатора. В таблице 26 представлена матрица ошибок классификатора типов квазикристаллов образующихся при механическом легировании.

Таблица 26. Матрица ошибок модели классификации квазикристаллов на основе метода опорных векторов с использованием линейной функции ядра (уравнение 32).

	$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$
$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$	380	0	0	0
$Al_{67}Cu_{22}Fe_{11}$	0	311	0	0
$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	0	0	311	0
$Al_{78}Cu_{10}Cr_{12}$	0	0	0	310

Точность, чувствительность и специфичность модели опорных векторов с линейной функцией ядра равны 1 с доверительным интервалом 0.997 – 1 при значении доверительной вероятности равной 95%. Операционная характеристика приемника модели опорных векторов с линейной функцией ядра полностью соответствует ROC кривым для модели нейронной сети, представленной на рисунке 136.

Построение классифицирующих моделей позволяет на основании выбранных режимов механоактивации и составов смеси прогнозировать формирование квазикристаллической фазы при отжиге сплава. Однако, основной проблемой моделей нейронных сетей и, в частности, сверточных нейронных сетей является интерпретация результата моделирования и возможность выхода за рамки состояния «черного ящика» [538]. В модели опорных векторов исследователь имеет дело только с классификацией данных и определить, какой из параметров оказывает наибольшее влияние на результаты классификации оказывается еще сложнее, особенно если исследуемых параметров достаточно много.

В настоящей работе был проведён анализ чувствительности модели классификации на основе сверточных нейронных сетей методом, представленным в работах [539, 540] с небольшой модификацией. Модификация метода заключалась в использовании абсолютных значений важности параметра для классификации. На рисунке 138 представлены результаты оценки важности параметров для нейронных сетей, представленных на рисунке 133.

Анализ чувствительности моделей нейронных сетей показывает, что для системы Al-Cu-Fe, в которой икосаэдрическая квазикристаллической фазы является термодинамически стабильной, на образование квазикристаллической фазы влияние оказывает только химический состав сплава, параметры же механоактивационной обработки и макроструктура порошков на образование квазикристаллической фазы при отжиге влияния почти не оказывают. При этом в первую очередь на образование квазикристаллической фазы влияет содержание в сплаве Al, на втором месте – содержание Fe и на третьем месте –

содержание меди Cu. Действительно, согласно [13] (см. раздел 1.1, рисунок 2) концентрационный интервал содержания Fe в квазикристаллической фазе не превышает 3 ат. %, тогда как интервал содержания меди составляет более 5 ат. %, то есть изменение концентрации меди в относительно большом концентрационном интервале не оказывает влияние на формирование квазикристаллической фазы.

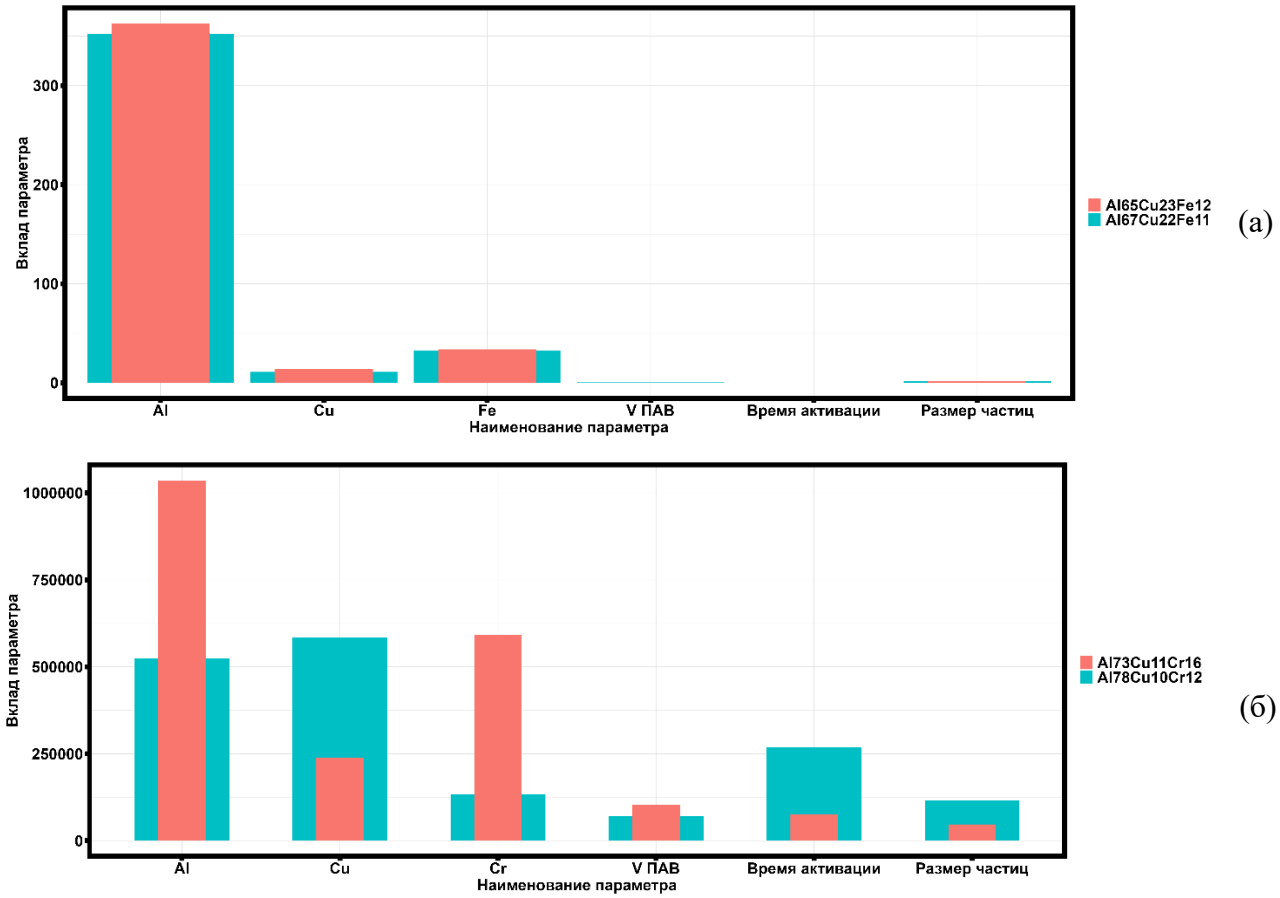


Рисунок 138. Анализ чувствительности моделей сверточных нейронных сетей (рисунок 133) при классификации квазикристаллов образующихся в системах Al-Cu-Fe (а) и Al-Cu-Cr (б).

Для системы Al-Cu-Cr проявляется значительное влияние параметров механоактивационной обработки, в первою очередь её продолжительности, на формирование квазикристаллической фазы при последующем отжиге. Продолжительность механоактивации и количество добавляемого ПАВ, очевидно оказывают существенное влияние как на гомогенность образующегося сплава, так и на его фазово-структурное состояние. Зависимость формирования квазикристаллической фазы от гомогенности исходной механосплавленной смеси, её фазового состава, дисперсности структурных составляющих, степени деформированности кристаллической структуры и других особенностей фазово-структурного состояния можно рассматривать как подтверждение

метастабильной природы декагональной фазы системы Al-Cu-Cr.

На рисунке 139 представлены результаты анализа чувствительности модели сверточной нейронной сети, представленной на рисунке 135.

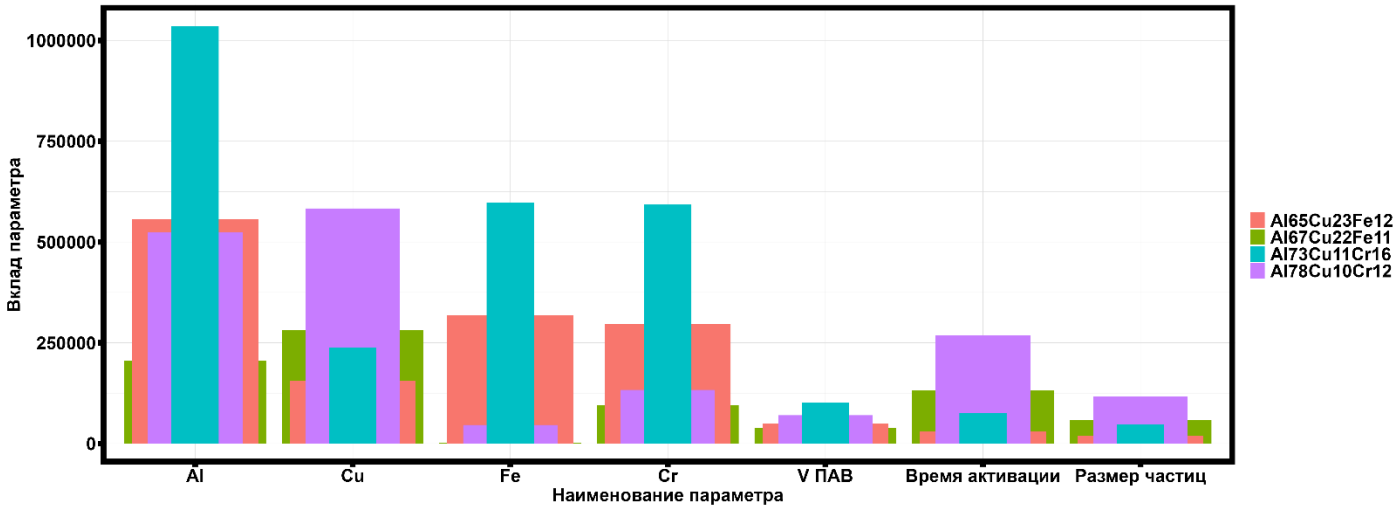


Рисунок 139. Анализ чувствительности классификатора на основе сверточной нейронной сети (рисунок 135).

Приведенный на рисунке 139 анализ чувствительности для мультикомпонентной нейронной сети показывает, как присутствие Fe может способствовать образованию квазикристаллов соответствующего системе Al-Cu-Cr типа, декагональных фазы, так и присутствие Cr может способствовать образованию квазикристаллов отвечающего системе Al-Cu-Fe типа, то есть икосаэдрической фазы, причем в первом случае этот эффект проявляется более заметно. Это может указывать на то, что при механическом сплавлении и последующем отжиге в четырехкомпонентной системе Al-Cu-Fe-Cr будет наблюдаться преимущественное образование декагональной фазы. Действительно, если для четырехкомпонентных сплавов, полученных переплавом [541 – 543], осаждением из газовой фазы [544] или плазменным напылением [545] наблюдалось образование как декагональной, так и икосаэдрической квазикристаллических фаз, то при отжиге механосплавленных порошков наблюдали [546] образование только декагональных квазикристаллов.

Таким образом, установлены **закономерности эволюции макроструктуры и гранулометрического состава порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении, обусловленные 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 МА 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.

3.4 Закономерности эволюции фазового состава при механическом сплавлении и последующем отжиге порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$

Для анализа фазовых превращений при нагреве механосплавленных порошков, полученных с помощью планетарной шаровой мельницы по методике, изложенной в разделе 3.3, использовались методы рентгеноструктурного анализа и дифференциального термического анализа. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статье [547].*

Химический состав порошков определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифракционного анализа на излучении Co K_α. Дифференциальный термический анализ проводили с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter со скоростью нагрева и охлаждения 10 К/мин. Отжиг порошков проводили в течение 1 ч при температурах 400 – 900 °C в трубчатой печи в атмосфере Ar с последующим охлаждением на воздухе.

Химический анализ показал определенные отклонения состава сплава от исходной шихты за счет загрязнения образцов железом из-за истирания мелющих тел и внутренней поверхности барабанов. Для системы Al-Cu-Fe химический состав после 3 ч механического сплавления составляет $Al_{64,6}Cu_{23}Fe_{12,4}$, то есть происходит замещение алюминия железом. Для системы Al-Cu-Cr начальный состав изменяется с $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ на $Al_{73,4}Cu_{10,8}Cr_{15,1}Fe_{0,7}$, то есть хром замещается железом. В системе Al-Cu-Cr загрязнение Fe более выражено (0,7 ат. % после 3 ч измельчения), чем в системе Al-Cu-Fe (0,4 ат. % после 3 ч измельчения), что может отражать более интенсивный износ из-за присутствия твердых частиц порошка Cr.

Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил получить данные как о фазовом составе механосплавленных порошков (рисунок 140), так и по дефектам кристаллической решетки (таблица 27). Размеры области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (размер блока) отвечает размерам субзерен, ограниченных малоугловыми границами, то есть механическое сплавление приводит к образованию наномасштабной дефектной структуры с характерным размером 10-30 нм в фазах исходных металлов. Вероятно, интерметаллиды, образованные в результате механического сплавления, также имеют наномасштабную структуру. Деформация кристаллической решетки, отвечающая плотности дислокаций в теле зёрен (субзёрен), сильнее проявляется для системы Al-Cu-Fe.

Таблица 27. Размеры блоков и микродеформация в механосплавленных порошках $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$

	Продолжительность механоактивации, ч	Al-Cu-Fe			Al-Cu-Cr		
		Фаза			Фаза		
		Al	Cu	Fe	Al	Cu	Cr
Размер блока, нм	1	63	24	54	112	25	35
	2	36	16	46	38	16	23
	3	30	17	37	25	12	19
Среднеквадратичная микродеформация,, %	1	0,078	0,13	0,068	0,046	0,109	0,01
	2	0,256	0,256	0,126	0,176	0,044	0,017
	3	0,361	0,423	0,176	0,187	0,049	0,061

Сплавы после механоактивационной обработки состоят из наноструктурированных фаз исходных металлов и интерметаллида Al_2Cu, который (см. раздел 3.1) является ожидаемым продуктом механического сплавления в исследуемых системах, содержание этой фазы растет с увеличением продолжительности механоактивационной обработки. Для системы Al-Cu-Fe увеличение времени помола приводит также к образованию фазы со структурой B2. Следует отметить, что в отличии от изложенных ранее (см. раздел 2.2.1.3) результатов для сплавов, полученных с помощью более энергонагруженной, но менее производительной мельницы АГО-2У, в данном случае, при обработке в планетарной мельнице АПФ-3, фаза со структурой B2 образуется в относительно небольших количествах, образования же фазы со структурой $D0_3$ при механическом сплавлении не наблюдается. Следует отметить, что наблюдаемые различия могут также быть связаны с использованием другого поверхностно активного вещества (спирт вместо бензина).

На рисунке 140 представлена эволюция фазового состава при нагреве измельченных порошков. Наблюдаемые последовательности фазовых превращений близки к описанным ранее, см. раздел 2.2. Увеличение температуры отжига приводит к исчезновению фаз

чистых металлов и образованию интерметаллических фаз, в том числе квазикристаллов, увеличение продолжительности механического сплавления приводит к снижению температуры начала образования квазикристаллической фазы. При отжиге в обоих сплавах происходит интенсивное образование фазы Al_2Cu, которая исчезает при температурах 500 – 600 ^{0}C. После отжига при 800 – 900 ^{0}C содержание квазикристаллов составляет более 80 % для всех образцов, за исключением порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, механосплавленного в течение 1 ч. Помимо квазикристаллов, в образцах Al-Cu-Cr после нагрева до температуры выше ~600 ^{0}C образуются две тройные фазы ζ с симметрией $P6_3/m$ и κ с симметрией $F\bar{4}3m$, обе эти фазы термодинамически стабильны при 700 ^{0}C и существуют в достаточно широких концентрационных диапазонах, см рисунок 90. Кроме того, при высоких температурах в сплаве $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ наблюдается образование небольших количеств фазы α-Al_8Cr_5. Образование этой фазы наблюдалось (см. таблицу 23) в двойной системе Al-Cr как при механосплавлении, так и при последующем отжиге.

Для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ на промежуточных этапах отжига, помимо фазы Al_2Cu, наблюдается образование двойных фаз Al_5Fe_2, η_2-AlCu и γ_2-Al_4Cu_9. Образование этих наблюдали (см. таблицу 23) при механическом сплавлении и отжиге сплавов соответствующих двойных систем, образование же фаз Al_5Fe_2 и η_2-AlCu в тройной системе Al-Cu-Fe наблюдалось в отдельных случаях. Образование фазы γ_2-Al_4Cu_9 может быть истолковано, как характерное при отжиге механосплавленных порошков системы Al-Cu-Fe образование твердого раствора, упорядоченного по структурному типу $D8_3$, при этом, для сплава после механоактивационной обработки в течение 1 часа при отжиге наблюдается сосуществование двух фаз со структурой $D8_3$ различных составов. Образование твердого раствора, упорядоченного по структурному типу $D8_3$, также наблюдали при отжиге механосплавленных порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, вместе с тем, количество этой фазы, как и фазы со структурой B2, невелико. Следует отметить, что при отжиге не наблюдалось образования твердого раствора, упорядоченного по структурному типу $D0_3$, но это может объясняться тем, что представленные на рисунке 140 данные отражают фазовый состав механосплавленных порошков и порошков, отожженных при температурах от 400 ^{0}C и выше, тогда как (см. раздел 2.2.1.3) образование этой фазы в механосплавленных порошках наблюдается при температурах 290 – 350 ^{0}C, при температуре же 400 ^{0}C она переходит в твердый раствор, упорядоченный по структурному типу $D8_3$ или непосредственно в квазикристаллическую фазу. При более высоких температурах отжига, как видно из рисунка 140, наблюдается характерное для механосплавленных порошков (см. таблицу 23) образование фазы Al_7Cu_2Fe, для сплава после механического сплавления в течение 3 часов

наблюдается также образование фазы $Al_{23}Cu_2Fe_4$, которая (см. таблицу 23) в механосплавленных порошках обычно не образуется. Образование при отжиге не характерных для механосплавленных порошков этой системы фаз, таких как Al_5Fe_2, η_2-AlCu и $Al_{23}Cu_2Fe_4$ может быть обусловлено тем, что представленные на рисунке 140 зависимости отражают фазовый состав после с выдержки при температурах отжига в течение 1 часа, относительно продолжительная выдержка при повышенной температуре способствует отжигу образовавшейся при твердофазном деформационном воздействии дефектной структуры сплава и образованию равновесных фаз, отвечающих локальному составу механосплавленной порошковой смеси.

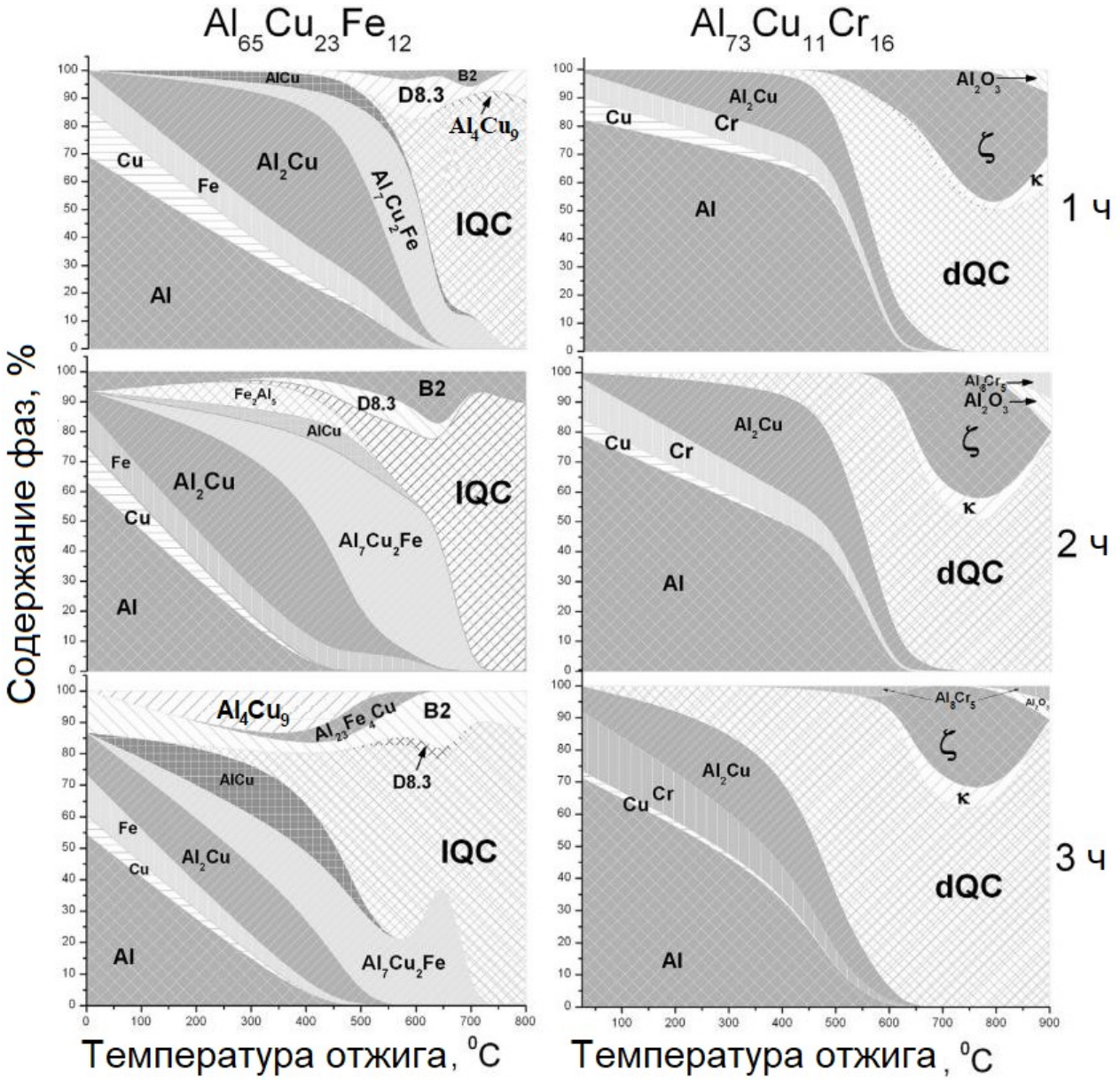


Рисунок 140. Эволюция фазового состава механосплавленных порошков при отжиге по данным рентгеноструктурного анализа. iQC и dQC — икосаэдрическая и декагональная квазикристаллические фазы соответственно.

Кривые дифференциального термического анализа представлены на рисунке 141. 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 ^{0}C с максимумом при 150 - 200 ^{0}C;

2) размытый эффект в диапазоне 415 - 520 ^{0}C с максимумом при 450 ^{0}C;

3) ряд незначительных эффектов в диапазоне 550-750 ^{0}C.

б) Для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$:

1) размытый эффект в диапазоне 25 - 500 ^{0}C;

2) широкий пик в диапазоне 500 - 600 ^{0}C с максимумом при 550 ^{0}C;

3) пик при 675 ^{0}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 аза чистого алюминия исчезает после отжига при 600, 500 и 400 ^{0}C после 1, 2 и 3 часов механоактивационной обработки, соответственно, фаза чистой меди исчезает после отжига при 600 ^{0}C после 1 часа механоктивации и после отжига при 400 ^{0}C после 2 и 3 часов механоактивации. В системе Al-Cu-Cr превращения при нагреве развиваются медленнее, алюминий исчезает при отжиге до 650 ^{0}C после 1 и 2 ч механоактивации и при 600 ^{0}C после 3 ч механоактивации, медь исчезает после отжига при 600 ^{0}C после 1 часа механоктивации и после отжига при 400 ^{0}C после 2 и 3 часов механоактивации. Вероятно, что размытый экзотермический эффект в интервале диапазоне 25 - 400 ^{0}C (до 500 ^{0}C для сплава Al-Cu-Cr) с характерным максимумом при 150-200 ^{0}C 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 сплавленных порошках нагревании фазы Fe и Cr присутствуют до 650 - 700 ^{0}C. Железосодержащий интерметаллид Al_7Cu^2Fe образуется при температуре около 400 ^{0}C и существует до 650 - 700 ^{0}C. 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 ^{0}C 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 ^{0}C, что указывает на диффузионные ограничения твердофазных превращений.

IV. В системе Al-Cu-Cr декагональная квазикристаллическая фаза при 400 - 600 ^{0}C с более низкой температурой образования при большем времени механоактивации. Квазикристаллическая фаза сосуществует с Al_2Cu и остаточными чистыми металлами в диапазоне 400 - 650 ^{0}C.

V. В диапазоне 700-750 ^{0}C 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 ^{0}C (эндотермический пик на кривой дифференциального термического анализа).

VI. В системе Al-Cu-Cr квазикристаллическая фаза существует совместно с кристаллическими фазами состава, близкого к таковому для квазикристаллической фазы в диапазоне температур от 600 до 900 ^{0}C.

В отличие от данных дифференциальной сканирующей калориметрии (см. разделы 2.2.1. и 2.2.2, рисунки 60, 70, 80, 81, 99, 101, 115, 119, 124), которые позволили однозначно идентифицировать только экзотермические процессы, представленные на рисунке 141 кривые дифференциального термического анализа позволяют идентифицировать ряд эндотермических эффектов.

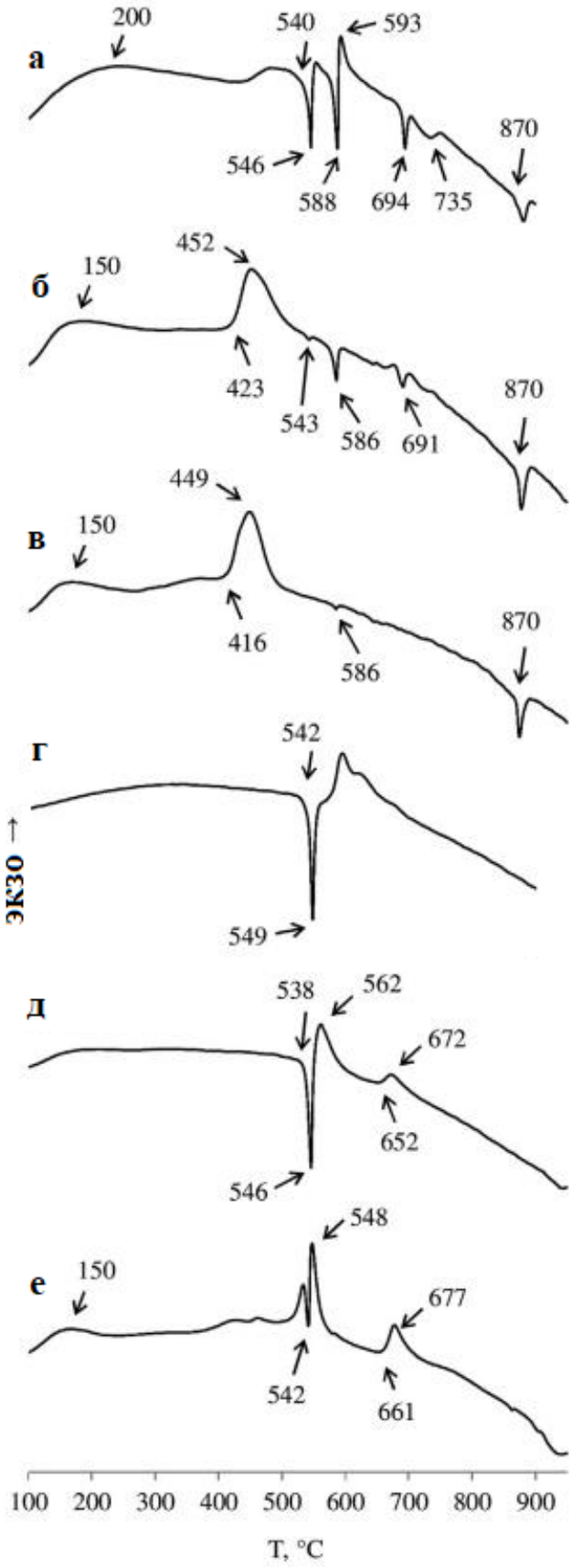


Рисунок 141. Кривые дифференциального термического анализа для порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (а) – (в) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (г) – (е), полученных механическим сплавлением в течение 1 (а), (г), 2 (б), (д) и 3 (в), (е) часов.

Для системы Al-Cu-Fe острые эндотермические пики при (α) 543 - 546 ^{0}C, (β) 586-588 ^{0}C, (γ) 691 - 694 ^{0}C, (δ) 735 ^{0}C и (ε) 870 ^{0}C наблюдаются для сплавов после механического сплавления в течение 1 и 2 часов, см. рисунок 141, а и б. Увеличение времени механоактивации до 3 ч, как видно из рисунка 141, в,. приводит к исчезновению пиков (α) - (γ). Пики (α) и (β) можно связать со к сложными инвариантными превращениям, в которых твердый раствор на основе Al взаимодействует с интерметаллидами с образованием жидкой фазы L. Пик (α) очевидно относится к эвтектической реакции (Al) + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe → L, которая протекает при 548 [2] или 542 [7] ^{0}C. Пик (β) может быть связан с реакцией (Al) + Al_7Cu_2Fe → L + $Al_{23}Fe_4Cu$, которая протекает при 590 ^{0}C [2, 7]. 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. Из рисунка 140 видно, что фаза $Al_{23}Fe_4Cu$ в сплаве, полученном механоактивациией в течение 3 часов, сохраняется после охлаждения до комнатной температуры, то есть превращение (β) в этом случае является частично необратимым. Пик (γ) отвечает реакции B2 + Al_7Cu_2Fe → L + iQC, которая протекает при 695 ^{0}C [548], то есть формирование квазикристаллической фазы частично протекает через инвариантное превращение с образованием жидкой фазы. Следует подчеркнуть, что для всех механосплавленных образцов присутствие значительных количеств квазикристаллической фазы наблюдается уже при отжиге до температур 400 – 650 ^{0}C, то есть наряду с вышеуказанной реакций реализуется и твердофазный механизм, описанный в разделе 2.2.1.2. Очень слабый пик (δ), который присутствует только для образца, полученного механоактивацией в течение 1 ч, может быть связан с превращением $Al_{13}Fe_4$ + Al_7Cu_2Fe → L + iQC, которое протекает при 740 ^{0}C [548]. Следует предположить, что фаза $Al_{13}Fe_4$ 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 iQC→ L + $Al_{13}Fe_4$ + B2, которая протекает при 882 ^{0}C [6, 548].

Для сплавов системы Al-Cu-Cr на кривых лифференциального термического анализа наблюдается интенсивный эндотермический пик (ζ) при 542-546 ^{0}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. Как было отмечено в [7], в

этой системе, вероятно, существует тройное эвтектическое превращение (Al) + Al_2Cu + $Al_{45}Cr_7$ → L при 545 ^{0}C, и наблюдаемый пик (ζ) может быть связан с этим превращением.

Использование менее энергонапряженного, по сравнению с использованным выше (разделы 2.2.1 и 2.2.2), планетарного механоактиватора обеспечивает 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. 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**, при этом следует подчеркнуть, что этот механизм реализуется параллельно с твердофазными фазовыми превращениями, сопровождающимися экзотермическими тепловыми эффектами.

3.5 Закономерности роста и огранки зерен квазикристаллов при отжиге механосплавленных порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$

В предыдущем разделе рассматривались нонвариантные фазовые превращения с участием жидкой фазы, протекающие при нагреве механосплавленных порошков исследуемых систем. Представляет интерес исследовать связанные с полным или частичным плавлением процессы роста и рекристаллизации зерен в механически сплавленных порошках. Исследования проводились с использованием порошков, полученных механическим сплавлением в течение 2 часов в планетарной шаровой мельнице по методике, изложенной в разделе 3.3. *Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в статье [549].*

Синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449 F3 Jupiter со скоростью нагрева и охлаждения 10 К/мин использовался для проведения дифференциального термического анализа. Нагрев порошка, вручную спрессованного в измерительной керамической ячейке между подвижными поршнями проводили с использованием дилатометра NETZSCH 402 L с контролируемым нагревом со скоростью 10 К/мин и охлаждением со скоростью 30…40 К/мин. Отжиги механсплавленных порошков также проводились в течение 1 ч при 700 °C в трубчатой печи в атмосфере аргона с последующим охлаждением на воздухе. Микроструктура порошка изучалась с использованием

сканирующих электронных микроскопов Hitachi TM-1000 и JEOL JSM6610LV с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракционной спектроскопии на Co K_α излучении.

На рисунке 142 представлены микрофотографии СЭМ порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в состоянии непосредственно после механического сплавления и отожженных при температуре 700 ^{0}C, продолжительность отжига 1 ч. Следует отметить, что, хотя эндотермические процессы, связанные с частичным плавлением (см. раздел 3.4, рисунок 141), происходят при температурах ниже 700 ^{0}C в обеих системах, микрофотографии на рисунке 142, не показывают видимых изменений размеров и формы частиц порошка до и после отжига. Это означает, что, как предполагалось выше (раздел 3.4), фазовые превращения, связанные с переходом в жидкое состояние, протекают в локальных микрообъемах внутри частиц порошка.

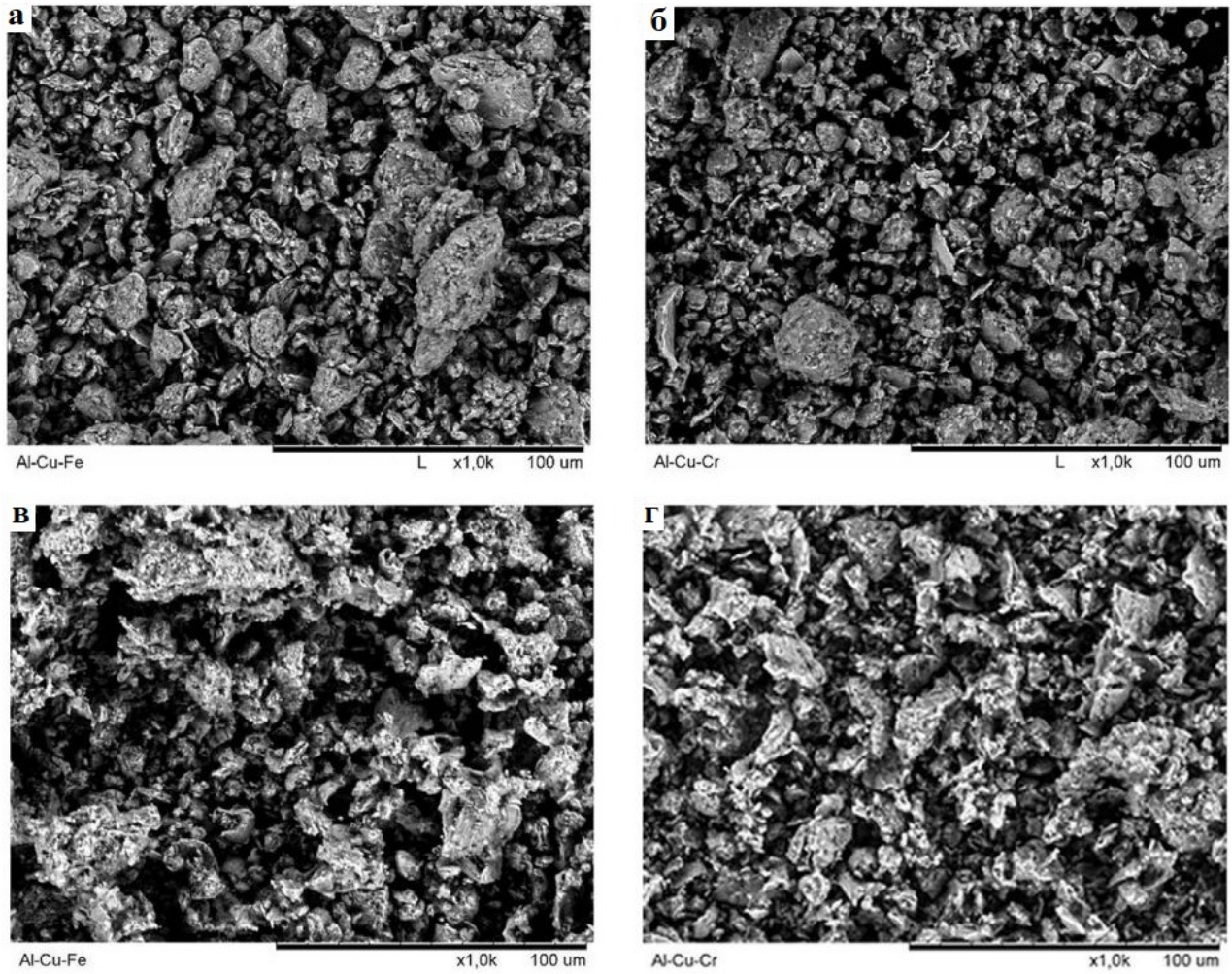


Рисунок 142. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (а, в) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (б, г) после механического сплавления (а, б) и последующего отжига в трубчатой печи при 700 ^{0}C в течение 1 ч в атмосфере Ar (б, в).

На рисунке 143 показаны кривые дифференциального термического анализа и дилатометрические кривые для механосплавленных порошков. Кривые дифференциального термического анализа первого прохода для обеих систем показывают сложную последовательность экзотермических и эндотермических процессов, которая обсуждалась выше, см. раздел 3.4. Кривые дифференциального термического анализа на рисунке 143 показывают характерный эндотермический пик около 870 ^{0}C для системы Al-Cu-Fe и менее заметные эффекты вблизи 950 ^{0}C для системы Al-Cu-Cr, которые отражают плавление по перитектике [95, 550] – завершенное для Al-Cu-Fe (температура превращения в диапазоне 857 - 862 ^{0}C) и начинающееся для Al-Cu-Cr (превращение протекает при 923 - 980 ^{0}C).

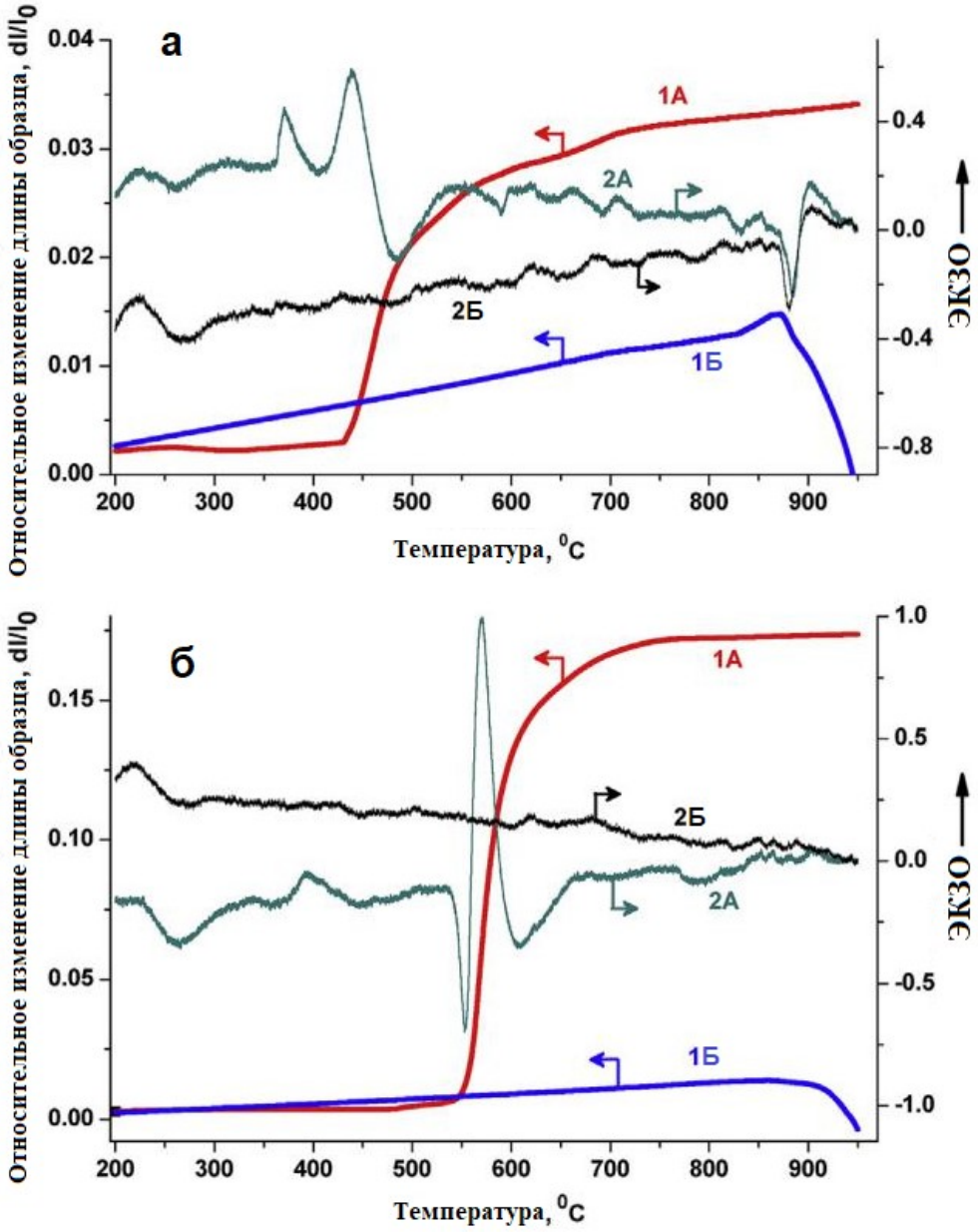


Рисунок 143. Первый (А) и второй (Б) проходы дилатометрических кривых (1) и кривых дифференциального термического анализа (2) механически сплавленных порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ (а) и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (б).

Дилатометрические кривые не показывают усадки из-за плавления на первом цикле нагрева, поскольку оставшиеся частицы порошка сдерживают обратное движение поршня ячейки дилатометра, и только второй цикл нагрева, отвечающий спеченному образцу в ячейке, дает четкую картину усадки из-за плавления. При относительно низких температурах (до 430 ºС для сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и до 550 ºС для сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$) дилатометрические кривые показывают почти нулевой коэффициент теплового расширения, поскольку тепловое расширение компенсируется сжатием из-за явлений спекания и релаксации, после достижения указанных температур для обоих сплавов начинается резкое повышение коэффициента теплового расширения, связанное с протеканием твердофазных превращений. Видно, что реакции в сплаве системы Al-Cu-Fe начинаются при более низких температурах, чем в сплаве Al-Cu-Cr, что отражает более высокое химическое сродство элементов в системе Al-Cu-Fe, гомогенизация для обоих сплавов завершается при 700 ºС.

Нагрев сплавов в дилатометре до 950 ºС и дальнейшее охлаждение со скоростью 30…40 К/мин приводит к образованию грубого агломерата с губчатой спекшейся фракцией и крупными массивными частицами, показанного на рисунке 144. Вероятность обнаружения более крупных частиц выше для внешних слоев дилатометрических образцов, чем для их сердцевины. Температура и скорость нагрева/охлаждения изменяются по сечению образца дилатометра, обеспечивая температурный градиент и различные тепловые условия для плавления и роста зерен, обеспечивающие формирование губчатой фракции в ближе к сердцевине образца (рисунок 145, а, б, в; рисунок 146, а, б) и крупных частиц вблизи поверхности (рисунок 145, г, д; рисунок 146, в, г, д).

В агломератах можно выделить крупные частицы двух типов. Первый тип более крупных частиц – «гроздь» - для которых характерна сглаженная форма поверхности (рисунок 145 г, д) - наблюдается в сплаве системы Al-Cu-Fe. Эти частицы образуются в при быстром охлаждении расплавленного квазикристаллического порошка. Второй тип – «брёвна» - для которых характерна поверхность с выраженными гранями и рёбрами (рисунок 146 г, д) - наблюдается для сплава системы Al-Cu-Cr. Можно предположить, что «брёвна» образуется в результате вторичной рекристаллизации, то есть за счет преимущественного роста некоторых зерен в квазикристаллическом порошке. Важно отметить, что рентгеноструктурный анализ (рисунок 147) выявляет в крупных частицах в обеих системах лишь незначительное (менее 5 об. %) присутствие вторых фаз, поэтому эти крупные частицы можно считать однофазными квазикристаллами.

Рисунок 144. Внешний вид дилатометрического образца механосплавленного порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ после нагрева до 950 ^{0}C и быстрого охлаждения.

Для системы Al-Cu-Fe рост зерна по механизму вторичной рекристаллизации также является ожидаемым. Сканирующая электронная микроскопия с большим увеличением позволяет изучить детали роста зерен, обуславливаемого наложением двух механизмов – вторичной рекристаллизации в твердом состоянии и роста из расплава. Охлаждение фиксирует структуру зерен, сформированных при различных термических условиях в дилатометрическом образце, и тем самым дает возможность наблюдать разные сталии формирования зерен. На рисунке 148 показано изменение структур в сплаве $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ от агрегата, состоящего из правильных додекаэдрических квазикристаллических зерен размером ~50 мкм и частиц неправильной формы размером 1…5 мкм (рисунок 148, а) до квазикристаллических зерен с гладкими краями и с декорированными серпантинными образованиями неправильной формы, возможно, близкими к наблюдавшимся в [484] для литого сплава состава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ дендритным образованиям, плоскими поверхностями (рисунок 148, б, в, г) и, наконец, до агрегатов почти сферических частиц с в сочетании с додекаэдрическими квазикристаллическими зернами (рисунок 148, д) или с мелкими

частицами неправильной формы (рисунок 148, е). Аналогичные микроструктуры порошков или поликристаллических сплавов были описаны в [458] для механосплавленного сплава $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ и в [551] для литого, а затем рекристаллизованного, сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

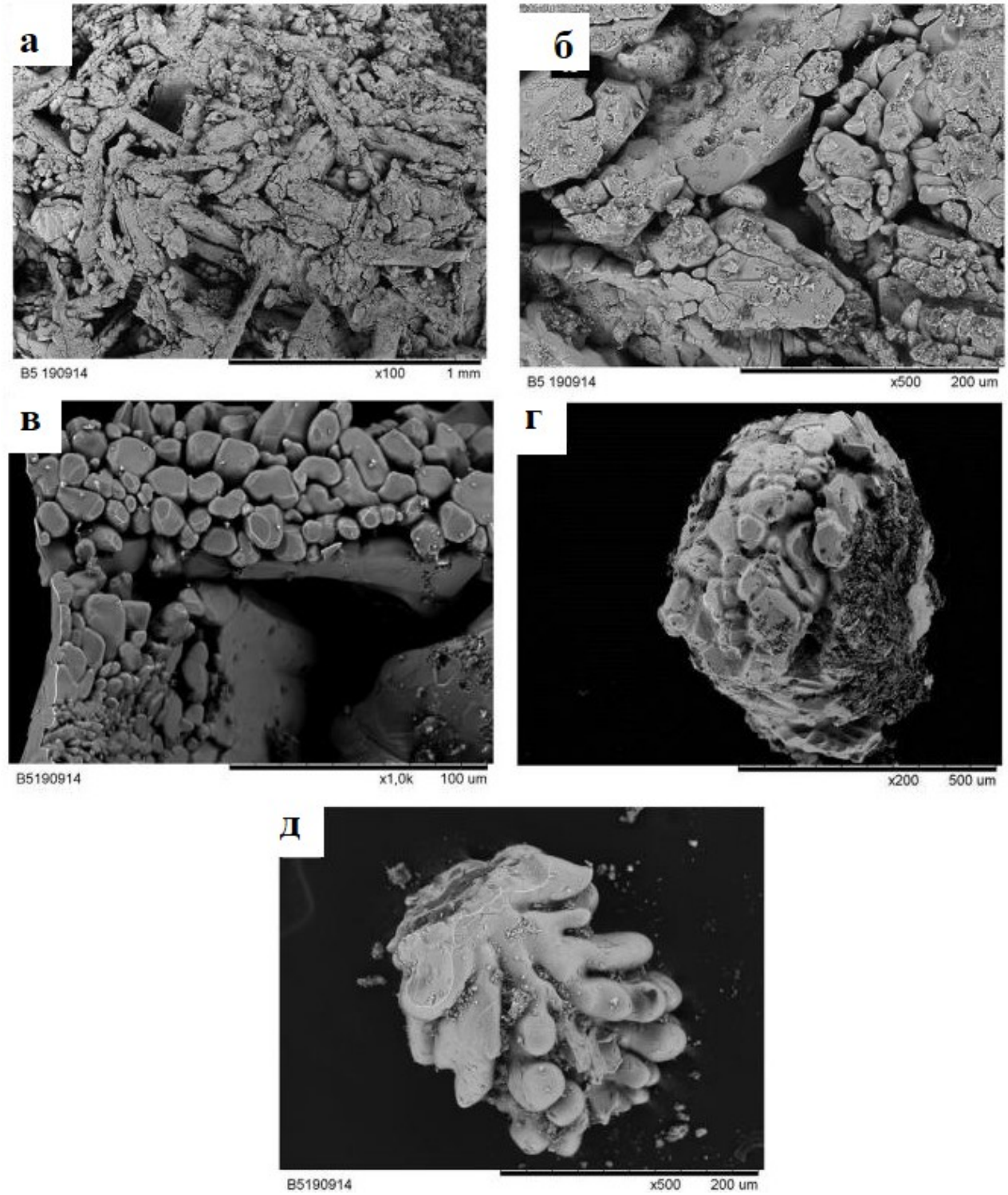


Рисунок 145. Микроструктура механосплавленного порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ после нагрева до 950 ^{0}C и быстрого охлаждения: (а) – (в) – губчатая фракция; (г) и (д) - структура типа «гроздь».

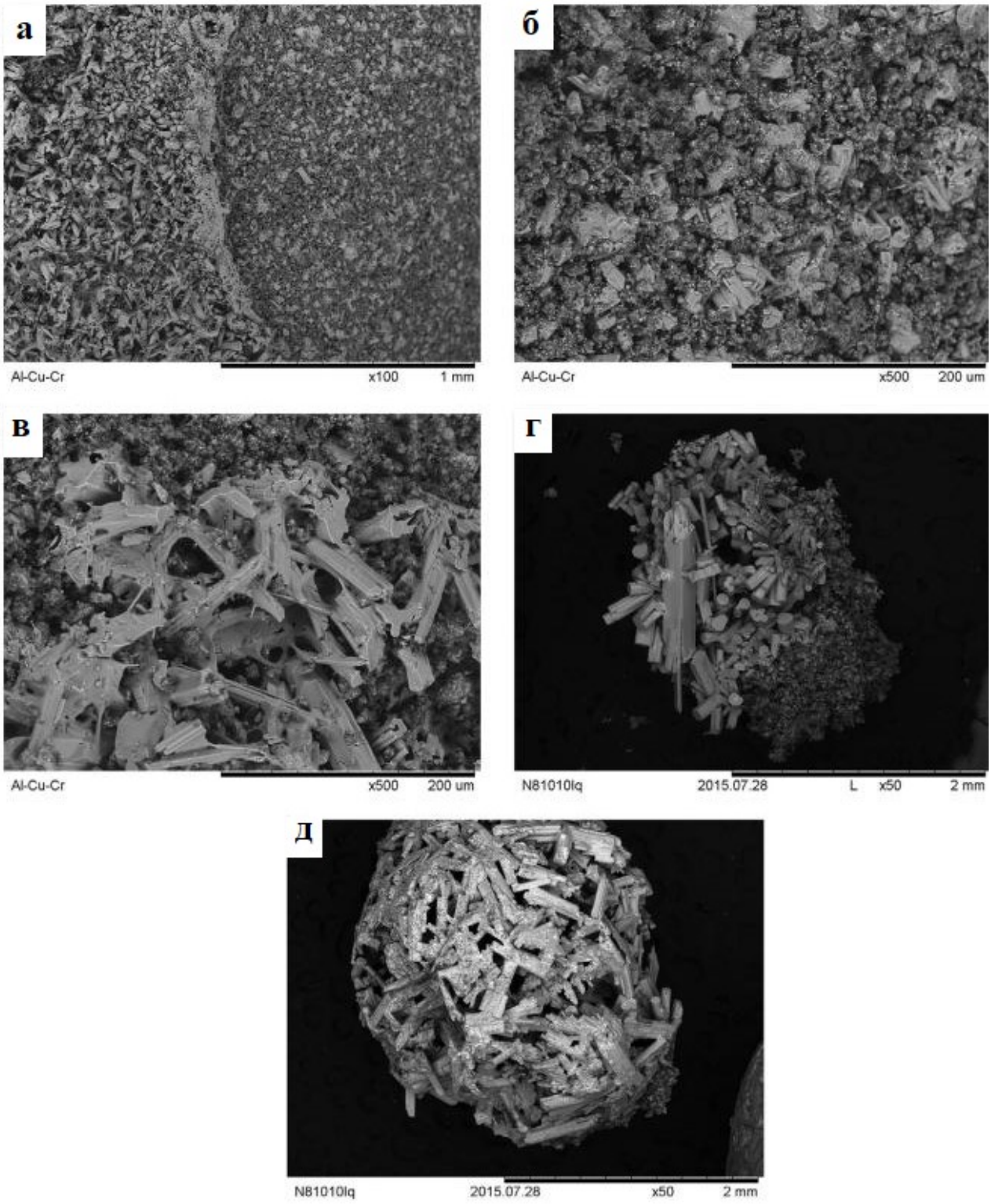


Рисунок 146. Микроструктура механосплавленного порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после нагрева до 950 ^{0}C и быстрого охлаждения: (а) – (в) – губчатая фракция; (г), (д) - структура типа «брёвна» (г), (д).

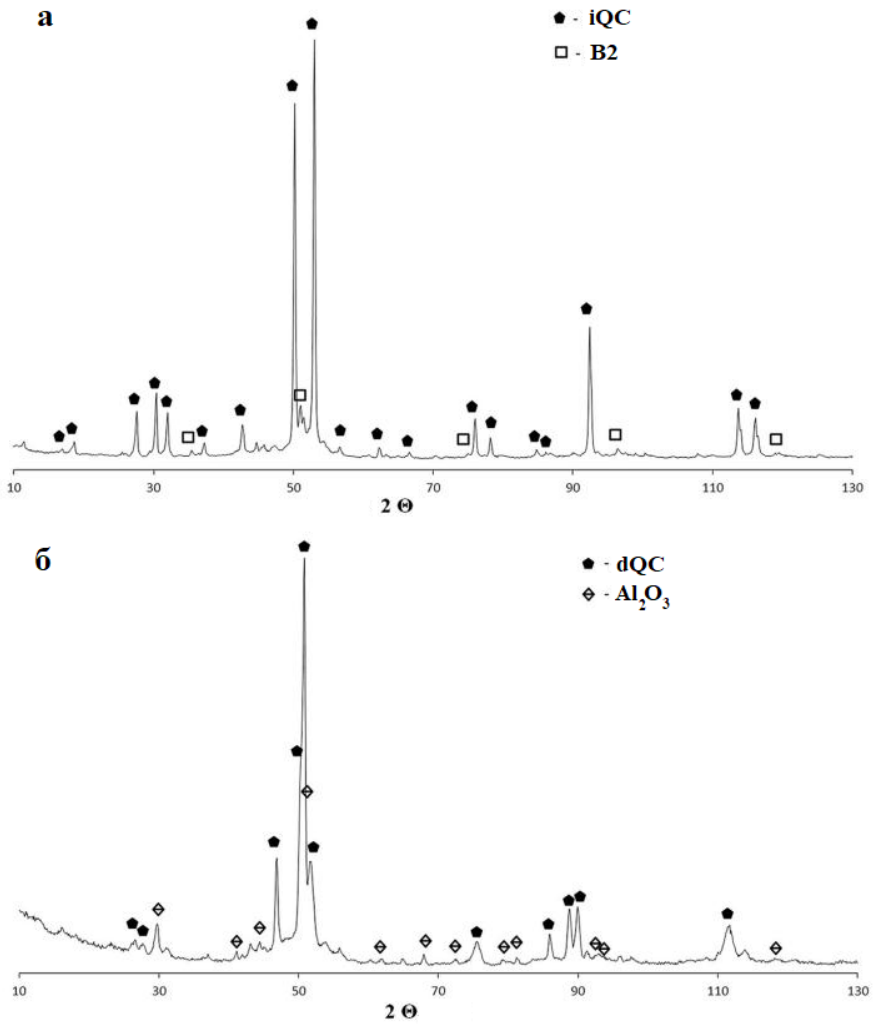


Рисунок 147. Рентгеновские дифрактограммы от крупных частиц, выросших в порошке после нагрева в дилатометре до 950 ^{0}C и быстрого охлаждения. а) крупные частицы типа «гроздь» сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$; б) частицы типа «брёвна» сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.

Морфология повторно кристаллизованной квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ приведена на рисунке 149. Материал локально принимает форму ограненных сфер, бывшие грани зерен, представленные окружностями и эллипсами с гладкими краями, практически исчезли, промежутки между бывшими зернами заполнены затвердевшим расплавом. Поверхность повторно затвердевшего материала может быть заполнена крупными субмикронными частицами порошка, которые, вероятно, являются остатком неспеченного порошкового материала (рисунок 149, а). На поверхности повторно кристаллизованных частиц также можно заметить системы концентрических линий – ребер ступеней роста, отстоящих друг от друга на 1…1,5 мкм (рисунок 149, в) и вицинальные грани (вицинали) — узкие полоски, слегка наклоненные к поверхности основных граней (рисунок 149, г), эти образования также связанны именно с ростом кристаллов.

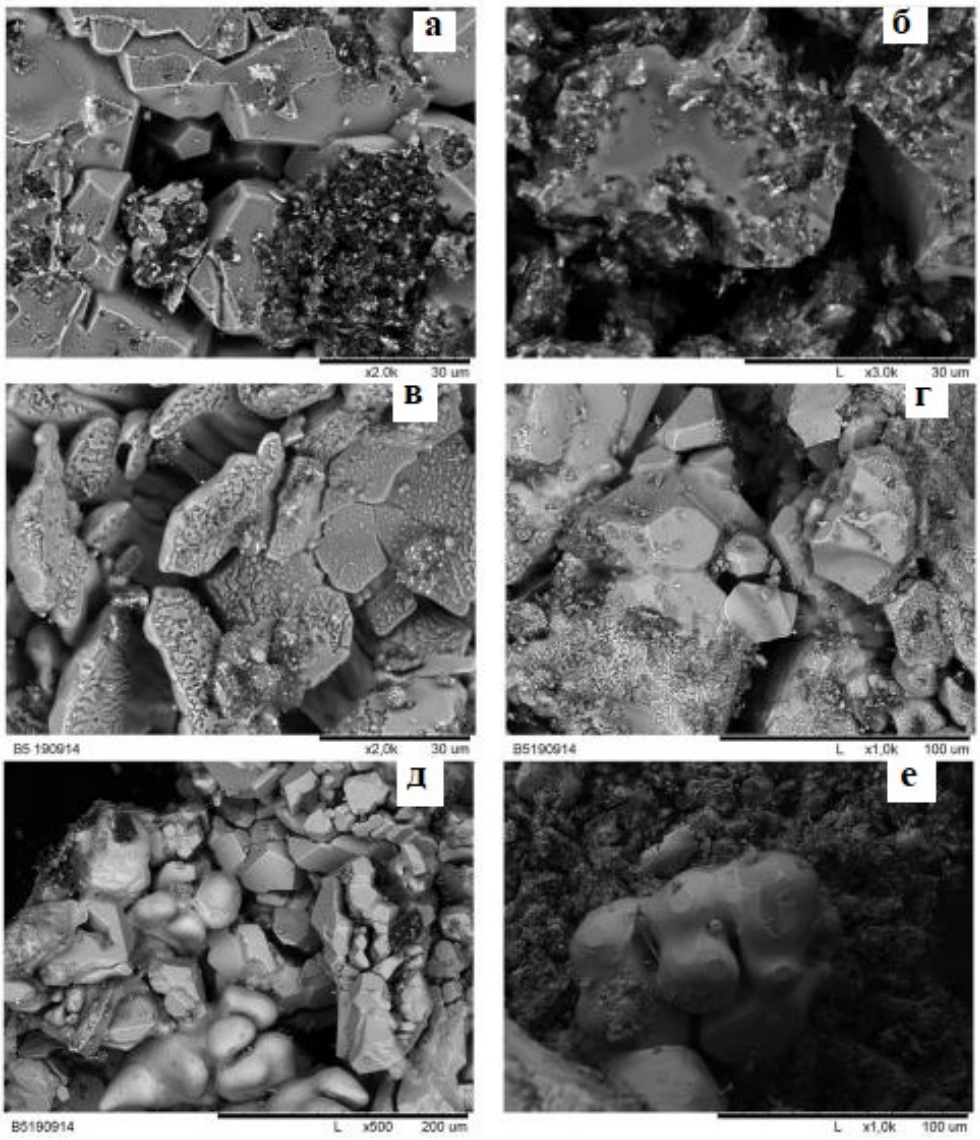


Рисунок 148. Микроструктура механосплавленного порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ после нагрева до 950 ^{0}C и быстрого охлаждения – локализованная повторная кристаллизация

Система концентрических линий ступеней роста, а также поверхность повторно кристаллизованного $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ содержат ряды сформированных призматических частиц (рисунок 150, а, б) – упоминавшихся выше винциналей. Кроме того, из рисунков 150, в, г, можно видеть, что линии ступеней роста не согласованы с гранями, то есть, в отличии от описанного в [552] роста квазикристаллов из расплава, грани не являются фокусами линий ступеней роста, и можно предположить, что эти грани остались от исходных (существовавших до плавления) квазикристаллических зерен.

На рисунке 151 представлены детали роста зерен в зонах сплава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, 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 винциналями, присутствующими на гладких поверхностях расплавленных частиц (рисунок 151, а, б, в). Более того, рост новых граней приводит к растворению линий роста и винциналей на поверхности грани (рисунок 151, г, д). Рост винциналей также наблюдается, но они сохраняются только в пространстве между новыми большими зернами правильной додекаэдрической формы (рисунок 151, е, ж). Заключительной стадией этого процесса является образование правильного додекаэдра со срезанными ребрами (рисунок 151, и, к), в отличие от острых ребер для зерен, образованных вторичной рекристаллизацией (см. рисунок 150, а).

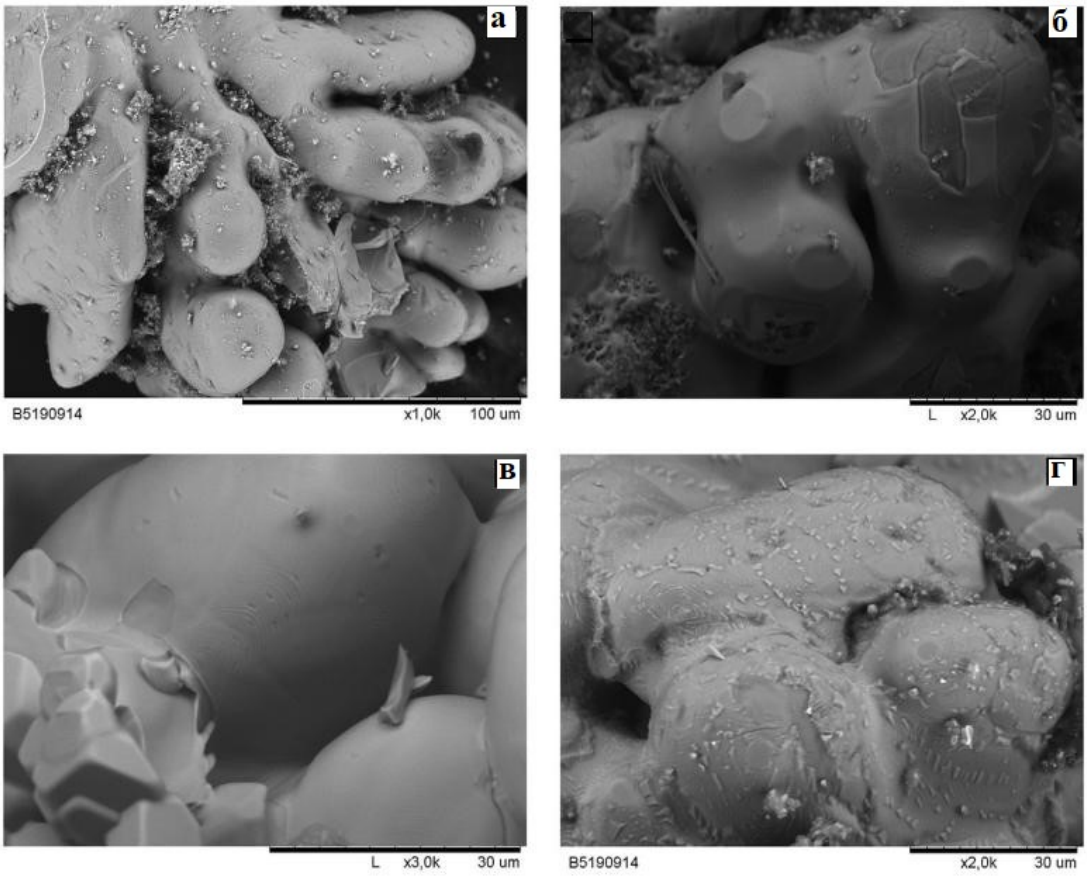


Рисунок 149. Морфология повторно кристаллизованной квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.

Механизм роста квазикристаллических зёрен, обсуждаемый выше, отличен от механизма [552], где при росте квазикристаллов Al-Cu-Fe сферические частицы относились к кубической фазе B2, из которой зарождалась квазикристаллическая фаза. Согласно [552] грани являлись фокусами концентрических линий роста ребер, и квазикристаллы преимущественно росли через плоскостное расширение пятиугольных граней, то есть через огранку сферических частиц, в соответствии с механизмом [552] ребра и вершины должны

появляться на конечной стадии роста зерна. Поэтому в настоящей работе предполагается другой механизм одиночных квазикристаллических зерен, что разница в механизмах роста обусловлена наличием готовых зародышей квазикристаллов и с более высокими скоростями охлаждения.

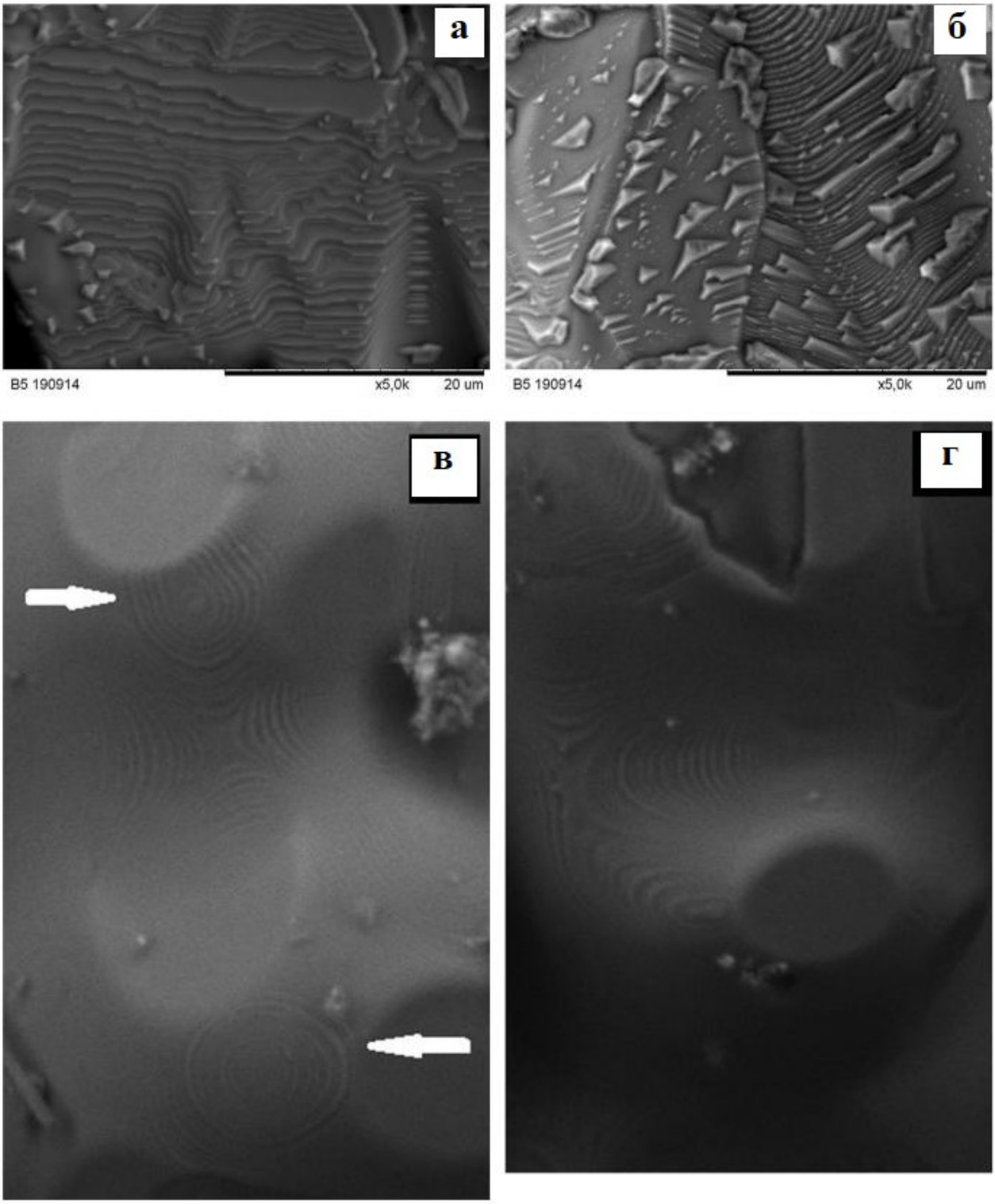


Рисунок 150. Линии роста и вицинали на повторно кристаллизованных зернах квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$

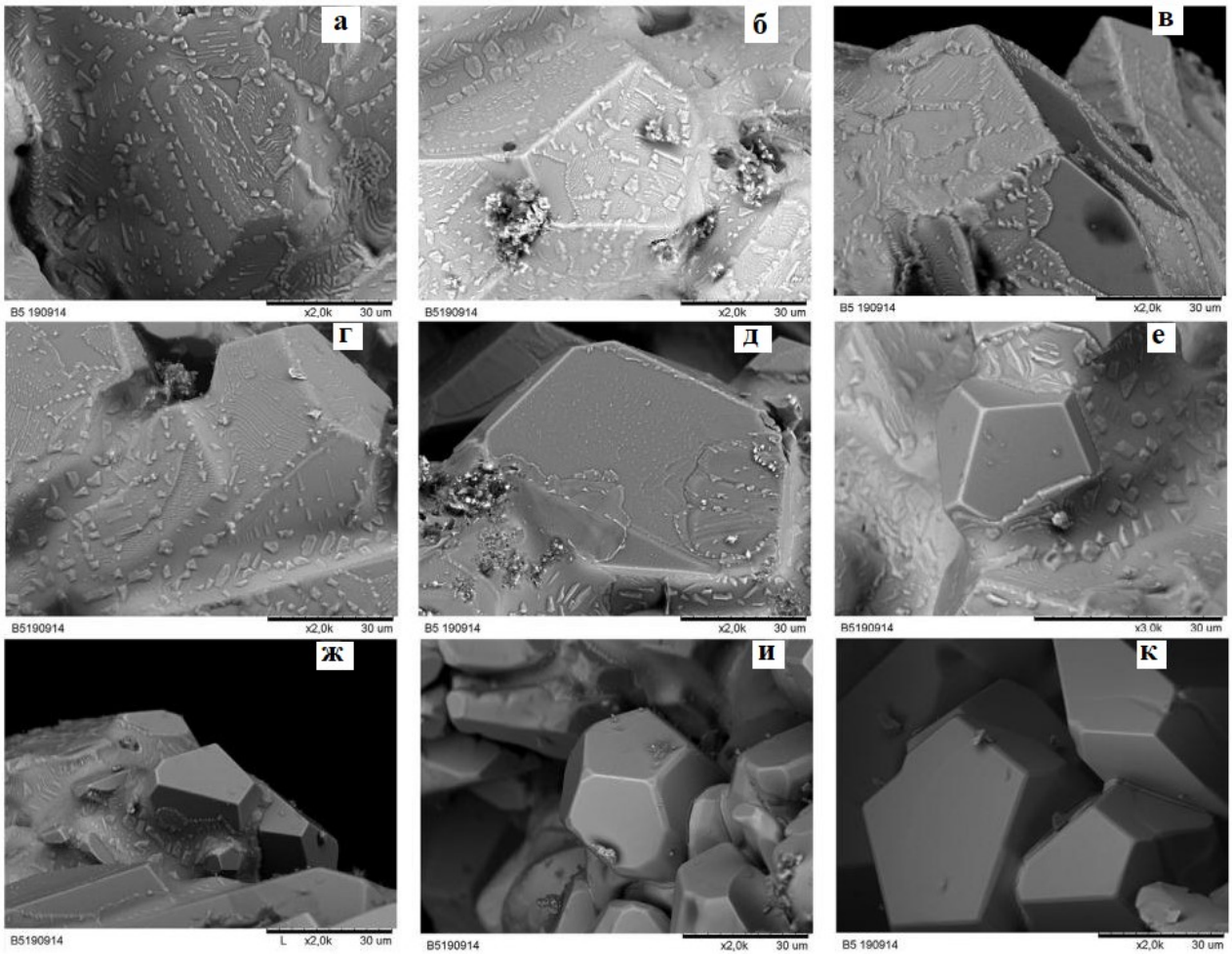


Рисунок 151. Рост новых квазикристаллических зерен из расплавленных зерен квазикристаллической фазы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$

В отличие от системы Al-Cu-Fe, в системе Al-Cu-Cr может роста зерен за счет кристаллизации из расплава может не проявляться, так как температура плавления для этой системы близка к пределу нагрева при проведении экспериментов, охлаждение же начинается почти сразу (950 ^{0}C) после начала плавления (923 ^{0}C). Вторичная рекристаллизация в твердом состоянии приводит к образованию отдельных зерен – «бревен» длиной 100…200 мкм и диаметром 20…50 мкм (см. рисунок 152, 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. Рельеф продольных граней «брёвен» резко отличается от складчатого рельефа, описанного в [552], который предполагает другой

механизм роста, а именно рост из расплава. На рисунках 152, 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.

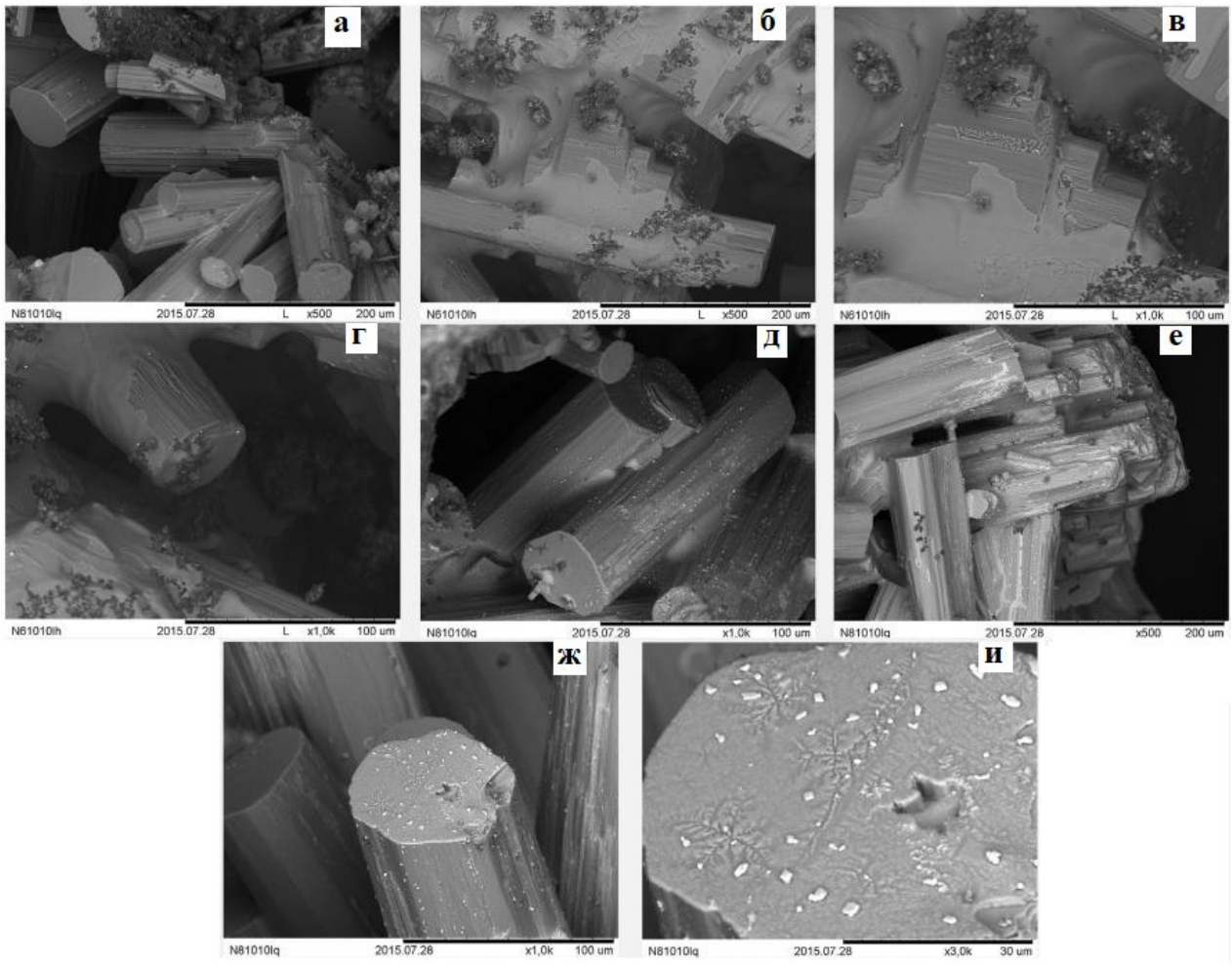


Рисунок 152. Морфология квазикристаллических зерен сплава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ после нагрева до 950 ^{0}C (с частичным плавлением) и быстрого охлаждения

Рисунки 152, 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, здесь штриховка роста выражена сильно слабее, а на торцах и цилиндрической поверхности сформировались ряды вициналей размером ~1 мкм, отстоящие друг от друга на 3…5 мкм. Рисунок 152, и, показывает, что торец «бревен» содержит звезды и пятна, похожие на поверхностный декор, который наблюдался для одиночных декагональных квазикристаллов Al-Cu-Co [25], полученных методом

кристаллизации с наклонным фронтом. В целом форма «бревен» соответствует декапризматическому типу квазикристаллических зерен, характерному для декагональных квазикристаллов, в том числе системы Al-Cu-Cr [117, 552]. Очевидно, что нагрева до 950 ^{0}C для сплава Al-Cu-Cr было недостаточным, чтобы способствовать плавлению и наблюдать рост зерен из жидкой фазы, аналогично системе Al-Cu-Fe.

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. Этот механизм, очевидно, реализуется для обеих исследованных систем. Очевидно, что скорость охлаждения при этом имеет большое значение, поскольку что результат конкуренции между зарождением новых зерен и ростом готовых зародышей связан с переохлаждением и связанной с ним термодинамической движущей силой зародышеобразования.

Таким образом, нагрев механосплавленных порошков в дилатометре до 950 ^{0}C и дальнейшее охлаждение позволили обеспечить различные локальные тепловые условия и сформировать в одном образце набор квазикристаллических зерен, имеющих различные размеры, форму и степень совершенства. 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. Реализация **механизма формирования крупных квазикристаллических зерен путем их роста за счет жидкой фазы из сохранившихся при частичном плавлении материала одиночных квазикристаллических зёрен** приводит к сглаживанию поверхностей, исчезновению линий роста, притуплению ребер и вершин кристалла.

3.6 Заключение по главе 3

В главе 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 → $D0_3$ → $D8_3$ 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. Приведены схемы перераспределения элементов между образующимися фазами. 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. Таким образом, **последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и при последующей термической обработке в тройных системах определяется термодинамическими параметрами взаимодействия в двойных краевых системах**.

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. Установлены **закономерности эволюции макроструктуры и гранулометрического состава порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении, обусловленные 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 МА 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.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и дифференциального термического анализа выполнен анализ фазовых превращений при нагреве механосплавленных порошков исследуемых систем. Использованные 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. 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. 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.

4 КВАЗИКРИСТАЛЛЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Значительная хрупкость и, как следствие, низкая деформируемость, считаются основными недостатками квазикристаллов как материалов для практического применения в виде массивного изделия. Вместе с тем квазикристаллы представляются весьма перспективными для использования в композиционных материалах с металлической [553, 554] и полимерной [555, 556] матрицей. В настоящей главе приведены результаты исследований, посвященных применению полученных в настоящей работе квазикристаллических сплавов в качестве наполнителей для металлической и полимерной матриц.

4.1 Композиционные материалы на основе алюминия

Механоактивационная обработка является эффективным методом формирования композиционных материалов, в том числе металломатричных [124, 557]. В настоящей работе механоактивационная обработка использовалась для получения композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных квазикристаллическим сплавом $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. *Результаты, приведенные в настоящем разделе, опубликованы в статьях [489, 558 - 564].*

4.1.1 Механоактивационное формирование композиционных материалов

В качестве исходных материалов для исследований использовались порошки алюминия, меди и железа чистотой 99,9 % с размерами частиц менее 50 мкм. Для приготовления образцов использовали планетарную шаровую мельницу МПФ-1 (аналог описанной в разделе 2.1.3 мельницы АПФ-3). Порошки в атомном соотношении $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ без предварительного смешивания загружались вместе с мелющими шарами диаметром 9 мм в герметично закрывающиеся барабаны мельницы. Масса порошковой загрузки составляла 150 г, масса шаровой загрузки – 1500 г, объем барабанов - 1000 $см^3$, скорость вращения водила составляла 600 об/мин. Перед обработкой барабаны заполнялись аргоном. Длительность обработки составляла 1 час.

Полученный в результате механического сплавления порошок отжигали в течение 1 часа при температуре 800 ^0C в атмосфере Ar для получения однофазной квазикристаллической структуры. Приготовленный таким образом сплав обрабатывали в

той же мельнице совместно с порошком чистого Al в соотношениях Al – 10 и 20 вес. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в атмосфере Ar. Нагрев образцов полученного таким образом композиционного материала проводили также в атмосфере Ar с помощью калориметрической установки ДСМ-2М. Скорость нагрева составляла 16 К/мин, после достижения требуемой температуры образец охлаждали со скоростью 64 К/мин без изотермической выдержки.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 на Co K_α и Cu K_α-излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Мёссбауэровскую спектроскопию проводили на источнике в Co^{57} в решетке Cr в режиме движения источника с постоянными ускорениями. Анализ мёссбауэровских спектров проводился с помощью пакета программ “Normos”.

Дифрактограммы полученных композиционных образцов приведены на рисунке 153. Полученный в результате совместной механообработки образец композиционного материала представляет собой смесь двух фаз – чистого Al и икосаэдрического квазикристалла $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Количественное соотношение этих фаз, как следует из рисунка 154, близко к составу исходной шихты. Массовая доля квазикристаллической фазы в свежеприготовленных образцах составляет 21,4 и 10,1 % при исходном содержании квазикристалла 20 и 10 вес. %, соответственно.

Нагрев до 300 ^{0}C не приводит к каким-либо изменениям дифракционных спектров композиционных образцов. На дифрактограммах образцов, нагретых до 400 ^{0}C, видно появление небольшого количества кристаллической фазы Al_7Cu_2Fe (рисунок 153), дальнейший нагрев приводит к росту дифракционных максимумов этой фазы, а также появлению незначительного количества других интерметаллидов. Появление этой фазы связано с химическим взаимодействием квазикристалла с Al матрицей, на что указывает большее, нежели в квазикристаллической фазе, содержание Al в интерметаллиде Al_7Cu_2Fe.

На рисунке 154 показана эволюция фазового состава композиционных материалов при нагреве. Количество квазикристаллической фазы с ростом температуры постепенно уменьшается и, соответственно, возрастает содержание фазы Al_7Cu_2Fe. При температуре 500 ^{0}C количество квазикристалла становится равным количеству кристаллического интерметаллида.

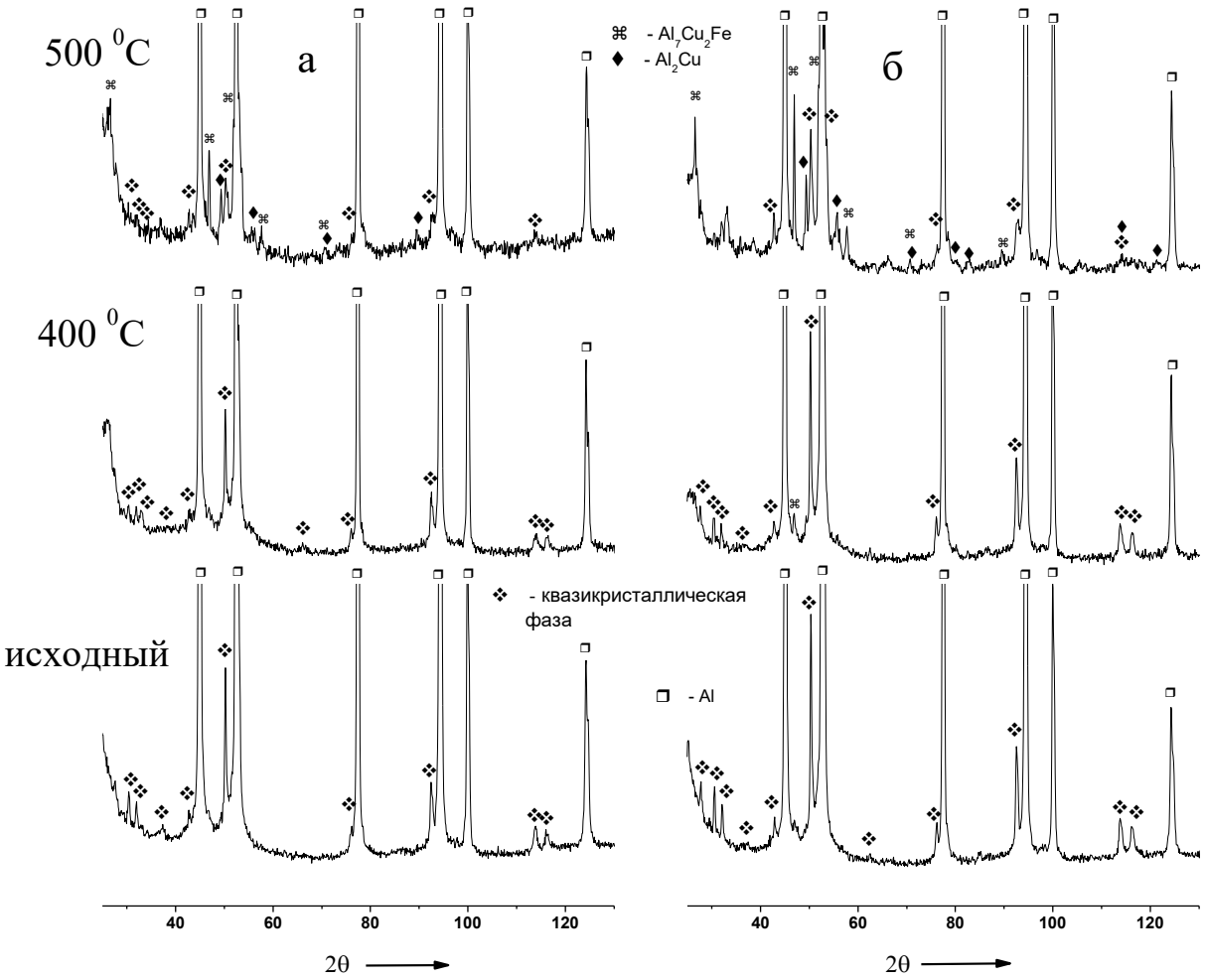


Рисунок 153. Дифрактограммы приготовленных механоактивацией в течение 10 минут композиционных материалов (а) Al + 10 вес. % квазикристалла и (б) Al + 20 вес. % квазикристалла.

На рисунке 155 представлены мёссбауэровские спектры композиционных образцов с содержанием квазикристалла 10 вес. %. Спектр квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe, как это обсуждалось в разделе 2.2.1.3, обычно описывают одним дублетом или суперпозицией двух дублетов. В настоящем исследовании использовался первый вариант описания спектров, полученные параметры представлены в таблице 28. Спектры образцов, нагретых до 400 ^{0}C включительно, также описываются одним дублетом. Параметры спектров при нагреве меняются незначительно, значения квадрупольного расщепления на начальных этапах нагрева изменяются в пределах ошибки. Изомерный сдвиг при нагреве незначительно снижается, что согласно [442] может быть свидетельством изменения химического состава квазикристаллической фазы в сторону снижения содержания Al и/или Fe. Спектр образца, нагретого до 500 ^{0}C, раскладывается на дублет, соответствующий квазикристаллической фазе, и синглет, параметры которого, в соответствии с данными

[442], соответствуют мёссбауэровскому спектру фазы Al_7Cu_2Fe. Необходимо отметить, что, как обсуждалось выше (см. раздел 2.2.1.1) описание мёссбауэровского спектра фазы Al_7Cu_2Fe синглетом говорит о том, что фаза в данном случае обладает низкой дефектностью кристаллической решетки, в отличии от случая образования этой фазы в порошках Al-Cu-Fe после длительной механоактивационной обработки высокой интенсивности. Таким образом, данные мёссбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

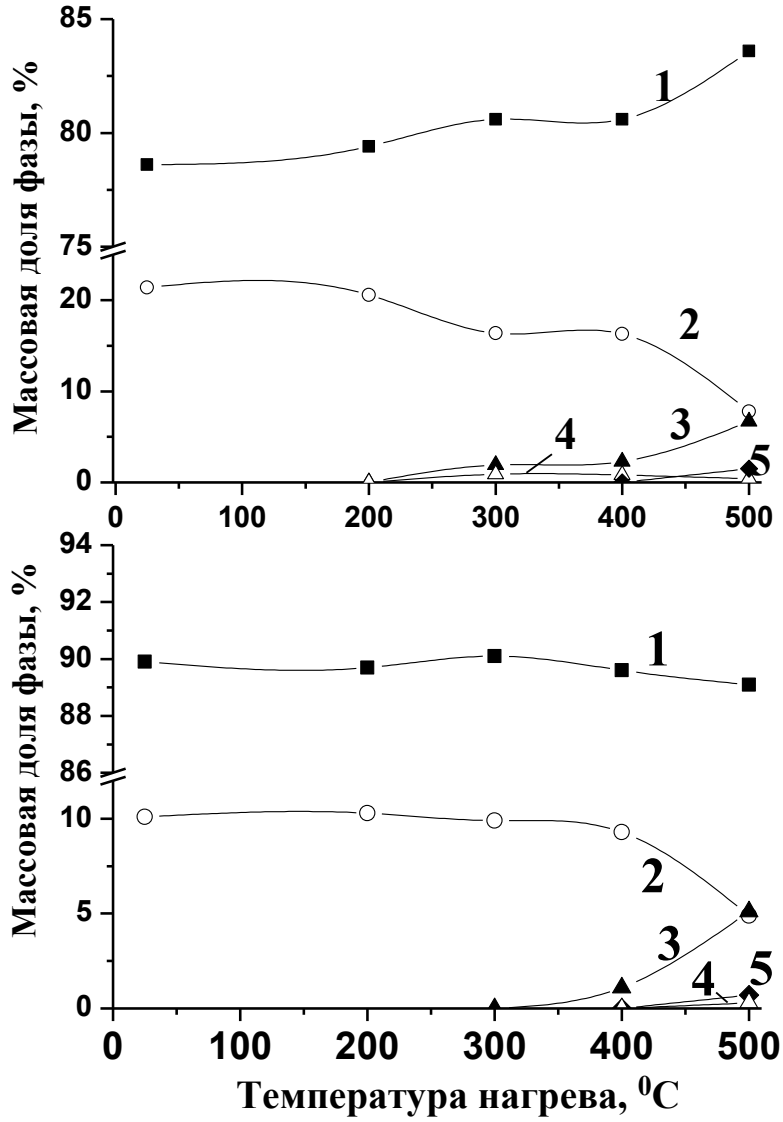


Рисунок 154. Зависимости фазового состава приготовленных механоактивацией в течение 10 минут композиционных материалов (а) Al + 10 вес. % квазикристалла и (б) Al + 20 вес. % квазикристалла от температуры нагрева. Цифрами у кривых обозначены присутствующие в образцах фазы: 1 – Al; 2 - $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ квазикристалл; 3 – Al_7Cu_2Fe; 4 – Al_2Cu; 5 – кубическая фаза со структурой A2/B2.

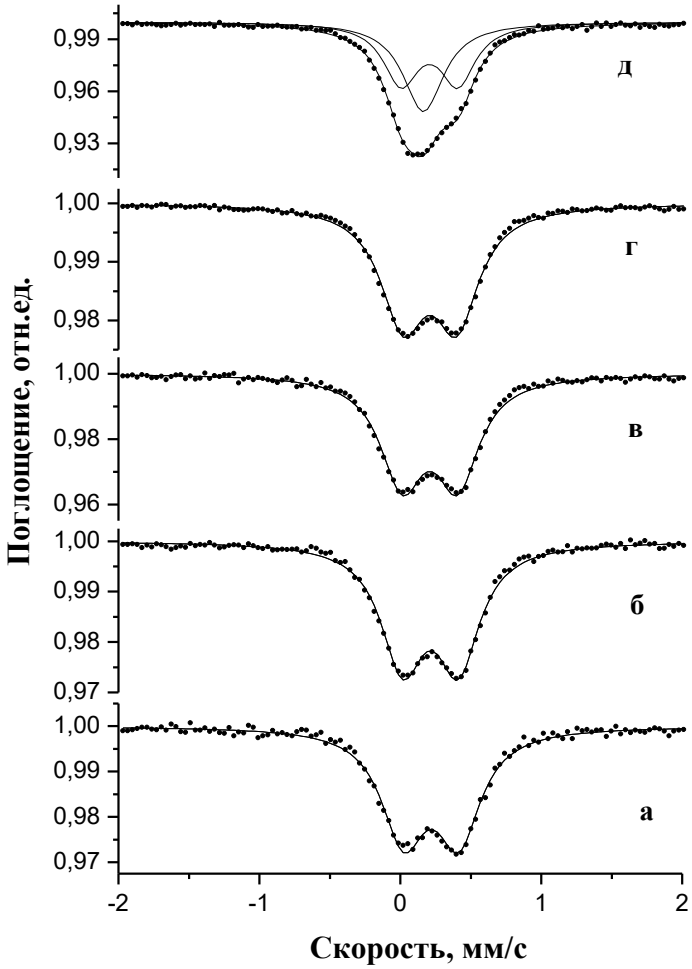


Рисунок 155. Мёссбауэровские спектры исходного (а) и нагретых до температур 200 (б), 300 (в), 400 (г) и 500 (д) ^{0}C образцов приготовленного механоактивацией в течение 10 минут композиционного материала Al + 10 вес. % квазикристалла.

Таблица 26. Параметры мёссбауэровских спектров образца Al - 10 вес. % квазикристалла. δ - изомерный сдвиг относительно α-Fe, Δ - квадрупольное расщепление, Γ - ширина линии спектра на полувысоте. S(k) – доля площади спектра, занятая данной компонентой. Ошибка в определении величин δ, Δ и Γ составляет 0,001 – 0,004 мм/с

Температура нагрева, ^{0}C	Компонента спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	Γ, мм/с	S(k), %
Исходный	дублет	+0,218	0,392	0,334	100
200	дублет	+0,213	0,396	0,342	100
300	дублет	+0,209	0,394	0,352	100
400	дублет	+0,209	0,381	0,351	100
500	дублет	+0,206	0,402	0,351	53,2
	синглет	+0,164	-	0,352	46,8

Анализ влияния продолжительности обработки на ход фазовых превращений при нагреве показал, что фазовые превращения в композиционных материалах начинаются при температурах около 400 ^{0}C, независимо от продолжительности механоактивационной обработки. Зависимость фазового состава от времени МА для композиционных порошков, нагретых до 500 ^{0}C, приведена на рисунке 156. С увеличением продолжительности обработки наблюдается увеличение содержания тройной фазы Al_7Cu_2Fe, и, соответственно, снижение содержания квазикристаллической фазы. Таким образом, увеличение времени обработки ведет к увеличению скорости взаимодействия между квазикристаллическим наполнителем и Al матрицей, при этом температура начала этой реакции существенно не изменяется.

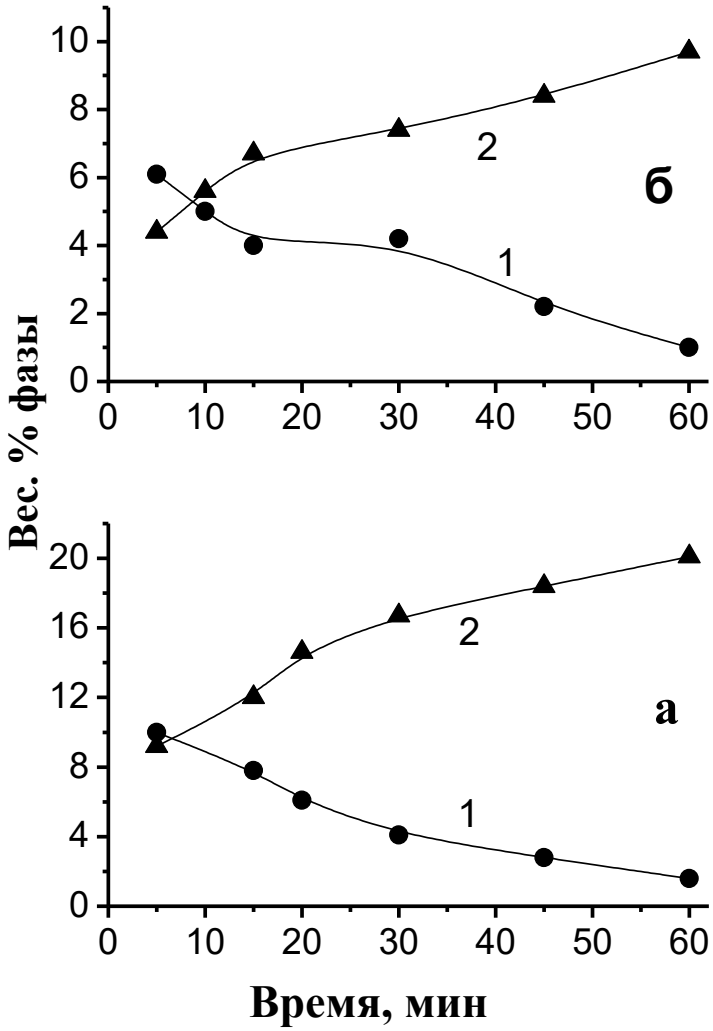


Рисунок 156. Зависимости фазового состава композиционных порошков (а) Al + 20 вес. % квазикристаллической фазы и (б) Al + 10 вес. % квазикристаллической фазы, нагретых до 500 ^{0}C, от времени механообработки. 1 – кваазикристаллическая фаза; 2 – фаза Al_7Cu_2Fe.

Таким образом, что механоактивационным путем были получены композиционные материалы Al/квазикристалл. Термическая устойчивость приготовленных композитов невысока, взаимодействие квазикристалла с Al матрицей начинается уже при 400 ^{0}C. Продолжительность механоактивационной обработки при получении композиционных материалов не оказывает влияния на температуру начала химического взаимодействия квазикристалла с алюминием, интенсивность этого взаимодействия существенно возрастает при увеличении продолжительности совместной твердофазной деформационной обработки Al и квазикристаллов. Фазообразование при отжиге полученных механоактивацией композиционных материалов отвечает рассмотренным выше (см. раздел 3.1) закономерностям образования интерметаллических фаз при механическом сплавлении и последующем отжиге.

4.1.2 Статическое формирование объёмных композиционных материалов

Для получения объемных образцов композиционных материалов использовали композиционные порошки, полученные, как это было описано в разделе 4.1.1. Компактирование образцов проводили при давлении 4,5 ГПа и требуемой температуре в гидравлическом прессе ДО-138Б усилием 6,3 МН выдержкой под давлением от 10 с до 5 мин. Рентгеноструктурный анализ образцов осуществлялся на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 на Co K_α излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Исследования формы и размера частиц порошков проводили на оптическом микроскопе NEOPHOT 30, фиксацию изображения осуществляли с помощью цифровой видеокамеры DC120 Kodak. Микротвердость определяли на шлифах компактированных образцов с помощью прибора ПМТ-3. Испытания образцов на сжатие проводили с помощью серийной универсальной испытательной машины Zwick 1474.

Трибологические испытания проводились на оригинальном стенде ИМАШ РАН, позволяющем изучать работу материалов в режиме сухого трения скольжения, имеющем место в уплотнительных конструкциях машин и механизмов различного назначения. Исследуемые образцы материала имели цилиндрическую форму, их размер составлял ∅4 х 4 мм, в качестве рабочей поверхности использовались торцы образцов. Контртело представляло собой образец-втулку из стали 40Х наружным диаметром D = 0,1 м с твердостью поверхности трения HRC ≥ 50 и с чистотой цилиндрической поверхности, шлифуемой до среднего значения параметра шероховатости R_z = 3,5 – 4,5 мкм. Скорость

скольжения на поверхности трения образца-втулки составляла 0,6 м/с. Расчет коэффициента трения в контакте выполняется по формуле

$$f = \frac{2M}{D \cdot P}, \quad (34)$$

где М - момент трения, Н·м; Р - нагрузка, Н.

Интенсивность изнашивания образцов рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{\Delta h}{L}, \quad (35)$$

где Δh – линейный износ материала образца на каждой ступени нагружения в течение ее действия; $L = \pi \cdot D \cdot n \cdot t$ - путь трения за время испытания на каждой ступени нагружения, где n - частота вращения контртела.

Микроструктура поверхности шлифа компактированного композиционного материала показана на рисунке 157. Видимых пор в образцах не наблюдается. Разброс частиц наполнителя по размерам достаточно велик – наряду с крупными (до 20 мкм) частицами, встречаются также и очень мелкие – менее 1 мкм.

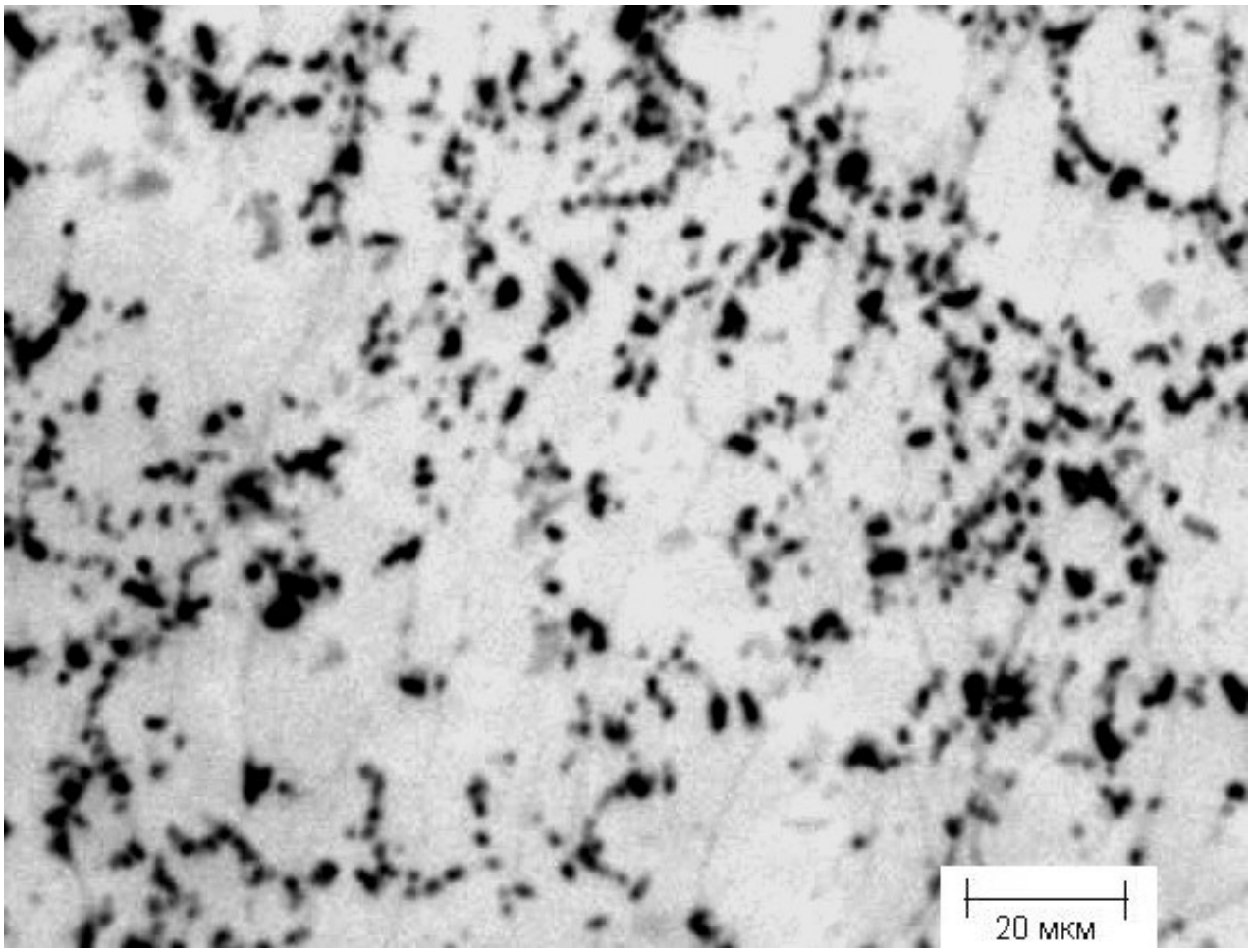


Рисунок 157. Оптическая микрофотографии компактированного образца композиционного материала Al + 10 вес. % квазикристаллической фазы, полученного механоактивационной обработкой в течение 10 минут.

Характерные дифрактограммы компактированных образцов приведены на рисунке 158. Образцы состоят только из Al матрицы и Al-Cu-Fe квазикристаллической фазы. Как видно, с ростом температуры компактирования и времени выдержки наблюдается небольшое снижение количества квазикристалллической фазы, при этом не наблюдается появления ретгенографически заметного количества каких-либо иных фаз. Компактирование при температурах выше 600 ^{0}C приводит к появлению дополнительных пиков на рентгеновских дифрактограммах (обозначены знаком «?»). Детальный анализ дифрактограмм показал, что появление дополнительных пиков с большой вероятностью может быть обусловлено материалом применяемой при компактировании смазки на основе графита, которая для образцов, компактированных при высокой температуре, при шлифовании не удаляется полностью.

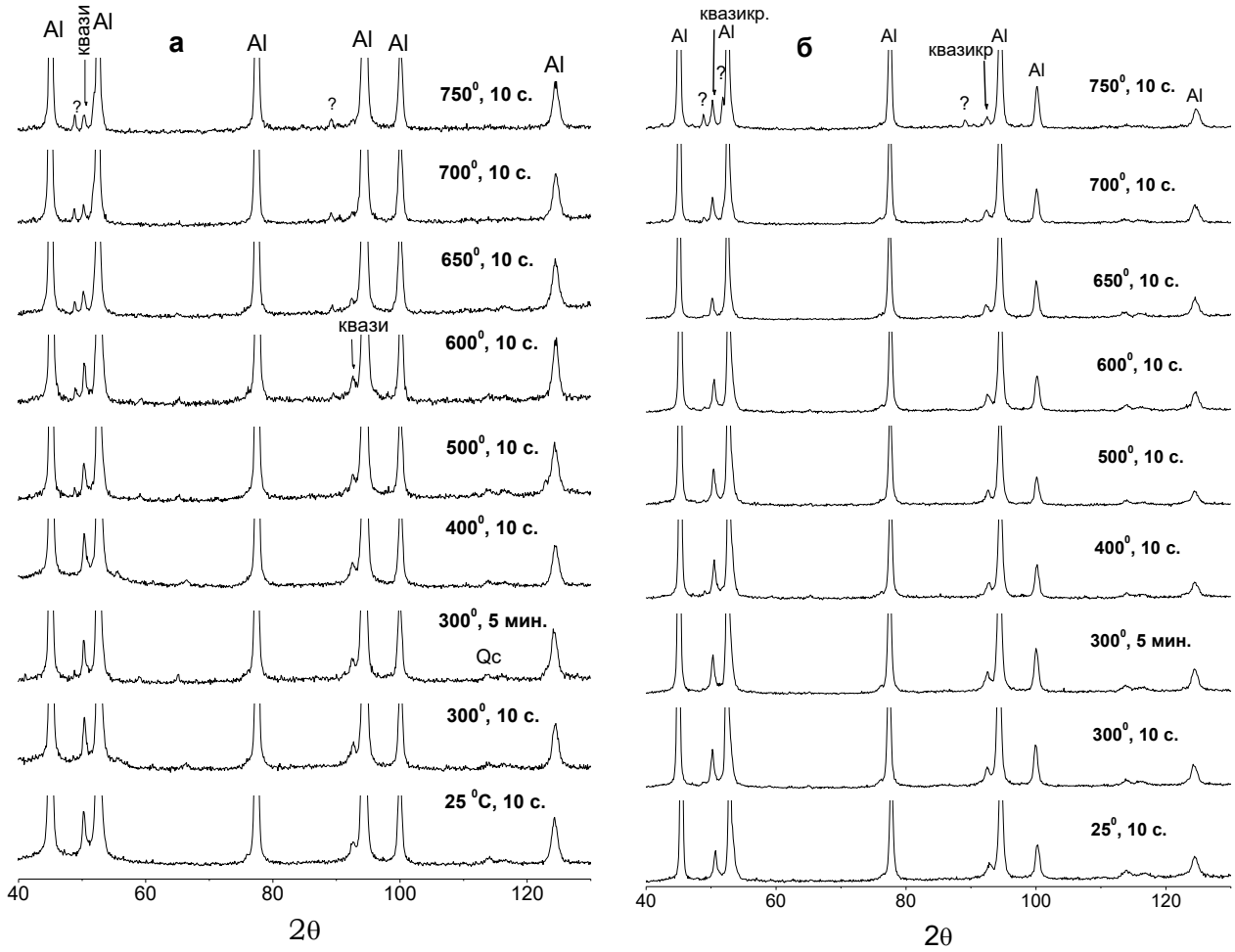


Рисунок 158. Дифрактограммы композиционных материалов Al – 10 вес. % квазикристалла (а) и Al – 20 вес. % квазикристалла (б), компактированнных прессованием. Продолжительность механоактивационной обработки смесей составляла 45 мин. Температура и длительность выдержки под давлением указаны на дифрактограммах.

Как было показано выше, метод мёссбауэровской спектроскопии, будучи более чувствительным к особенностям локального атомного окружения, может быть с успехом использован для обнаружения фазовой и структурной неоднородности в рентгеновски однофазных квазикристаллических сплавах. Мёссбауэровские спектры компактированных образцов приведены на рисунке 159. Спектры сплавов, полученных компактированием при 300 ^{0}C сохраняют симметричную форму, характерную для квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe. Для образца с содержанием квазикристаллической фазы 10 вес. % повышение температуры компактирования до 600 ^{0}C ведет к появлению некоторой асимметрии мёссбауэровского спектра, что свидетельствует о взаимодействии квазикристаллических включений с Al матрицей. Согласно данным мёсбауэровской спектроскопии, доля атомов железа, соответствующая появляющимся на спектре дополнительным компонентам, не превышает 8 %. квазикристаллической фазы. Таким образом, можно заключить, что температурная устойчивость компактированных композитов Al / Al-Cu-Fe существенно выше, чем у исходных порошковых материалов.

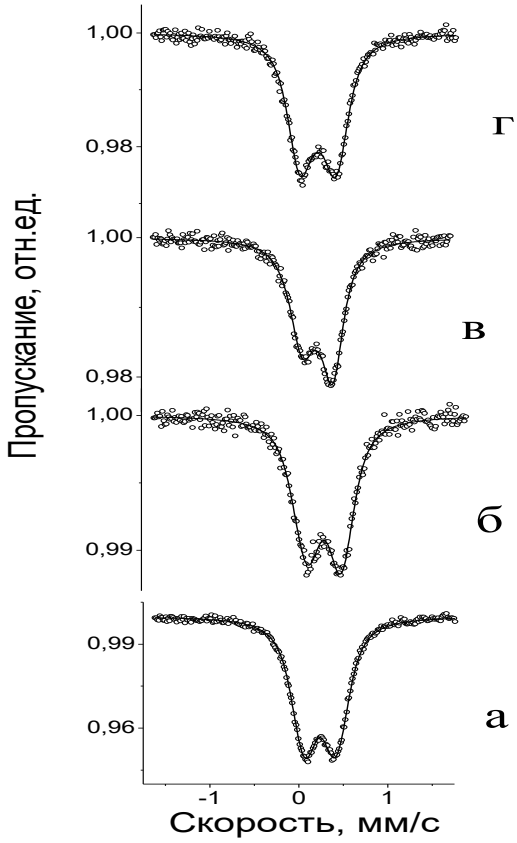


Рисунок 159. Мёссбауэровские спектры композиционных образцов, полученных механоактивационной обработкой в течение 10 минут и компактированных с выдержкой 10 с: (а) Al + 10 вес. % квазикристаллической фазы, $T_{комп}$ = 600 ^{0}C; (б) Al + 10 вес. % квазикристаллической фазы, $T_{комп}$ = 300 ^{0}C; (в) Al + 20 вес. % квазикристаллической фазы, $T_{комп}$ = 600 ^{0}C; (г) Al + 20 вес. % квазикристаллической фазы, $T_{комп}$ = 300 ^{0}C.

Результаты измерения микротвердости полученных композитов приведены на рисунке 160. Для обоих составов увеличение времени механоактивации от 10 до 45 мин сопровождается увеличением микротвердости, дальнейшее увеличение продолжительности обработки в большинстве случаев ведет к снижению микротвердости. Увеличение продолжительности выдержки под давлением ведет к значительному увеличению микротвердости. Максимальные значения микротвердости наблюдались для образцов, компактированных при 300 ^{0}C с выдержкой под давлением 5 мин., и составили 2,3 и 2,8 ГПа для композитов Al – 10 и 20 вес. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, соответственно. При повышении температуры компактирования значения микротвердости в большинстве случаев существенно не изменяются до температур 400 – 500 ^{0}C, при дальнейшем увеличении температуры микротвердость начинает уменьшаться.

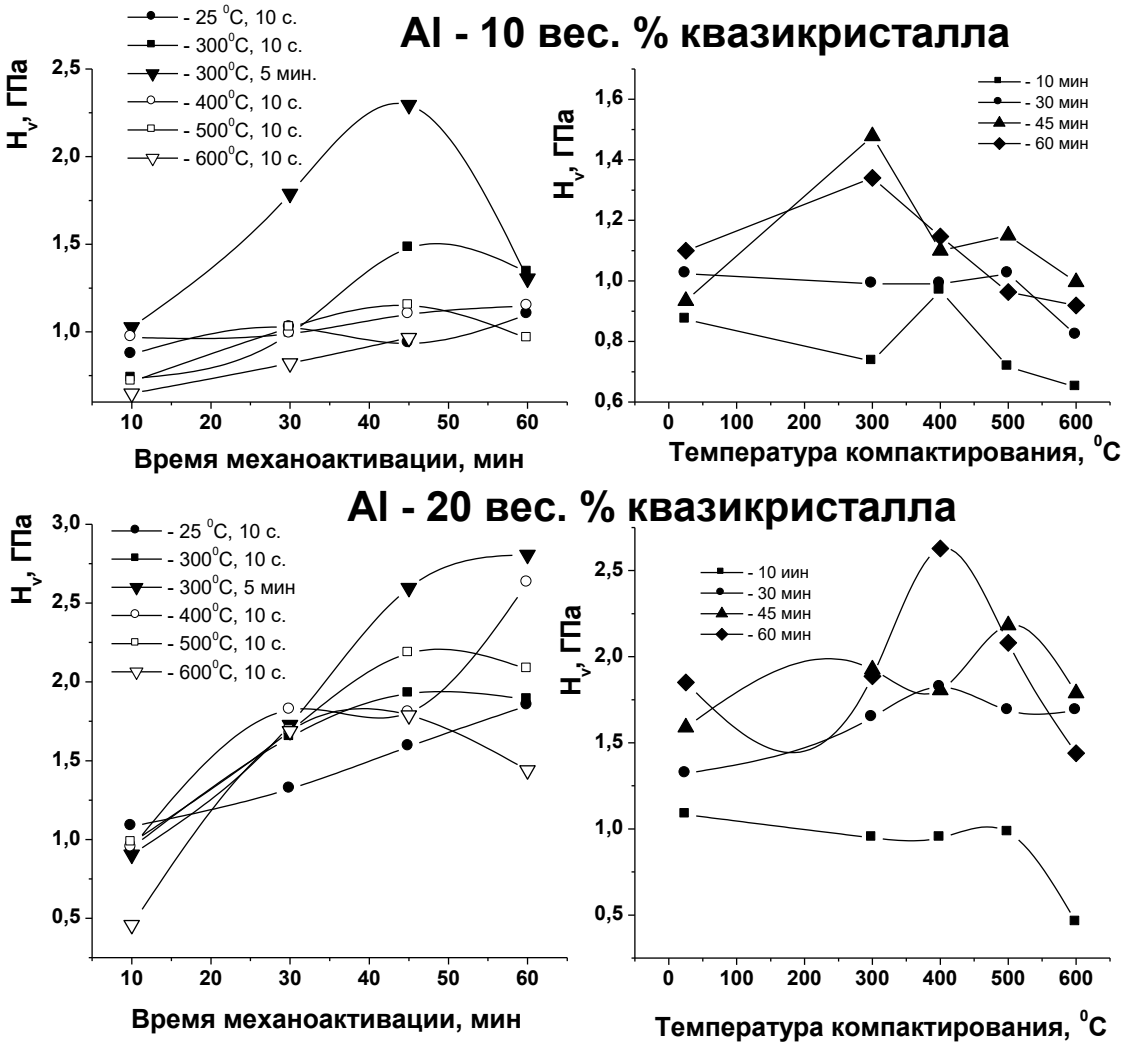


Рисунок 160. Зависимости микротвердости от температуры компактирования и от времени механоактивации для композиционных материалов Al/квазикристалл. Температуры компактирования и длительность выдержки под давлением указаны на рисунке.

Типичный вид диаграмм «нагрузка-деформация» исследуемых материалов представлен на рисунке 161. Разрушение образцов происходило вследствие возникновения в них нормальных напряжений, и начиналось, как правило, при достижении некоторого критического значения напряжений, сопровождаясь разделением образца на 7-10 связанных между собой столбчатых фрагментов, которые продолжали «работать» под нагрузкой. Такое растянутое во времени разрушение может повысить живучесть изготовленных из данных материалов конструкций при эксплуатации в реальных изделиях. Характер деформирования (вид диаграмм «нагрузка-деформация») для этих образцов сохраняется неизменным для всех исследованных условий предварительной обработки материала.

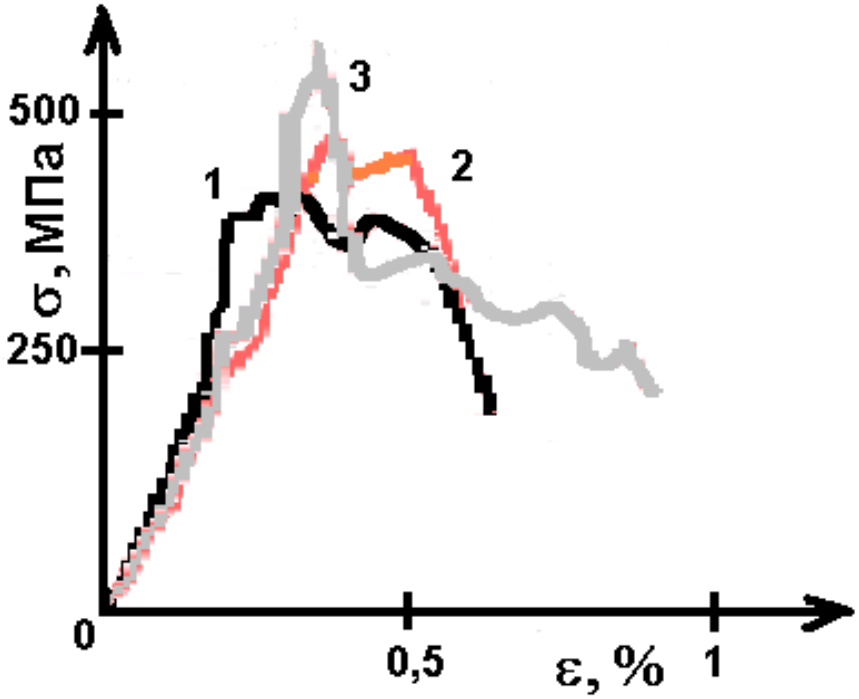


Рисунок 161. Пример диаграмм «нагрузка-деформация» для композиционных материалов на основе Al. Кривые относятся к трем испытаниям образцов Al – 20 вес. % квазикристалла после механоактивации в течении 60 мин и компактированых при температуре 300 ^{0}C с выдержкой 5 мин.

Зависимости предела прочности при сжатии от условий предварительной обработки материалов представлены на рисунке 162. Увеличение продолжительности механоактивации материала ведет к росту величины σ, при этом для композита Al – 10 вес. % квазикристалла при увеличении времени МС до 60 мин для всех изученных образцов наблюдается заметное снижение предела прочности. Увеличение температуры компактирования не ведет к значительным изменениям σ вплоть до температур 300 – 400 ^{0}C, дальнейшее увеличение температуры ведет к существенному росту предела прочности. Для обоих составов наблюдается существенное снижение предела прочности при

температуре компактирования 650 ^{0}C, что может быть связано с неполным плавлением образца при этой температуре. Увеличения содержания квазикристаллического наполнителя в образце приводит к заметному увеличению предела прочности.

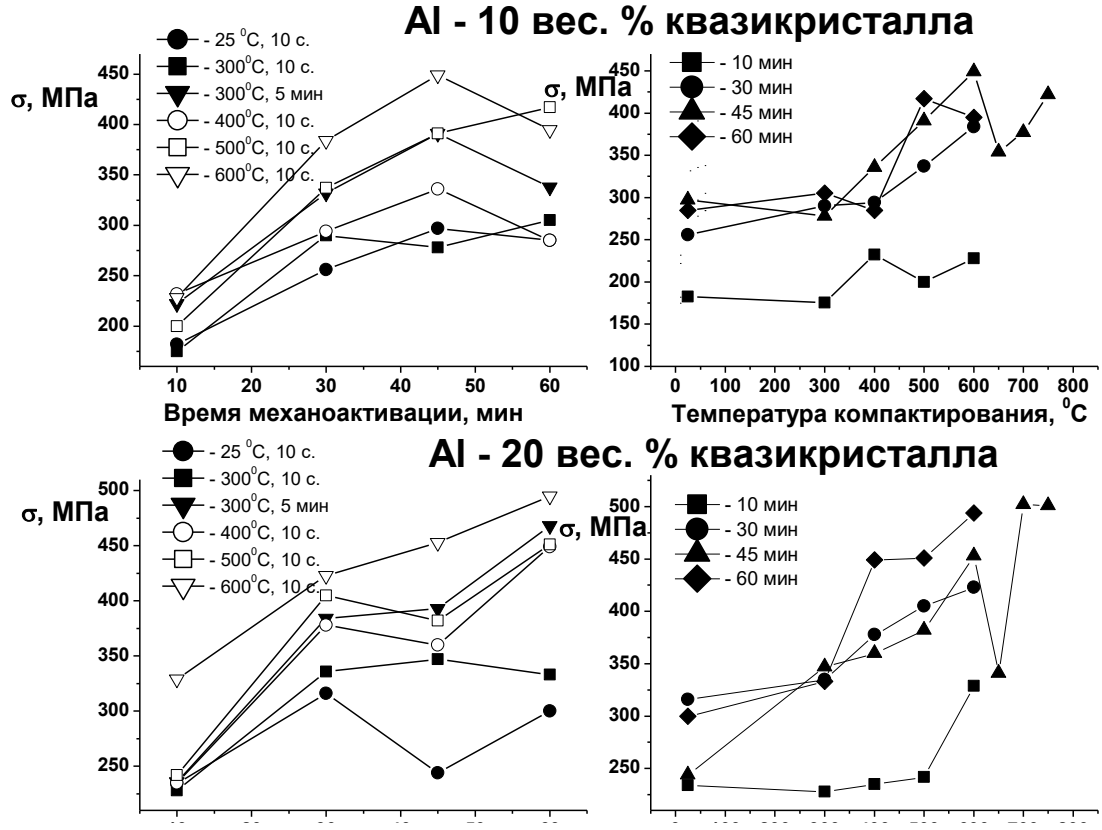


Рисунок 162. Зависимости предела прочности от условий предварительной обработки композиционных материалов на основе Al. Температуры компактирования и длительность выдержки под давлением указаны на рисунке.

Сравнение полученных зависимостей для механических свойств с данными о структуре исследуемых образцов, можно заключить, что изменение свойств при изменении температуры компактирования и времени механоакивации не является следствием изменений в фазовом составе материала. Очевидно, определяющую роль в изменении свойств при увеличении времени механоактивации играет улучшение адгезии наполнителя к алюминиевой матрице. Рост кристаллических зерен композитов повышении температуры компактирования также должен оказывать определенное влияние на механические свойства композитов.

Значения коэффициента трения f, интенсивности износа I и величины локального разогрева в зависимости от прилагаемой при трибологических испытаниях нагрузки для композиционных материалов Al – 10 вес. % квазикристалла, механоактивированных в течение 45 мин., приведены на рисунке 163. Увеличение прикладываемой нагрузки ведет к

увеличению износа материала и температуры локального разогрева и не оказывает существенного влияния на коэффициент трения. Увеличение температуры компактирования ведет к улучшению триботехниченских характеристик образцов, для образца, компактированного при температуре 500 ^{0}C наблюдались минимальные значения износа, коэффициента трения и локального разогрева, причем для этого образа исследуемые свойства отличались стабильностью при увеличении прилагаемой нагрузки. Для сравнение исследовали также образец промышленного сплава АК12 (Al- 12% Si – 2 % Cu). При близких к композиционным материалам значения коэффициента трения и локального разогрева, этот промышленный сплав показывает значительно более высокую интенсивность износа при высоких нагрузках. Износ контртел, сопрягающихся при трении с исследуемыми образцами, также является практически значимой характеристикой. Для исследованных образцов износ контртела на порядок ниже износа образца, с увеличением температуры компактирования от 300 до 500 ^{0}C износ контртела возрастает почти в полтора раза. Можно заключить, что улучшение трибологических характеристик исследуемых материалов сопровождается увеличением износа ответной детали, что также необходимо учитывать при выборе оптимального режима обработки материала.

Таким образом, исследована возможность использования квазикристаллической фазы, получаемой методом механического сплавления для синтеза новых композиционных материалов на основе алюминия. 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 их физико-механических характеристик** за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой матрице. Получены образцы материалов, обладающие антифрикционными характеристиками, превосходящими традиционные материалы на алюминиевой основе, установлен **эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей в металлическую матрицу.** За счет упрочнения квазикристаллическим наполнителем достигнуто существенное увеличение износостойкости пар трения, изготовленных из композиционных материалов.

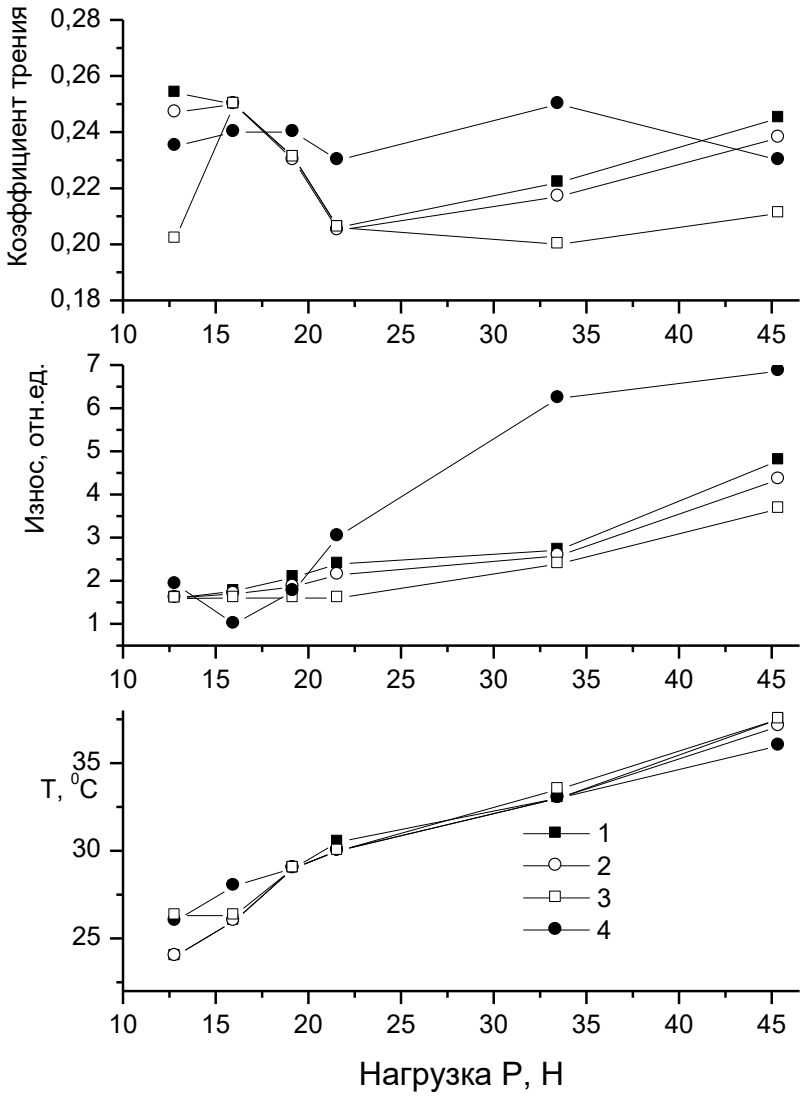


Рисунок 163. Зависимости коэффициента трения, интенсивности износа и величины локального разогрева от прилагаемой при трибологических испытаниях нагрузки для композиционных материалов Al – 10 вес. % квазикристалла, компактированных при температурах 300 (1), 400 (2) и 500 (3) ^{0}C с выдержкой под давлением 10 с. Кривая (4) соответствует промышленному сплаву АК12 (Al- 12% Si – 2 % Cu).

4.1.3 Динамическое формирование объёмных композиционных материалов

Для получения объемных образцов путем динамического компактирования также использовались композиционные порошки, полученные по методике, описанной в разделе 4.1.1. Динамическое компактирование образцов осуществляли во взрывной камере цилиндрического типа. Экспериментальные работы с использованием генераторов плоских ударных волн осуществляли по специальной методике, разработанной применительно к

настоящему эксперименту. Расчет давления в материале при плоском ударно-волновом нагружении осуществляли по методу Зельдовича. Использовались ампулы сохранения плоской геометрии, в которых размещались исследуемые образцы. Поскольку динамическая жесткость образца меньше динамической жесткости материала ампулы сохранения, то сжатие образца носило ступенчатый характер, а максимальное давление в образце достигалось в течение нескольких циркуляций ударной волны между стальными стенками массивной ампулы и определялось давлением, генерируемым в стальной стенке ампулы, что составляло ~ 14 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 на Co K_α-излучении. Количественный фазовый анализ проводили методом аппроксимации экспериментальной дифрактограммы модельным спектром. Исследования формы и размера частиц порошков, а также анализ химического состава проводился на сканирующем электронном микроскопе CamScan, а также на сканирующем электронном микроскопе JEOL. Морфологию частиц изучали при ускоряющем напряжении 20 кВ и токах электронного пучка 10^{-9} А. Определение химического состава проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, расчет химического состава проводили по программе ZAF-16FLS фирмы Link Analytical. Просвечивающая электронная микроскопия выполнялась на микроскопе JEM-2000 EX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Образцы для электронной микроскопии готовили электронной полировкой на установке GATAN 100 C.

Образцы после динамического компактирования представляют собой сплошные металлические полусферы диаметром 20 мм без видимых трещин и полостей. Плотность этих образцов составляла 2.91-2.93 г/см^3. На шлифах образцов в процессе их приготовления выявлены зоны с различной истираемостью и полируемостью. Представленные на рисеуrt 164 обзорные микрофотографии шлифов показали наличие каверн на поверхности шлифа, отвечающих либо полостям, либо зонам пониженной сплошности.

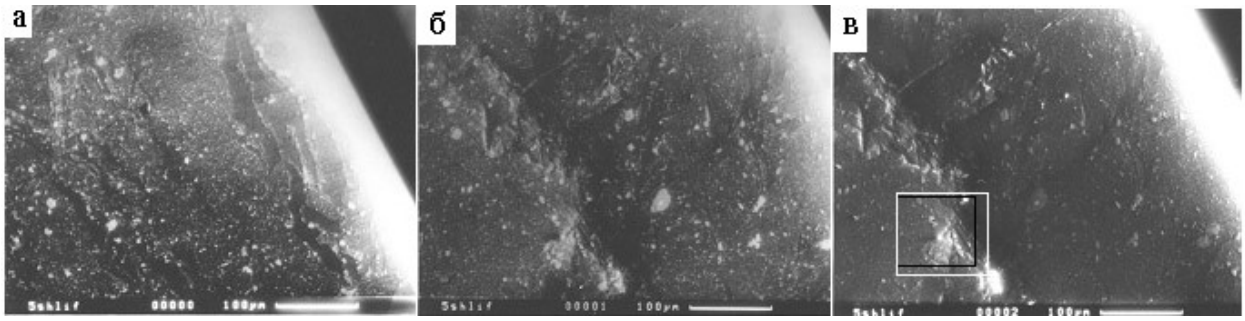


Рисунок 164. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) образцов [Al + 10 вес. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$] после взрывного компактирования: а - изображение края шлифа в режиме отраженных электронов; б - каверна вблизи края образца, в режиме отраженных электронов; в - то же, в режиме вторичных электронов

Для более детального анализа и выяснения причин нарушения сплошности компактированных образцов были изучены поверхности изломов компактированных образцов. На рисунке 165 показано, что поверхность имеет как хрупкий, так и вязкий излом. Такая структура может быть обусловлена наличием в образцах минимум двух структурных составляющих. Первой из них являются довольно крупные (до 200 мкм) зёрна, которые разрушаются с образованием скола, то есть «бестрещинного» разрушения с довольно гладкой поверхностью. Поверхность таких сколов не является плоской, она ближе к цилиндрической, при этом радиус кривизны соизмерим с размерами зерна. При увеличении изображения в 8 раз на поверхности таких сколов обнаруживаются частицы более светлой фазы размерами до 2 мкм. Второй составляющей является окружающая зерна первого типа матрицы, для которой наблюдается излом вязкого типа с явно неоднородной и относительно мелкодисперсной (до 10 мкм) зёренной структурой. Во второй структурной составляющей легко различаются светлые и темные частицы. Некоторые области излома демонстрируют структуру, унаследованную от порошка, наличие такой структуры связано с недостаточной степенью компактирования и частичным сохранением не только пор, но и полостей (рисунок 165, г и д). С другой стороны, в некоторых местах излома обнаруживаются зерна дендритного типа (до 30 мкм, рисунок 165, е) с наличием пустот и полостей размера, соизмеримого с размером зерен.

Очевидно, что процесс динамического компактирования протекает неодинаково в разных областях образца. В связи с этим можно выделить три типа реакций при компактировании:

1. Реакция синтеза (возможно с проплавлением, то есть с появлением жидкой фазы) в момент удара, при котором происходит диффузионное смешивание исходных веществ с образованием и ростом крупных и совершенных зерен. Одновременно с этим или в момент послеударной релаксации в этих зернах происходит выделение частиц новой фазы.

2. Рост зерен дендритного типа в условиях сохранения полостей и пор, то есть в условиях контакта твердой, жидкой и газовой фаз.

3. Реакция неполного синтеза (возможно с поверхностным подплавлением частиц порошка) с ограниченным диффузионным перемешиванием и/или спеканием частиц порошков в присутствии газовой фазы в порах

Микрофотографии на рисунке 165 показывают наиболее типичную микроструктуру шлифа образца после компактирования. Значительная часть поверхности шлифа представляет собой серую в первичных лучах поверхность с «россыпью» частиц белого цвета. В данном случае более светлые области отвечают более тяжелым химическим

элементам, поэтому можно заключить, что в основной фазе на основе алюминия распределены частицы фазы или фаз с несколько большим содержанием меди и/или железа. Видимые размеры светлых частиц колеблются от 1 до 30 мкм. Кроме того, на шлифах, особенно вблизи поверхностей образца, обнаруживаются относительно более темные области без видимых включений светлых частиц, но часто с «прожилками» из цепочек светлых частиц, как это видно на рисунке 164, а, и на рисунке 166, а и б. Эти зоны имеют, как правило, вытянутую форму, а иногда располагаются в виде пучков (кустов), как это видно из рисунка 166, б, где изображен «пучок» таких вытянутых зон, выходящих из угла шлифа образца между плоской и сферической поверхностями полусферического образца.

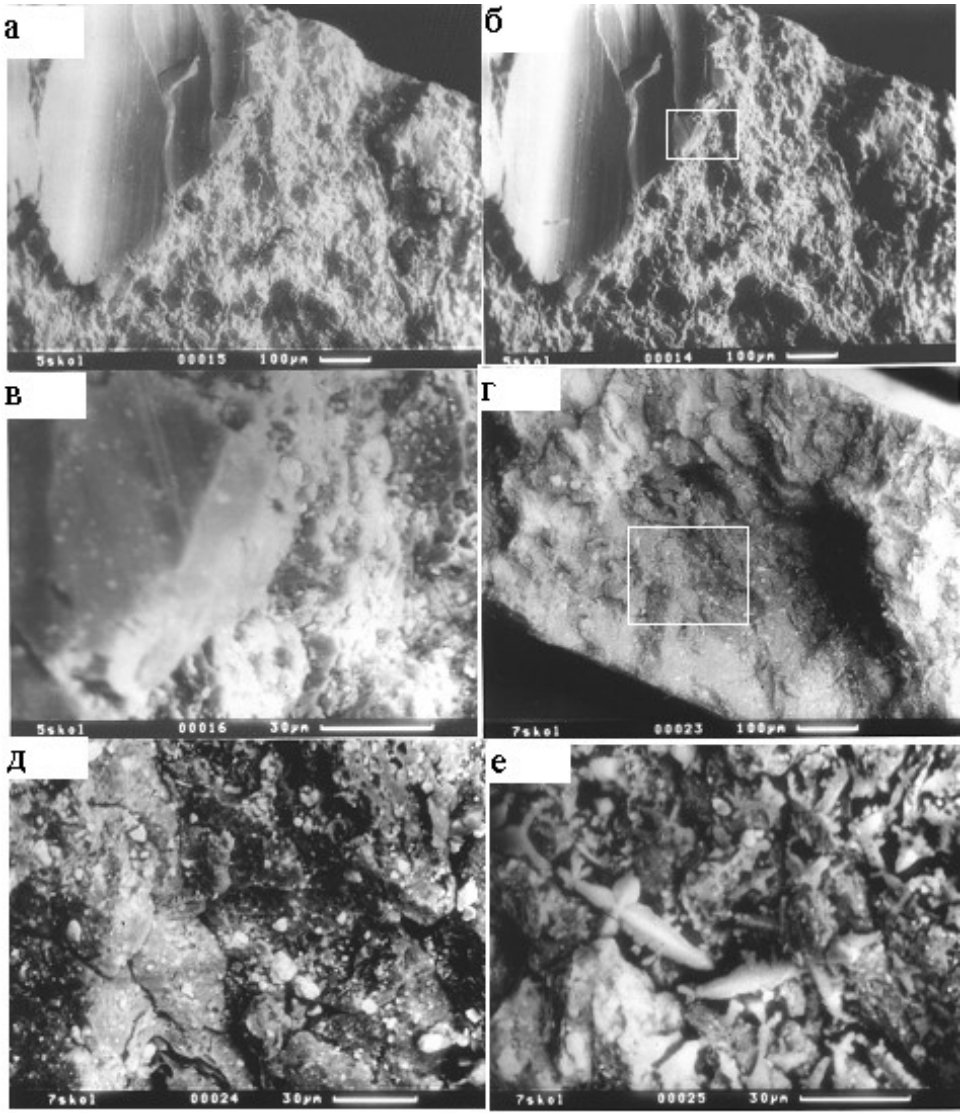


Рисунок 165. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) излома в образцах после взрывного компактирования: а и б - изображения скола в зерне и вязкого излома вокруг него в режиме отраженных и вторичных электронов, соответственно; в - светлые частицы на ровной поверхности скола; г и д - светлые частицы на вязком изломе; е - дендриты на вязком изломе вблизи сферического края образца.

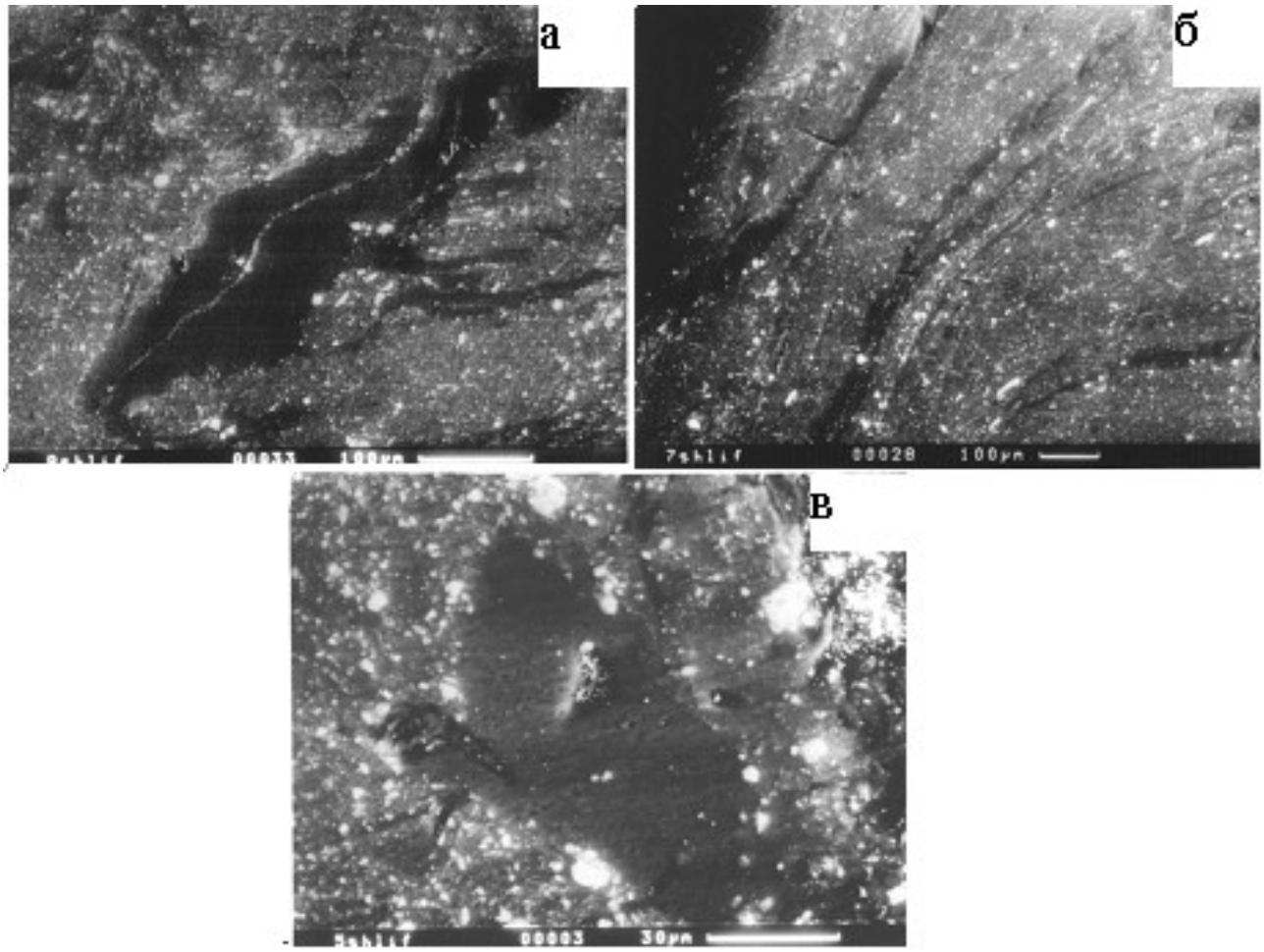


Рисунок 166. Темные зоны в образцах после взрывного компактирования, Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) в отраженных электронах: а - вблизи полюса полусферического образца; б - вблизи стыка плоской и сферической поверхности; в - в центре плоского шлифа образца.

Кроме того, на шлифах присутствуют темные или темно-серые области на первый взгляд похожие на вышеописанные. Вместе с тем эти области отличаются прежде всего равноосностью, видимой «россыпью» дисперсных светлых частиц размером менее 1 мкм, а также присутствием в центре крупной частицы, как правило светлой (рисунки 167, б и в). Крупные (до 20 мкм) светлые частицы, встречаются на шлифах довольно часто. В центре таких частиц часто выявляются еще более светлые образования с размерами в несколько раз меньше основной частицы. В окружении крупных светлых зерен регистрируется более темное поле с «россыпью» дисперсных светлых частиц размером менее 1 мкм.

Результаты определения химического состава элементов структуры представлены в таблице 27. На основании полученных данных о химическом составе сделаны предположения о соответствии структурных составляющих конкретным фазам тройной системы Al-Cu-Fe.

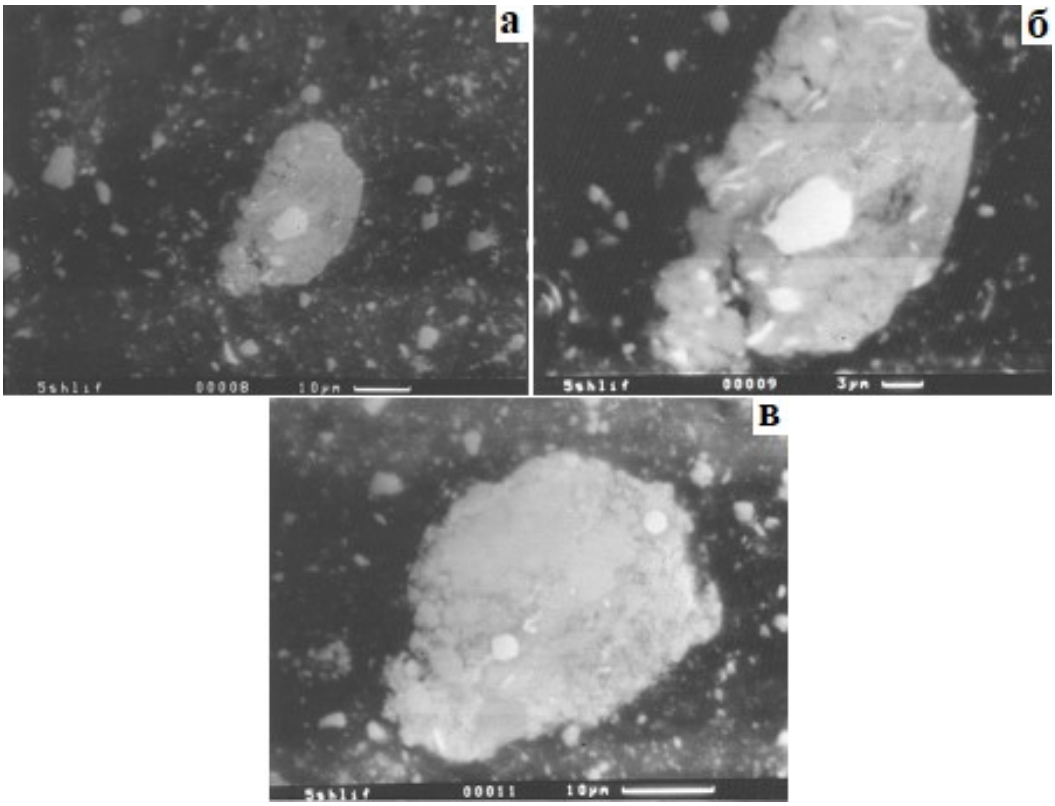


Рисунок 167. Крупные светлые частицы с белыми образованиями в центре и темно-серым окружением, сканирующая электронная микроскопия в отраженных электронах.

Таблица 27. Химический состав структурных составляющих образцов после динамического компактирования.

Структурная составляющая	Фаза	Fe		Cu		Al	
		вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Темные области	Al	0.618	0.301	1.037	0.445	98.345	99.254
	Al	0.353	0.172	0.585	0.25	99.061	99.579
Темные частицы	Al	0.242	0.118	1.152	0.493	98.606	99.389
	Al	0.585	0.285	0.95	0.407	98.466	99.308
Белые частицы	Fe	98.066	97.5	1.251	1.093	0.684	1.407
внутри светлых	Fe	97.686	97.234	1.836	1.607	0.563	1.16
	Fe	90.086	85.495	4.397	3.668	5.516	10.837
Крупные светлые		4.354	2.612	29.958	15.799	65.692	81.589
частицы	Квазикр	17.94	12.431	36.532	22.25	45.538	65.319
	Квазикр.	18.283	12.631	35.868	21.782	45.859	65.587
	Квазикр.	16.894	11.486	35.141	21	47.972	67.514
	Al_7Cu_2Fe (?)	6.375	4.245	41.988	24.576	51.637	71.179
	Al_3Fe	33.028	20.759	10.519	5.812	56.437	73.43
	Al_7Cu_2Fe (?)	4.985	3.238	40.045	22.862	54.962	73.9
		13.199	8.037	23.99	12.84	62.774	79.123
		9.83	5.662	19.205	9.723	70.971	84.616
Средний состав (эксперимент)		4.065	2.111	8.486	3.874	87.437	94.014
Средний состав (номинальный)		3.5	1,7	7.5	3,4	89.0	94,8

Средний химический состав исследуемых образцов близок к составу исходной шихты, вместе с тем, наблюдается незначительное снижение содержания Al относительно номинального состава. Это может быть связано с преимущественной адгезией алюминия, как более пластичного материала, к стенкам барабанов и мелющим телам при механоактивации.

Крупные светлые частицы показывают состав близкий к таковому для квазикристаллической фазы либо обедненной железом, но с сохранением соотношения алюминия и меди. В первом случае светлые серые частицы - это частицы квазикристаллической фазы, во втором случае они могут представлять собой результат химических реакций квазикристалла с алюминиевой матрицей в процессе механоактивации или компактирования. Белые частицы внутри крупных светлых зерен представляют собой области, практически полностью состоящие из атомов железа или сильно им обогащенные. Форма, размеры и взаимное расположение светлых и белых частиц позволяют предположить, что реакция распада квазикристаллической фазы протекает в условиях ускоренной диффузии железа, возможно даже через частичное плавление квазикристаллической фазы, которым можно объяснить наблюдаемый перенос части атомов железа на большие расстояния (десятки микрон). С другой стороны, нельзя исключить и того, что в некоторых случаях появление обогащенных железом областей может быть связано с загрязнением композиционного порошка материалом мелющих тел и стенок барабанов при механоактивации

Состав темных областей отвечает практически чистому Al, либо твердому раствору на основе Al, либо небольшому количество частиц высокодисперсной (менее 1 мкм) фазы, в алюминиевой матрице. Это хорошо видно на рисунке 168, где однородная темная область при высоком увеличении имеет дисперсные равноосные частицы размерами менее 1 мкм, а в большинстве случаев менее 300 нм. Анализируя эти данные совместно с описанными выше, можно предположить тенденцию к образованию пересыщенного твердого раствора на основе алюминия в процессе ударного компактирования смеси порошков алюминия и квазикристалла с последующим старением. В период послеударной релаксации происходит выделение и рост субмикронных частиц некоторой фазы внутри крупных зерен твердого раствора на основе алюминия. Процесс старения в разных областях образца происходит с различной скоростью, поэтому наблюдаются различные уровни дисперсности выделений, отвечающие разным стадиям старения. На рисунке 168, а, эти разные стадии видны наглядно: из центра по направлению в правый верхний угол размеры светлых частиц увеличиваются от 300 нм до 6000 нм.

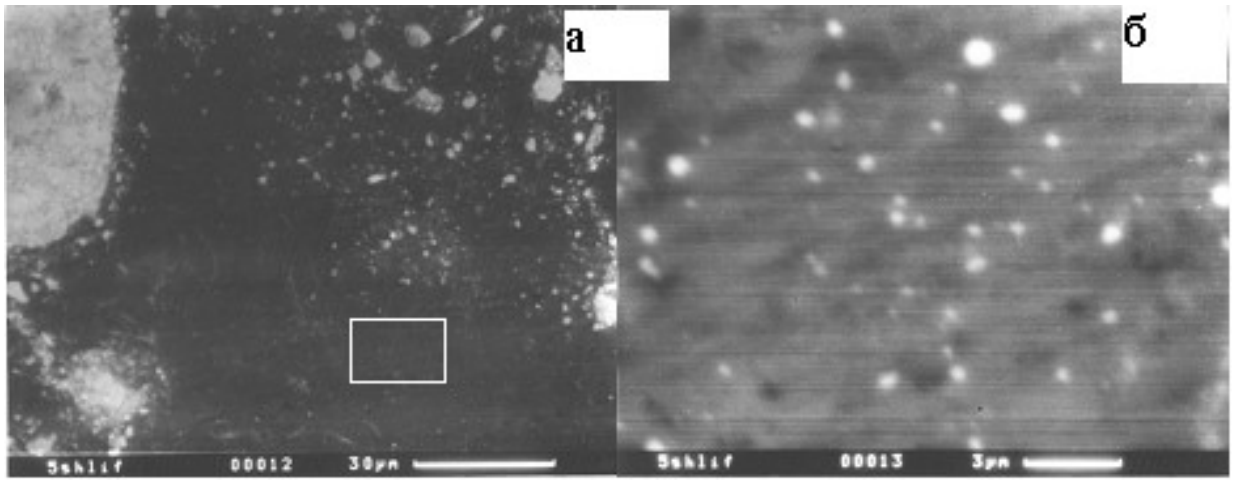


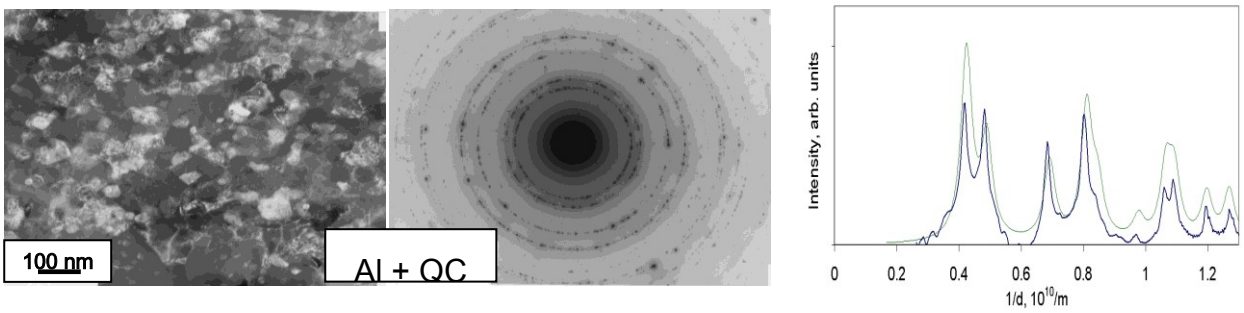
Рисунок 168. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) в отраженных электронах темной области (а) и демонстрация ее неоднородности с точки зрения субмикронных дисперсных выделений (б).

Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что основной фазой композита является твердый раствор на основе алюминия с гранецентрированной кубической решеткой. Количество квазикристаллической фазы в образце после ударного компактирования снижено по сравнению с ее количеством в исходной смеси порошков. Появляется значительное количество фазы с объемно-центрированной решеткой и параметром, соответствующим железу, а также фазы типа $CuAl_2$, что указывает на частичный распад квазикристаллической фазы при динамическом компактировании. Результатом взаимодействия квазикристалла с алюминиевой матрицей является также и появление тройной фазы Al_7Cu_2Fe.

Просвечивающая электронная микроскопия образца после ударного компактирования показывает три типичные микроструктуры: а) нано- и субмикродисперсные смеси фаз с размерами элементов структуры от 50 нм до 500 нм и выше; б) крупные зерна алюминия часто с нанодисперсными частицами внутри тела зерна; в) крупные зерна квазикристаллической фазы.

Первый тип структуры, которая представляет собой смесь частиц неправильной формы, представлен на рисунке 169. В структуре можно выделить светлые частицы размерами 50 - 100 нм, окруженные более темной фазой. Такой тип структуры возможен при выделении фазы из пересыщенного твердого раствора. Выделения появляются и растут как внутри наноразмерных зерен твердого раствора, так и их границам зерен. Светлый контраст зерен на негативном изображении в данном случае обусловлен несколько большим поглощением электронов в фазах, содержащих железо и/или медь по сравнению с алюминиевой матрицей. Поэтому структуру из светлых частиц на темном фоне можно

интерпретировать как фазовый контраст от выделений более плотной железо- и медесодержащей фазы в окружающей обедненной этими элементами матрице на основе алюминия. Как видно из электронномикроскопических дифракции и спектра, рассчитанных при математической обработке кольцевой дифракции, основной фазой действительно является фаза с гранецентрированной кубической решеткой с параметром, близким к алюминию (0.41 нм).



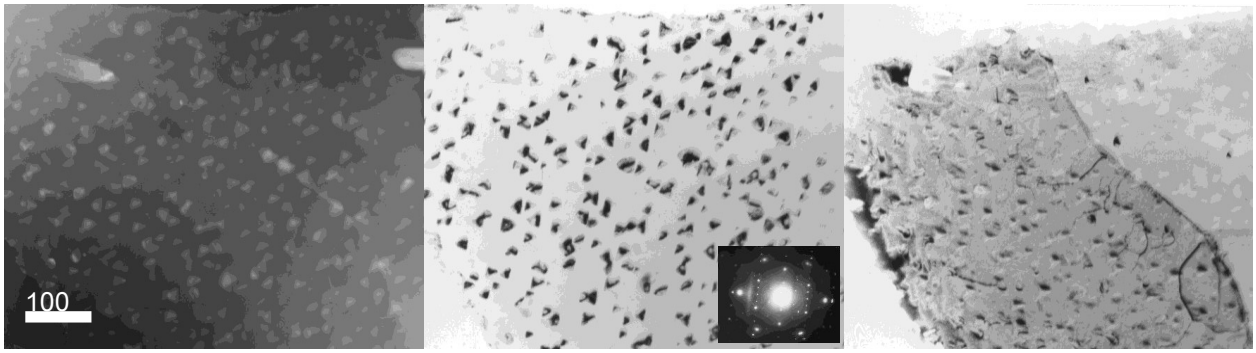
а б в

Рисунок 169. Типичное изображение (просвечивающая электронная микроскопия) для структуры образца после динамического компактирования порошков Al и квазикристалла (а); электронномикроскопическая дифракция с утроенной диафрагмой (б); (в) дифракционный электронно-микроскопический спектр, полученный круговым (циклотомическим) интегрированием интенсивности электронномикроскопической дифракции в сравнении с расчетным эталонным спектром ГЦК алюминия.

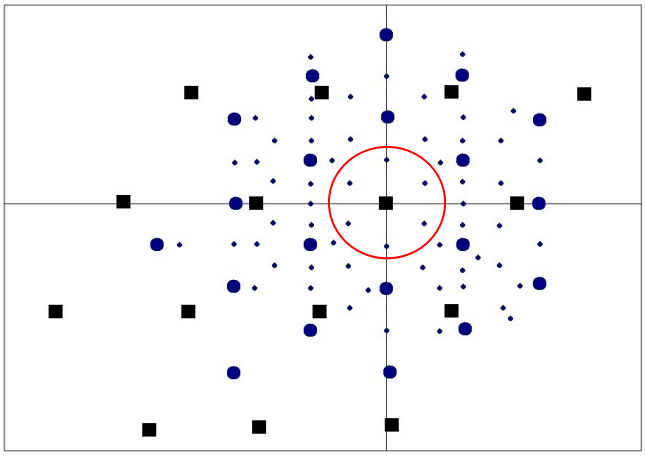
Рисунок 170 иллюстрирует второй тип структуры. В зернах алюминия обнаруживаются светлые выделения более плотной фазы размерами 10-20 нм, форма которых меняется от сферической для мелких частиц до ограненной (в виде треугольников) для более крупных. Ограненность этих частиц хорошо просматривается в темнопольном 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 170, г) получены приведенные в таблице 28 усредненные значения межплоскостных расстояний, рассчитанные для систем рефлексов, отмеченных на рисунке 170, д, (а) квадратами; (б) кружками.

Таблица 28. Межплоскостные расстояния (в нанометрах), рассчитанные по электронограмме.

Индексы плоскостей ГЦК решетки	(220)	(224)	(440)	(444)
а) Al, Fm3m, 0.409 нм	0.145	0.082	0.072	0.057
б) ГЦК решетка 0.610 нм	0.214	0.124	0.108	0.081



а б в



г д

Рисунок 170. 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.

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 изложенного в разделе 2.2.1.2 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.

В микроструктурах обоих типов (1 и 2) прослеживается тенденция выделения и роста субмикронных и даже наноразмерных частиц фазы внутри крупных зерен твердого раствора на основе алюминия. Такое выделение возможно в случае образования

пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, что возможно только за счет массопереноса на значительные расстояния. Сопоставляя этот результат с описанными выше данными об образовании крупных зерен алюминия с субмикронными выделениями и об образовании зерен с огранкой или дендритным строением, можно заключить, что процессы инициации диффузии и массопереноса при ударном компактировании сравнимы с таковыми для жидкого состояния. В неравновесном пересыщенном твердом растворе на основе алюминия происходит перераспределение элементов с образованием в кристалле наномасштабных зон с повышенным содержанием железа и меди. Эти зоны в момент образования имеют кубическую решетку, сопряженную с матрицей.

Третий тип микроструктуры, обнаруживаемый при электронно-микроскопических исследованиях образцов, в точности соответствует таковому, полученному для чистого компактированного квазикристалла (см. раздел 2.2.1.5). Эта структура, как видно на рисунка 171, представляет собой крупные зерна квазикристалла с субзеренной структурой, которая проявляется в виде пакетов линейных цепей или длинных частиц. Очевидно, эти крупные квазикристаллы сохранились в неизмененном виде при динамическом компактировании. От этих зерен удается получить характерное для квазикристаллической фазы дифракционное изображение с осью десятого порядка (рисунок 171, в).

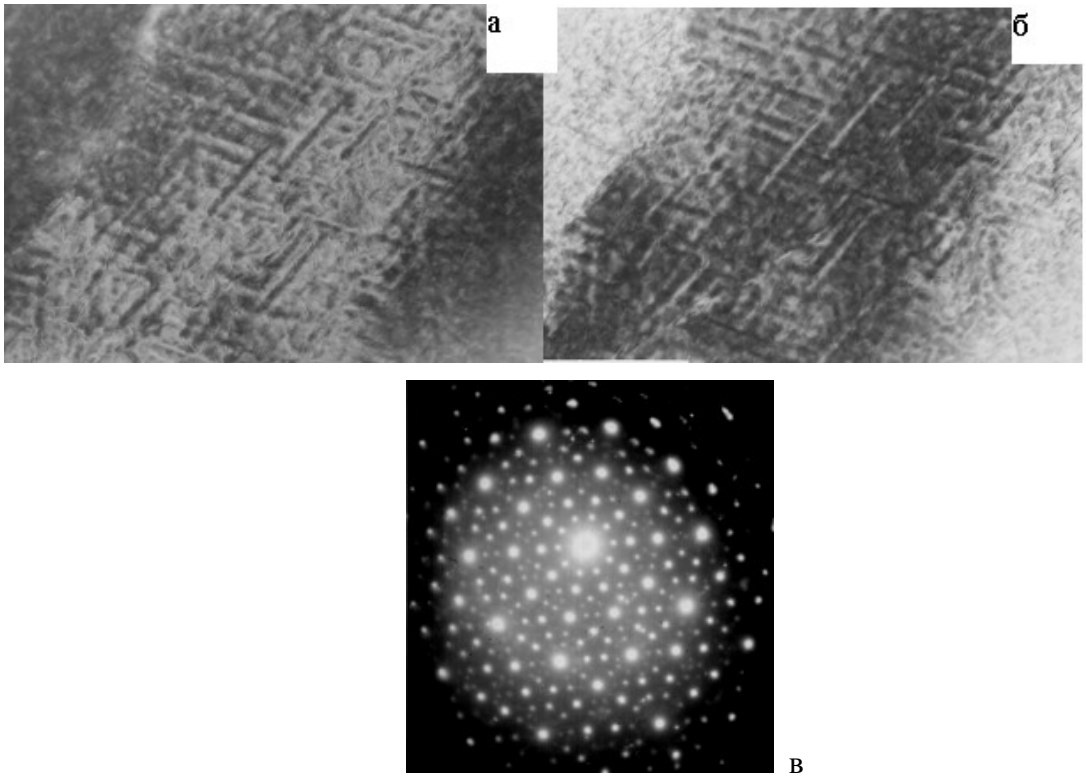


Рисунок 171. Изображения (просвечивающая электронная микроскопия) светлопольное (а) и темнопольное (б) зерна квазикристаллической фазы с контрастом от субзеренной структуры и дифракция (в) от квазикристалла с осью 10-го порядка в образце после взрывного компактирования.

Таким образом, 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 частицах квазикристаллической фазы экспериментально обнаружены выделения с кубической гранецентрированной структурой, изоструктурной квазикристаллу, что является подтверждением предложенного выше **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.

4.2 Композиционные материалы на полимерной основе

Полученные в рамках настоящей работы квазикристаллические порошки применялись в качестве наполнителей для полимерных матриц различной природы [489, 565 – 567]. В настоящем разделе приводятся результаты исследований полимерных композитов, наполненных порошками $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, полученными с помощью планетарной шаровой мельницы по методике, изложенной в разделе 3.3.

4.2.1 Влияние квазикристаллических наполнителей на реологическое поведение полимера

В настоящем разделе приводятся *опубликованные в статье [523]* результаты исследований реологического поведения квазикристаллических частиц $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в матрице этиленвинилацетата.

Термопластичные полимеры, как и квазикристаллы, достаточно инертны и не

образуют химических связей. Поэтому для образования химической связи наполнителя с матрицей требуется квазикристаллическая модификация поверхности наполнителя. Кроме того, мелкодисперсные порошки металлических материалов часто образуют крупные агрегаты, поэтому необходимо обеспечить их деагломерацию для равномерного распределения по расплавленному термопластичному веществу. Следует отметить, что в литературе отсутствуют исследования, направленные на разработку методов равномерного распределения мелкодисперсных квазикристаллических порошков по полимерной матрице. Целью настоящего исследования была разработка пути создания композитов на основе этиленвинилацетата, наполненного частицами квазикристаллов Al–Cu–Fe и Al–Cu–Cr с равномерным распределением наполнителей в матрице.

Органические функциональные силаны содержат гидролитические функциональные группы, которые позволяют им встраиваться в неорганические или минеральные поверхности или за счет образования мостиков Si–O–Si. Наличие органических функциональных групп, связанных с алкоксигруппой через углеводородный цепной мостик, позволяет силанам взаимодействовать с органическими полимерами и соединяться с ними. Органические функциональные силаны используются для создания молекулярного моста между неорганическими наполнителями, такими как стекловолокна и минеральные наполнители, и органической полимерной матрицей.

Для улучшения связи между квазикристаллическими наполнителями и полимерной матрицей была проведена обработка поверхности с использованием следующих силанов: триэтоксивинилсилан Geniosil GF 56, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан Silquest A174 и полидиметилсилоксан PDMS 200. Гидролизуемая группа OR’ в этих силанах, как и алкоксигруппа, может реагировать с различными формами гидроксильных групп, присутствующих на окисленной поверхности квазикристаллов. Эти группы могут обеспечивать связь с неорганическими или органическими субстратами. Органосиланы служат мостиками между неорганическим наполнителем и полимерной матрицей и, следовательно, могут значительно улучшить адгезию между ними.

ИК-спектроскопию проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 (спектральный диапазон 4000–450 $см^{-1}$ с разрешением около 0,9 $см^{-1}$, точность определения волнового числа 0,01 $см^{-1}$) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. На рисунке 172 показаны ИК-спектры квазикристаллических порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, обработанных силанами. Пик в районе 790 $см^{-1}$ связан с симметричными валентными колебаниями связи Al–O [568]. Широкая область поглощения в диапазоне 1200–900 $см^{-1}$ указывает на образование связей Al–O–Si и Si–O–Si [569 - 571]. Изгибные

колебания OH вблизи 930–970 $см^{-1}$ могут быть относиться к связи Al–OH [572 - 574]. Наиболее сильная линия асимметричного валентного колебания Al–O–Si и Si–O–Si наблюдается в случае Geniosil GF 56. В случае силана Silquest A174 пики, характерные для силана, сохраняются, но интенсивность основных пиков уменьшается (рисунок 172), что указывает на слабое взаимодействие силана с квазикристаллами. В случае силана PDMS 200 наблюдаются сильные пики силана, их интенсивность остается практически неизменной. В ходе силанизации наблюдалось образование суспензии квазикристаллических частиц при использовании триэтоксивинилсилана и гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилана, что также является свидетельством взаимодействия силанов и квазикристаллов. Следует отметить, что ИК-спектры икосаэдрической фазы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и декагональной фазы $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, обработанных силанами, идентичны (рисунок 173). Это подтверждает тот факт, что связь квазикристалла с силаном осуществляется через Al–O–Si.

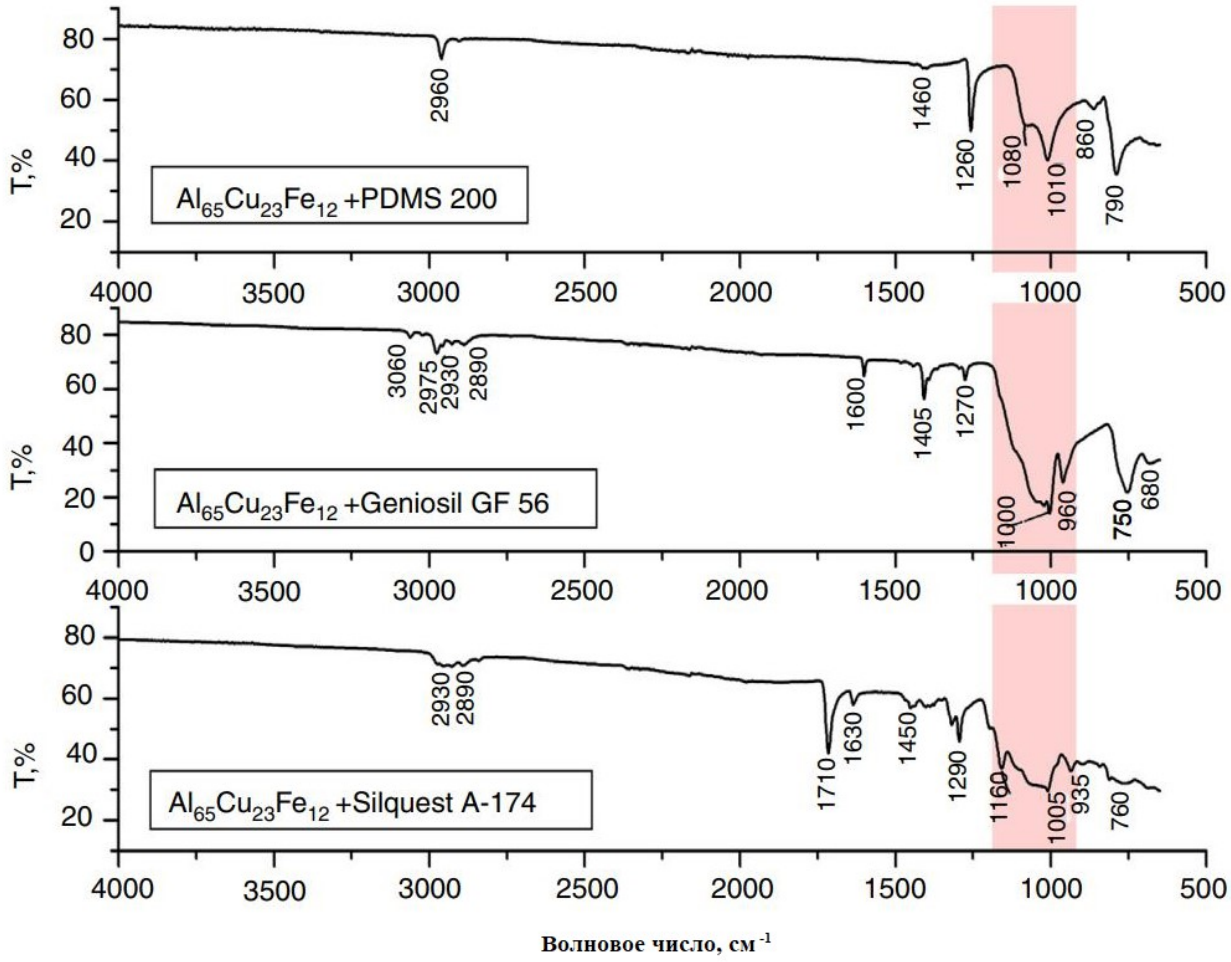


Рисунок 172. ИК-спектры порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, механосплавленных в течение 120 мин, отожженных в течение 1 ч при 700 ◦C и обработанных триэтоксивинилсиланом Geniosil GF 56, гамма-метакрилоксипропилтриметоксисиланом Silquest A-174 и полидиметилсилоксаном PDMS 200

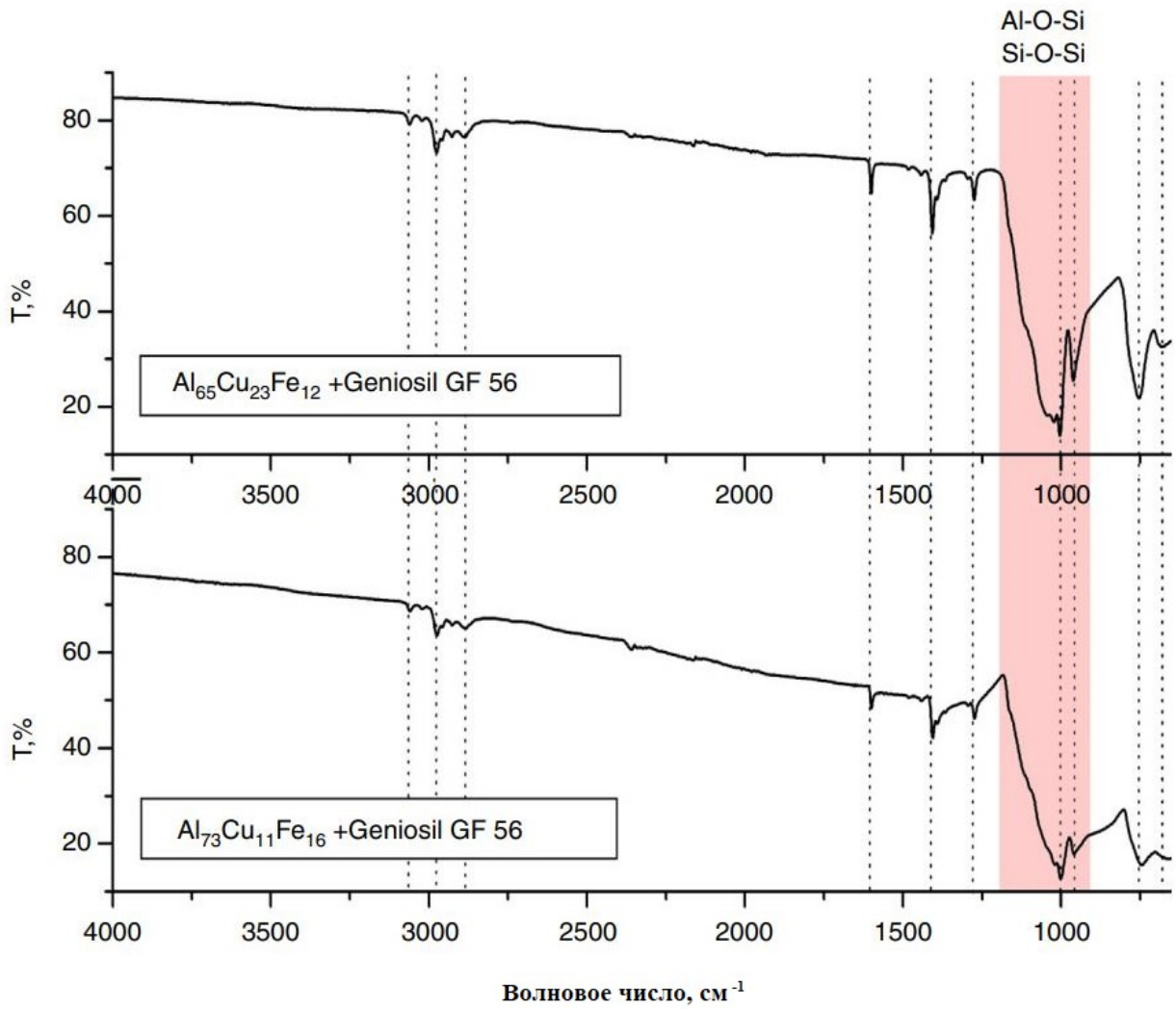


Рисунок 173. ИК-спектры порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, механосплавленных в течение 120 мин и отожженных в течение 1 ч при 700 ^{0}C ($Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$) и при 750 ^{0}C ($Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$), обработанных триэтоксивинилсиланом Geniosil GF 56

На рисунке 174 показана микроструктура обработанных силанами квазикристаллических частиц $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Для порошков, обработанных силанами Geniosil GF 56 или Silquest A174, где образование связей Al–O–Si и Si–O–Si наблюдалось по данным FTIR, SEM показывает видимые слои силана на поверхностях частиц и на межзеренных границах (рисунок 174, б, в, г). Микрофотография порошка, обработанного PDMS 200, не показывает образования слоя силана на поверхности (рисунок 174, а).

По данным ИК-Фурье и СЭМ показано, что наилучшие результаты были получены в случае обработки силаном Geniosil GF 56. Поэтому в дальнейших экспериментах по экструзии использовались квазикристаллические порошки, обработанные Geniosil GF. Наличие слоев силана на границах зерен квазикристаллических порошков позволяет более эффективно разрушать агломераты порошка и достигать более однородного распределение наполнителя в полярной полимерной матрице в процессе экструзионного смешения.

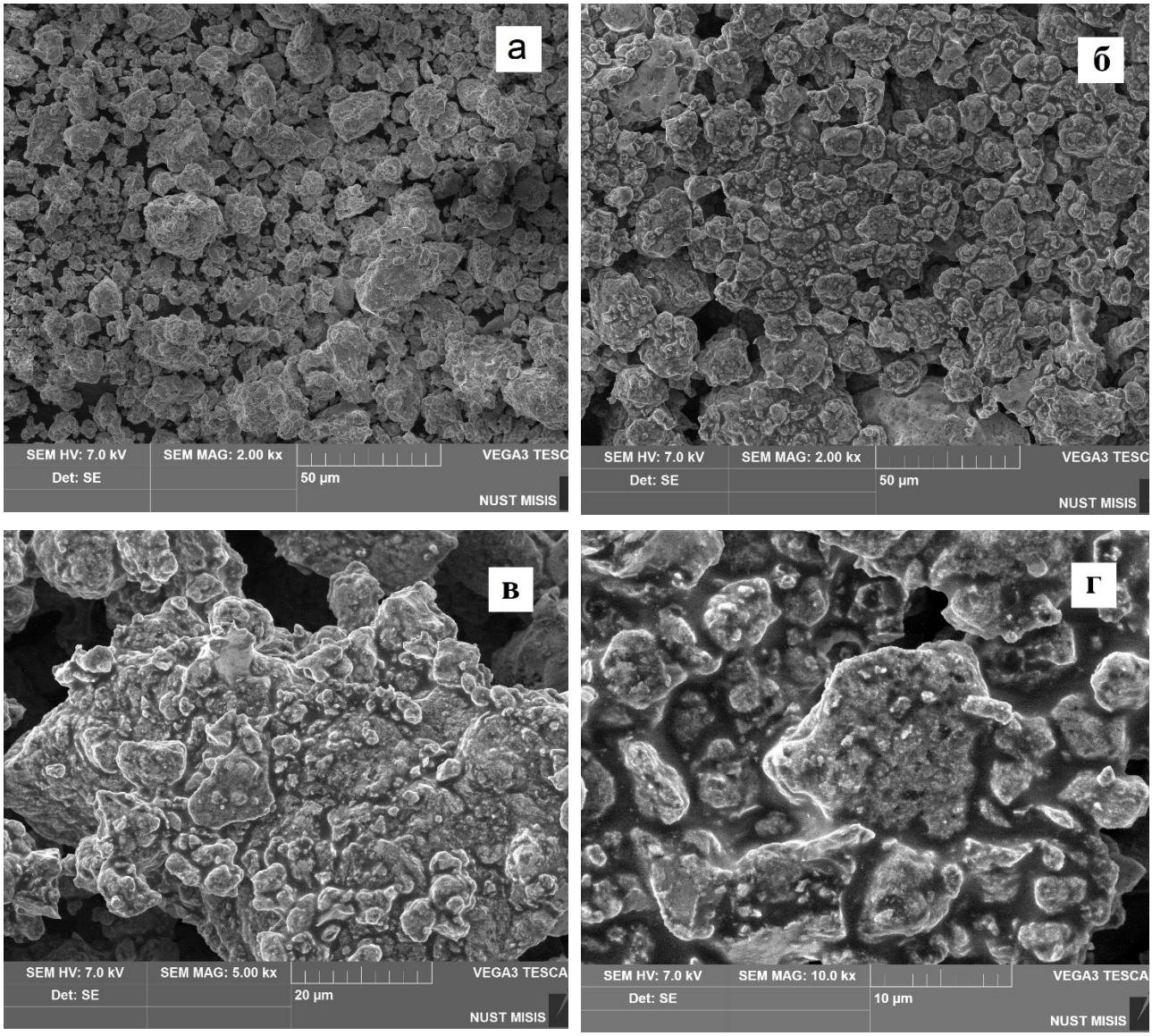


Рисунок 174. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, механосплавленных в течение 120 мин, отожженных в течение 1 ч при 700 ◦C и обработанных силанами (а) 200 PDMS, (б, г) Geniosil GF 56 и (в) Silquest A-174.

Компаунды на основе этиленвинилацетата были получены методом экструзии с использованием лабораторных экструдеров Thermo Scientific Haake MiniLab и Scientific LTE-16. Степень наполнения полимера квазикристаллами составляла от 10 до 60 масс. %. Процедуру смешивания проводили при температурах около 110–130 ◦C, в экструдере Haake MiniLab Thermo Scientific. Время смешивания варьировали в диапазоне от 3 до 15 мин. На рисунке 175 показан процесс разрушения агрегированных частиц в экструзионных машинах (использовался полимер Evatane 28-05). В процессе экструзионного смешивания крупные агломераты квазикристаллов разрушались на отдельные частицы со средним размером 3–5 мкм. Разрушение крупных агрегированных частиц под высоким напряжением

сдвига начиналось в течение 3–5 мин в процессе смешивания с полимером, этот процесс завершается к 12–15 мин смешивания. Микрофотографии СЭМ, относящиеся к 3–5 мин экструзии, представленные на рисунке 175, позволяют связать процесс дробления крупных агломератов с образованием слоев силана на межзеренных границах в агломератах. Микрофотография смеси полимер/квазикристалл, экструдированной в течение 12 мин, показывает однородное распределение квазикристаллических наполнителей в полимерной матрице. Через 12 мин экструзии квазикристаллические частицы принимают почти сферическую форму и покрываются слоем полимера, что свидетельствует о хорошей адгезии между полимером и квазикристаллическими наполнителями (рисунок 175).

Для сравнения была предпринята попытка экструдировать этиленвинилацетат вместе с не силанизированным порошком Al–Cu–Fe. В этом случае наблюдалось относительно слабое разрушение агрегатов, сферических частиц наполнителя в экструдированном композите не наблюдалось. Этот эксперимент подтверждает вышеупомянутый вывод о роли силанового слоя в процессе разрушения агрегатов.

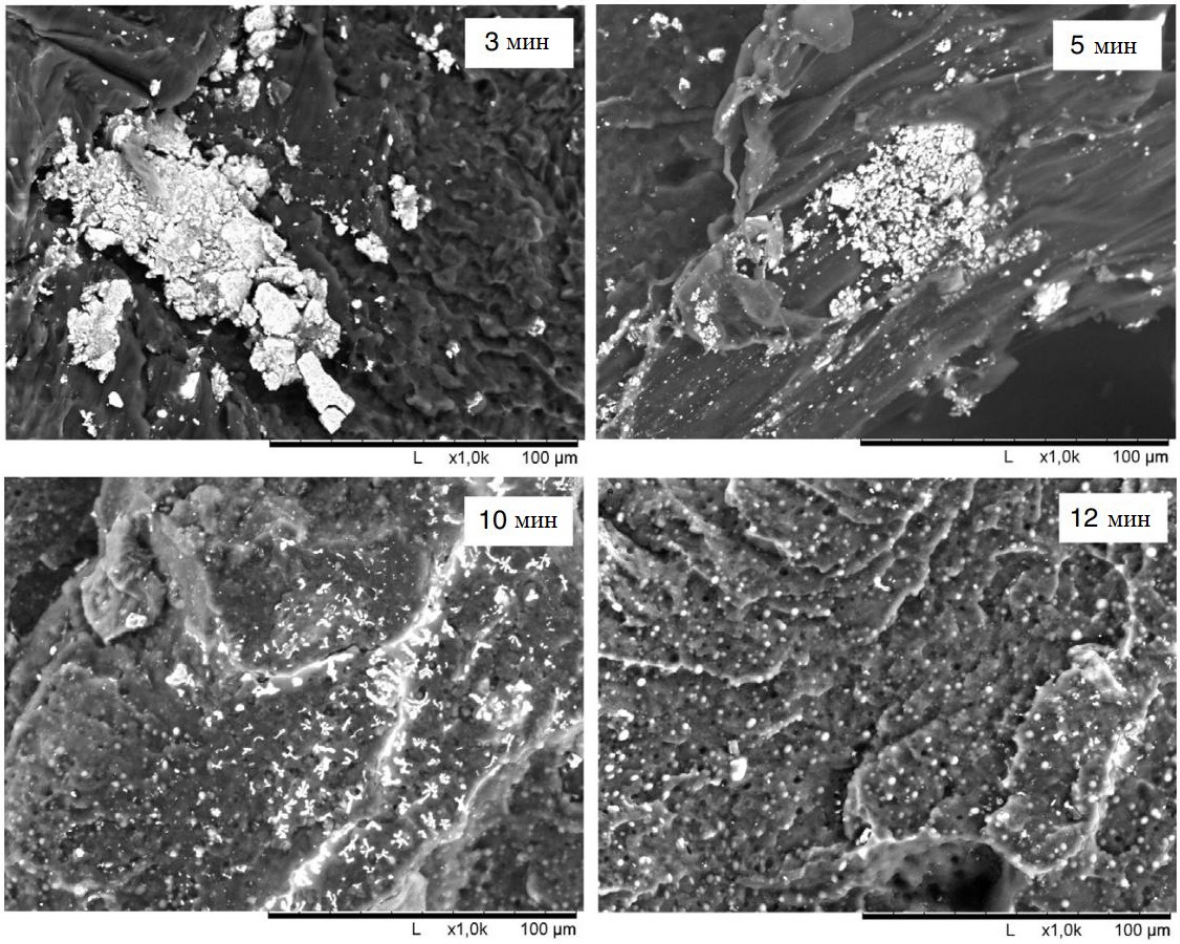


Рисунок 175. Эволюция (микрофотографии, сканирующая электронная микроскопия) экструдированного Evatane 28-05, наполненного 20 мас.% порошков $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, механосплавленных в течение 120 мин, отожженных в течение 1 ч при 700 ^{0}C и обработанных силановой композицией Geniosil GF 56, с течением времени экструзии.

Расстояние между частицами квазикристаллического наполнителя для различных времён смешивания рассчитывалось с использованием микрофотографий, были построены кривые кумулятивного распределения. На рисунке 176 показано изменение расстояния между квазикристаллическими частицами $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в процессе экструзионного смешивания с полимером Evatane 28-05. Расстояние между квазикристаллическими частицами значительно сократилось в процессе экструзии из-за разрушения крупных агрегированных частиц под сдвиговой нагрузкой. В результате, после 12 мин экструзии распределение расстояния между квазикристаллическими частицами становится значительно более равномерным по сравнению с 3–5 мин экструзии.

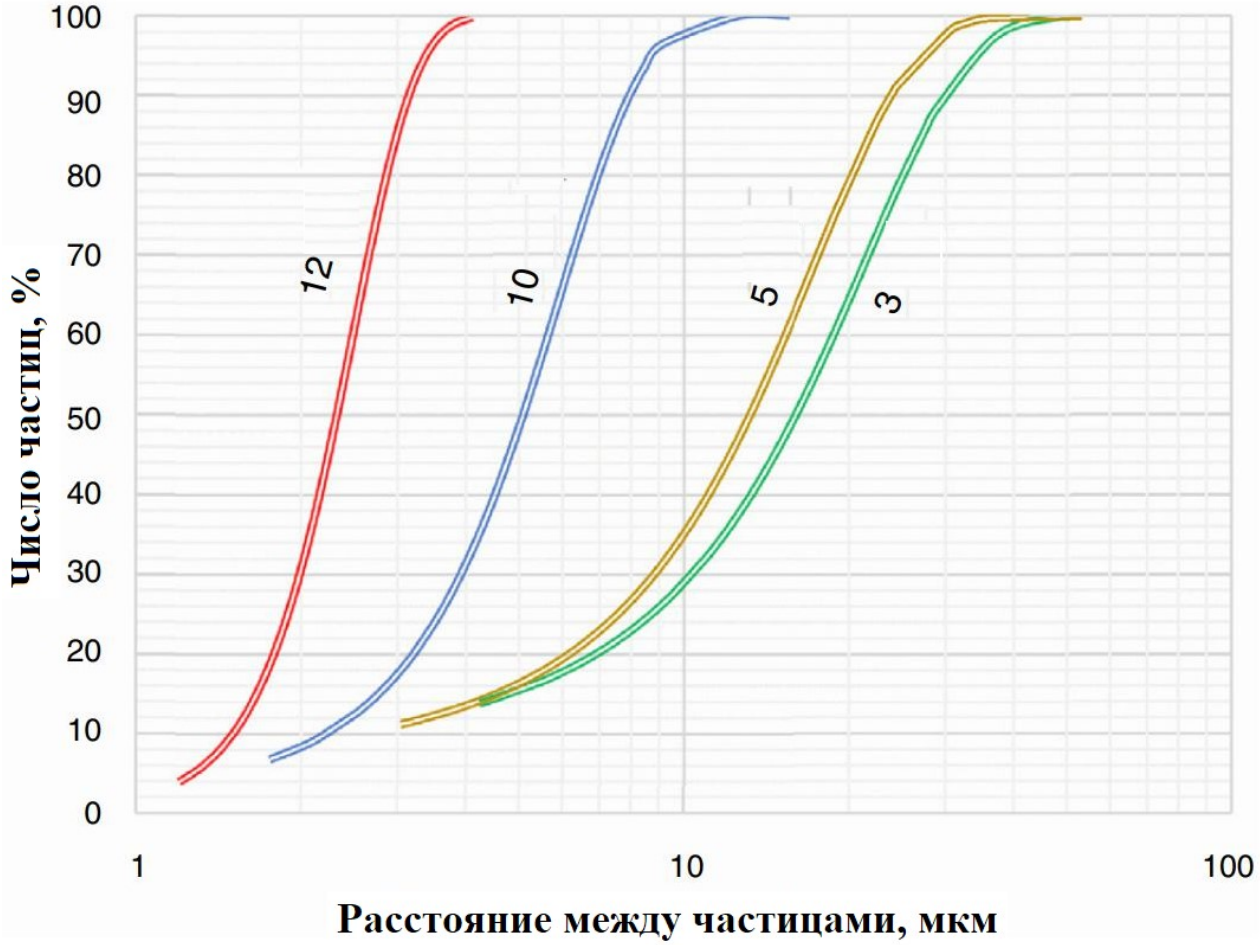


Рисунок 176. Изменение расстояния между квазикристаллическими частицами $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ при экструзионном смешивании с полимером Evatane 28-05, продолжительность смешивания в минутах указана у кривых.

На рисунке 177 показаны концентрационные зависимости скорости течения расплава расплавов на основе Evatane 28-05 и Evatane 28-40, наполненных квазикристаллическими частицами. Различия в течении расплава полимеров, наполненных порошками $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ статистически незначимы. Увеличение приложенной

нагрузки приводит к увеличению скорости течения расплава одинаковым образом для наполненных и ненаполненных полимеров. Массовый показатель текучести (МПТ) полимеров медленно снижался с увеличением содержания наполнителя до 40 масс. %, при этом содержании наполнителя снижение МПТ не превышает 10% от МПТ чистого полимера. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к резкому падению МПТ наполненного полимера.

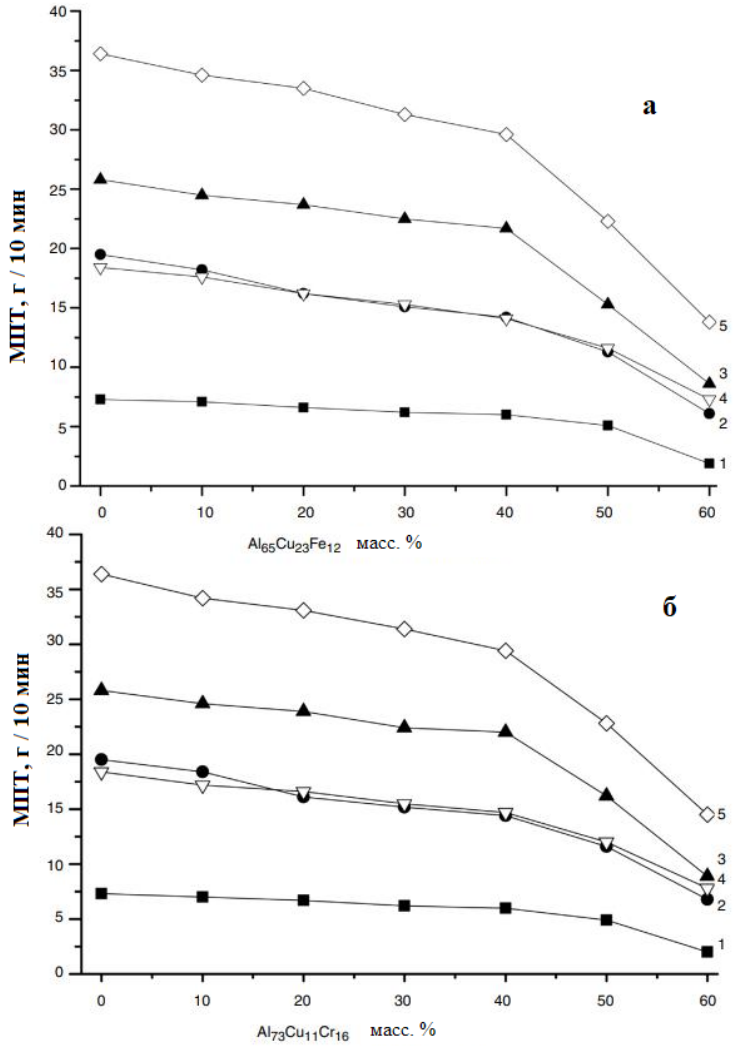


Рисунок 177. Зависимости массового показателя текучести расплава (МПТ) от концентрации наполнителя экструдированных в течение 12 мин при 190 ^{0}C композиций на основе этиленвинилацетата, содержащих (а) порошки $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, механосплавленные в течение 120 мин, отожженные в течение 1 ч при 700 ^{0}C и обработанные силаном Geniosil GF 56, и (б) порошки $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, механосплавленные в течение 120 мин, отожженные в течение 1 ч при 750 ^{0}C 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.

Сравнивая полученные результаты с известными данными для этиленвинилацетата и родственных полимеров, наполненных различными типами неорганических наполнителей, можно сделать вывод, что квазикристаллические наполнители позволяют сохранять МПТ для расплава композитов, близкий к таковому для чистого полимера даже при высоком содержании наполнителей. Например, добавление 40 масс. % гидроксида магния [575] или сульфата магния [576] приводит к снижению МПТ более чем в два раза. Добавление 30 масс. % крахмала приводит к снижению МПТ на 20 % [577], добавление даже 10 масс. % органоглины приводит к снижению МПТ на 30 % [578], добавление 10 масс. % карбоната кальция приводит к снижению МПТ на 10 % [579] по отношению к чистому этиленвинилацетату. Введение в этиленвинилацетат 30 масс. % сажи приводит к снижению МПТ в три раза [580], а 10 масс. % многослойных углеродных нанотрубок приводит к снижению МПТ полимерной смеси на основе этиленвинилацетата почти до нуля [581].

Следует отметить, что реологическое поведение расплавов полимерных композитов, как правило, коррелирует не с массовой, а с объемной долей неорганических наполнителей [582], однако корректный перевод из веса в объемную долю затруднен, поскольку реальная плотность неорганических наполнителей может изменяться из-за процессов агломерации/деагломерации при формировании композита. Поэтому реальная разница в концентрационных зависимостях течения расплава между квазикристаллическими порошками и неорганическими наполнителями, рассмотренная выше, может быть меньше, чем следует из сравнения реологического поведение композитов при использовании весовой доли наполнителей. Тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что разработанные композиты обладают стабильным реологическим поведением с увеличением содержания наполнителя.

Концентрационная стабильность МПТ, показанная на рисунке 177, может быть результатом нескольких факторов. Во-первых, как показано на рисунке 1751, после экструзии квазикристаллические частицы принимают почти сферическую форму. Известно, что реологическое поведение расплавов полимерных композитов зависит от геометрии частиц наполнителя. Использование сферических частиц в качестве наполнителей позволяет сохранять низкую вязкость вплоть до высокого содержания наполнителя, тогда как стержневая и пластинчатая форма частиц наполнителей приводит к резкому увеличению вязкости при относительно низком содержании наполнителей [583]. Во-вторых, химическая природа вещества, используемого для поверхностной обработки наполнителей, может сильно влиять на величину МПТ. Как было показано в [583], поверхностная обработка гидроксида магния стеаратом аммония ведет к росту МПТ

композиций на основе этиленвинилацетата, а обработка γ-аминопропилтриэтоксисиланом сопровождается к резким снижением МПТ. В целом, обработка силанами должна оказывать обратное воздействие на реологическое поведение расплава, поэтому предполагать, что силанизация, использованная в данном исследовании, положительно влияет на реологическое поведение композитных расплавов, было бы необоснованным.

Еще один фактор, приводящий к высокому МПТ полимерных расплавов, наполненных квазикристаллами, может быть связан с очень низкой поверхностной энергией квазикристаллов; например, величина поверхностной энергии для квазикристаллов Al–Cu–Fe составляет 28 кДж/моль [584].

Можно сделать вывод, что используемый путь формирования и обработки квазикристаллических наполнителей позволяет получать 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. %.

4.2.2 Квазикристаллы $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в композиционном материале на основе полифениленсульфида

Исследование влияния наполнителя $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ на структуру и свойства материалов на основе полифениленсульфида (ПФС) проводилось с использованием порошка $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, полученного по методике, описанной в разделе 3.3. *Результаты, изложенные в настоящем разделе, опубликованы в статье [585].*

Для получения порошковых композитов на основе ПФС использовалась планетарная шаровая мельница Fritsch Pulveresette 5. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 10 мм. Соотношение массы обрабатываемого материала и мелющих тел равнялось 1:10 (50 г порошка и 500 г шаров). Скорость вращения составляла 200 об/мин, время измельчения составляло 30 мин, обработка проводилась при температуре окружающей среды. Содержание $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в композитных порошках варьировалось от 1 до 20 мас. %. Оптимизация параметров механоактивационной обработки для получения таких композитов подробно описана в [586]. Объемные образцы материалов на основе ПФС были получены методом термопрессования при температуре 315 °C и давлении 60 МПа. Структуру композитов изучали с помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi TM-1000 (Япония) в режиме получения изображения в обратнорассеянных электронах. Испытание на одноосное растяжение и испытания на

трехточечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине Zwick Z020 (Германия) со скоростями 2 и 5 мм/мин, соответственно. Испытания на изгиб проводили до значений деформации 10 %, при этом разрушение опытных образцов не происходило. Ударную вязкость по Шарпи исследовали с помощью маятникового копра Zwick/Roell (Германия), расстояние между опорами составляло 60 мм. Для испытаний использовали образцы композиционных материалов без надреза. Измерение твердости по Бринеллю проводили с помощью твердомера Zwick/Roell ZHU 2.5 (Германия) со стальным шариком диаметром 5 мм, приложенной нагрузкой 358 Н и временем выдержки под нагрузкой 60 с.

На рисунке 178 показаны микрофотографии структуры ненаполненного ПФС и композитных материалов, и изображения получены на поверхностях разрушения образцов после испытаний на одноосное растяжение. Видно, что как ненаполненный полимер, так и композиты имеют одинаковую форму поверхности разрушения, происходящего по механизму квазихрупкого разрушения. На микрофотографиях наблюдался фронт распространения трещины вместе с относительно небольшими видимыми трещинами. Это свидетельствует о том, что механизм разрушения полученных композитных материалов происходит по механизму микротрещинообразования. Дальнейшее увеличение приложенной нагрузки приводит к слиянию мелких трещин в более крупные, что приводит к образованию магистральной трещины с последующим разрушением материала. Анализ изображений показывает, что микроструктура композитных материалов практически однородна, дефектов нет, но наблюдается пористость. Из рисунков 178, г, д, можно сделать вывод о равномерном распределении наполнителей по телу полимерной матрицы. Микрофотография на рисунке 178, д, показывает хорошую адгезию между полимерной матрицей и наполнителями, что подтверждается отсутствием в структуре поверхностей разрушения видимых пор и пустот, образованных выбросом наполнителя в процессе механических испытаний. Формирование такой структуры приводит к повышению механических характеристик получаемых композитов, поскольку введение жестких частиц квазикристаллла в мягкую полимерную матрицу увеличивает жесткость получаемых композиционных материалов.

Полученные данные показывают, что увеличение содержания QC практически не влияет на прочность композитов при растяжении. Прочность полученных материалов лежит в диапазоне 81–82 МПа во всем диапазоне содержания QC (от 0 до 20 мас. %). На рисунке 179 представлены концентрационные зависимости модуля Юнга и удлинения при разрыве после испытаний на растяжение исследуемых композитов. Модуль Юнга постепенно увеличивается от 2894 МПа для ненаполненного ПФС до 3414 МПа для

композита, наполненного 20 мас. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Это свидетельствует о том, что введение квазикристаллического наполнителя в полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости материала, увеличение содержания наполнителя приводит к более высоким значениям модуля Юнга. Увеличение ударной вязкости сопровождается снижением пластичности композитов, что подтверждается снижением значений удлинения при разрыве с ростом содержания наполнителя. Как видно из рисунка 179, если до 5 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ падение удлинения практически незаметно, то увеличение содержания $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ до 10 и 20 масс % приводит к резкому снижению удлинения при разрыве. Удлинение при разрыве ненаполненного ПФС составляет 10,3%, тогда как для композитов с 10 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ удлинение падает до 6,5%, дальнейшее увеличение содержания $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ до 20 масс. % приводит к незначительному снижению величины удлинения, которая в данном случае составляет 6,3%.

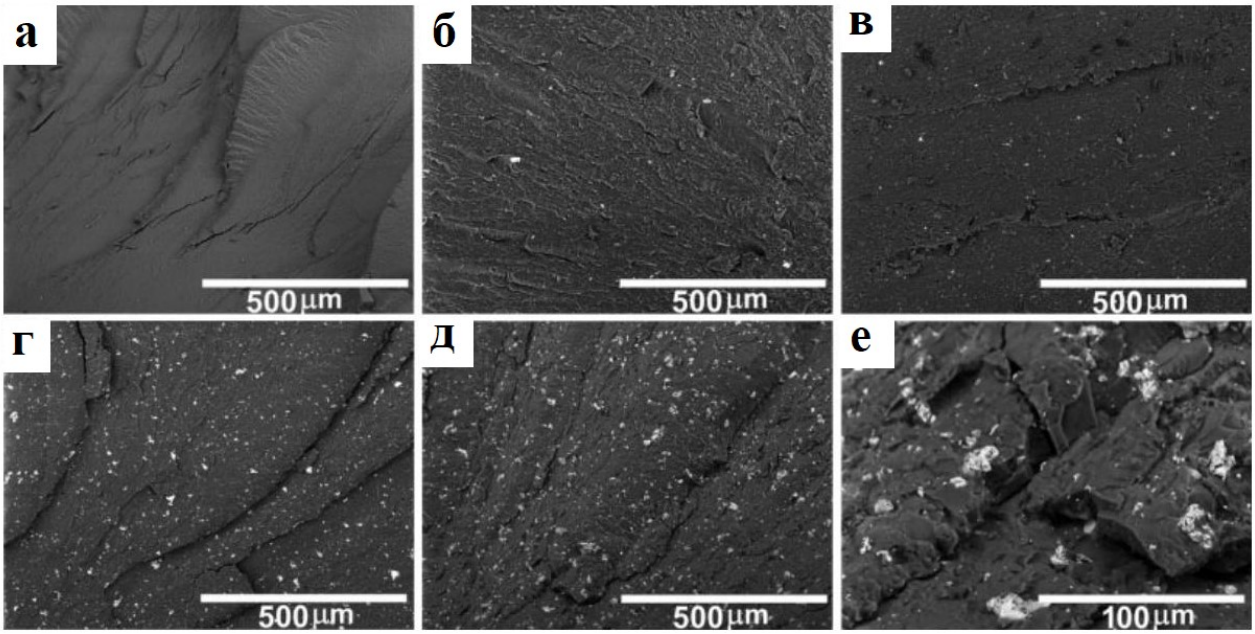


Рисунок 178. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) ненаполненного ПФС (а) и композитов, содержащих 2 (б), 5 (в), 10 (г) и 20 (д), (е) масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$

На рисунке 180 показаны прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе для исследуемых композитов. Прочность на изгиб увеличивается с 81,7 МПа для ненаполненного ПФС до 97,7 МПа для композита, содержащего 20 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Модуль упругости изгиба, как и в случае испытаний на одноосное растяжение, увеличивается с увеличением содержания наполнителя с 2630 МПа для ненаполненного ПФС до 3280 МПа для композита, содержащего 20 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Увеличение механических свойств композитов, наполненных $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, по отношению к ненаполненному ПФС обусловлено высокими механическими свойствами $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и

хорошим межфазным взаимодействием между наполнителем $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и матрицей.

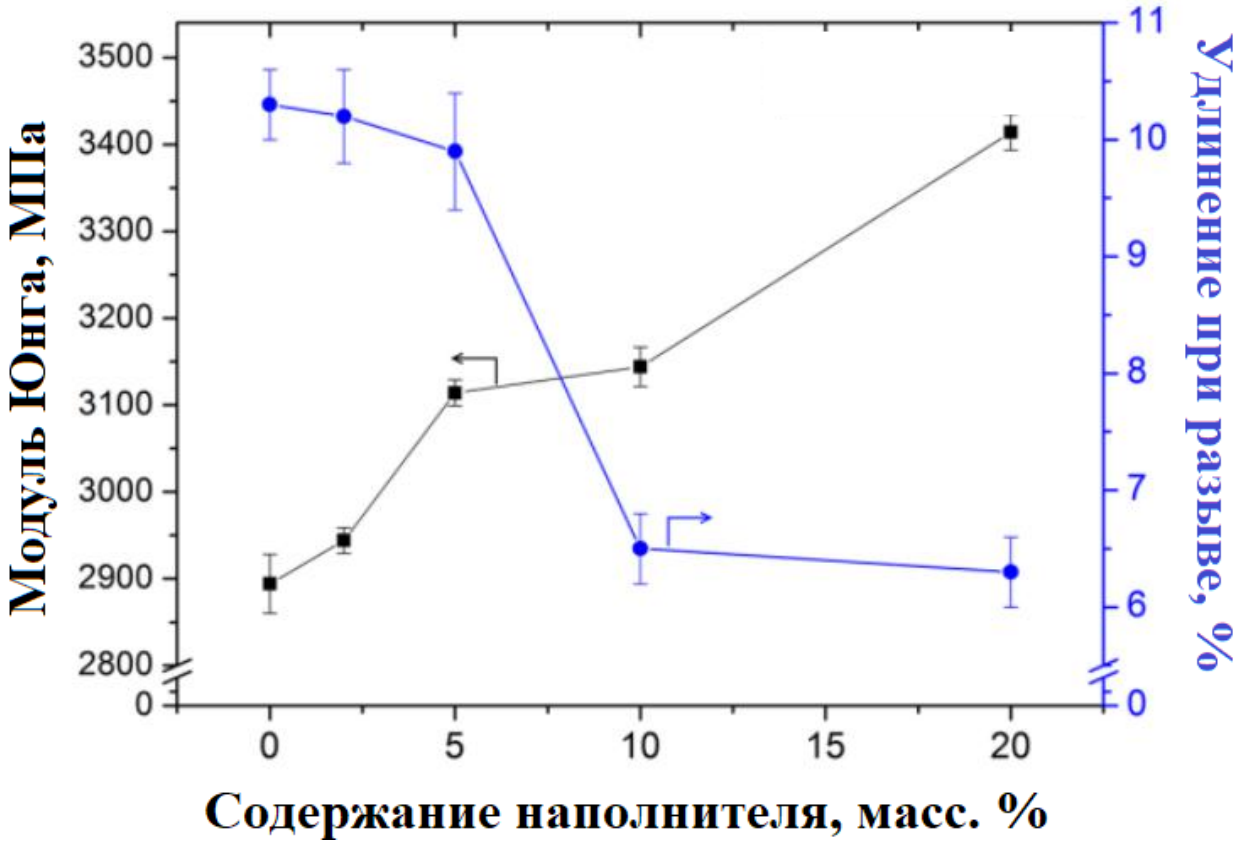


Рисунок 179. Модуль Юнга и удлинение при разрыве композитов на основе ПФС

Полимеры из-за значительного времени релаксации напряжений часто имеют существенную разницу в хрупкости при статических и ударных нагрузках. Ударная вязкость является одним из важнейших механических свойств полимеров и полимерных композитов. Ударная вязкость композитов на основе ПФС с различным содержанием квазикристаллического наполнителя представлена на рисунке 181, а. Было обнаружено, что образцы с содержанием $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$, до 5 масс. % не разрушались при ударных испытаниях, и наблюдалось увеличение значений ударной вязкости, так, значение ударной вязкости для ненаполненного ПФС составляет 105,2 кДж/м^2, тогда как введение в матрицу ПФС 2 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ приводит к увеличению ударной вязкости до 111,3 кДж/м^2. Для композитов с 5 масс .% $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ значение ударной вязкости увеличивается до 128,5 кДж/м^2. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя до 10 и 20 масс .% приводит к разрушению образцов при испытаниях, то есть при высоких степенях наполнения происходит охрупчивание композитов, что сопровождается снижением показателей ударной вязкости, и при максимальной степени наполнения 20 масс .% наблюдается минимальное значение ударной вязкости, равное 83,8 кДж/м^2.

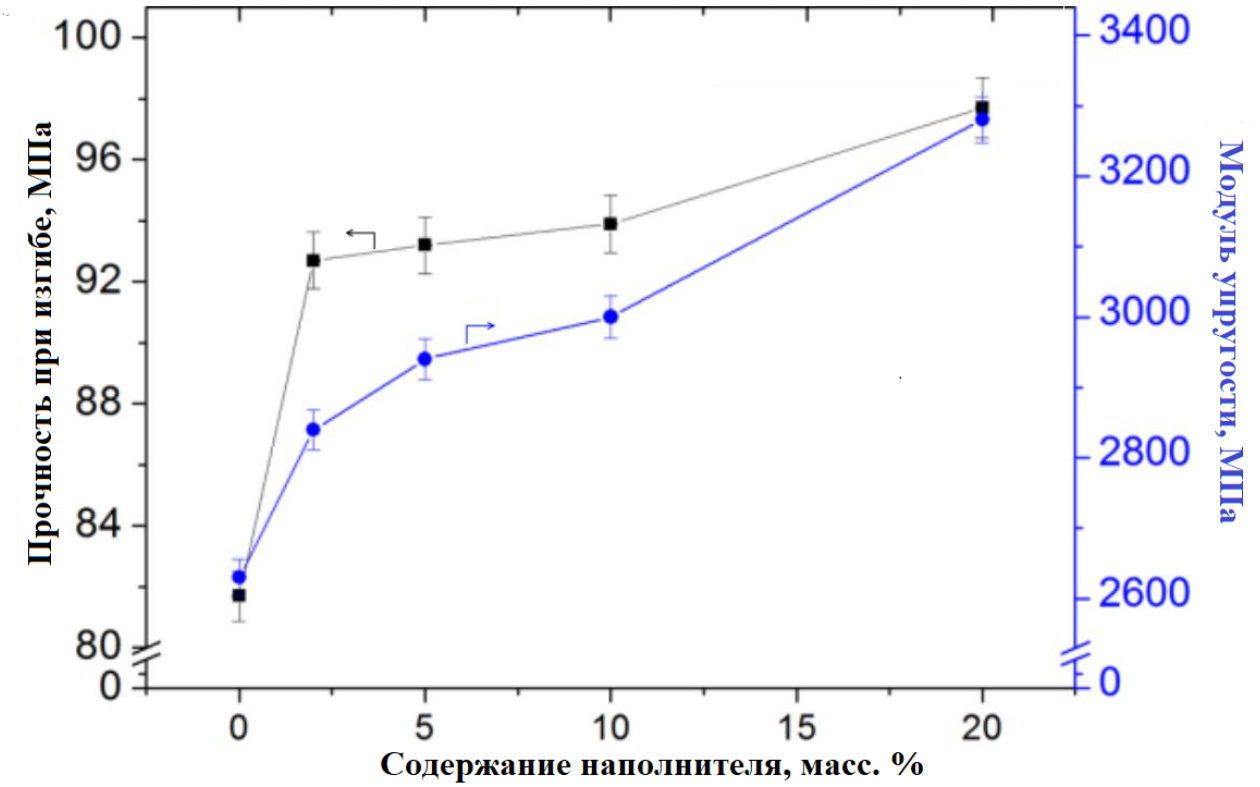


Рисунок 180. Модуль упругости и прочность при изгибе для композитов на основе ПФС

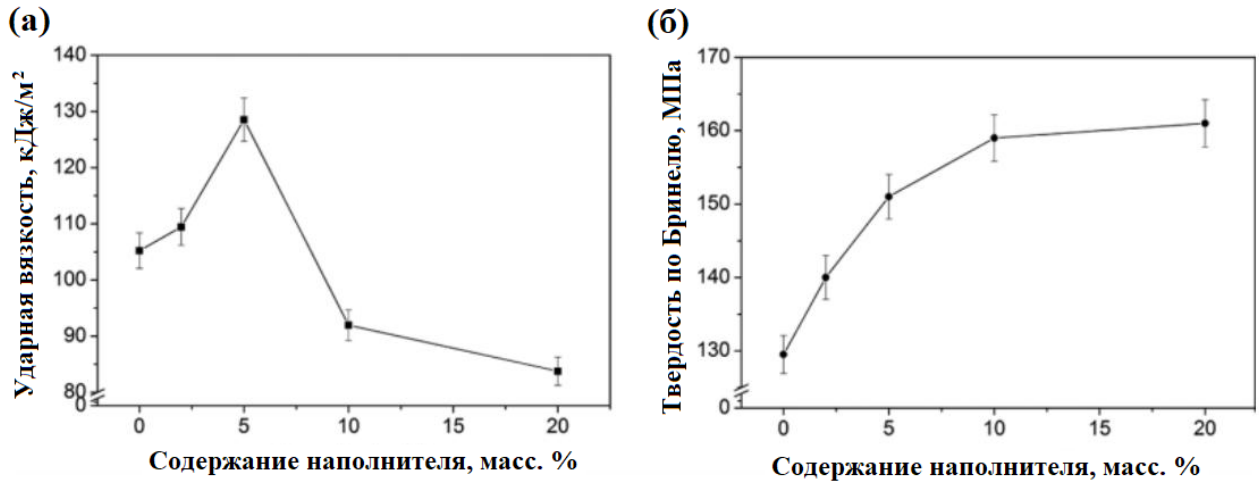


Рисунок 181. Ударная вязкость (а) и твердость (б) композитов на основе ПФС

Концентрационная зависимость твердости по Бринеллю композитов на основе ПФС представлена на рисунке 181, б. Твердость ненаполненного ПФС составляет 129,5 МПа, введение в полимер 2 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ приводит к заметному повышению твердости до 140 МПа. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к повышению твердости, максимальное значение твердости 161 МПа наблюдается для композита, содержащего 20 масс. % $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Постепенное повышение твердости с увеличением содержания наполнителя характерно для композитов ПФС/металл [587].

Наблюдаемое повышение твердости композитных материалов с введением $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ квазикристаллов обусловлено очень высокой твердостью квазикристаллов, которая может достигать значений 8–10 Гпа [555], а в тонких пленках до 14 ГПа при комнатной температуре. Для сравнения, твердость закаленной стали не превышает 8 ГПа. Таким образом, введение квазикристаллов с высокой твердостью в полимеры приводит к повышению твердости получаемых композиционных материалов, что может дать положительный эффект с точки зрения применения разрабатываемых композитов.

Таким образом, исследовано влияние дисперсных частиц квазикристаллов $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ на структурные, механические и термические свойства композитных материалов на основе ПФС. Показано, что введение $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ 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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в ПФС приводит также к повышению ударной вязкости и твердости по Бринеллю. Исследование показало, что квазикристаллический сплав $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ обладает хорошим потенциалом для применения в качестве наполнителей для создания композиционных материалов.

4.2.3 Квазикристаллы $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в композиционном материале на основе фторированного этиленпропилена

Исследование влияния квазикристаллического наполнителя на структуру и свойства композиционных материалов на основе фторированного этиленпропилена проводилось с использованием порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, полученного по методике, описанной в разделе 3.3. *Результаты, изложенные в настоящем разделе, опубликованы в статье [588].*

В качестве полимерной матрицы использовался фторопластовый порошок сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП) (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», г. Кирово-Чепецк, Россия). ФЭП представляет собой мелкодисперсный сферический порошок с размером частиц 8 мкм. В качестве твердосмазочной добавки использовались два типа наполнителей на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Первый (ПТФЭ) — порошок полностью фторированного ПТФЭ марки «Фторопласт-4» ПН со средним размером частиц 50 мкм (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»). Второй (ПТФЭнано) — порошок ПТФЭ торговой марки «Форум» (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия). Порошок имеет сферическую форму с размером частиц 65 нм.

В качестве армирующего и износостойкого наполнителя использовались декагональные квазикристаллические порошки $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$, полученные механическим сплавлением элементарных порошков в течение 120 мин с последующим отжигом при температуре 750 °C в течение 1 ч; содержание декагональной квазикристаллической фазы в порошке составило более 96 об. %, порошок также содержит небольшое количество кристаллической фазы Al_4Cu_9. Средний размер частиц квазикристаллических порошков составил 10 мкм. В качестве теплопроводящего наполнителя использовали тонкомолотый порошок синтетического графита (ГС) со средним размером частиц 25 мкм (ГрафитЭл — Московский электродный завод, г. Москва, Россия). В качестве армирующего наполнителя использовали печной мелкодисперсный технический углерод (ТУ) торговой марки П-234 со средним размером частиц 70 нм (ООО «Карбон», г. Иваново, Россия).

Введение наполнителей в полимерную матрицу ФЭП осуществлялось с помощью лабораторной высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы АПФ-3. Скорость вращения водила составляла 450 мин$^{-1}$, продолжительность перемешивания — 70 мин, в качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 6–9 мм, объем барабана — 900 мл (пара), загрузка материала — 70 г, соотношение шаров и порошка — 14:1. Перечень полученных композиций на основе ФЭП приведен в таблице 29.

Таблица 29. Перечень полученных композиций на основе ФЭП

Состав	Содержание компонентов, масс. %	Обозначение
ФЭП	100	F0
ФЭП-ТУ-$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	97–1.25–1.25	F1.25C1.25Q
ФЭП-ПТФЕнано-$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	95.5–2–2.5	F2nP2.5Q
	93–2–5	F2nP5Q
	88–2–10	F2nP10Q
	85–5–10	F5nP10Q
ФЭП-ПТФЕнано-$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$-ГС	83–2–10–5	F2nP10Q5G
	78–2–5–15	F2nP5Q15G
ФЭП--ПТФЕ-$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$	93.75–5–1.25	F5P1.25Q
	92.5–5–2.5	F5P2.5Q
	90–5–5	F5P5Q
	85–5–10	F5P10Q

Образцы для испытаний изготавливались на лабораторной литьевой машине HAAKE MiniJet (Thermo Fisher Scientific, Карлсруэ, Германия) при температуре цилиндра 380 °C, давлении впрыска 600 бар (время 25 с), температуре пресс-формы 160 °C и постдавлении 200 бар (время 60 с). Перед литьем под давлением измельченные порошковые смеси высушивались при температуре 140 °C в течение 1 ч. Мы использовали две различные литьевые формы. Поверхности разрыва композитного образца на основе после испытания

на растяжение, и поверхности излома, подготовленные путем разламывания образцов в жидком азоте, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа TM-1000 (Hitachi Ltd., Токио, Япония). Плотность композитных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде и этиловом спирте. Твердость композитных образцов по шкале Шора D измеряли с помощью ручных дюрометров ТШ-Д

Испытание на растяжение проводили при комнатной температуре с использованием универсальной разрывной испытательной машины Zwick/Roell Z020 (Zwick GmbH, Ульм, Германия) и высокоточной системы измерения деформации MultiXtens. Скорость испытания составляла 20 мм/мин. Количество образцов, испытанных для получения одной экспериментальной точки при испытании на растяжение, было не менее 5.

Температуропроводность измеряли в диапазоне температур от 25 до 200 °C с использованием прибора NETZSCH LFA447 NanoFlash (Netzsch GmbH, Selb, Германия). Исследование проводилось с использованием цилиндрических образцов диаметром 12,7 мм и толщиной 1–1,5 мм. Удельные теплоемкости C_p композитных материалов в диапазоне температур от 25 до 350 °C измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 Phoenix F1 (Netzsch GmbH). Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda(t) = a(t) \cdot d_k \cdot C_p(t) \quad (36)$$

где $\lambda(t)$ — коэффициент теплопроводности при определенной температуре t, Вт/(м·К); $a(t)$ — температуропроводность при определенной температуре t, мм^2/с; d_k — плотность материала, г/см^3; $C_p(t)$ — удельная теплоемкость, Дж/(г·К).

Трибологические испытания полученных формованных материалов проводились по режиму «штифт-диск» на машине трения Cetr UMT-3 (Bruker Corp., Billerica, MA, USA). Испытания на износ при сухом скольжении проводились при комнатной температуре, нагрузке 2 Н и скорости скольжения 0,5 м/с. Продолжительность каждого испытания составляла 30 мин. Форма образца испытательного штифта представляла собой цилиндр Ø15 × 5 мм с двумя полусферами, то есть контакт штифта со стальным контртелом являлся точечным, а не плоским. Износ образцов рассчитывался по потере объема (V) материала после 30 мин скольжения по следующей формуле:

$$V = \frac{1}{6}\pi h(h^2 + 3r^2) \quad (37)$$

где h — потеря высоты образца, мм, r — радиус пятна износа образца, мм. Потеря высоты образца определяется датчиком трибологической машины в процессе испытания. Диаметр

пятна износа образцов определялся через 30 мин с помощью оптического микроскопа, оснащенного измерительной шкалой с ценой деления 0,05 мм. Контртелом служил диск из нержавеющей стали 440С Ø70 × 10 мм. Перед каждым испытанием поверхность контртела полировалась алмазной пастой до получения шероховатости Ra = 0,08 мкм.

Температуропроводность ненаполненного ФЭП и композитов на его основе измеряли в диапазоне температур 25–200 °С. Квазикристаллы обладают низкой теплопроводностью, поэтому их присутствие оказывает незначительное влияние на температуропроводность материала, незначительное увеличение температуропроводности обнаружено только для образца, содержащего 10 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. На рисунке 182 представлены температурные зависимости теплопроводности композитов на основе ФЭП в диапазоне 25–200 °С. Для всех составов наблюдается линейное уменьшение теплопроводности материала с ростом температуры. Введение 10 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (кривая 2) практически не влияет на теплопроводность материала относительно ФЭП (кривая 1). Добавление же 5 (кривая 3) или 15 масс % (кривая 4) графитового порошка приводит к увеличению теплопроводности ФЭП в 1,5 и 2,5 раза соответственно.

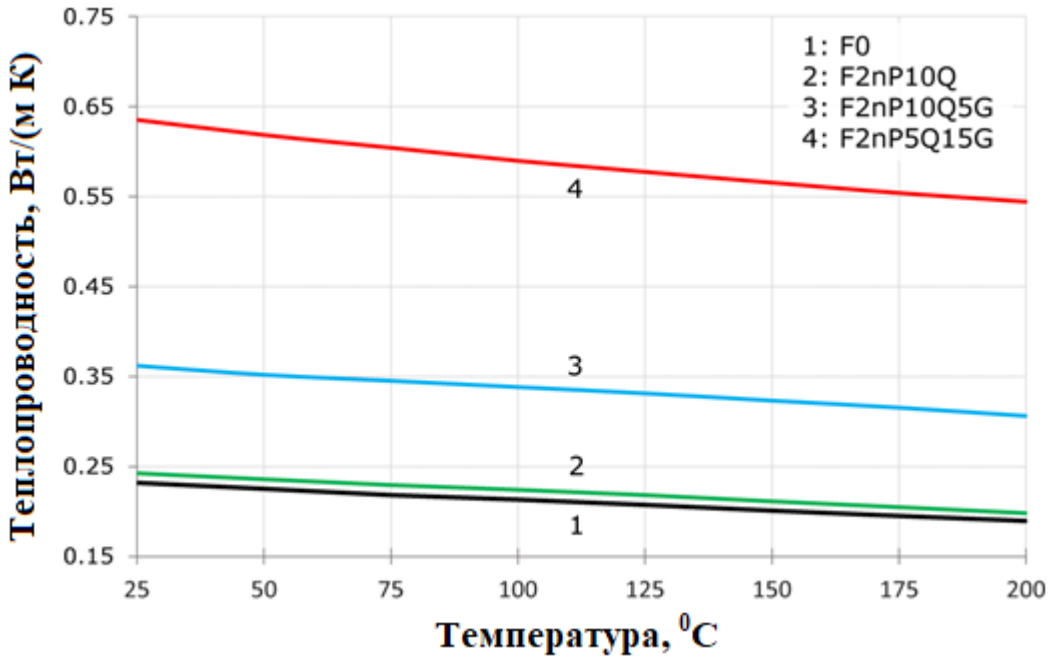


Рисунок 182. Температурные зависимости теплопроводности для ненаполненного ФЭП и композитов на его основе

Результаты механических испытаний ненаполненного ФЭП и композитов на его основе представлены в таблице 30. Присутствие небольшого количества квазикристаллов и технического углерода в матрице ФЭП (таблица 30, № 2) привело к увеличению твердости по Шору D с 57,5 до 59, прочностные свойства этого композита сопоставимы с таковыми у ненаполненного ФЭП. Введение 5 масс .% наполнителя ПТФЭ или ПТФЭнано (таблица 30,

№ 3–6; 10) оказывает негативное влияние на твердость по Шору D и относительное удлинение при разрыве композита, что может свидетельствовать об образовании агломератов частиц ПТФЭ в матрице ФЭП. Для композитов, содержащих 2 масс. % ПТФЭнано, увеличение содержания $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ с 2,5 до 10 масс.% (таблица 30, № 7–9) приводит к увеличению твердости по Шору D с 57,5 до 61,5 и модуля упругости материала при растяжении с 0,59 до 0,7 ГПа. Введение $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ привело к увеличению температуры размягчения по Вика (VST) композита на основе FEP с 83,7 до 97,2 °C. Можно отметить, что значения VST тесно связаны с твердостью и модулем Юнга материала, чем выше твердость/модуль, тем самые высокие значения VST были достигнуты.

Таблица 30. Результаты механических и термомеханических свойств ненаполненного ФЭП и композитов на его основе.

№	Состав	Твердость по Шору D	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	VST, °C
1	F0	57.5 ± 1	0.59 ± 0.01	15.4 ± 0.4	295 ± 11	83.7 ± 0.5
2	F1.25C1.25Q	59 ± 1	0.6 ± 0.01	15.4 ± 0.1	295 ± 9	–
3	F5P1.25Q	55 ± 1	0.55 ± 0.01	14.1 ± 0.1	136 ± 9	–
4	F5P2.5Q	56 ± 1	0.57 ± 0.01	14.7 ± 0.1	48 ± 4	82.9 ± 0.4
5	F5P5Q	57.5 ± 1	0.6 ± 0.01	14.9 ± 0.2	44 ± 2	84.2 ± 0.5
6	F5P10Q	60 ± 1	0.66 ± 0.01	15.4 ± 0.1	34 ± 2	86.8 ± 0.5
7	F2nP2.5Q	58.5 ± 1	0.61 ± 0.01	14.7 ± 0.4	294 ± 16	87.1 ± 0.6
8	F2nP5Q	59.5 ± 1	0.64 ± 0.01	14.3 ± 0.2	280 ± 10	91.2 ± 0.7
9	F2nP10Q	61.5 ± 1	0.7 ± 0.01	14.4 ± 0.2	147 ± 7	97.2 ± 0.7
10	F5nP10Q	52 ± 1	0.69 ± 0.01	13.6 ± 0.8	55 ± 5	–

На рисунке 183 представлена микрофотография поверхности разрушения образца F2nP10Q, полученной путем разламывания образца в жидком азоте, и её инвертированное бинарное изображение. Распределение частиц наполнителя по размеру находится в пределах 0,5–4,5 мкм Распределение наполнителя в матрице FEP изучалось с использованием инвертированного бинарного изображения, количество частиц рассчитывалось в каждой ячейке, среднее число частиц в ячейке составило 20 ± 4. Анализируя представленное инвертированное бинарное изображение, можно заключить, что использование механоактивационного метода для приготовления композита обеспечило равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

Кривые нагрузка-деформация для ненаполненного ФЭП и композитов на его основе представлены на рисунке 184. Поведение ненаполненного ФЭП (кривая 1) является обычным для пластичного полукристаллического термопластика с большими деформациями при растяжении до локального разрушения. Кривая 1 включает следующие

стадии: упругая деформация (0 – 2,5 %) — текучесть (2,5 – 12,5 %) — образование шейки (12,5 – 25 %) — холодная кристаллизация (25 – 200 %) — деформационное упрочнение (200 – 280 %) — разрушение. Область образования шейки для ненаполненного ФЭП плохо выражена, поскольку образец истончается очень однородно. Кривая растяжения для состава F2nP2.5Q (кривая 2) включает те же стадии, что и для ненаполненного ФЭП, но при этом наблюдается появление выраженного зуба текучести, расширение области шейки (12,5 – 75 %) и значительное сужение области деформационного упрочнения (260 – 280 %).

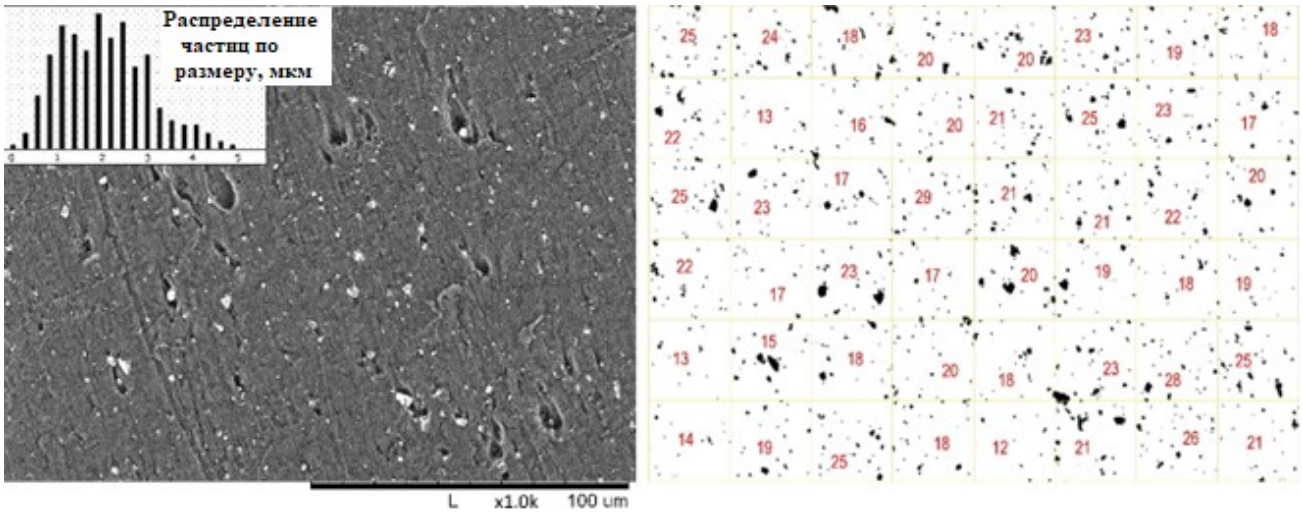


Рисунок 183. Микрофотография (сканирующая электронная микроскопия) поверхности излома F2nP10Q, полученной разламыванием образца в жидком азоте, и инвертированное бинарное изображение с сеткой (изображено число частиц в каждой ячейке).

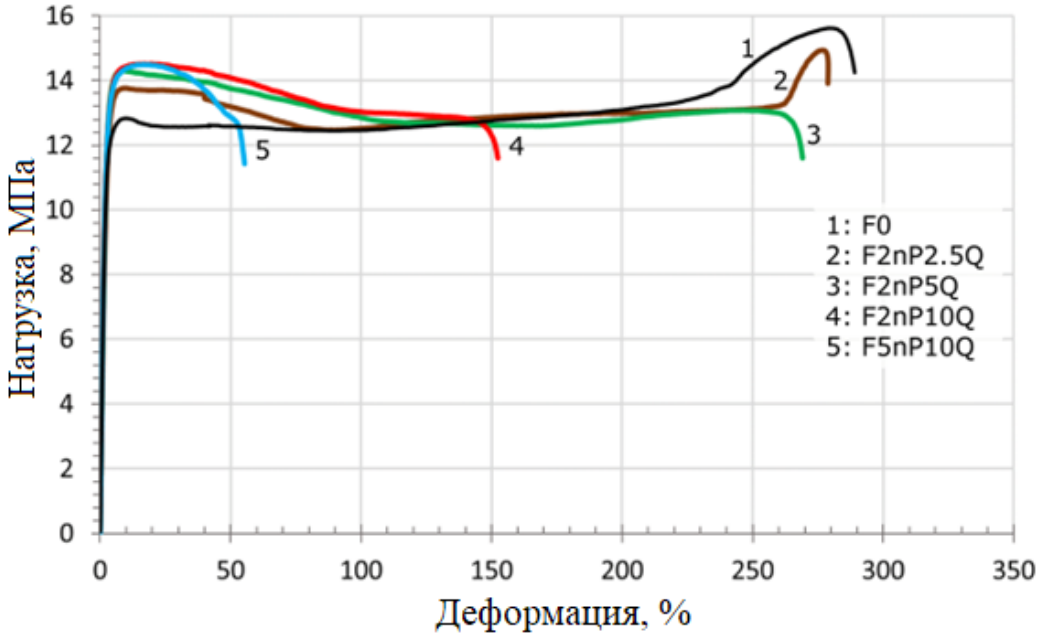


Рисунок 184. Кривые растяжения ненаполненного ФЭП и композитов на его основе.

Снижение текучести композиционных образцов в основном обусловлено увеличением жесткости материала при добавлении $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Расширение области шейки показывает увеличение неоднородности в структуре композита при добавлении дисперсных наполнителей, что вызывает рост внутренних локальных напряжений. Кривая растяжения F2nP5Q (кривая 3) отличается от кривых для композита F2nP2.5Q и чистого FEP (кривые 1 и 2): предел текучести увеличивается, область шейки расширяется (12,5–120 %), а деформационное упрочнение исчезает. Предел прочности на растяжение достигается после прохождения области текучести. Деформационное упрочнение является главным следствием ориентации цепи, молекулы выстраиваются параллельно направлению растяжения в холоднотянутых областях как аморфных, так и кристаллических областей ФЭП. Исчезновение деформационного упрочнения может свидетельствовать о существенном изменении молекулярной структуры полимера. Композит F2nP10Q показал примерно двукратное снижение пластичности материала (рисунок 184, кривая 4). По сравнению с F2nP5Q (рисунок 184, кривая 3) область холодной кристаллизации сильно сузилась (115 – 140%). Для композита F5nP10Q разрушение материала происходит сразу после прохождения стадии текучести (рисунок 184, кривая 5), пластичность F5nP10Q снижается в 6 раз относительно чистого ФЭП, что свидетельствует о высоком уровне дефектности структуры этого композита.

Повышенная пористость образца F5nP10Q заметна при визуальном осмотре и подтверждается микрофотографиями (сканирующая электронная микроскопия) поверхности разрыва образцов после испытаний на растяжение (рисунок 185). Поверхность разрыва образца F2nP10Q включает фибриллярную структуру, образованную одноосной деформацией образца во время испытания на растяжение, тогда как поверхность разрыва образца F5nP10Q обладает значительно менее выраженной фибриллярной структурой (хрупкое разрушение) и содержит большие пустоты (300–500 мкм).

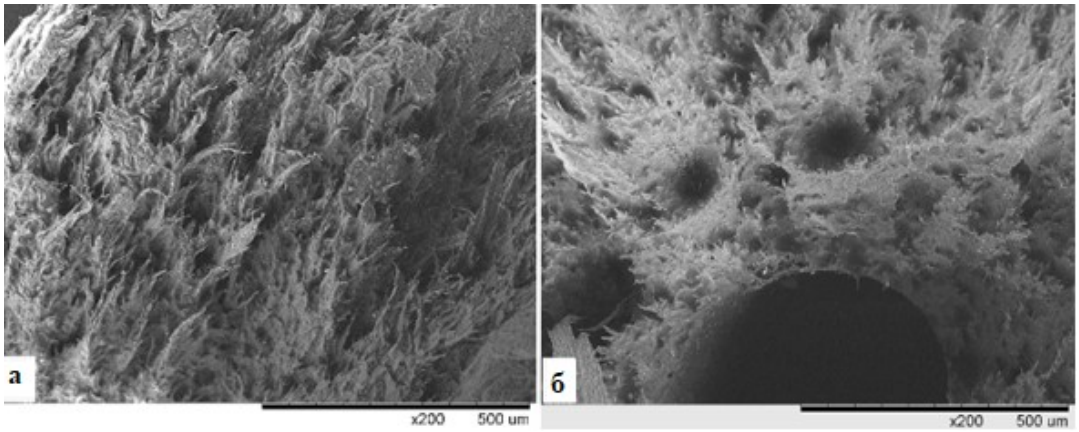


Рисунок 185. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) поверхности разрыва после испытания на растяжение образцов F2nP10Q (а) и F5nP10Q (б).

Результаты испытаний на износ и коэффициент трения композитов на основе ФЭП после 30 мин сухого трения приведены в таблице 31. Ненаполненный ФЭП показал чрезвычайно высокий износ (1 мм^3) и высокий коэффициент трения (0,36). Введение небольшого количества (1,25 – 2,5 масс. %) $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ приводит к снижению износа в 16–20 раз (таблица 31, № 2 – 4, 7), а также снижает коэффициент трения до 0,27. С увеличением содержания $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ до 5 – 10 масс. % износ композиционных материалов снижается в 50 – 65 раз (таблица 31, № 5, 6, 8, 9) относительно ненаполненного ФЭП, но коэффициент трения при этом возрастает. Для улучшения антифрикционных свойств композита были добавлены твердосмазочные добавки ПТФЕ. Наполнитель ПТФЕнано более эффективен с точки зрения минимизации коэффициента трения (таблица 31, № 8, 9), чем наполнитель ПТФЕ (таблица 31, № 5, 6). При изменении содержания $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в интервале концентраций 2,5 – 10 масс. % коэффициент трения композитов, содержащих ПТФЕнано остается на неизменном уровне 0,24–0,25. При использовании крупного порошка ПТФЕ коэффициент трения увеличивается с 0,25 до 0,28 при изменении содержания $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ с 2,5 до 10 масс. %. Следует отметить, что положительный эффект ПТФЕнано достигается уже при его содержании 2 масс. %, что не оказывает отрицательного влияния на механические свойства композиционного материала, тогда как увеличение содержания ПТФЕнано до 5 масс. % приводит к существенному снижению пластичности композита, что показали испытания на растяжение.

Таблица 31. Значения износа и коэффициента трения ФЭП и композитов на его основе после 30 мин испытаний на сухое трение

№	Состав	Износ, мм^3	Коэффициент трения
1	F0	1.038 ± 0.189	0.36 ± 0.03
2	F1.25C1.25Q	0.064 ± 0.019	0.27 ± 0.02
3	F5P1,25Q	0.064 ± 0.009	0.25 ± 0.02
4	F5P2.5Q	0.062 ± 0.019	0.27 ± 0.01
5	F5P5Q	0.029 ± 0.015	0.28 ± 0.02
6	F5P10Q	0.013 ± 0.002	0.28 ± 0.02
7	F2nP2.5Q	0.057 ± 0.008	0.24 ± 0.01
8	F2nP5Q	0.02 ± 0.006	0.24 ± 0.01
9	F2nP10Q	0.015 ± 0.006	0.25 ± 0.01
10	F5nP10Q	0.024 ± 0.007	0.24 ± 0.01
11	F2nP5Q15G	0.013 ± 0.005	0.23 ± 0.01

На рисунке 186 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 × 10^{-4} мм/с), снижающаяся до 3,5 ×

10^{-4} мм/с в течение 5 мин испытаний. В интервале времени 5 – 30 мин снижение существенно замедляется (с 3,5 × 10^{-4} до 1,2 × 10^{-4} мм/с), однако значение скорости износа после 30 мин скольжения остается на высоким. Для композита, содержащего 2,5 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (рисунок 186, кривая 2), начальная скорость износа снижается в 2 раза и более (3,3 × 10^{-4} мм/с) относительно незаполненного ФЭП с дальнейшим уменьшением до 1,5 × 10^{-4} мм/с в течение следующих 2 мин скольжения. Через 10 мин скольжения скорость износа композита F2nP2.5Q приближается к нулевому значению. В результате объемный износ F2nP2.5Q после 30 мин скольжения существенно меньше (0,057 $мм^3$), чем у чистого ФЭП (1 $мм^3$). При увеличении концентрации $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ до 5 масс. % (рисунок 186, кривая 3) наблюдается дальнейшее снижение скорости износа на ранней стадии (с 3,3 × 10^{-4} до 2,1 × 10^{-4} мм/с), объемный износ образца F2nP5Q составил 0,02 $мм^3$. При дальнейшем увеличении содержания $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ до 10 масс. % кривая износа не претерпевает заметных изменений (рисунок 186, кривая 4). Постепенное снижение скорости износа со временем происходит за счет увеличения площади контакта по мере увеличения диаметра пятна износа. Таким образом, введение $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в матрицу ФЭП способствует быстрому образованию за счет сокращения периода приработки устойчивого пятна износа с меньшим диаметром (1 мм), чем у чистого ФЭП (2,6 мм).

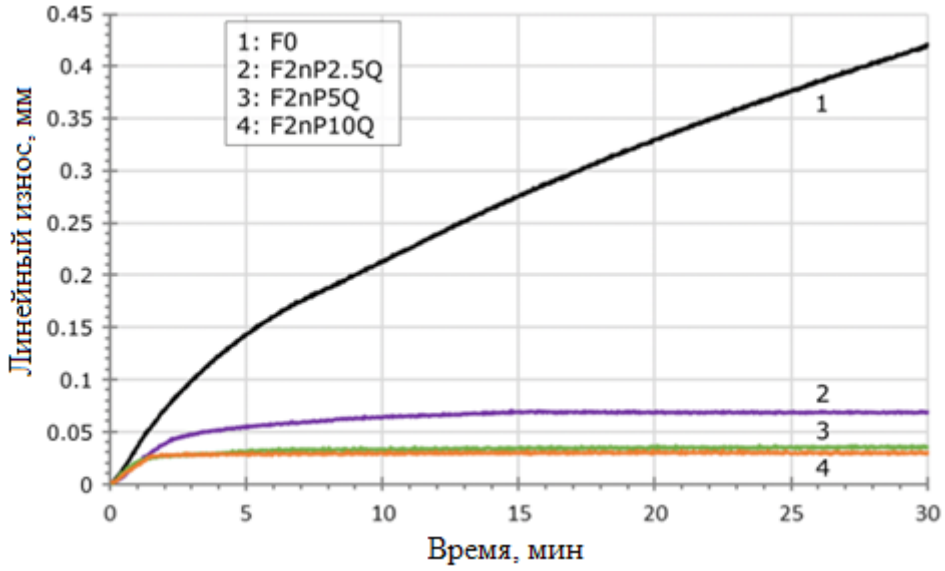


Рисунок 186. Зависимость линейного износа от времени для ФЭП и композитов на его основе

Возможные механизмы повышения износостойкости ФЭП при введении в него частиц $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ могут быть следующими. Первое объяснение заключается в том, что при фрикционном контакте ФЭП со стальным контртелом наполнитель $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ обладает хорошей несущей способностью, что ограничивает износ и повреждение мягкой

матрицы ФЭП. Второй механизм может заключаться в образовании устойчивой фрикционной пленки переноса ФЭП/$Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ на поверхности контртела [589], которая защищает композит от воздействий неровностей стального контртела. Это объяснение подтверждается анализом оптических изображений стальных контртел после контакта с композитом F0 и F1.25C1.25Q (рисунок 187). Срок службы чистого ФЭП очень ограничен, поскольку он не может образовывать прочную пленку переноса на стальном контртеле, образуя крупные хлопьевидные частицы износа во время процесса трения. Для композита F1.25C1.25Q можно наблюдать фрикционный перенос слоя на поверхность ответной части.

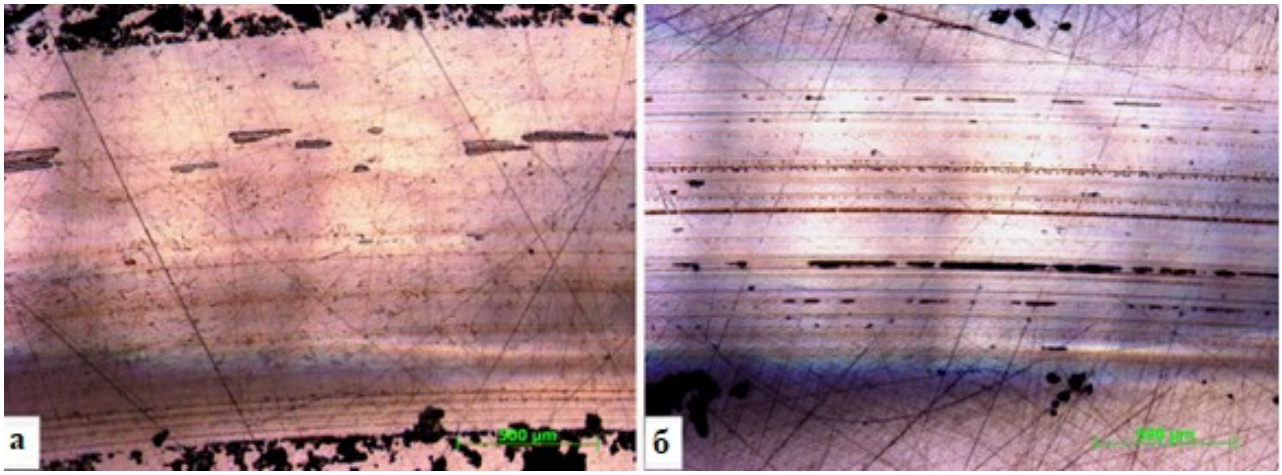


Рисунок 187. Оптические изображения поверхностей стального контртела после 30 мин сухого скользящего контакта с чистым ФЭП (а) и ФЭП содержащим 1,25 масс. % ТУ и 1,25 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ (б).

На рисунке 188 показано изменение коэффициента трения со временем для ненаполненного ФЭП и композитов на его основе. Для чистого ФЭП коэффициент трения быстро увеличивается на начальном этапе, затем он достигает плато (0,36) после 5 мин скольжения, что соответствует переходу износа от высокой скорости к низкой. Также на графике можно заметить повышенный уровень шума трения, что можно объяснить плохими характеристиками трения скольжения ненаполненного ФЭП. Для композитов, содержащих ПТФЕ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$наблюдается схожее поведение: быстрое увеличение коэффициента трения до 0,3 на начальном этапе скольжения (0,5 мин), за которым следует быстрое снижение до 0,18 (1,5 мин), затем наблюдается устойчивый рост коэффициента трения с последующим выходом на плато.

Наблюдались различия во влиянии твердых смазочных добавок ПТФЭ на износ композита. Для композитов, содержащих ПТФЭнано, плато наступает на 5 мин раньше, а значение коэффициента трения ниже (0,24), чем для композитов, содержащих крупнодисперсный наполнитель ПТФЭ (0,27). Это можно объяснить лучшим

распределением частиц ПТФЭнано, чем обычного ПТФЭ, в матрице ФЭП в процессе изготовления и более эффективным распределением на поверхности контртела на этапе приработки скольжения. Одной из ключевых особенностей порошка ПТФЭнано является его способность быстро покрывать контактную поверхность. По-видимому, этим объясняется резкое снижение коэффициента трения до 0,16, наблюдаемое для композита F2nP5Q на этапе приработки. Последующее увеличение коэффициента трения можно объяснить постепенным ростом концентрации частиц $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ в области контакта по мере развития пятна износа. Добавление 15 масс. % мелкодисперсного графитового порошка приводит к быстрой стабилизации коэффициента трения на этапе приработки (рисунок 188, кривая 4), выход на плато при коэффициенте трения 0,23 в этом случае наступает через 0,5 мин скольжения.

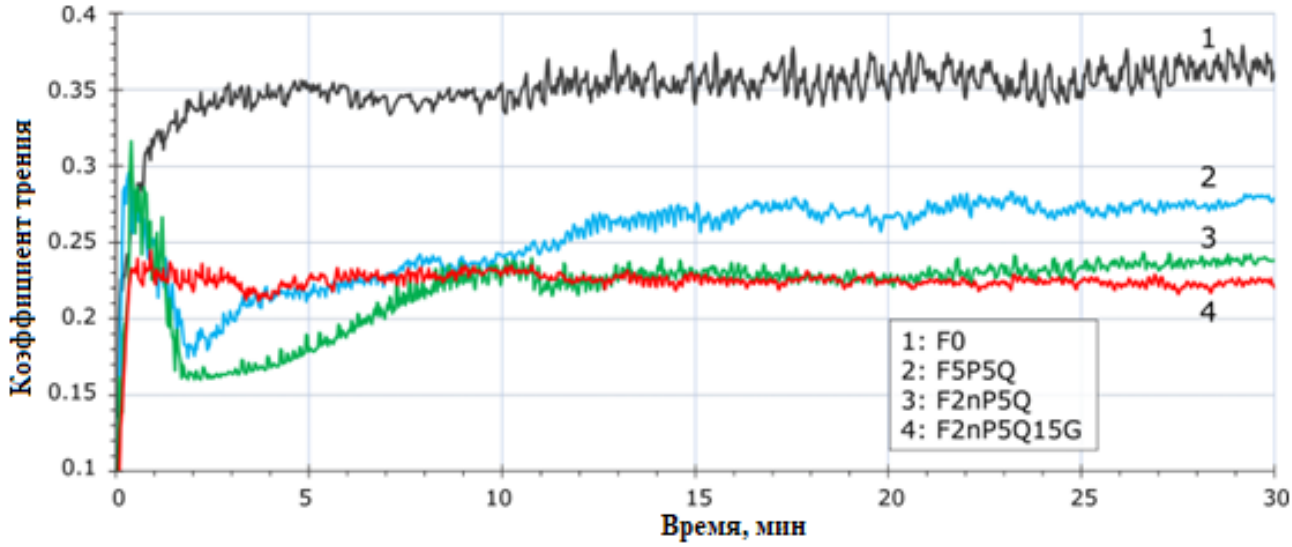


Рисунок 188. Зависимость коэффициента трения от времени для ФЭП и композитов на его основе.

Таким образом, с применением механоактивационной обработки получены износостойкие композиты на основе фторированного этиленпропилена, упрочненного квазикристаллическими частицами $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Полученные композиты обладают высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками. Как и в случае металлической матрицы, обнаружено **одновременное повышение износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей**, добавление 5 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.повышает износостойкость при сухом трении в 50 раз. Предложен и экспериментально подтвержден механизм, обеспечивающий повышение износостойкости полимера при введении в него частиц $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.

4.3 Заключение по Главе 4

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. Термическая устойчивость приготовленных композитов была невысока, взаимодействие квазикристалла с Al матрицей начинается уже при 400 ^{0}C. Продолжительность механоактивационной обработки при получении композиционных материалов не оказывает влияния на температуру начала химического взаимодействия квазикристалла с алюминием, интенсивность этого взаимодействия существенно возрастает 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 объемных композитов, полученных из порошковых статическим компактированием. 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 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.

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 частицах квазикристаллической 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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Исследовано реологическое поведение квазикристаллических частиц $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ 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. %.

Исследовано влияние квазикристаллического наполнителя $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ на структуру и свойства композиционных материалов на основе полифениленсульфида. Показано, что введение $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$.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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ в полифениленсульфидприводит также к повышению ударной вязкости и твердости по Бринеллю.

С применением механоактивационной обработки получены износостойкие

композиты на основе фторированного этиленпропилена, упрочненного квазикристаллическими частицами $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Полученные композиты обладают высокими физико-механическими и трибологическими характеристикам., добавление 5 масс. % $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.повышает износостойкость при сухом трении в 50 раз. Предложен и экспериментально подтвержден механизм, обеспечивающий повышение износостойкости полимера при введении в него частиц $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.

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 тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr. Выполнен анализ особенностей взаимодействия компонентов в исследуемых тройных и двойных краевых системах при твердофазном деформационном воздействии, выявлены условия образования квазикристаллических фаз в исследуемых системах при механосплавлении и последующем нагреве, исследована эволюция локального атомного окружения при формировании квазикристаллической фазы.

Исследованы процессы 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 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 металломатричных 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.

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 D_3.

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 дилатометре до 950 ^{0}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 $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ 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 механоактивациии.

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 объемных 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W.D. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // Physical Review Letters. 1984. V. 53. P. 1951-1953.

2. Raghavan V. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. Calcutta: Indian Institute of Metals 1992. P. 86-96.

3. Zhang L.M., Lück R. Phase diagram of the Al–Cu–Fe quasicrystal-forming alloy system. IV. Formation and stability of the φ-$Al_{10}Cu_{10}Fe_1$ phase // Zeitschrift für Metallkunde. 2003. V. 94. P. 341-344.

4. Zhu L., Soto-Medina S., Cuadrado-Castillo W., Hennig R.G. New experimental study on the phase diagram, of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming system // Materials and Design. 2019, V. 185. P. 108186.

5. Gratias D., Calvayrac Y., Devaud-Rzepski J., Faudot F., Harmelin M., Quivy A., Bancel P.A. The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 153&154. P. 482-488.

6. Zhang L.M., Lück R. Phase equilibria of the icosahedral Al–Cu–Fe phase // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 342. P. 53–56.

7. Pertzow G., Effenberg G. (Eds.), Ternary alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, vol. 4, VCH Publishers, New York. 1992.

8. Raghavan V. Al-Cu-Fe (Aluminum – Copper – Iron) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. V. 26. P. 59-64.

9. Liu X.J., Wang C.P., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida, K. Phase stability among the α(A1), β(A2), and γ($D8_3$) phases in the Cu-Al-X system // Journal of Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 431–438.

10. Mehl M.J., Hicks D., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW library of crystallographic prototypes: Part 1 // Computational Materials Science. 2017. V. 136. P. S1-S828.

11. Hicks D., Mehl M.J., Gossett E., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW library of crystallographic prototypes: Part 2 // Computational Materials Science. 2019. V. 161. P. S1-S1011.

12. Hicks, D., Mehl M.J., Esters M., Oses C., Levy O., Hart G.L.W., Toher C., Curtarolo S. The AFLOW library of crystallographic prototypes: Part 3 // Computational Materials Science. 2021. V. 199. P. 110450.

13. Quiquandon M., Quivy A., Devaud J., Faudot F., Lefebvre S., Bessière M., Calvayrac Y. Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system // Journal of Physics Condensed Matter. 1996. V. 8. P. 2487 – 2512.

14. Chen H.L., Du Y., Xu H., Xiong W. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ternary Al–Cu–Fe system // Journal of Materials Research. 2009. V. 24. P. 3154 – 3164.

15. Калмыков К.Б., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф., Казённов Н.В. Идентификация квазикристаллической фазы в системе Al-Cu-Fe // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 9. С. 31 – 33.

16. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 363. P. 150–174.

17. Bakhtiari H., Rahimipour M.R., Farvizi, M., Khanzadeh, M.R. An overview of quasicrystals, their types, preparation methods // Journal of Environmental Friendly Materials. 2021. V. 5. P. 69-76.

18. Mukhopadhyay, N.K., Yadav T.P. Quasicrystals: A new class of structurally complex intermetallics // Journal of the Indian Institute of Science. 2022. V. 102. P. 59-90.

19. Maciá E. Alloy quasicrystals: Perspectives and some open questions at forty years // Symmetry. 2023. V. 15. P. 2139.

20. Dubois J.M. Potential and marketed applications of quasicrystalline alloys at room temperature or above // Rendiconti Lincei. 2023. V. 34. P. 689 – 702.

21. Шулятев Д.А., Черников М.А., Коровушкин В.В., Козловская Н.А., Клюева М.В. Получение, рентгенофазовый анализ и мёссбауэровская спектроскопия квазикристаллов системы Al–Fe–Cu // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 5. С. 38 – 41.

22. Boularas H., Debili M.Y Quasicrystalline phase formation in high frequency induction melted $Al_{80}Cu_{14}Fe_6$ alloy // Defect and Diffusion Forum. 2013. V. 344. P. 37 – 41.

23. Novák P., Kubatík T., Vystrčil J., Hendrych R., Kříž J., Mlynár J., Vojtěch D. Powder metallurgy preparation of Al-Cu-Fe quasicrystals using mechanical alloying and spark plasma sintering // Intermetallics. 2014. V. 52. P. 131 – 137.

24. Samoshina M., Bryantsev P. Effect of heat treatment on phase composition and microstructure of Al-Cu-Fe alloys with quasicrystalline phases // Materials Science Forum. 2014. V. 794-796. P. 833 – 838.

25. Surowiec M., Bogdanowicz W., Krawczyk J., Sozańska M. Surface decorations of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co single quasicrystals // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 597 – 598.

26. Mitka M., Lityńska-Dobrzyńska L., Góral A., Maziarz W. Influence of mechanical alloying parameters on phase formation in Al-Cu-Fe powder // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 984–987.

27. Boularas H., Debili M.Y., Alleg S. Structural transformation in quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloys // Metallurgical Research and Technology. 2015. V. 112. P. 205.

28. Mukhopadhyay N.K., Uhlenwinkel V., Srivastava V.C. Synthesis and Characterization of Bulk Al-Cu-Fe Based Quasicrystals and Composites by Spray Forming // Journal of Materials Engineering and Performance. 2015. V. 24. P. 2172 – 2178.

29. Положенцев О.Е., Брылева М.А., Кравцова А.Н., Кочкина В.К., Солдатов А.В. Формирование икосаэдрической фазы в квазикристалле системы Al-Cu-Fe // Известия российской академии наук. Серия физическая // 2015. Т. 79. С. 1322 – 1328.

30. Mitka M., Góral A., Rogal Ł., Lityńska-Dobrzyńska L. Microstructure of mechanically alloyed and annealed $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ powder // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 653. P. 47 – 53.

31. Hong S.T. Three-dimensional modeling of quasicrystal structures from x-ray diffraction: An icosahedral Al–Cu–Fe alloy // Inorganic Chemistry. 2017. V. 56. P. 7354–7359.

32. Li C., Carey C., Li D., Caputo M., Bouch R., Hampikian H. A study on spherical particles in $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy prepared by arc melting // Materials Characterization. 2018. V. 140. P. 162-171.

33. Ali R., Akhtar M.U., Zahoor A., Ali F., Scudino S., Shahid R.N., Tariq N.U.H., Srivastava V.C., Uhlenwinkel V., Hasan B.A., Eckert J. Study of thermal and structural characteristics of mechanically milled nanostructured Al-Cu-Fe quasicrystals // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 251. P. 123071.

34. Aghaali V., Ebadzadeh T., Karimi Z., Kazemzadeh A., Marzbanrad, E. Effect of mechanical alloying and preheating treatment on the phase transformation of the Al-Cu-Fe compacts annealed by microwave radiation // Journal of Materials Research and Technology. 2021. V. 12. P. 749 – 759.

35. Lapér M.L., Nunes,E.H.M., Houmard M., Wolf W. Fabrication of quasicrystalline scaffolds from the Al-Cu-Fe system by dynamic freeze-casting // Materials Research. 2023 V. 26. P. e20230190.

36. Павлов И.С., Бахтеева Н.Д., Головин А.Л., Тодорова Е.В., Чуева Т.Р., Васильев А.Л. Особенности структуры быстро закаленного сплава системы Al-Cu–Fe с декагональными квазикристаллами // Кристаллография. 2023. Т. 68. С. 115 – 120.

37. Polozhentsev O.E., Kozakov A.T., Vlasenko V.G., Bryleva M.A., Kubrin S.P., Soldatov A. The local atomic and electronic structure of quasicrystal i-$Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ powder // Materials Today Communications. 2024. V. 39. P. 108747.

38. Zahoor A., Shahid R.N., Tariq N.U.H., Wahab H., Anwar S., Rafiq M.A., Ameer A., Izhar S., Ali F., Hasan B.A. Effect on electrical and magnetic behavior of Al–Cu–Fe quasicrystals during surface leaching // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2021. V. 127. P. 551.

39. Nguyen H.V., Do N.B., Nguyen T.H.O., Nguyen C.S., Trinh V.T., Le H.T., Jorge Junior A.M. Synthesis and magnetic properties of Al–Cu–Fe quasicrystals prepared by mechanical alloying and heat treatment // Journal of Materials Research. 2023. V. 38. P. 644 – 653.

40. Cheng G., Li W., Sun B., Ying Y., Yang W. Four-band highly sensitive tunable absorber based on Al-Cu-Fe quasicrystals. Results in Physics. 2024. V. 59. P. 107610.

41. Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И. О модифицированном законе ($T^{-1/4}$) Мотта в проводимости квазикристаллов // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. С. 1119 – 1124.

42. Prekul A., Shchegolikhina, N. Two-level electron excitations and distinctive physical properties of Al-Cu-Fe quasicrystals // Crystals. 2016. V. 6. P. 119.

43. Shalaeva E.V., Prekul A.F., Shchegolikhina N.I., Medvedeva N.I. Curie temperature and density of states at the fermi level for Al-Cu-Fe phases: β-Solid State: Solution-approximants-icosahedral quasicrystals // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 572 – 576.

44. Dolinšek J. Electrical and thermal transport properties of icosahedral and decagonal quasicrystals // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41. P. 6730 – 6744.

45. Nakayama R.S., Takeuchi, T. Thermal rectification in bulk material through unusual behavior of electron thermal conductivity of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal // Journal of Electronic Materials. 2015. V. 44. P. 356 – 361.

46. Lee K., Dai W., Naugle D., Liang H. Effects of microstructure of quasicrystal alloys on their mechanical and tribological performance // Journal of Tribology. 2018. V. 140. P. 051605.

47. Mukhopadhyay N.K., Ali F., Scudino S., Khoshkhoo M.S., Stoica M., Srivastava V.C., Uhlenwinkel V., Vaughan G., Suryanarayana C., Eckert J. Inverse hall-petch like mechanical behaviour in nanophase al-cu-fe quasicrystals: A new phenomenon // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 543 – 548.

48. Dubois J.M., Belin-Ferré E. Friction and solid-solid adhesion on complex metallic alloys // Science and Technology of Advanced Materials. 2014. V. 15. P. 034804.

49. Екимов Е.А., Сиротинкин В.П., Петржик М.И., Громницкая Е.Л. Спекание, структура и физико-механические свойства спрессованных при высоком давлении квазикристаллов системы Al-Cu-Fe // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. С. 58 – 63.

50. Mishra S.S., Yadav T.P., Mukhopadhyay N.K., Srivastava O.N. Leaching of rapidly quenched $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ quasicrystalline ribbons // Bulletin of Materials Science. 2017. V. 40. P. 1529 – 1533.

51. Lowe M., Yadav T.P., Fournée V., Ledieu J., McGrath R., Sharma H.R. Influence of leaching on surface composition, microstructure, and valence band of single grain icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal // Journal of Chemical Physics. 2015. V. 142. P 094703.

52. Polonskyy V.A., Sukhova O.V., Ivanov V.A. Comparative study on corrosion of icosahedral and decagonal quasicrystals of Al-based alloys in acids // Journal of Chemistry and Technologies. 2022. V. 30. P. 166 - 173.

53. Lan X., Wang H., Sun Z., Jiang X. Al–Cu–Fe quasicrystals as the anode for lithium ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 805. P. 942 – 946.

54. Babilas R., Bajorek A., Spilka M., Radoń A. Łoński, W. Structure and corrosion resistance of Al–Cu–Fe alloys // Progress in Natural Science: Materials International. 2020. V. 30. P. 393 – 401.

55. Kameoka S., Tanabe T., Satoh F., Terauchi, M., Tsai, A.P. Activation of Al-Cu-Fe quasicrystalline surface: Fabrication of a fine nanocomposite layer with high catalytic performance // Science and Technology of Advanced Materials. 2014. V. 15. P. 014801.

56. Tsai A.P., Tanabe T., Kameoka, S. High performance catalysts prepared from Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal // Recent Patents on Materials Science. 2015. V. 8. P. 155 – 165.

57. Pandey S.K., Bhatnagar A., Mishra S.S., Yadav T.P., Shaz M.A., Srivastava O.N. Curious catalytic characteristics of Al-Cu-Fe quasicrystal for de/rehydrogenation of MgH_2 // Journal of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. P. 24936 – 24944.

58. Verma S.K., Bhatnagar A., Shaz M.A., Yadav T.P. Mechanistic understanding of the superior catalytic effect of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ quasicrystal on de/re-hydrogenation of $NaAlH_4$ // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 9762 – 9775.

59. Wang H., Lan X., Huang Y., Jiang X. Lithium storage property of graphite/AlCuFe quasicrystal composites // Chinese Physics Letters. 2019. V. 36. P. 098201.

60. Zahoor A., Aziz T., Zulfiqar S., Sadiq A., Ali R., Shahid R.N., Tariq N.U.H., Shah A., Shehzad K., Ali F., Awais H.B. Antimicrobial behavior of leached Al–Cu–Fe-based quasicrystals // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2020. V. 126. P 434.

61. Saâdi N., Harmelin M., Faudot F., Legendre B. Enthalpy of formation of the $Al_{0.63}Cu_{0.25}Fe_{0.12}$ icosahedral phase // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V, 153 - 154. P. 500–503.

62. Tomilin I.A., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev. V.V. Enthalpy of formation of quasicrystalline phase and ternary solid solutions in the Al-Fe-Cu system // Rare Metals. 2006. V. 25. P. 608 – 614.

63. Зубков А.А., Турчанин А.А., Томилин И.А. Высокотемпературный калориметр растворения для определения теплот смешения // Заводская лаборатория. 1995. № 9. С. 34 – 37.

64. Турчанин А.А. Энтальпия образования двойных и тройных аморфных металлических сплавов на основе циркония. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М.:1998.- 179 С.

65. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad. 1991. V. 15. P. 317–425.

66. Turchanin A.A., Tomilin I.A., Inoue A., Zubkov A.A. Experimental determination of the enthalpies of formation of the copper-zirconium amorphous alloys // Materials Science Forum. 1998. V. 269-272. P. 565 – 570.

67. Kubaschewski O., Dench W.A. The heats of formation in the systems titanium-aluminium and titanium-iron // Acta Metallurgica. 1955. V. 3. P. 339–346.

68. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е., Шахпазов Е.Х., Арутюнян Н.А., Дунаев С.Ф. Термодинамические свойства кристаллических сплавов A1-Fe в области выделения икосаэдрической фазы // Доклады Академии наук. 2006. Т. 407. С. 638 - 641.

69. Kaufman L., Nesor, H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems – V // Calphad. 1978. V. 2. P. 325 – 348.

70. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Châtel, Mattens W.C.M. Model prediction of the enthalpy of formation of transition metal alloys II // Calphad. 1983. V. 7. P. 51 – 70.

71. Mihalkovič M., Widom. M. Structure and stability of Al_2Fe and Al_5Fe_2: First-principles total energy and phonon calculations // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2012. V. 85. P. 014113.

72. Wang R., Zhao Y., Li Z., Chen H., Tao X., Ouyang Y. The effect of Al content on the structural, mechanical, and thermal properties of B2-FeAl and $D0_3$-Fe_3Al from atomistic study // Materials Research Express. 2018. V. 5. P. 026512.

73. Gąsior W., Dębski A., Moser Z. Formation enthalpy of intermetallic phases from Al-Fe system measured with solution calorimetric method // Intermetallics. 2012. V. 24. P. 99 – 105.

74. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semiemperical model. Trans. Tech. Publ. (Switzerland), 1998. P. 78.

75. Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Гостев Д.В., Потапкин В.Б., Фалкова А.Н., Новакова А.А. Структурное исследование Fe-Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 2008. № 1. С. 56 - 61.

76. Ferro R. // Sci. Fiz. Mat. Nat. Rend. 1963. V. 36. P. 653

77. Rzyman K., Mozer Z. Miodownik A.P., Kaufman L., Watson R.E., Weinert M. Enthalpies of formation of AlFe: Experiment versus theory // Calphad. 2000. V. 24. P. 309 – 318.

78. Breuer J., Grün A., Sommer F., Mittemeijer E.J. Enthalpy of formation of B2-$Fe_{1-x}Al_x$ and B2-$(Ni, Fe)_{1-x}Al_x$ // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2001. V. 32. P. 913 – 918.

79. Zou J., Fu S.L. Structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition-metal aluminides with equiatomic composition // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 1995. V. 51. P. 2115 – 2121.

80. Nguyen-Manh D., Pettifor D.G. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal alluminides // Intermetallics. 1999. V. 7. P. 1095 – 1106.

81. Воронина Е.В., Абдуллин А.Ф., Иванова А.Г., Добышева Л.В., Королёв А.В., Аржников А.К. Особенности синтеза и магнитная микроструктура тройных упорядоченных сплавов Fe – Al–M (M = Ga, B, Sn, V, Mn) // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2023. Т. 163. С. 106 – 114.

82. Mahata A., Mukhopadhyay. T., Asle Zaeem M. Modified embedded-atom method interatomic potentials for Al-Cu, Al-Fe and Al-Ni binary alloys: From room temperature to melting point // Computational Materials Science. 2022. V. 201. P. 110902.

83 Bencze L., Raj D.D., Kath D., Oates W.A., Herrmann J., Singheiser L., Hilpert K. Thermodynamic investigation of the A2/B2 region of the Fe-Al system by Knudsen effusion mass spectrometry // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2003. V. 34. P. 2409 – 2419.

84. Feutelais Y., Legendre B., Guymont M., Ochin P. Standard enthalpy of formation of $Al_{0.28}Fe_{0.72}$ at 298 K // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 322. P. 184 – 189.

85. Kubaschewski O., Heymer G. Heats of formation of transition-metal aluminides // Transactions of the Faraday Society. 1960. V. 56. P. 473 – 478.

86. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Том первый. Физико-химические свойства элементов. Системы азота, актиния, алюминия, амереция,

бария, бериллия, бора. М.: Государственное издание физико-математической литературы, 1959.

87. Martin J., Downie D. Low-temperature molar heat capacities and inter-relations of thermodynamic properties of (copper + aluminium) alloys // Journal of Chemical Thermodynamics. 1980. V. 12. P. 787–796.

88. Wolverton C., Ozoliņš V. Entropically favored ordering: The metallurgy of Al2Cu revisited // Physical Review Letters. 2001. V. 86. P. 5518 – 5521.

89. Ouyang Y.F., Chen H.M., Tao X.M., Gao F., Peng Q. Du Y. A first-principles study of the structural, mechanical and electronic properties of precipitates of Al_2Cu in Al-Cu alloys // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. V. 20. P. 967 – 976.

90. Tian J., Zhao Y., Wen Z., Hou H., Han P. Physical properties and Debye temperature of Al_7Cu_2Fe alloy under various pressures analyzed by first-principles // Solid State Communications. 2017. V. 257. P. 6 – 10.

91. Zheng Y., Wang F., Ai T., Li C. Structural, elastic and electronic properties of B2-type modified by ternary additions FeAl-based intermetallics: First-principles study // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 710. P. 581 – 588.

92. Hu H., Wang X., Shao Q., Li S., Liu W. Effect of mechanical and electronic properties for B2 FeAl modified by several kinds of point defects: First-principles study // International Journal of Modern Physics B. 2021. V. 35. P. 2150239.

93. Burkhardt U., Grin Y., Ellner M., Peters K. Structure refinement of the iron-aluminium phase with approximate structure Fe_2Al_5 // Acta Crystallographica Section B. 1994. V. 50. P. 313 – 316.

94. Mashimo T., Huang X., Fan X., Koyama K., Motokawa M. Slater-pauling curve of Fe-Cu solid solution alloys // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2002. V. 66. P. 132407.

95. Grushko B., Kowalska-Strzeciwilk E., Przepiórzyński B., Surowiec, M. An investigation of the Al-Cu-Cr phase diagram: Phase equilibria at 800-1000 °C // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 417. P. 121 – 126.

96. Grushko B., Przepiórzyński B., Pavlyuchkov D., Mi S., Kowalska-Strzeciwilk E., Surowiec M. Complex intermetallics in Al-Cu-Cr system // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 442. P. 114 – 116.

97. Grushko B. A contribution to the Al–Cu–Cr phase diagram // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 729. P. 426 – 437.

98. Samuha S., Tamari R., Grushko B., Meshi L. Structure solution of the $Al_{69.2}Cu_{20}Cr_{10.8}$ φ phase // Journal of Applied Crystallography. 2022. V. 55. P. 74–79.

99. Cao B.B., Kuo K.H. Crystal structure of the monoclinic η-$Al_{11}Cr_2$ // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 458. P. 238–247.

100. Eckert H., Divilov S., Mehl M.J., Hicks D., Zettel A.C., Esters M., Campilongo X., Curtarolo S. The AFLOW library of crystallographic prototypes: Part 4 // Computational Materials Science. 2024. V. 240. P. 112988.

101. Grushko B., Przepiórzyński B., Kowalska-Strzeciwilk E., Surowiec M. New phase in the high-Al region of Al-Cr // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 420. P. L1 – L4.

102. Hu B., Zhang W.W., Peng Y., Du Y., Liu S., Zhang Y. Thermodynamic reassessment of the Al-Cr-Si system with the refined description of the Al-Cr system // Thermochimica Acta. 2013. V. 561. P. 77–90.

103. Cui S. Thermodynamic Modeling and Experimental Study of the Al-Cr-Cu-Fe-Mg-Mn-Si System. A thesis submitted to McGill University in partial fulfilment of the requirements of the degree of Doctorate of Philosophy. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada, 2016.

104. Mahdouk K., Gachon J.C. Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system // Journal of Phase Equilibria. 2000. V. 21. P. 157–166.

105. Tokunaga T., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic assessment of the Al-Cr system by combining the first-principles and CALPHAD methods // Materials Science Forum. 2007. V. 539-543. P. 2407 – 2412.

106. Liang Y., Guo C., Li C., Du Z. Thermodynamic modeling of the Al-Cr system // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 460. P. 314–319.

107. Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. New quasicrystals in $Al_{65}Cu_{20}M_{15}$ (M=Cr, Mn or Fe) systems prepared by rapid solidification // Journal of Materials Science Letters. 1988. V. 7. P. 322 - 326.

108. Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. Icosahedral, decagonal and amorphous phases in Al-Cu-M (M=transition metal) systems // Materials Transactions JIM. 1989. V. 30. P. 666 - 676.

109. Ebalard S., Spaepen F. Long-range chemical ordering in Al–Cu–Fe, Al–Cu–Mn, and Al–Cu–Cr quasicrystals // Journal of Materials Research. 1990. V. 5. P. 62 – 73.

110. Ebalard S., Spaepen F. Approximants to the icosahedral and decagonal phases in the Al–Cu–Cr system // Journal of Materials Research. 1991. V. 6. P. 1641 – 1649.

111. Liu W., Köster U., Müller F., Rosenberg M. Quasicrystalline and crystalline phases in $Al_{65}Cu_{20}(Fe, Cr)_{15}$ alloys // Physica Status Solidi A. 1992. V. 132. P. 17 – 34.

112. Liu W., Köster U. Eutectoid decomposition of the icosahedral quasicrystals in melt-spun $A1_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ alloys // Materials Science and Engineering A. 1992. V. 154. P. 193 - 196.

113. Selke H., Ryder P.L. Quasicrystalline microstructures in $Al_{85-x}Cu_xCr_{15}$ splats // Materials Science and Engineering A. 1991. V. 134. P. 917 - 920.

114. Selke H., Ryder P.L. Decomposition of the icosahedral phase in $Al_{85-x}Cu_xCr_{15}$ // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 153-154. P. 630 - 634.

115. Selke H., Ryder P.L. Decomposition of icosahedral quasicrystals in Al–Cu–Cr alloys // Materials Science and Engineering A. 1993. V. 165. P. 81 - 87.

116. Selke H., Vogg U., Ryder P.L. Approximants of the icosahedral phase in as-cast $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ // Philosophical Magazine B. 1992. V. 65. P. 421 - 433.

117. Okabe T., Furihata J.I., Morishita K., Fujimori H. Decagonal phase and pseudo-decagonal phase in the Al-Cu-Cr system // Philosophical Magazine Letters. 1992. V. 66. P. 259 – 264.

118. Furihata J.I., Okabe T. Crystalline approximants of decagonal quasicrystals in the Al-Cu-Cr system // Journal of Electron Microscopy. 1999. V. 48. P. 761 - 766.

119. Wu J.S., Ma X.L., Kuo K,H. Decagonal quasicrystals (periodicity of 1.24 nm and 3.72 nm) and their orthorhombic approximants in $Al_{67}Cr_{15}Cu_{18}$ // Philosophical Magazine Letters. 1996. V. 73. P. 163 - 171.

120. Banerjee S. Goswami, R. Chattopadhyay K., Raychaudhuri A.K. Structural and electrical transport properties of Al-Cu-Cr quasicrystals // Physical Review B. 1995. V. 52. P. 3220 - 3233.

121. Popescu R., Jianu A., Manciu M., Nicula R., Manaila R. Chemical trends of icosahedral order in Al-Cu-TM quasicrystals // Journal of Alloys and Compounds. 1995. V. 221. P. 240 - 247.

122. Khare V., Lalla N.P., Tiwari R.S., Srivastava O.N. On the new structural phases in $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ quasicrystalline alloy // Journal of Materials Research. 1995. V. 10. P. 1905 – 1912.

123. Khare V., Tiwari R.S., Srivastava O.N. On the curious structural phases in Al-deficient ($Al_{62}Cu_{23}Cr_{15}$) and Al-rich ($Al_{68}Cu_{17}Cr_{15}$) quasicrystalline alloys // Crystal Research and Technology. 1997. V. 32. P. 545 - 552.

124. Qi Y.H., Zhang, Z.P., Hei Z.K., Dong C. The microstructure analysis of Al–Cu–Cr phases in $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ quasicrystalline particles / Al base composites // Journal of Alloys and Compounds. 1999. V. 285. P. 221 – 228.

125. Fu Y., An L., Zhou F., Zhao Y., Yang D., Gao Y. Al–Cu–Cr quasicrystalline coatings prepared by low power plasma spraying // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 4964 – 4970.

126. Fu Y., Peng T., Yang D., Sun C., Chen Y., Gao, Y. HVOF sprayed Al-Cu-Cr quasicrystalline coatings from coarse feedstock powders // Surface and Coatings Technology. 2014. V. 252. P. 29 – 34.

127. Eckert J., Schultz L., Urban K. Formation of quasicrystalline and amorphous phases in mechanically alloyed Al-based and Ti–Ni-based alloys // Acta Metallurgica Et Materialia. 1991. V. 39. P. 1497 - 1506.

128. Chattopadhyay P.P., Manna I. Effect of partial substitution of Cu in $Al_{65}Cu_{35}$ by transition metals in mechanical alloying of $Al_{65}Cu_{20}TM_{15}$ // Materials and Manufacturing Processes. 2002. V. 17. P. 583 – 594.

129. Sugiyama K., Saito H., Hiraga K. On the crystal structures of the Al–Cu–Cr alloy system // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 342. P. 148 - 152.

130. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian, P.R., Kacprzak L. (Eds.), 2nd Edition, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, OH, 1990.

131. Gonzales-Ormeño P.G., Petrilli H.M., Schön C.G., Ab-initio calculations of the formation energies of BCC-based superlattices in the Fe-Al system // Calphad. 2002. V. 26. P. 573 – 582.

132. Sundman B., Ohnuma I., Dupin N., Kattner U.R., Fries S.G. An assessment of the entire Al-Fe system including $D0_3$ ordering // Acta Materialia. 2009. V. 57. P. 2896 – 2908.

133. Bin H., Kobayashi K.F., Shingu, P.H. Mechanical alloying and consolidation of aluminum-iron system // Journal of Japan Institute of Light Metals. 1988. V. 38. P. 165–171.

134. Dong Y.D., Wang W.H., Liu L., Xiao K.Q., Tong S.H., He, Y.Z. Structural investigation of a mechanically alloyed AlFe system // Materials Science and Engineering A. 1991. V. 134. P. 867 - 871.

135. Morris M.A., Morris D.G. Nanocrystalline twinned structures of the intermetallic Al_3Fe produced by ball milling and hot deformation // Materials Science and Engineering A. 1991, V. 136. P. 59 – 70.

136. Le Brun P., Froyen L., Delaey L. Double mechanical alloying of Al- 5wt.%Fe-4wt.%Mn // Materials Science and Engineering A. 1992. V. 157. P. 79 – 88.

137. Fair G.H., Wood J.V. Mechanical alloying of Fe-Al intermetallics in the $D0_3$ composition range // Journal of Materials Science. 1994. V. 29. P. 1935 – 1939.

138. Niu X.P., Froyen L., Delaey L., Peytour, C. Effect of Fe content on the mechanical alloying and mechanical properties of Al-Fe alloys // Journal of Materials Science. 1994. V. 29. P. 3724 – 3732.

139. Niu X.P., Mulaba-Bafubiandi A., Froyen L., Delaey L., Peytour, C. Mössbauer study of phase formation in mechanically alloyed Al-Fe and Al-Fe-Mn powders // Scripta Metallurgica et Materiala. 1994. V. 31. P. 1157 – 1162.

140. Fadeeva V.I., Leonov A.V., Khodina L.N. Metastable phases in mechanically alloyed Al-Fe system // Materials Science Forum. 1995. V. 179-181. P. 397 – 402.

141. Wolski K., Thevenot F., Le Coze J. Improvement of the creep strength by dispersion of oxides in the mechanically alloyed FeAl intermetallic // Materials Science Forum. 1995. V. 179-181. P. 665 – 670.

142. Cardellini F., Contini V., Mazzone G., Montone A. Synthesis of nanocrystalline iron aluminides by mechanical alloying // Materials Science Forum. 1995. V. 195. P. 19 – 24.

143. Enzo S., Frattini R., Gupta R., Macri P.P., Principi G., Schiffini L., Scipione G. Mossbauer and XRD study of thermally treated Fe-Al nanocrystalline alloys // Materials Science Forum. 1995. V. 195. P. 31 – 36.

144. Bonetti E., Scipione G., Valdrè G., Enzo S., Frattini R., Macrì P.P. A study of nanocrystalline iron and aluminium metals and Fe_3Al intermetallic by mechanical alloying // Journal of Materials Science. 1995. V. 30. P. 2220 – 2226.

145. Mukhopadhyay D.K., Suryanarayana C., Froes F.H. Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders // Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. V. 26. P. 1939 – 1946.

146. Cardellini F., Contini V., Mazzone, G. Solid-state reactions in the Al-Fe system induced by ball milling of elemental powders // Journal of Materials Science. 1996. V. 31. P. 4175 – 4180.

147. Bonetti E., Scipione G., Frattini R., Enzo S., Schiffini L., Structural and elastic behavior of $Fe_{50}Al_{50}$ nanocrystalline alloys // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. P. 7537 – 7544.

148. Oleszak D., Shingu P.H. Amorphous Fe-Al alloys obtained by mechanical alloying // Materials Science Forum. 1997. V. 235-238. P. 91 – 96.

149. Pękała M., Oleszak, D. Structural and magnetic investigation of mechanically alloyed $Fe_{10}Al_{90}$ // Materials Science Forum. 1997. V. 235-238. P. 547 – 552.

150. Enzo S., Mulas G., Frattini R. The structure of mechanically alloyed $Al_xFe_{(1-x)}$ end-products after annealing // Materials Science Forum. 1998. V. 269-272. P. 385 – 390.

151. Hashii M. Change in structure of mechanically alloyed Fe-50% Al powder // Materials Science Forum. 1999. V. 312. P. 139 – 144.

152. Zou Y., Saji S., Kusabiraki, K. Mechanical alloying of $Al_{95-x}Fe_xCr_5$ mixed powders by a high energy planetary ball mill // Journal of Japan Institute of Light Metals. 2001. V. 51. P. 28–33.

153. Zou Y., Saji S., Kusabiraki, K. Effects of milling intensity on amorphisation of Al-Fe mixed powders by mechanical alloying // Materials Science and Technology. 2002. V. 18. P. 897 – 900.

154. Yifang O., Wenzheng Z., Xiaping, Z., Shanhua, Q. Mechanical alloying of $Fe_{25}Al_{75-x}Ti_x$ mixed powders // Materials Transactions. 2004. V. 45. P. 1774 – 1777.

155. Yelsukov E.P., Ulyanov A.L., Dorofeev, G.A. Comparative analysis of mechanisms and kinetics of mechanical alloying in Fe-Al and Fe-Si systems // Acta Materialia. 2004. V. 52. P. 4251 – 4257.

156. Fan R.H., Sun J.T., Gong H.Y., Sun K.N., Wang W.M. Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powders // Powder Technology. 2005. V. 149. P. 121 – 126.

157. Krasnowski M., Grabias A., Kulik T. Phase transformations during mechanical alloying of Fe-50% Al and subsequent heating of the milling product // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 424. P. 119 – 127.

158. Kaytbay S.H., Moustafa S.F., Daoush W.M. Solid-state reaction in Al-Fe binary system induced by mechanical alloying // Defect and Diffusion Forum. 2007. V. 272. P. 15 – 24.

159. Nakamura T., Kitahara H., Lee J.G., Tsuji N. Bulk mechanical alloying of Al/Fe multilayer by accumulative roll-bonding process // Advanced Materials Research. 2007. V. 24-25. P. 695 – 698.

160. Wang H.T., Li C.J., Yang G.J., Li C.X., Zhang Q., Li W.Y. Microstructural characterization of cold-sprayed nanostructured FeAl intermetallic compound coating and its ball-milled feedstock powders // Journal of Thermal Spray Technology. 2007. V. 16. P. 669 – 676.

161. Nayak S.S., Murty B.S., Pabi S.K. Structure of nanocomposites of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying and rapid solidification processing // Bulletin of Materials Science. 2008. V. 31. P. 449 – 454.

162. Song H., Wu Y., Tang C., Yuan. S., Gong. Q., Liang J. Microstructure and mechanical properties of FeAl intermetallics prepared by mechanical alloying and hot-pressing // Tsinghua Science and Technology. 2009. V. 14. P. 300 – 306.

163. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering // Acta Materialia. 2009. V. 57. P. 3529 – 3538.

164. Krasnowski M., Kulik T. Nanocrystalline and amorphous Al-Fe alloys containing 60-85% of Al synthesised by mechanical alloying and phase transformations induced by heating of milling products // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 116. P. 631 – 637.

165. Mhadhbi M., Khitouni M., Escoda L., Suñol J.J. Recovery, grain growth and recrystallization of mechanically alloyed FeAl alloy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2010. V. 13. P. 012021.

166. Haghighi Sh.E., Janghorban K., Izadi S. Structural evolution of Fe-50 at.% Al powders during mechanical alloying and subsequent annealing processes // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 495. P. 260 – 264.

167. Nayak S.S., Wollgarten M., Banhart J., Pabi S.K., Murty B.S. Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al-Fe alloys prepared by mechanical alloying // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 2370 – 2378.

168. Haghighi S.E., Janghorban K., Izadi S. Order-sintering of mechanically alloyed FeAl nanostructures // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 503. P. 375 – 379.

169. Mhadhbi M., Khitouni M., Escoda L., Suñol J.J., Dammak M. Microstructure evolution and mechanical properties of nanocrystalline FeAl obtained by mechanical alloying and cold consolidation // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 3293 – 3298.

170. Tao J. Investigation of phase composition and microstructure of the FeAl intermetallics compounds bulks fabricated by mechanical alloying process and hot-pressing process // Advanced Materials Research. 2011. V. 228-229. P. 899 – 904.

171. Wang J., Xing J.D., Tang H.P., Yang B.J., Li Y.N. Microstructure and mechanical properties of Fe_3Al alloys prepared by MA-PAS and MA-HP // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. V. 21. P. 2408 – 2414.

172. Shamah A.M., Ibrahim S., Hanna F.F. Formation of nano quasicrystalline and crystalline phases by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 2198 – 2202.

173. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Протасов А.В., Колодкин Д.А. Твердофазные реакции при механическом сплавлении бинарной смеси состава $Fe_{32}Al_{68}$ // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. С. 635 – 645.

174. Gu J., Gu S., Xue L., Wu S., Yan Y. Microstructure and mechanical properties of in-situ $Al_{13}Fe_4$/Al composites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // Materials Science and Engineering A. 2012. V. 558. P. 684 – 691.

175. Agarwal R., Mohan A., Mohan S., Gautam R.K. Synthesis and characterization of Al/Al_3Fe nanocomposite for tribological applications // Journal of Tribology. 2014. V. 136. P. 012001.

176. Nguyen V.H., Nguyen O.T.H., Dudina D.V., Le V.V., Kim J.S. Crystallization Kinetics of Al-Fe and Al-Fe-Y Amorphous Alloys Produced by Mechanical Milling // Journal of Nanomaterials. 2016. V. 2016. P. 1909108.

177. Baig M., Ammar H.R., Seikh A.H. Thermo-mechanical responses of nanocrystalline Al-Fe alloy processed using mechanical alloying and high frequency heat induction sintering // Materials Science and Engineering A. 2016. V. 655. P. 132 – 141.

178. Masmoudi M., Mhadhbi M., Escoda L., Suñol J.J., Khitouni M. Microstructural evolution and corrosion behavior of nanocrystalline FeAl synthesized by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 330 – 335.

179. Krasnowski M., Gierlotka S., Kulik T. Nanocrystalline Al_5Fe_2 intermetallic and Al_5Fe_2-Al composites manufactured by high-pressure consolidation of milled powders // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 656. P. 82 – 87.

180. Bernatiková A., Novák P., Průša F. Preparation of Ti–Al and Fe–Al alloys by mechanical alloying // Acta Physica Polonica A. 2018. V. 134. P. 733 – 737.

181. Montiel H., Xu B., Li J. Selective laser melting of mechanically alloyed metastable Al_5Fe_2 powders // Journal of Manufacturing Science and Engineering. 2019. V. l47. P. 071008.

182. Metidji, N., Bacha N.E., Younes A., Saidi D. The effect of Ti addition on microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $FeAl_{40}$ alloy powders prepared by mechanical alloying // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2020. V. 59. P. 160 – 170.

183. Luo X., Cao J., Meng G., Zhou Y., Xie H. Long-range-ordered Fe_3Al with excellent electromagnetic wave absorption // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 15608 – 15615.

184. Ammar H.R., Baig M., Seikh A.H., Mohammed J.A. Effect of alloying elements on thermal stability of nanocrystalline Al alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2021. V. 31. P. 11 – 23.

185. Zhang K., Luo X., Xie H. Tuning the Al content for flake Fe_3Al powder to achieve wideband electromagnetic wave absorption // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022. V. 33. P. 13290 – 13302.

186. Cintas J., Rodriguez J.A., Cuevas F.G., Gallardo J.M. Intermetallic effects on the ductility of sintered aluminium // Materials Science Forum. 2008. V. 587-588. P. 380 – 384.

187. Bernal-Correa R., Rosales-Rivera A., Pineda-Gómez P., Salazar N.A. Structural and magnetic properties of $Fe_{60}Al_{40}$ alloys prepared by means of a magnetic mill // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 495. P. 491 – 494.

188. Rodríguez J.A., Gallardo J.M., Herrera E.J. An alternative route to the consolidation of mechanically alloyed aluminum powder // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 312 – 316.

189. Reichardt R., Parades R.S.C., Brunatto S.F. Short time high energy milling: Mechanical aspects related to the processing of iron-aluminium for low ball to powder weight ratio // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. V. 20-21. P. 275–280.

190. Rajan S., Shukla R., Kumar A., Vyas A., Khan S., Brajpuriya, R. Mössbauer and magnetization studies of mechanically milled nanocrystalline $Fe_{1-x}Al_x$ alloys // Canadian Journal of Physics. 2015. V. 93. P. 1257 – 1263.

191. Hao G., Li Y., Wang X., Wang W., Wang X., Wang D. Internal friction evidence of phase transformations of Fe-Al elemental powders during sintering process // Materials Research Express. 2020. V. 7. P. 116515.

192. Romero-Romero J.R., Luis López-Miranda J.L., Esparza, R., Espinosa-Medina M.A., Rosas G. High-energy ball-milling of $FeAl_2$ and Fe_2Al_5 intermetallic systems // Materials Science Forum. 2013. V. 755. P. 47 – 52.

193. Basariya M.R., Roy R.K., Pramanick A.K., Srivastava V.C., Mukhopadhyay N.K. Structural transition and softening in Al-Fe intermetallic compounds induced by high energy ball milling // Materials Science and Engineering A. 2015. V. 638. P. 282 – 288.

194. Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 264. P. 201 – 208.

195. Ponweiser N., Lengauer C.L., Richter K.W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1-$Al_{1-\delta}Cu$ // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 1737 – 1746.

196. Zobac O., Kroupa A., Zemanova, A., Richter K.W. Experimental description of the Al-Cu binary phase diagram // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2019. V. 50. P. 3805 – 3815.

197. Kroupa A., Zobač, O., Richter K.W. The thermodynamic reassessment of the binary Al–Cu system // Journal of Materials Science. 2021. V. 56. P. 3430–3443.

198. Liang S.M., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system // Calphad. 2015. V. 51. P. 252 – 260.

199. Li F., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system // Metallurgical Transactions A. 1991. V. 22. P. 2849 – 2854.

200. Cabañas-Moreno J.G., López-Hirata V.M. Copper- and cobalt-alloys made by mechanical alloying (Overview) // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 218 – 227.

201. Xi S., Zhou J., Zhang D., Wang X. Solid-state synthesis reaction between A1 and Cu powders during ball milling // Materials Letters. 1996. V. 26. P. 245 – 248.

202. De Lima J.C., Trichês D.M., Dos Santos V.H.F., Grandi T.A. Formation of γ-$Cu_{67}Al_{33}$ alloy by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 1996. V. 282. P. 258 – 260.

203. Yamauchi I., Ohmori M., Ohnaka I. Rapid solidification and mechanical alloying of Al-Co-Cu ternary alloys for chemical leaching // Journal of Alloys and Compounds. 2000. V. 299. P. 276 – 282.

204. Ying D.Y., Zhang D.L. Solid-state reactions between Cu and Al during mechanical alloying and heat treatment // Journal of Alloys and Compounds. 2000. V. 311. P. 275 – 282.

205. Zhang D.L., Ying D.Y. Solid state reactions in nanometer scaled diffusion couples prepared using high energy ball milling // Materials Science and Engineering A. 2001. V. 301. P. 90 – 96.

206. Chopkar M., Das P.K., Manna I. Synthesis and characterization of nanofluid for advanced heat transfer applications // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 549 – 552.

207. Chittineni K., Bhat D.G. X-ray diffraction investigation of the formation of nanostructured metastable phases during short-duration mechanical alloying of Cu-Al powder mixtures // Materials and Manufacturing Processes. 2006. V. 21. P. 527 – 533.

208. Fogagnolo J.B., Amador D., Ruiz-Navas E.M., Torralba J.M. Solid solution in Al-4.5 wt% Cu produced by mechanical alloying // Materials Science and Engineering A. 2006. V. 433. P. 45 – 49.

209. Mostaed A., Mostaed E., Shokuhfar A., Saghafian H., Rezaie H.R. The influence of milling time and impact force on the mutual diffusion of Al and Cu during synthesis of Al-4.5wt%Cu alloy via mechanical alloying // Defect and Diffusion Forum. 2009. V. 283-286. P. 494 – 498.

210. Shanmugasundaram T., Heilmaier M., Murty B.S., Subramanya Sarma V. Microstructure and mechanical properties of nanostructured Al-4Cu alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2009. V. 40. P. 2798 – 2801.

211. Samal S., Satpati B., Chaira D. Production and dispersion stability of ultrafine Al-Cu alloy powder in base fluid // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 504. P. S389-S394.

212. Kaftelen H., Öveçoğlu M.L., Henein H., Çimenoğlu H. ZrC particle reinforced Al-4wt.% Cu alloy composites fabricated by mechanical alloying and vacuum hot pressing: Microstructural evaluation and mechanical properties // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 5930 – 5938.

213. Свиридова Т.А., Шевчуков А.П., Шелехов Е.В., Борисова П.А. Использование механического сплавления и последующего отжига для получения интерметаллида $CuAl_2$ // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. С. 378 – 392.

214. Gomez-Villalba L.S., Delgado M.L., Ruiz-Navas E.M. High resolution transmission electron microscopy study on the development of nanostructured precipitates in Al-Cu obtained by mechanical alloying // Materials Chemistry and Physics. 2012. V. 132. V. 125 – 130.

215. Oh-Ishi K., Edalati K., Kim H.S., Hono K., Horita Z. High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 3482 – 3489.

216. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J. Fabrication and characterization of nanocrystalline Al–Cu alloy by spark plasma sintering // Materials and Manufacturing Processes. 2014. V. 29. P. 1232 – 1236.

217. Nam S., Jo H., Choe H., Ahn D., Choi H. Development of nanoporous copper foams by chemical dealloying of mechanically alloyed Al-Cu compounds // Materials Transactions. 2014. V. 55. P. 1414 – 1418.

218. Giordana M.F., Esquivel M.R., Zelaya E. A detailed study of phase evolution in Cu-16 at. %Al and Cu-30 at. %Al alloys under different types of mechanical alloying processes // Advanced Powder Technology. 2015. V. 26. P. 470 – 477.

219. Sato H., Toth R.S., Honjo G. Remarks on the structure of martensites in Cu-Al alloys // Acta Metallurgica. 1967. V. 15. P. 1381 – 1396.

220. Besson R., Avettand-Fènoël M.N., Thuinet L., Kwon J., Addad A., Roussel P., Legris, A. Mechanisms of formation of Al4Cu9 during mechanical alloying: An experimental study // Acta Materialia. 2015. V. 87. P. 216 – 224.

221. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R., Tikhov S.F., Boldyreva N.N., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu-13 wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 629. P. 343 – 350.

222. Fujiwara H., Takata T., Miyamoto H. Microstructure and mechanical properties of harmonic-structured Al-Cu alloy // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2016. V. 63. P. 675 – 678.

223. Makhlouf M.B., Bachaga T., Sunol J.J., Dammak M., Khitouni, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline Al-20 at. % Cu powders produced by mechanical alloying // Metals. 2016. V. 6. P. 145.

224. Molina-Ocampo A., Rodríguez-Díaz R.A., Sedano A., Serna S., Porcayo-Calderón J., Juarez-Islas J., Gaona-Jiménez S. Optimized synthesis of a nanostructured Al alloy modified with Cu by mechanical alloying – Microstructure and solubility modelling perspective // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2016. V. 11. P. 591 – 600.

225. Zhang L., Gao X., Zhang Z., Zhang M., Cheng Y., Su J. A doping lattice of aluminum and copper with accelerated electron transfer process and enhanced reductive degradation performance // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 31797.

226. Sharifi H., Tayebi M., Honarmand M. Production of a nanocrystalline composite of Al-4% Cu/SiC by a mechanical milling method // Materials Research Express. 2016. V. 3. P. 105050.

227. Kumar A.P., Muthaiah V.M.S., Mula S. Effect of Nb, Y and Zr on thermal stability of nanocrystalline Al-4.5 wt.% Cu alloy prepared by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 722. P. 617 – 627.

228. Farahbakhsh I., Mashimo T. Surface mechanical coating of Cu plate by Cu Al powders // Surface Engineering. 2018. V. 34. P. 926 – 938.

229. Taha M.A., Elkomy G.M., Mostafa H.A., Gouda E.S. Effect of ZrO_2 contents and ageing times on mechanical and electrical properties of Al–4.5 wt.% Cu nanocomposites prepared by mechanical alloying // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 206. P. 116 – 123.

230. Shaik M.A., Syed K.H., Golla B.R. Electrochemical behavior of mechanically alloyed hard Cu-Al alloys in marine environment // Corrosion Science. 2019. V. 153. P. 249 – 257.

231. Danilenko V.N., Sergeev S.N., Baimova J.A., Korznikova G.F., Nazarov K.S., Khisamov R.Kh., Glezer A.M., Mulyukov R.R. An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion // Materials Letters. 2019. V. 236. P. 51 – 55.

232. Matvienko Y.I., Polishchuk S.S., Rud A.D., Popov O.Yu, Demchenkov S.A., Fesenko O.M. Effect of graphite additives on microstructure and mechanical properties of Al–Cu composites prepared by mechanical alloying and sintering // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 254. P. 123437.

233. Matvienko Y.I., Polishchuk S.S., Rud, A.D., Mika T.M., Ustinov A.I., Demchenkov, S.A. Effect of non-equilibrium conditions of reactions between Cu and Al in the solid-state on Al_4Cu_9 phase formation in Cu-Al system // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2020. V. 42. P. 143 – 158.

234. Dalai R. Microstructure and property relationship between Al-4.5Cu alloy and Al-4.5Cu-Al_2O_3 composite developed by mechanical alloying // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 44. P. 2754 – 2759.

235. Korznikova G., Kabirov R., Nazarov K., Khisamov R., Shayakhmetov R., Korznikova E., Khalikova G., Mulyukov, R. Influence of constrained high-pressure torsion on microstructure and mechanical properties of an aluminum-based metal matrix composite // JOM. 2020. V. 72. P. 2898 – 2911.

236. Wu S., Cai X., Cheng Y., Zhou L. Evolution of intermetallic Cu_9Al_4 during the mechanical alloying of Cu-Al mixtures in high-energy ball milling // Journal of Electronic Materials. 2021. V. 50. P. 4549 – 4556.

237. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 7. С. 729-736.

238. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 4. С. 396-401.

239. Dudina D.V., Grigoreva T.F., Kvashnin V.I., Devyatkina E.T., Vosmerikov S.V., Ukhina A.V., Novoselov A.N., Legan M.A., Esikov M.A., Lukyanov Y.L., Anisimov A.G., Kovaleva S.A., Lyakhov N.Z. Microstructure and properties of Cu-10 wt% Al bronze obtained by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering // Materials Letters. 2022. V. 312. P. 131671.

240. Alam S.N., Shrivastava, P., Panda D., Gunale B., Susmitha K., Pola P. Synthesis of Al_2Cu intermetallic compound by mechanical alloying // Materials Today Communications. 2022. V. 31. P. 103267.

241. Khisamov R.K., Khalikova G.R., Kistanov A.A., Korznikova G.F., Korznikova E.A., Nazarov K.S., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Tiniryaev R.R. Yumaguzin Y.M., Mulyukov R.R. Microstructure, microhardness and work function of in-situ Al-Cu composite processed by

mechanical alloying by means of high-pressure torsion // Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2023. V. 35. P. 1433 – 1444.

242. Dalai R.P., Mohapatra S.P., Nayak D., Mishra D.K., Behera A. Microstructure, mechanical, and tribological relationship in Cu-12Al-Ni alloy with respect to the variation of Ni content // Journal of Materials Engineering and Performance. 2024. V. 33. P. 8554 – 8566.

243. Grushko B., Przepiórzyński B., Pavlyuchkov D. On the constitution of the high-Al region of the Al-Cr alloy system // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 454. P. 214 – 220.

244. Grushko B., Kowalska-Strzęciwilk E., Przepiórzyński B., Surowiec M. Investigation of the Al-Cr γ-range // Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 402. P. 98 – 104.

245. Cui S., Jung I.H., Kim J., Xin J. A coupled experimental and thermodynamic study of the Al-Cr and Al-Cr-Mg systems // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 698. P. 1038 – 1057.

246. Helander T., Tolochko O. An experimental investigation of possible B2-ordering in the Al-Cr system // Journal of Phase Equilibria. 1999. V. 20. P. 57 – 60.

247. Murray J.L. The Al-Cr (aluminum-chromium) system // Journal of Phase Equilibria, 1998. V. 19. P. 368 – 375.

248. Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Velikanova T.Y. Thermodynamic re-modelling of the ternary Al-Cr-Ti system with refined Al-Cr description // Journal of Alloys and Compounds. 2015. 644. P. 939 – 958.

249. Wu H., Zhang M., Xu B., Ling G. Preparation and characterization of $Al_{11}Cr_4$ phase by diffusion of Al/Cr composite film // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 610. P. 492 – 497.

250. den Broeder F.J.A., van Tendeloo G., Amelinckx S., Hornstra J., de Ridder R., van Landuyt J., van Daal, H.J. Microstructure of $Cr_{100-x}Al_x$ alloys (10 at% ≲ x ≲ 33 at%) studied by means of transmission electron microscopy and diffraction. II. Discovery of a new phase // Physica Status Solidi A. 1981. V. 67. P. 233 – 248.

251. Stein F., He C., Wossack I. The liquidus surface of the Cr-Al-Nb system and re-investigation of the Cr-Nb and Al-Cr phase diagrams // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 598. P. 253 – 265.

252. Morooka T., Yuasa E. Preparation of some aluminum alloys by mechanical alloying and their mechanical properties // Journal of Japan Institute of Light Metals. 1987. V. 37. P. 683–689.

253. Kobayashi K.F., Tachibana N., Shingu P.H. Formation of amorphous Al-Cr alloys by mechanical alloying of elemental aluminium and chromium powders // Journal of Materials Science. 1990. V. 25. P. 3149 – 3154.

254. Uenishi K., Kobayashi K.F. Enhanced milling efficiency for amorphization by mechanical alloying of a powder mixture of pure Al and atomized Al-20 at. % Cr alloy // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 810 – 814.

255. Qi, B., Yao X., Wang C., Xu Y. Experimental research on the microstructure and property of mechanical alloying $Cr_{80}Al_{20}$ // Rare Metal Materials and Engineering. 2000. V. 29. P. 125 – 127.

256. Kim J.S., Kwon Y.S., Голубкова Г.В., Ломовский О.И., Дудина Д.В., Давлитова Л.С., Малахов В.В., Тихов С.Ф., Усольцев В.В., Садыков В.А. Образование интерметаллидов при механическом сплавлении и отжиге смеси Cr с 20 масс % Al // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 6. С. 677 - 681.

257. Archana M.S., Hebalkar N., Radha K., Joardar J. Phase formation during mechanically activated annealing of nanocrystalline Cr-60 at. % Al // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 501. P. 18 – 24.

258. Gupta R.K., Fabijanic D., Zhang R., Birbilis N. Corrosion behaviour and hardness of in situ consolidated nanostructured Al and Al-Cr alloys produced via high-energy ball milling // Corrosion Science. 2015. V. 98. P. 643 – 650.

259. Gupta R.K., Fabijanic D., Dorin T., Qui Y., Wang J.T., Birbilis N. Simultaneous improvement in the strength and corrosion resistance of Al via high-energy ball milling and Cr alloying // Materials and Design. 2015. V. 84. P. 270 – 276.

260. Hai A.I.J., Sudiro T., Aryanto D., Sebayang, K. Cr-Al coatings on low carbon steel prepared by a mechanical alloying technique // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 739. P. 012131.

261. Chen C., Feng X., Shen Y. Effects of annealing treatment and pre-refinement of raw material on microstructures and properties of mechanically alloyed Cr–Al composite coatings on Ti–6Al–4V alloy // Materials Characterization. 2016. V. 120. P. 97 – 108.

262. Esquivel J., Gupta R.K. Corrosion behavior and hardness of Al-M (M: Mo, Si, Ti, Cr) alloys // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2017. V. 30. P. 333 – 341.

263. Esquivel J., Darling K.A., Murdoch H.A., Gupta R.K. Corrosion and Mechanical Properties of Al-5 At. Pct Cr Produced by Cryomilling and Subsequent Consolidation at Various Temperatures // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2018. V. 49. P. 3058 – 3065.

264. Zou X., Rachakonda M., Chu S., Zhao X., Joardar J., Reddy K.M. Structure and mechanical properties of nanostructured Rhombohedral Cr_5Al_8 // Materials Characterization. 2021. V. 172. P. 110862.

265. Deonikar V.G., Kim H. A synergistic and unique corrosive/non-corrosive integrated impacts of waste recycled and activated Al/Cr composites for enhanced hydrogen generation // Applied Surface Science. 2022. V. 578. P. 152054.

266. Rodríguez-Díaz R.A., Porcayo-Calderón J., Barragán J.L.R., Arrieta-González C.D., Gomez-Guzman N.B., Plasencia González, I.D. Ball milling and consolidation process of Al-Cr powder mixture—microstructural characterization // Applied Sciences (Switzerland). 2023. V. 13. P. 5976.

267. Han K., Ohnuma I., Kainuma, R. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 668. P. 97 – 106.

268. Chen Q., Jin Z. The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation // Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. V. 26. P. 417 – 426.

269. Turchanin M.A., Agraval P.G., Nikolaenko I.V. Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system // Journal of Phase Equilibria. 2003. V. 24. P. 307 – 319.

270. Shubhank K., Kang Y.B. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Fe-Cu, Cu-C, Fe-C binary systems and Fe-Cu-C ternary system // Calphad. 2014. V. 45. P. 127 – 137.

271. 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.

272. Гусев А.А. Образование пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении в системе медь – железо // Сибирский химический журнал. 1993. №. 2. С. 135 – 141.

273. Ma E., Atzmon M., Pinkerton F.E. Thermodynamic and magnetic properties of metastable Fe_xCu_{100-x} solid solutions formed by mechanical alloying // Journal of Applied Physics. 1993. V. 74. P. 955 – 962.

274. Неверов В.В., Буров В.Н. Условия образования соединений при механической активации // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. 1979. № 9. Вып. 4. С 3 – 8.

275. Uenishi K., Kobayashi K.F., Nasu S., Hatano H., Ishihara K.N., Shingu P.H. Mechanical alloying in the Fe-Cu system // Zeitschrift für Metallkunde. 1992. V. 83. P. 132 – 135.

276. Eckert J., Holzer J.C., Johnson W.L. Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys // Journal of Applied Physics. 1993. V. 73. P. 131 – 141.

277. Yang Y., Ma X., Dong Y. Extension of solid solubility by mechanical alloying in Fe-Cu system // Acta Metallurgica Sinica A. 1993. V. 6. P. 92 – 95.

278. Gaffet E., Harmelin M., Faudot F. Far-from-equilibrium phase transition induced by mechanical alloying in the Cu-Fe system // Journal of Alloys and Compounds. 1993. V. 194. P. 23 – 30.

279. Crespo P., Hernando A., Garcia Escorial A. Spinodal decomposition of Fe-Cu nanocrystals: Control of atomic-magnetic-moment and magnetic properties // Physical Review B. 1994. V. 49. P. 13227 – 13230.

280. Yang Y., Ma X., Dong Y., Wang G. Mossbauer spectroscopic studies on a supersaturated solid solution of Fe-Cu formed by mechanical alloying // Journal of Materials Science and Technology. 1994. V. 10. P. 135 – 138.

281. Huang J.Y., He A.Q., Wu Y.K. Nanocrystalline Cu-Fe solid solutions prepared by mechanical alloying // Nanostructured Materials. 1994. V. 4. P. 1 – 10.

282. Macri P.P., Rose P., Banda D.E., Cowlam N., Principi G., Enzo S. Study of the consumption of iron during the mechanical alloying of the Cu-Fe immiscible system // Materials Science Forum. 1995. V. 179-181. P. 249 – 254.

283. Ueda Y., Ikeda S., Moriwaki S., Matsuda M. Magnetism and magnetoresistive properties in $Fe_xCu100-x$ alloys produced by mechanical alloying // Japanese Journal of Applied Physics. 1996. V. 35. P. L1059 – L1061.

284. Ueda Y., Ikeda S., Mori Y., Zaman H. Magnetoresistance and magnetism in Fe-Cu alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying methods // Materials Science and Engineering A. 1996. V. 217-218. P. 371 – 375.

285. Majumdar B., Raja M.M., Narayanasamy A., Chattopadhyay K. Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe-Cu system // Journal of Alloys and Compounds. 1997. V. 248. P. 192 – 200.

286. He J.H., Ma E. Low-temperature mechanical alloying of Cu-Fe and Cu-Ta powders // Materials Research Society Symposium – Proceedings. 1998. V. 481. P. 637 – 642.

287. Yang Y.Z., Luo Y.H. Li Q.S. Zhu Y.L., Ma X.M., Dong Y.D., Chuang Y.Z. Structural transformation induced by mechanically driven alloying and subsequent magnetic properties of the Fe-Cu system // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 1998. V. 11. P. 128 – 136.

288. Hong L.B., Fultz B. Two-phase coexistence in Fe-Cu alloys synthesized by ball milling // Acta Materialia. 1998. V. 46. P. 2937 – 2946.

289. Schilling P.J., He J.H., Tittsworth R.C., Ma E. Two-phase coexistence region in mechanically alloyed Cu-Fe: An X-ray absorption near-edge structure study // Acta Materialia. 1999. V. 47. P. 2525 – 2537.

290. Huang X., Mashimo T. Metastable BCC and FCC alloy bulk bodies in Fe-Cu system prepared by mechanical alloying and shock compression // Journal of Alloys and Compounds. 1999. V. 288. P. 299 – 305.

291. Wei S., Yan W., Fan. J. Li Y., Liu W., Wang X. Local structures of mechanically alloyed $Fe_{100-x}Cu_x$ solid solutions studied by X-ray absorption fine structure // Journal of Synchrotron Radiation. 2001. V. 8. P. 770 – 772.

292. Чернышев Е.Г., Пилюгин В.П., Пацелов А.М., Сериков В.В., Клейнерман Н.М. Исследование фазового состава и гомогенности сплавов системы Fe-Cu, полученных механоактивацией под давлением // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. №. 2. С. 80 – 86.

293. Wei S., Yan W., Li Y., Liu W., Fan J., Zhang X. Structural transitions of mechanically alloyed $Fe_{100-x}Cu_x$ systems studied by X-ray absorption fine structure // Physica B: Condensed Matter. 2001. V. 305. P. 135 – 142.

294. Awadhi M.A., Egilmez M., Abuzaid W., Alami A.H. Magnetic properties and non-fermi liquid behaviour in mechanically alloyed FeCu // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 890. P. 161812.

295. Mojtahedi M., Goodarzi M., Aboutalebi M.R., Ghaffari M., Soleimanian V. Investigation on the formation of Cu-Fe nano crystalline super-saturated solid solution developed by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 550. P. 380 – 388.

296. Subramanian R., Ramakrishnan S.S., Shankar P. Role of disclinations and nanocrystalline state in the formation of quasicrystalline phases on mechanical alloying of Cu-Fe powders // Journal of Materials Science and Technology. 2000. V. 16. P. 499 – 503.

297. Azabou M., Makhlouf T., Saurina J., Escoda L., Suñol J.J., Khitouni M. A study of densification and phase transformations of nanocomposite Cu-Fe prepared by mechanical alloying and consolidation process // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. V. 87. P. 981 – 987.

298. Alami A.H., Hawili, A.A. Fe-Cu Metastable Alloy // Encyclopedia of Smart Materials, Olabi A.G. (Ed.). vol. 2. Energy Storage Materials and Energy Harvesting. 2021. P. 786 – 799.

299. Sauvage X., Wetscher F., Pareige P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite // Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 2127 – 2135.

300. Hong L.B., Fultz B. Two-phase coexistence in Fe-Ni alloys synthesized by ball milling // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. P. 3946 – 3955.

301. Schilling P.J., He J.H., Cheng J., Ma E. Extended x-ray absorption fine structure of metastable bcc and fcc phases in mechanically alloyed Fe-Cu // Applied Physics Letters. 1996. V. 68. P. 767 – 769.

302. Barzegar Vishlaghi M., Ataie A. Investigation on solid solubility and physical properties of Cu-Fe/CNT nano-composite prepared via mechanical alloying route // Powder Technology. 2014. V. 268. P. 102 – 109.

303. Schilling P.J., Palshin V., Tittsworth R.C., He J.H., Ma E. Overlapping solid solubility in mechanically alloyed Fe-Ni and Fe-Cu // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2003. V. 68. P. 224204.

304. Lucas F.M., Trindade B., Costa B.F.O., Le Caër G. Mechanical alloying of Fe-Cu alloys from As-received and premilled elemental powder mixtures // Key Engineering Materials. 2002. V. 230-232. P. 631 – 634.

305. Orecchini A., Sacchetti F., Petrillo C., Postorino P., Congeduti A., Giorgetti C., Baudelet F., Mazzone G. Magnetic states of iron in metastable fcc Fe-Cu alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 424. P. 27 – 32.

306. Uhm Y.R., Kim W.W., Rhee C.K. Study of mechanically alloyed nano Cu-Fe particles with a heterostructure // Physica Status Solidi A. 2004. V. 201. P. 1802 – 1805.

307. Vishlaghi M.B., Ataie A. Characterization of metastable Cu-Fe nanoparticles prepared by the mechanical alloying route // Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials. 2014. V. 47. P. 57 – 61.

308. Jiang J.Z., Gente C., Bormann R. Mechanical alloying in the Fe-Cu system // Materials Science and Engineering A. 1998. V. 242. P. 268 – 277.

309. Socolovsky L.M., Sanchez F.H., Shingu P.H., Ishihara K., Otsuki A, Yasuna K. Mossbauer measurement in GMR system Fe_xCu_{100-x} prepared by MA // Hyperfine Interactions C. 1998. V. 3. P. 201 – 204.

310. Dunlap R.A., Eelman D.A., Mackay G.R. Fe clustering in f.c.c. Cu-Fe alloys prepared by mechanical alloying // Journal of Materials Science Letters. 1998. V. 17. P. 437 – 439.

311. Huang J., Jiang J., Yasuda H., Mori H. Kinetic process of mechanical alloying in $Fe_{50}Cu_{50}$ // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 1998. V. 58. P. R11817 – R11820.

312. Drbohlav O., Secondi J., Yavari A.R. Decomposition of CuFe-type nanocrystalline supersaturated solid solutions // Materials Science Forum. 1995. V. 179-181. P. 475 – 482.

313. Fultz B., Ahn C.C., Spooner S., Hong L.B., Eckert J., Johnson W.L. Incipient chemical instabilities of nanophase Fe-Cu alloys prepared by mechanical alloying // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 1996. V. 27. P. 2934 – 2946.

314. Santhi B., Babu D.A., Seelam U.M.R. Mechanical and magnetic properties of phase separated Cu50Fe50 (at%) alloys synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. 2024. V. 997. P. 174890.

315. Crivello J.C., Nobuki T., Kuji T. Thermal and magnetic properties of mechanically alloyed fee Cu-Fe supersaturated solid solutions // Materials Transactions. 2008. V. 49. V. 527 – 531.

316. Zeng K., Hämäläinen M. Thermodynamic analysis of stable and metastable equilibria in the Cu-Cr system // Calphad. 1995. V. 19. P. 93 – 104.

317. Zhou Z.M., Gao J., Li F., Wang Y.P., Kolbe M. Experimental determination and thermodynamic modeling of phase equilibria in the Cu-Cr system // Journal of Materials Science. 2011. V. 46. P. 7039 – 7045.

318. Liu Y., Zhou P., Liu S., Du Y. Experimental investigation and thermodynamic description of the Cu-Cr-Zr system // Calphad. 2017. V. 59. P. 1 – 11.

319. Okamoto H. Supplemental literature review of binary phase diagrams: Bi-Ce, Bi-Er, C-Ce, C-La, C-Pr, Cd-I, Cr-Cu, Cu-Er, Er-Sb, F-Sm, F-Yb, and Fe-Gd // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2013. V. 34. P. 350 – 362.

320. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cr-Cu (Chromium-Copper) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. P. 59 – 68.

321. Michaelsen C., Gente C., Bormann R. Phase formation and thermodynamics of unstable Cu-Cr alloys // Journal of Materials Research. 1997. V. 12. P. 1463 – 1467.

322. Shen T.D., Koch C.C. Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition // Acta Materialia. 1996. V. 44. P. 753 – 761.

323. Morris D.G., Morris M.A. Rapid solidification and mechanical alloying techniques applied to CuCr alloys // Materials Science and Engineering A. 1988. V. 104. P. 201 – 213.

324. Patel A.N., Diamond S. The effects of non-equilibrium processing in the development of copper alloys // Materials Science and Engineering. 1988. V. 98. P. 329 – 334.

325. Aikin B.J.M., Courtney T.H. The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying // Metallurgical Transactions A. 1993. V. 24. P. 647 – 657.

326. Juan B.R., Jorge G.C., De Paul M.Z.V. Fabrication and hot extrusion of mechanically alloying Cu-15wt%Cr alloy // Materials Science Forum. 1999. V. 299-300. P. 470 – 477.

327. Hu L.X., Wang X.L., Wang E.D. Fabrication of high strength conductivity submicron crystalline Cu-5 % Cr alloy by mechanical alloying® // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2000. V. 10. P. 209 – 212.

328. Aguilar C., Martinez V.d.P., Palacios J.M., Ordoñez S., Pavez O. A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system // Scripta Materialia. 2007. V. 57. P. 213 – 216.

329. Zuo K.S, Xi S.Q., Zhou J.E. Effect of temperature on mechanical alloying of Cu-Zn and Cu-Cr system // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2009. V. 19. P. 1206 – 1214.

330. Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A. Influence of Al_2O_3 nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 6828 – 6834.

331. Akbari G.H., Dehaqani M.T. Nanostructure Cu-Cr alloy with high dissolved Cr contents obtained by mechanical alloying process // Powder Metallurgy. 2011. V. 54. P. 19 – 23.

332. Shi K., Shen T., Xue L., Chen C., Yan Y. Thermodynamic analysis of the extension of solid solubility of the Cu-Cr system processed by mechanical alloying // Advanced Materials Research. 2011. V. 311–313. P. 392 – 395.

333. Sahani P., Mula S., Roy P.K., Kang P.C., Koch C.C. Structural investigation of vacuum sintered Cu-Cr and Cu-Cr-4% SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 528. P. 7781 – 7789.

334. Bera S., Ghosh Chowdhury S., Lojkowsky W., Manna, I. Synthesis of CuCr and CuCrAg alloys with extended solid solubility with nano-Al_2O_3 dispersion by mechanical alloying and consolidation by high pressure sintering // Materials Science and Engineering A. 2012. V. 558. P. 298 – 308.

335. Shi K., Xue L., Yan Y., Shen T. Effects of mechanical alloying parameters on the microstructures of nanocrystalline Cu-5 wt% Cr alloy // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. 2013. V. 28. P. 192 – 195.

336. Patra S., Gouthama, Mondal K. Densification behavior of mechanically milled Cu-8at% Cr alloy and its mechanical and electrical properties // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. V. 24. P. 608 – 622.

337. Fang Q., Kang Z. An investigation on morphology and structure of Cu-Cr alloy powders prepared by mechanical milling and alloying // Powder Technology. 2015. V. 270. P. 104 – 111.

338. Masroor M., Sheibani S., Ataie A. Effect of milling energy on preparation of Cu–Cr/CNT hybrid nano-composite by mechanical alloying // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2016. V. 26. P. 1359 – 1366.

339. Torabi A., Babaheydari R.M., Akbari G.H., Mirabootalebi S.O. Optimizing of micro-hardness of nanostructured Cu–Cr solid solution produced by mechanical alloying using ANN and genetic algorithm // SN Applied Sciences. 2020. V. 2. P. 1919.

340. Shan L., Wang X., Wang Y. Extension of solid solubility and structural evolution in nano-structured Cu-Cr solid solution induced by high-energy milling // Materials. 2020. V. 13. P. 5532.

341. Babaheydari R.M., Mirabootalebi S.O., Fakhrabadi G.H.A. Effect of alloying elements on hardness and electrical conductivity of cu nanocomposites prepared by mechanical alloying // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 2021. V. 18. P. 1 – 11.

342. Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A. Structural investigation on nano-crystalline Cu-Cr supersaturated solid solution prepared by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 495. P. 59 – 62.

343. Tenwick M.J., Davies H.A. Enhanced strength in high conductivity copper alloys // Materials Science and Engineering. 1988. V. 98. P. 543 – 546.

344. Bizjak M., Karpe B., Jakša G., Kovač J. Surface precipitation of chromium in rapidly solidified Cu-Cr alloys // Applied Surface Science. 2013. V. 277. P. 83 – 87.

345. Bell A., Davies H.A. Solid solubility extension in Cu-V and Cu-Cr alloys produced by chill block melt-spinning // Materials Science and Engineering A. 1997. V. 226-228. P. 1039 – 1041.

346. Olofinjana A.O., Voo N.Y. High strength and high conductivity in re-processed hypereutectic Cu-Cr alloys // Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2017. 2017. V. 2. P. 800 – 807.

347. Correia J.B., Davies H.A., Sellars C.M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys // Acta Materialia. 1997. V. 45. P. 177 – 190.

348. Dirks A.G., van den Broek J.J. Metastable solid solutions in vapor deposited Cu-Cr, Cu-Mo, and Cu-W thin films // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. 1985. V. 3. P. 2618 – 2622.

349. Payne A.P., Clemens B.M. Metastable copper-chromium alloy films // Journal of Materials Research. 1992. V. 7. P. 1370 – 1376.

350. Aguilar C., Martínez V., Navea L., Pavez O., Santander M. Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 471. P. 336 – 340.

351. Sheibani S., Heshmati-Manesh S., Ataie A., Caballero A., Criado J.M. Spinodal decomposition and precipitation in Cu-Cr nanocomposite // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 587. P. 670 – 676.

352. Wang Y., Ding B. The preparation and the properties of microcrystalline and nanocrystalline CuCr contact materials // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 1999. V. 22. P. 467 – 472.

353. Cui X., Wang L., Qi M. Oxidation control and non-equilibrium phase formation in Cu-Cr alloys during mechanical alloying // Journal of Materials Science and Technology. 2001. V.17. P. S89 – S92.

354. Lahiri I., Bhargava S. X-ray powder diffraction line profile analysis of mechanically alloyed Cu-Cr powder // Materials Science and Technology. 2009. V. 25. P. 520 – 526.

355. Li Z., Wang W., Wang J.L. Effects of TiB_2 on microstructure of nano-grained Cu-Cr-TiB_2 composite powders prepared by mechanical alloying // Advanced Powder Technology. 2014. V. 25. P. 415 – 422.

356. Shi K., Shen T., Xue L., Chen C., Yan Y. Effect of milling time on the properties of nanocrystalline CuCr50 alloys // Advanced Materials Research. 2011. V. 299-300. P. 824 – 827.

357. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Moskovskikh D.O., Sachkova N.V., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Bulk Cu-Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 617. P. 39 – 46.

358. Ogino Y., Yamasaki T., Murayama S., Sakai R. Non-equilibrium phases formed by mechanical alloying of Cr-Cu alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 1990. V. 117-118. P. 737 – 740.

359. Ogino Y., Murayama S., Yamasaki T. Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling // Journal of The Less-Common Metals. 1991. V. 168. P. 221 – 235.

360. Chen C., Duan C., Li Y., Feng X., Shen Y. Effects of Cu content on the microstructures and properties of Cr-Cu composite coatings fabricated via mechanical alloying method // Powder Technology. 2015. V. 277. P. 36 – 46.

361. Sun C., Xi S., Li, J., Yang Z., Guo Y., Wu H. Mechanical alloying of the immiscible Cu-60wt%Cr alloy: Phase transitions, microstructure, and thermodynamic characteristics // Materials Today Communications. 2021. V. 27. P. 102436.

362. Sauvage X., Jessner P., Vurpillot F., Pippan R. Nanostructure and properties of a Cu-Cr composite processed by severe plastic deformation // Scripta Materialia. 2008. V. 58. P. 1125 – 1128.

363. Bachmaier A., Rathmayr G.B., Bartosik M., Apel D., Zhang Z., Pippan R. New insights on the formation of supersaturated solid solutions in the Cu-Cr system deformed by high-pressure torsion // Acta Materialia. 2014. V. 69. P. 301 – 313.

364. Guo J., Rosalie J., Pippan R., Zhang Z. On the phase evolution and dissolution process in Cu-Cr alloys deformed by high pressure torsion // Scripta Materialia. 2017. V. 133. P. 41 – 44.

365. Guo J., Rosalie J.M., Pippan R., Zhang Z. Revealing the Microstructural evolution in Cu-Cr nanocrystalline alloys during high pressure torsion // Materials Science and Engineering A. 2017. V. 695. P. 350 – 359.

366. Gerasimov K.B., Mytnichenko S.V., Pavlov S.V., Chernov V.A., Nikitenko S.G. Structural study of mechanically alloyed $Cu_{30}Cr_{70}$ by anomalous X-ray diffraction and EXAFS-spectroscopy // Journal of Alloys and Compounds. 1997. V. 252. P. 179 – 183.

367. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Shelekhov E.V. X-ray Study of the Kinetics of Mechanical Alloying // Materials Science Forum. 2000. V. 343-346. P. 338 - 343.

368. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Shelekhov E.V., Serdyukov V.N. Alloy formation at ball milling of $Cu_{50}Cr_{50}$ and $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ // Materials Science Forum. 2001. V. 360-362. P. 361 – 366.

369. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Tcherdyntsev V.V. Thermodynamic approach to the description of steady-state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying technique // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2003. V. 15-16. P. 209–214.

370. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Сердюков В.Н., Томилин И.А., Шелехов Е.В., Балдохин Ю.В. Особенности эволюции фазового состава при механическом сплавлении композиции $Fe_{86.5}Cu_{13.5}$ // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95. №. 4. С. 33 – 38.

371. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А. 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. №. 4. С. 39 – 47.

372. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Сердюков В.Н., Томилин И.А., Шелехов Е.В. Кинетика механического сплавления в несмешивающейся системе $Cu_{50}Cr_{50}$ // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. №. 4. С. 71 – 78.

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

374. Tokumitsu K. Magnetic properties of Fe-Cu solid solutions prepared by mechanical alloying // Materials Science Forum. 1999. V. 312. P. 557 – 562.

375. Agüero, O.E., Socolovsky L.M., Torriani I.L. Crystallite size and strain study of a nanostructured Fe-Cu alloy from diffraction profile analysis // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. V. 20-21. P. 648 – 653.

376. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Shelekhov E.V., Baldokhin Y.V. Phase composition and structure of Fe-Mn alloys prepared by mechanical alloying from elemental powders // Zeitschrift für Metallkunde. 1999. V. 90. P. 747 – 752.

377. Števulová N., Buchal A., Petrovič P., Tkáčová K., Šepelák V. Structural investigation of the high-energy milled Fe-Si system // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 203. P. 190 – 192.

378. Enzo S., Mulas G., Delogu F., Frattini R. Study of $Al_{75}Mo_{25}$ nanocrystalline alloys by X-ray and neutron diffraction // Materials Science Forum. 1999. V. 312. P. 417 – 422.

379. Barro M.J., Navarro E., Agudo P., Hernando A., Crespo P., Garcia Escorial A. Structural evolution during milling of diluted solid solutions of Fe-Cu // Materials Science Forum. 1997. V. 235-238. P. 553 – 558.

380. Tokumitsu K. Atomic distribution change of Fe-Cu solid solutions prepared by mechanical alloying // Materials Science Forum. 1999. V. 312. P. 405 – 410.

381. Shingu P.H., Ishihara, K.N., Otsuki A. Mechanical alloying and chaos // Materials Science Forum. 1995. V. 179-181. P. 5 – 10.

382. Aizawa T., Kihara J., Benson D. Nontraditional mechanical alloying by the controlled plastic deformation, flow and fracture processes (Overview) // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 138 – 149.

383. Eckert J. Mechanical alloying of bulk metallic glass forming systems // Materials Science Forum. 1999. V. 312. P. 3 – 12.

384. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb // Материаловедение. 1999. № 10. С. 13 - 21.

385. Чердынцев В.В., Пустов Л.Ю., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В. Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе // Материаловедение. 2000. №2. С. 18 - 23; №3. С. 22 - 26.

386. Shelekhov E.V., Tcherdyntsev V.V., Pustov L.Yu., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. Computer simulation of mechanoactivation process in the planetary ball mill: determination of the energy parameters of milling // Materials Science Forum. 2000. V. 343-346. P. 603 - 608.

387. Герасимов К.Б., Гусев А.А., Колпаков В.В., Иванов Е.Ю. Измерение фоновой температуры при механическом сплавлении в планетарных центробежных мельницах // Сибирский химический журнал. 1991. Вып. 3. С. 140 - 145.

388. Schultz L. Formation of amorphous metals by solid-state reactions // Philosophical Magazine B. 1990 V. 61. P. 453 - 471.

389. Van der Kolk C.J, Miedema A.R., Niessen A.K. On the composition range of amorphous binary transition metals alloys // Journal of The Less-Common Metals. 1988. V. 145. P. 1 - 17.

390. Kaloshkin S.D. Thermodynamic description of the phase transformation mechanism during mechanical alloying process // Materials Science Forum. 2000. V. 343-346. P. 591 - 596.

391. Бутягин П.Ю. Роль межфазных границ в реакциях низкотемпературного механохимического синтеза // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. № 4. С. 460 - 467.

392. Зырянов В.В. Модель реакционной зоны при механическом нагружении порошков в планетарной мельнице // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. С. 1525 - 1534.

393. Masumura R.A., Hazzeledine P.M., Pande C.S. Yield stress of fine grained materials // Acta Materialia. 1998. V. 46. P. 4527 - 4534.

394. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.

395. Courtney T.H. Process modelling of mechanical alloying // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 110 - 122.

396. T.A. Sviridova, A.N. Ivanov, E.V. Shelekhov, A.I. Salimon, O.A. Timofeeva. Influence of Preliminary Mechanical Milling on Kinetics of Amorphization during Mechanical Alloying // "Investigation and Application of Severe Plastic Deformation", NATO Advanced Research Workshop, August 2-6, 1999, Moscow (Book of Abstracts), p. 49.

397. Schaffer G.B., Forrester J.S. The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying // Journal of Materials Science. 1997. V. 32. P. 3157 - 3162.

398. Павлюхин Е.Т., Манзанов Ю.Е., Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В. Образование твердых растворов в системе Fe-Cr под влиянием механической активации // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. 1981. Вып. 6. С. 84 - 88.

399. Butyagin P. Rehbinder's predictions and advances in mechanochemistry // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 160. P. 107–115.

400. Li S., Wang K., Sun L., Wang Z. A simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball milling // Scripta Metallurgica et Materiala. 1992. V. 27. P. 437 - 442

401. Shingu P.H., Ishihara K.N. Non-equilibrium materials by mechanical alloying (Overview) // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 96 – 101.

402. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. V. 46. P. 1 – 184.

403. Courtney T.H., Maurice D. Process modeling of the mechanics of mechanical alloying // Scripta Materialia. 1996. V. 34. P. 5 – 11.

404. Schwarz R.B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying // Scripta Materialia. 1996. V. 34. P. 1 – 4.

405. Xu J., Collins G.S., Peng L.S.J., Atzmon, M. Deformation-assisted decomposition of unstable $Fe_{50}Cu_{50}$ solid solution during low-energy ball milling // Acta Materialia. 1999. V. 47. P. 1241 – 1253.

406. Bellon P., Averback R.S. Nonequilibrium roughening of interfaces in crystals under shear: Application to ball milling // Physical Review Letters. 1995. V. 74. P. 1819 – 1822.

407. Yavari A.R., Desré P.J. Thermodynamic and kinetic justification for amorphization by mechanical alloying of A-B metal couples with zero heat of mixing Hmix // Physical Review Letters. 1990. V. 65. P. 2571 – 2574.

408. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник. Издание пятое. М.: Металлургия, 1980.

409. Ma E., He J.-H., Schilling P.J. Mechanical alloying of immiscible elements: Ag-Fe contrasted with Cu-Fe // Physical Review B. 1997. V. 55. P. 5542 - 5545.

410. Li L., Li Z.X., Gao Y., Zhu M., Li B.L., Luo K.C., Sui H.X. Microstructure characteristics of nanophase composite synthesized by mechanical alloying of immiscible Pb-Al and Fe-Cu systems // Scripta Materialia. 1997. V. 36. P. 447 - 453

411. Koch C.C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina state university (Overview) // Materials Transactions JIM. 1995. V. 36. P. 85 - 95.

412. Физические величины. Справочник. // Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский .М. и др.-М.:Энергоатомиздат, 1991.

413. Xiong W., Selleby M., Chen Q., Odqvist J., Du Y. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. V. 35. P. 125 – 152.

414. Ioroi K., Aono Y., Xu X., Omori T., Kainuma R. Melting point of pure Cr and phase equilibria in the Cr-Si binary system // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2022. V. 43. P. 229 – 242.

415. Ioroi K., Ohnuma I., Xu X., Kainuma R., Omori T. Thermodynamic assessment of the Cr–Si binary system // Calphad. 2024. V. 85. P. 102690.

416. Obaied A., Bocklund B., Zomorodpoosh S., Zhang L., Otis R., Liu Z.K., Roslyakova I. Thermodynamic re-assessment of pure chromium using modified segmented regression model // Calphad. 2020. V. 69. P. 101762.

417. Kaloshkin S.D, Tomilin I.A., Andrianov G.A., Baldokhin Yu.V., Shelekhov E.V. Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions // Materials Science Forum. 1997. V. 235-238. P. 565 - 570.

418. Калошкин С. Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В., Чердынцев В.В., Андрианов Г.А., Балдохин Ю.В. Образование пересыщенных твердых растворов в системе Fe-Cu при механосплавлении // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. Вып. 3. С. 68 - 74.

419. Пустов Л.Ю. Особенности структуры и фазовых превращений в сплавах Fe-Mn и Fe-Ni, приготовленных механосплавлением // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М.:2004. – 212 С.

420. Pustov L.Yu., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Tomilin I.A., Shelekhov, E.V., Salimon, A.I. Experimental measurement and theoretical computation of milling intensity and temperature for the purpose of mechanical alloying kinetics description // Materials Science Forum. 2001. V. 360-362. P. 373 – 378.

421. Тихомиров А.В. Моделирование и оптимизация процесса получения механически легированных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Московский институт стали и сплавов. М.: 2008. – 179 С.

422. Тихомиров А.В., Аксенов А.А., Шелехов Е.В., Калошкин С.Д., Задорожный В.Ю., Скаков Ю.А., Миловзоров Г.С. Расчет и измерение фоновой температуры механического легирования в планетарной мельнице с шаровой загрузкой и квазицилиндрическим мелющим телом // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2008. № 3. С. 52 - 57.

423. Salimon A.I., Korsunsky A.M., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Shelekhov E.V., Sviridova T.A. The evolution of crystalline precursors during the formation of Al-Cu-Fe quasicrystalline intermetallics in mechanically alloyed powders // Materials Science Forum. 2001. V. 360-362. P. 137 – 142.

424. Salimon A.I., Korsunsky A.M., Shelekhov E.V., Sviridova T.A., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V., Baldokhin Y.V. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders // Acta Materialia. 2001. V 49. P. 1821 – 1833.

425. Asahi N., Maki T., Kishida T., Tatsugawa K. A comparison between quasicrystalline $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloys obtained by liquid solidification and mechanical alloying // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 156-158. P. 927 – 930.

426. Asahi N., Maki T., Matsumoto S., Sawai T. Quasicrystallization characteristics of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ powder // Materials Science and Engineering A. 1994. V. 181-182. P. 841 – 844.

427. Asahi N., Maki T. Quasicrystallization process of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ mixed powders by mechanical alloying // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 1995. V. 42. P. 1437 – 1440.

428. Barua P., Srinivas V., Murty B.S. Synthesis of quasicrystalline phase by mechanical alloying of $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ // Philosophical Magazine A. 2000. V. 80. P. 1207 – 1217.

429. Barua P., Murty B.S., Srinivas V. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders // Materials Science and Engineering A. 2001. V. 304-306. P. 863 – 866.

430. Kim K.B., Kim S.H., Kim W.T., Kim D.H., Hong K.T. Structural evolution during heat treatment of mechanically alloyed Al-Cu-Fe-(Si) alloys // Materials Science and Engineering A. 2001. V. 304-306. P. 822 – 829.

431. Srinivas V., Barua P., Murty B.S. On icosahedral phase formation in mechanically alloyed $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ // Materials Science and Engineering A. 2000. V. 294-296. P. 65 – 67.

432. Salimon A.I., Korsunsky A.M., Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Preparation and analysis of quasicrystalline phases by high energy ball milling and X-ray diffraction // Materials Science Forum. 2000. V. 321-324. P. 676 – 681.

433. Шелехов Е.В. Пакет программ для рентгеновского анализа поликристаллов // Сборник докладов национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов" (РСНЭ'97, Дубна 25-29 мая, 1997). Дубна. Т. 3. С. 316.

434. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16 – 19.

435. Kang S.S., Dubois J.M. Influence of the annealing atmosphere on the formation of Al-Cu-Fe quasicrystals // Journal of Materials Research. 1995. V. P. 1071 – 1074.

436. Srinivas V., Barua P., Ghosh T.B., Murty B.S. Oxidation behavior of Al-Cu-Fe nanoquasicrystal powders // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. V. 334-335. P. 540 – 543.

437. Gayle F.W., Shapiro A.J., Biancaniello F.S., Boettinger W.J. The Al-Cu-Fe phase diagram: 0 to 25 At. pct Fe and 50 // Metallurgical Transactions A. 1992. V. 23. P. 2409 – 2417.

438. Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification // Journal of Materials Science Letters. 1987. V. 6. P. 1403 – 1405.

439. Tsai A.P. Metallurgy of quasicrystals: Alloys and preparation // MRS Bulletin. 1997. V. 22. №. 11. P. 43 – 47.

440. Dunlap R.A., Lawther D.W. Application of Mössbauer effect spectroscopy to the study of quasicrystalline materials // Materials Science R. 1993. V. 10. P. 141 – 185.

441. Srinivas V., Dunlap R.A. Structural and electrical properties of AlCuFe quasicrystals // Philosophical Magazine B. 1991. V. 64. P. 475 – 484.

442. Brand R.A., Pelloth J., Hippert F., Calvayrac Y. Correlations in the electronic properties of AlCuFe quasicrystals and high-order approximates: ^{57}Fe Mössbauer, and ^{27}Al and ^{65}Cu nuclear magnetic resonance studies // Journal of Physics Condensed Matter. 1999. V. 11. P. 7523 – 7543.

443. Kataoka N., Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T., Nakamura Y. // Mössbauer effect of icosahedral, amorphous, and crystalline Al-Cu-Fe alloys // Japanese Journal of Applied Physics. 1988. V. 27. P. L1125 – L1127.

444. Proveti J.R., Larica C., Passamani E.C. Structural properties and phase transformation in mechanically alloyed Al/Cu/Fe system // Journal of Physics D: Applied Physics. 2003. V. 36. P. 798 – 804.

445. Pinto M.Z., Pillaca M., Landauro C.V., Quispe-Marcatoma J., Rojas-Ayala C., Peña Rodriguez V.A., Baggio-Saitovitch, E. Formation of nanostructured ω-Al_7Cu_2Fe crystalline phase by the ball milling technique // Hyperfine Interactions. 2014. V. 224. P. 83 – 88.

446. Barua P., Murty B.S., Mathur B.K., Srinivas V. Icosahedral phase formation domain in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying // Journal of Materials Research. 2002. V. 17. P. 653 – 659.

447. Barua P., Murty B.S., Mathur B.K., Srinivas V. Nanostructured icosahedral phase formation in $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ by mechanical alloying: Comprehensive study // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91. P. 5353 – 5359.

448. Eckert J., Schurack F., Schultz L. Synthesis and mechanical properties of high strength aluminum-based quasicrystalline composites // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2003. V. 15-16. P. 245 – 252.

449. Schurack F., Eckert J., Schultz L. Synthesis and mechanical properties of mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline composites // Philosophical Magazine. 2003. V. 83. P. 1287 – 1305.

450. Turquier F., Cojocaru V.D., Stir M., Nicula R., Lathe C., Burkel E. Formation and stability of single-phase Al-Cu-Fe quasicrystals under pressure // Reviews on Advanced Materials Science. 2004. V. 8. P. 147 – 151.

451. Murty B.S., Koteswara Rao R.V., Mukhopadhyay N.K. Stability of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co and Al-Pd-Mn systems by high energy ball milling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. V. 334-335. P. 48 – 51.

452. Yong X., Chang I.T., Jones I.P. Formation of a quasicrystalline phase in mechanically alloyed A165Cu25Fe15 // Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 387. P. 128 – 133.

453. Roy M. Formation and magnetic properties of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ quasicrystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 302. P. 52 – 55.

454. Otterstein E., Nicula R., Bednarcik J., Stir M., Burkel E. In-situ time-resolved X-ray diffraction investigation of the $\omega \rightarrow \psi$ transition in Al-Cu-Fe quasicrystal-forming alloys // Materials Science Forum. 2007. V. 558-559. P. 943 – 947.

455. Yin S., Bian Q., Qian L., Zhang A. Formation of $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ icosahedral quasicrystal by mechanically alloyed method // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 465. P. 95 – 99.

456. Turquier F., Cojocaru V.D., Stir M., Nicula R., Burkel E. Synthesis of single-phase Al-Cu-Fe quasicrystals using high-energy ball-milling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 3417 – 3420.

457. Gögebakan M., Avar B.Formation and microstructure of quasicrystalline Al-Fe-Cu alloy by mechanical alloy // AIP Conference Proceedings. 2007. V. 899. P. 603.

458. Wang Y., Tian Y., Wang Y., Geng H., Zhang Z. On phase transformations in mechanically alloyed and subsequently annealed $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ // Intermetallics. 2008. V. 16. P. 121 – 129.

459. Bokhonov B.B. Mechanical alloying and self-propagating high-temperature synthesis of stable icosahedral quasicrystals // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 461. P. 150 – 153.

460. de Medeiros S.N., Cadore S., Pereira H.A., Santos I.A., Colucci C.C., Paesano Jr. A. Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ // Hyperfine Interactions. 2009. V. 195. P. 213 – 217.

461. Coelho R.E., Cruz R.M.S., Esteves P.J.C., Viana S.G., De Lima S.J.G. Study of the viability to obtain quasicrystal in the composition AlCuFe using high-energy milling, followed by pressing and sintering // Materials Science Forum. 2010. V. 660-661. V. 426 – 431.

462. Gogebakan M., Avar B. Quasicrystalline phase formation during heat treatment in mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy // Materials Science and Technology. 2010. V. 26. P. 920 – 924.

463. Ibrahim S., Shamah A.M., Hanna F.F., Marei L.K. Formation of nano quasicrystalline phases by mechanical alloying of ternary systems $Al_{86}Cr_8Fe_6$ and $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2011. V. 5. P. 375 – 385.

464. Travessa D.N., Cardoso K.R., Wolf W., Jorge A.M., Botta W.J. The formation of quasicrystal phase in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying // Materials Research. 2012. V. 15. P. 749 – 752.

465. Esquivel R., Suárez M.A., Díaz-Barriga L., Chávez F. Attainment of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe alloy via melting and mechanical alloying // International Journal of Materials Research. 2012. V. 103. P. 1137 – 1143.

466. Krifa M., Mhadhbi M., Escoda L., Güell J.M., Suñol J.J., Llorca-Isern N., Artieda-Guzmán C., Khitouni M. Nanocrystalline $(Fe_{60}Al_{40})_{80}Cu_{20}$ alloy prepared by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 554. P. 51 – 58.

467. Krifa M., Mhadhbi M., Escoda L., Saurina J., Suñol J.J., Llorca-Isern N., Artieda-Guzmán C., Khitouni M. Phase transformations during mechanical alloying of Fe-30% Al-20% Cu // Powder Technology. 2013. V. 246. P. 117 – 124.

468. Чугунов Д.Б., Филиппова С.Е., Портной В.К., Мешков Л.Л. Механоактивационный синтез квазикристаллической ico-фазы в системе Al-Cu-Fe // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. С. 1174 - 1182.

469. Alami A.H., Alketbi A., Abed J., Almheiri M. Assessment of Al-Cu-Fe compound for enhanced solar absorption // International Journal of Energy Research. 2016. V. 40. P. 514 – 521.

470. Oanh N.T.H., Viet N.H., Dudina D.V., Jorge A.M., Kim J.S. Structural characterization and magnetic properties of $Al_{82}Fe_{16}TM_2$ (TM: Ti, Ni, Cu) alloys prepared by mechanical alloying // Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. V. 468. P. 67 – 73.

471. Oanh N.T.H., Binh D.N., Duc D.D., Ngoc Q.H.T., Vie, N.H. Effect of transition elements on the thermal stability of glassy alloys 82Al–16Fe–2TM (TM: Ti, Ni, Cu) prepared by mechanical alloying // Materials. 2021. V. 14. P. 3978.

472. Tikhov S.F., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Boldyreva N.N., Zaikovskii V.I., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov V.E., Pyatsyushik E.E. Phase formation during high-energy ball milling of the 33Al-45Cu-22Fe (at.%) powder mixture // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 736. P. 289 – 296.

473. Nascimento L., Melnyk A. Characterization in the icosahedral phase of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ system // Orbital. 2019. V. 11. P. 155 – 160.

474. Tikhov S.F., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Salanov A.N., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov V.E., Pyatsyushik E.E., Petrov S., Smorygo O., Gokhale A. Elimination of Composition Segregation in 33Al–45Cu–22Fe (at.%) Powder by Two-Stage High-Energy Mechanical Alloying // Materials. 2022. V. 15. P. 2087.

475. Shalaeva E.V., Prekul A.F. Structural transformations in quasicrystal-forming quenched alloys of $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ subjected to isothermal annealing // Philosophical Magazine. 2007. V. 87. P. 2913 – 2919.

476. Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals // Journal of Non-Crystalline Solids. 1985. V. 75. P. 85 – 89.

477. Elser V., Henley C.L. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys // Physical Review Letters. 1985. V. 55. P. 2883 – 2886.

478. Kim W., Gibbons P., Kelton K., Yelon W. Structural refinement of bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type and Mackay-type // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 1998. V. 58. P. 2578 – 2585.

479. Chuang D. The concept of the approximants of quasicrystals // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995. V. P. 239 – 243.

480. Dong C., Zhang L.M., Zhou Q.G., Zhang H.C., Dubois J.M., Zhang Q.H., Fu Y.C., He F.Z., Ge F. Structure and tribological property of B2-based approximants // Bulletin of Materials Science. 1999. V. 22. P. 465 – 472.

481. Dong C., Zhang L.M., Belin-Ferré E., Brunet P., Dubois J.M. Surface properties of the B2-based approximants in relation to quasicrystals // Materials Science and Engineering A. 2001. V. 304-306. P. 172 – 177.

482. Barbier J.N., Tamura N., Verger-Gaugry J.L. Monoclinic $Al_{13}Fe_4$ approximant phase: a link between icosahedral and decagonal phases // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 153 – 154. P. 126 – 131.

483. Divakar R., Sundararaman D., Ranganathan S. Studies of interfaces in $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ // Bulletin of Materials Science. 1997. V. 20. P. 519 – 523.

484. Gui J., Wang J., Wang R., Wang D., Liu J., Chen F. On some discrepancies in the literature about the formation of icosahedral quasi-crystal in Al–Cu–Fe alloys // Journal of Materials Research. 2001. V. 16. P. 1037 – 1046.

485 Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Salimon A.I., Tomilin I.A, Korsunsky A.M. Quasicrystalline phase formation by heating a mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ powder mixture // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. V. 312-314. P. 522 – 526.

486. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Salimon A.I., Tomilin I.A., Spataru T., Principi G. // Mössbauer and X-ray diffraction study of the phase and structure transformations during annealing of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ // Hyperfine Interactions. 2002. V. 139-140. P. 399 – 405.

487. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Salimon A.I., Leonova E.A., Tomilin I.A., Eckert J., Shurack F., Rogovin V.D., Pisarev S.P., Trykov Yu.P. Al-Cu-Fe quasicrystalline phase formation by mechanical alloying // Materials and Manufacturing Processes. 2002. V. 17. P. 825 – 841.

488. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Shelekhov E.V., Salimon A.I., Sartori S., Principi G. Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al-Cu-Fe system // Intermetallics. 2005. V. 13. P. 841 – 847.

489. Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Данилов В.Д. Механоактивационное получение квазикристаллических порошковых сплавов системы Al-Cu-Fe и материалов на их основе // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 989 - 1001.

490. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Принсипи Д. Закономерности и движущие силы формирования квазикристаллической фазы в Al-Cu-Fe порошках после механоактивации // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. С. 647 - 658.

491. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Shelekhov E.V., Principi G., Rodin A.O. Driving forces of redistribution of elements during quasicrystalline phase formation under heating of mechanically alloyed $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ powder // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 98. P. 052003.

492. Simensen C.J., Vellasamy R. Determination of phases present in cast material of an Al-0.5 wt. % Fe - 0.2 wt. % Si alloy // Zeitschrift für Metallkunde. 1977. V. 68. P. 428 – 431.

493. Dubaux D., Gaudry É., de Weerd M.C., Šturm S., Podlogar M., Ghanbaja J., Migot S., Fournée V., Sicot M., Ledieu J. Metastable Al-Fe intermetallic stabilised by epitaxial relationship // Applied Surface Science. 2020. V. 533. P. 147492.

494. Mudry S.I., Shved O.V. High-Temperature Investigation of Rapidly Quenched Al–Fe–Nb Alloys // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2021. V. 43. P. 1387 – 1399.

495. Елсуков Е.П., Протасов А.В., Ульянов А.Л., Колодкин Д.А. Зондовая мёссбауэровская спектроскопия начальной стадии механического сплавления Al-Fe // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. С. 164.

496. Chien C.L., Lu M. Three states of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline // Physical Review B. 1992. V. 45. P. 12793 – 12796.

497. Stadnik Z.M., Stroink G. Local environment of iron sites in icosahedral $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ // Physical Review B. 1988. V. 38. P. 10447 – 10453.

498. Stadnik Z.M. Quasicrystalline materials // G. J. Long and F. Grandjean (eds), Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Magnetic Materials, Plenum Press, NY. 1996. V. 2. P. 125 - 152.

499. Stadnik Z.M. Mössbauer spectroscopy of quasicrystals // Hyperfine Interactions. 1994. V. 90. P. 215 – 227.

500. Nasu S., Gonser U., Preston R.S. Defects and phases of iron in aluminium // Journal de physique. Colloque C. 1979. V. 41. P. 385 – 386.

501. Macrí P.P., Rose P., Frattini R., Enzo S., Principi G., Hu W.X., Cowlam N. A study of $Cu_{50}Fe_{50}$ produced by mechanical alloying and its thermal treatment // Journal of Applied Physics. 1994. V. 76. P. 4061 – 4067.

502. Archambault P., Janot C. Thermal conductivity of quasicrystals and associated processes // MRS Bulletin. 1997. V. 22. № 11. P. 48 – 53.

503. Audier M., Bréchet Y., De Boissieu M., Guyot P., Janot C., Dubois J.M. Perfect and modulated quasicrystals in the system Al-Fe-Cu // Philosophical Magazine B. 1991. V. 63. P. 1375 – 1393.

504. Divinski S.V., Larikov L.N. Modulated quasicrystal structures // Philosophical Magazine Letters. 1995. V. 72. P. 345 – 351.

505. Wu J.S., Brien V., Brunet P., Dong C., Dubois J.M. Scratch-induced surface microstructures on the deformed surface of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystals // Materials Science and Engineering A. 2000. V. 294-296. P. 846 – 849.

506. Liu W., Köster U., Zaluska A. Continues Decomposition of Icosahedral Quasicrystals in Al-Cu-Fe Alloys // Physica Status Solidi A. 1991. V. 126. P. K9 – K14.

507. Шалаева Е.В., Прекул А.Ф. Ориентационные соотношения икосаэдрической фазы и β-твердого раствора в квазикристаллообразующих закаленных сплавах $Al_{61}Cu_{26}Fe_{13}$ // // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101. С. 158-170.

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

509. Tcherdyntsev V.V., Sviridova T.A., Shevchukov A.P., Kaloshkin S.D. Quasicrystals formation in ball-milled Al-Cu-Cr powders // Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 144. P. 012024.

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

511. Koopmans B., Schurer P.J., Van Der Woude F., Bronsveld P. X-ray diffraction and Mössbauer-effect study of the decagonal $Al_7(Mn_{1-x}Fe_x)_2$ alloy // Physical Review B. 1987. V. 35. P. 3005 - 3008.

512. Wen K.Y., Chen Y.L., Kuo K.H. Crystallographic relationships of the Al_4Cr crystalline and quasicrystalline phases // Metallurgical and Materials Transactions A. 1992. V. 23. P. 2437 - 2445.

513. Grushko B., Velikanova T.Ya. Stable and metastable quasicrystals in Al-based alloy systems with transition metals. // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 367. P. 58 – 63.

514. Zhang H., Wang D.H., Kuo K.H. Icosahedral and decagonal quasicrystals, crystalline phases, and multiple twins in rapidly solidified $Al_{13}Cr_4Si_4$ // Journal of Materials Science. 1989. V. 24. P. 2981 – 2986.

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

516. Sviridova T.A., Shevchukov A.P., Shelekhov E.V., Diakonov D.L., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Li Z., Fan G. Nanoquasicrystalline phase in mechanically alloyed and heat-treated $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 599 - 602.

517. Medvedeva E.V., Tcherdyntsev V.V., Makhin'ko F.F., Gushchina N.V., Ovchinnikov V.V. Mechanical alloying of $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$ alloy from ion irradiated powders // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 126. P. 979 - 983.

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

519. Гаврилов Н.В., Никулин С.П., Радковский Г.В. Источник интенсивных широких пучков ионов газов на основе разряда с полым катодом в магнитном поле // Приборы и техника эксперимента. 1996. № 1. С. 93 - 98.

520. Lichioiu I., Peter I., Varga B., Rosso M. Preparation and structural characterization of rapidly solidified Al-Cu alloys // Journal of Materials Science and Technology. V. 2014. 30. P. 394 – 400.

521. Чердынцев В.В., Леонова Е.А., Калошкин С.Д. Формирование декагональной квазикристаллической фазы при механическом сплавлении и последующем нагреве сплава $Al_{67}Cu_{22}Cr_{11}$ // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95. № 5. С. 80 - 87.

522. Kang S.S., Dubois J.M., von Stebut J. Tribological properties of quasicrystalline coating // Journal of Materials Research. 1993. V. 8. P. 2471 - 2481.

523. Tcherdyntsev V.V., Stepashkin A.A., Chukov D.I., Olifirov L.K., Senatov, F.S. Formation of ethylene-vinyl acetate composites filled with Al-Cu-Fe and Al-Cu-Cr quasicrystallline particles // Journal of Materials Research and Technology. 2019. V. 8. P. 572 – 589.

524. Nikitin N.Yu., Stepashkin A.A., Alexandrova S.S., Medvedeva E.V., Tcherdyntsev V.V. Estimation of the influence of technological parameters and mixture composition during mechanochemical synthesis of quasicrystals of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Cr systems using convolutional neural network and support vector models // SSRN preprint. 2024. № 4951281.

525. Sekri A., Khitouni M., Escoda L., Sunol J.J., Dammak M., Greneche J.M. Microstructure evolution and thermal stability of nanostructures $Fe_{50}Al_{30}(Ni_{70}Zr_{30})_{10}B_{10}$ powders produced by mechanical alloying // Superlattices and Microstructures. 2014. V. 74 P. 156 – 166.

526. Razavi Tousi S.S., Szpunar J.A. Effect of ball size on steady state of aluminium powder and efficiency of impacts during milling // Powder Technology. 2015. V. 284. P. 149–158.

527. Fogagnolo J.B., Velasco F., Robert M.H., Torralba J.M. Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure, and properties of aluminium matrix composite powders // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 342. P. 131 – 143.

528. Saboor Bargherzadeh E., Dopita M., Multze T., Peuker U.A. Morphological and structural studies on Al reinforced by Al_2O_3 via mechanical alloying // Advanced Powder Technology. 2015. V. 26. P. 487 – 493.

529. Fogagnolo J.B., Ruitz-Navas E.M., Robert M.H., Torralba J.M. The effect of mechanical alloying on the compressibility of aluminium matrix composite powder // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 355. P. 50 – 55.

530. Fogagnolo J.B., Robert M.H., Torralba J.M. Mechanically alloyed AlN particle reinforced Al-6061 matrix composites: powder processing, consolidation and mechanical strength and hardness of the as-extruded materials // Materials Science and Engineering A. 2006. V. 426. P. 85 – 94.

531. Asgharzadeh H., Simchi A., Kim H.S. In situ synthesis of nanocrystalline Al6063 matrix nanocomposite powder via reactive mechanical alloying. // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 4897 – 4905.

532. Bishop C.M. Neural networks for pattern recognition. Oxford university press, 1995.

533. Ripley B.D. Pattern recognition and neural networks. Cambridge university press, 2007.

534. Wu J. Introduction to convolutional neural networks. National Key Lab for Novel Software Technology. Nanjing University China, 2017.

535. Vapnik V., Golowich S.E., Smola A. Support vector method for function approximation, regression estimation, and signal processing // Advances in Neural Information Processing Systems. 1997. P. 281 – 287.

536. Panja S., Chatterjee A., Yasmin G. Kernel functions of SVM: A comparison and optimal solution // Communications in Computer and Information Science. 2019. V. 955. P. 88 – 97.

537. Patle A., Chouhan D.S. SVM kernel functions for classification // 2013 International Conference on Advances in Technology and Engineering (ICATE 2013). 2013, P. 6524743.

538. Laubscher K. Interpretation of an artificial neural network as a black box model. Diss. Stellenbosch: Stellenbosch University, 2022.

539. Olden J.D., Jackson D.A. Illuminating the “black box”: a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks // Ecological modelling. 2002. V. 154. P. 135 - 150.

540. Olden J.D., Joy M.K, Death R.G. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data // Ecological modelling. 2004. V. 178. P. 389 - 397.

541. Чугунов Д.Б., Мешков Л.Л., Калмыков К.Б., Осипов А.К. Синтез квазикристаллических фаз в системе Al–Cu–Fe–Cr // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 13 - 19.

542. Ван И., Хоу Х., Чжао Ю., Тянь Ц. Синтез и исследование четверной квазикристаллической фазы в Al–Cu–Fe–Cr сплавах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2018. № 12. С. 17 – 23.

543. Yuan Y., Hou H., Zhao Y., Yan F. Characterization of aluminium matrix composites reinforced by Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline particles // Materials Research Express. 2019. V. 6. P. 076544.

544. Fu Y., Kang N., Liao H., Gao Y., Coddet C. An investigation on selective laser melting of Al-Cu-Fe-Cr quasicrystal: From single layer to multilayers // Intermetallics. 2017. V. 86. P. 51 – 58.

545. Kang Y., Zhou C., Gong S., Xu H. Electrochemical behavior of low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating // Vacuum. 2005. V. 79. P. 148 – 154.

546. Чугунов Д.Б., Портной В.К., Филиппова С.Е., Мешков Л.Л. Синтез декагональной фазы в системе Al-Cu-Fe-Cr методом механического сплавления // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. С. 151 - 158.

547. Salimon A.I., Shevchukov A.P., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V., Olifirov L.K., Kaloshkin S.D. 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.

548. Zhang L.M., Lück R. Phase transformations of icosahedral AlCuFe quasicrystals // Philosophical Magazine. 2006. V. 86. P. 329 – 334.

549. Salimon A.I., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V., Olifirov L.K., Klyueva M.V., Kaloshkin, S.D. 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.

550. Holland-Moritz D., Schroers J., Grushko B., Herlach D.M., Urban K. Dependence of phase selection and micro structure of quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloys on the processing and solidification conditions // Materials Science and Engineering A. 1997. V. 226-228. P. 976 – 980.

551. Wei D, He Z. Multilayered sandwich-like architecture containing large-scale faceted Al–Cu–Fe quasicrystal grains // Materials Characterization. 2016. V. 111. P. 154 - 161.

552. Tsai A.P., Cui C. 26 – Crystal growth of quasicrystals, in: T. Nishinaga (Ed.), Handbook of Crystal Growth, Second Ed., Elsevier, Amsterdam. 2015, V. 1, Part B, P. 1113 - 1156.

553. Inoue A., Kimura H.M., Kita K. Development of high-specific strength Al-based alloys by utilizing nanogranular quasicrystalline phase // In: New Horizons in Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1997, p. 256-263.

554. Liu P., Stigenberg A.H., Nilson J.O. Quasicrystalline and crystalline precipitation during isothermal tempering in a 12Cr-9Ni-4Mo Maraging Stainless Steel // Acta Metallurgica Et Materialia. 1995. V. 43. P. 2881 - 2890.

555. Bloom P.D., Baikerikar K.G., Otaigbe J.U., Sheares V.V. development of novel polymer/quasicrystal composite materials // Materials Science and Engineering A. 2000. V. 294-296. P. 156 – 159.

556. Anderson B.C., Bloom P.D., Baikerikar K.G., Sheares V.V., Mallapragada S.K. Al-Cu-Fe Quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics. // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 1761-1768.

557. Tsai A.P., Aoki K., Inoue A., Masumoto T. Synthesis of stable quasicrystalline particle-dispersed Al base composite alloys. // Journal of Materials Research. 1993. V. 8. P. 5 - 7.

558. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В., Балдохин Ю.В., Афонина Е.А. Термическая стабильность механоактивированных композиционных материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. №. 5. С. 53 – 58.

559. Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D., Shelekhov E.V., Afonina E.A., Blinov A.M., Baldokhin Yu.V. 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.

560. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Laptev A.I., Stepashkin A.A., Afonina E.A., Pomadchik A.L., Bugakov V.I. Structure and mechanical properties of mechanically alloyed Al / Al-Cu-Fe composites // Journal of Materials Science. 2004. V. 39. P. 5399 – 5402.

561. Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Stepashkin A.A., Gulbin V.N., Jalnin B.V., Laptev A.I., Obrucheva E.V., Danilov V.D. mechanical alloying of metal matrix composites reinforced by quasicrystals // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2005. V. 24-25. P. 113 – 116.

562. Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В., Лаптев А.И., Степашкин А.А., Данилов В.Д. Структура и свойства механоактивированных композиционных материалов Al / квазикристалл Al-Cu-Fe // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. С. 517 - 524.

563. Гульбин В.Н., Чердынцев В.В., Жалнин Б.В., Калошкин С.Д. Динамически компактированные композиты алюминий + квазикристалл // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2008. № 3 (41). С. 86-98.

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

565. Kaloshkin S.D., Vandi L.-J., Tcherdyntsev V.V., Shelekhov E.V., Danilov V.D. Multi-scaled polymer-based composite materials synthesized by mechanical alloying"// Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 483. P. 195 – 199.

566. Olifirov L.K., Kaloshkin S.D., Ergin K.S., Tcherdyntsev V.V., Danilov V.D. Solid-state recycling of polyimide film waste // Journal of Applied Polymer Science. 2013. V. 127. P. 2960 – 2968.

567. Olifirov L.K., Kaloshkin S.D., Tcherdyntsev V.V., Danilov V.D. Development of antifriction composites based on polypyromellitimide matrix // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 586. P. S446 - S450.

568. Hoch M., Bandara A. Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. V. 253. P. 117 – 124.

569. Janosovits U., Ziegler G., Scharf U., Wokaum A. Structural characterization of intermediate species during synthesis of Al_2O_3-aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. 1997. V. 210. P. 1 – 13.

570. Prado L.A.S.A., Sriyai M., Ghislandi M., Barros-Timmons A., Schulte K. Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2010. V. 21. P. 2238 – 2245.

571. Rondón W., Freire D., Benzo Z., Sifontes A,, González Y., Valero M., Brito J.L. Application of 3A zeolite prepared from Venezuelan kaolin for removal of Pb (II) from wastewater and its determination by flame atomic absorption spectrometry // American Journal of Analytical Chemistry. 2013. V. 4. P. 584 – 593.

572. Van der Marel H.W., Beutelspacher H. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. The Netherlands: Elsevier; 1976.

573. Frost R.L., Mako E., Krsitof J., Kloproggem J.T. Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study // Sectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2002. V. 58. P. 2849 – 2859.

574. Reyers C.A.R., Williams C., Arlacon O.M.C. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions // Materials Research. 2013. V. 16. P. 424 – 438.

575. Wojtala A., Szablicki D., Semeniuk I., Sudol M., Sabura E. Composites of ethylene-vinyl acetate copolymers with modified magnesium hydroxide-thermo oxidative ageing // Fire and Materials. 2015. V. 39. P. 585 – 599.

576. Suman S.K., Kadam R.M., Mondal R.K., Murali S., Dubey K.A., Bhardwaj Y.K., Natarajan V. Melt-compounded composites of ethylene vinyl acetate with magnesium sulfate as flexible EPR dosimeters: mechanical properties, manufacturing // Applied Radiation and Isotopes. 2017. V. 121. P. 82 – 86.

577. Rodriguez-Perez M.A., Simoes R.D., Constantino C.J.L., de Sada J.A. Structure and physical properties of EVA/Starch precursor materials for foaming application // Journal of Applied Polymer Science. 2011. V. 121. P. 2324 – 2330.

578. Dubey K.A., Majji S., Sinha S.K., Bhardwaj Y.K., Acharya S., Chaudhari C.V. Synergetic effects of radiolytically PTFE microparticles and organoclay in PTFE-reinforced ethylene-vinyl acetate composites // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 143. P. 149 – 154.

579. Oksuz M., Yildirim H. Effect of calcium carbonate on the mechanical and thermal properties of isostatic polypropylene/ethylene-vinyl acetate blends // Journal of Applied Polymer Science. 2005. V. 96. P. 1126 – 1137.

580. Gkourmpis T., Svanberg C., Kalliappan S.K., Schaffer W., Obadal M., Kandioller G., Tranchida D. Improved electrical and flow properties of conductive polyolefin blends: modification of poly(ethylene vinyl acetate) copolymer/carbon black with ethylene-propylene copolymer // European Polymer Journal. 2013. V. 49. P. 1975 – 1983.

581. Dubey K.A., Bhardwaj Y.K., Chaudhari C.V., Sabharwal S. LDPE/EVA/PCR/MWCNT nanocomposites: radiation crosslinking and physicomechanical characteristics // Polymer Composites. 2011. V. 32. P. 737 – 746.

582. Rueda M.M., Auscher M.C., Fulchiron R., Perie T., Martin G., Sonntag P., Cassagnau P. Rheology and application of highly filler polymers: a review of current understanding // Progress in Polymer Science. 2017. V. 66. P. 22 – 53.

583. Rothon R.N., Liauw C.M., Lees G.C., Schofield W.C.E. Magnesium hydroxide filled EVA: the effects of filler surface modification on the strength of filler/matrix adhesion and the consequences for composite structure and properties // Journal of Adhesion. 2002. V. 78. P. 603 – 628.

584. Векилов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. С. 561 – 586.

585. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V., Olifirov L.K., Kaloshkin S.D. 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.

586. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Olifirov L.K., Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D. High-energy ball milling of Al–Cu–Fe quasicrystal reinforced composite powders based on polyphenylene sulfide // Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal. 2018. V. 9. P. 95 - 117.

587. Goyal R.K., Kambale K.R., Nene S.S., Selukar B.S., Arbuj S., Mulik U.P. Fabrication, thermal and electrical properties of polyphenylene sulphide/copper composites // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 128. P. 114 – 120.

588. Olifirov L.K., Stepashkin A.A., Sherif G., Tcherdyntsev, V.V. 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.

589. Цетлин М.Б., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Головкова Е.А., Крашенинников С.В., Голубев Е.К., Пичкур Е.Б., Дмитряков П.В., Бузин А.И. Композитный материал на основе политетрафторэтилена и квазикристаллического наполнителя Al-Cu-Fe с ультранизким износом: морфология, трибологические и механические свойства // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 3. С. 83 – 92.