

На правах рукописи



ЧУГУНОВ ДЕНИС БОРИСОВИЧ

**Синтез и свойства порошковых квазикристаллических фаз
в четырехкомпонентной системе Al-Cu-Fe-Cr**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнялась на кафедре неорганической и аналитической химии Института физики и химии ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»

Научные руководители: **Осипов Анатолий Константинович**
Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии

Официальные оппоненты: **Ширяев Владимир Семенович**
Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории высокочистых бескислородных стекол Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

Нестеренко Сергей Николаевич
Кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химического анализа Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Защита диссертации состоится 14 октября 2021 года на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1106> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « » _____ 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Квазикристаллы (КК) являются особым классом веществ со свойствами, существенно отличающимся от материалов в кристаллическом и аморфном состояниях. В основном это твердые металлические фазы характеризующиеся ориентационным дальним порядком при отсутствии трансляционной симметрии и наличием поворотной симметрии с осями 5-го, 8-го, 10-го или 12-го порядков, запрещенными в кристаллических фазах. КК образуются во многих системах обычных и переходных металлов. Среди них можно выделить группу сплавов на основе алюминия, которая перспективна для практического применения. К тому же они относительно недороги, нетоксичны и биосовместимы.

Процесс формирования квазикристаллического порядка и механизмы структурных превращений между КК и родственными кристаллическими аналогами-аппроксимантами (АПР) не укладываются в рамки теории структурных фазовых переходов. Кроме того, не получено физического обоснования их прочностных, трибологических, электрохимических и других свойств. Вместе с тем установлено, что КК обладают низкой электропроводностью, повышенной коррозионной стойкостью и твердостью, а так же имеют сравнительно низкую поверхностную энергию, поэтому проявляют уникальные антифрикционные свойства.

Если в изучении свойств КК (электрических, магнитных, упругих и др.), исследователи пришли к единой трактовке полученных результатов, то поиск ускоренных методов синтеза КК материалов с одинаковыми свойствами до сих пор продолжается.

Для большинства богатых алюминием сплавов обычная кристаллизация в концентрационной области существования КК фаз является перитектической. Так, в системе Al-Cu-Fe в начале кристаллизации из жидкости первично выделяются двойные кристаллические фазы: тетрагональная λ -Al₁₃Fe₄ и неупорядоченный β -Al(CuFe) твердый раствор. Многофазная структура, в которой наряду с КК присутствуют несколько кристаллических фаз, трудно поддается термической перестройке в однофазное состояние. Поэтому, для ускоренного прохождения температурного интервала кристаллизации применяют быструю закалку, спинингование или распыление расплавов. Несмотря на множество положительных свойств КК, одним из наиболее существенных недостатков, затрудняющим их практическое использование, является повышенная хрупкость. Однако, благодаря хрупкости КК легко могут быть преобразованы в высокодисперсные материалы механическим способом. Поэтому перспективу использования КК находят в виде нано- и микрокристаллических порошков, используемых в качестве наполнителей к сплавам и полимерам, улучшающих их эксплуатационные характеристики [*].

Определить механизм фазовых превращений квазикристал $\Leftrightarrow$ кристалл, их последовательность и кинетику, а также условия получения КК в многокомпонентных алюминиевых системах, можно только на базе достоверных экспериментальных данных,

* Векилов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы // Успехи физических наук, Том 80, № 6, (2010), С. 561-586.

полученных комплексом методов современного физико-химического анализа. В литературе существует множество сведений по этой проблеме. Информация по методам получения КК материалов разнообразна и противоречива. Поэтому важной остается задача реализации **воспроизводимого** синтеза КК порошковых материалов на основе алюминия для исследования их физико-химических, прочностных и коррозионных свойств. Решению этой фундаментальной и практической задачи и посвящено данное исследование, что делает его результаты **актуальными**.

Цель и задачи работы.

Целью диссертационного исследования является разработка метода воспроизводимого механоактивационного синтеза порошковых квазикристаллических (ико- и дека-) состояний в сплавах четверной системы Al-Cu-Fe-Cr. Метод механического сплавления представляет большой технологический интерес, так как позволяет эффективно консолидировать любые количества порошковых сплавов, сохраняя их структурную стабильность. Определение роли химического состава в стабилизации структурного состояния КК материала является важной практической задачей.

Для достижения цели в процессе исследования решались следующие задачи:

- отработка ускоренного двухступенчатого метода получения порошкового материала с икосаэдрической кристаллической структурой из литых многофазных сплавов системы Al-Cu-Fe;
- определение оптимальных условий механосплавления (МС) порошковых композиций (время механоактивации и температура отжига) для формирования стабильного КК состояния в трехкомпонентных сплавах систем Al-Cu-(Fe и Cr);
- установление режимов и последовательности формирования аппроксимантных и квазикристаллических фаз в сплавах Al-Cu-Fe_{10-x}Cr_x комплексом методов физико-химического анализа;
- разработка метода воспроизводимого синтеза порошковых материалов на основе сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в декагональном квазикристаллическом состоянии;
- изучение коррозионных характеристик литых и порошковых сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в различных агрессивных средах.

На защиту выносятся следующие основные положения:

Методика 2-х стадийного синтеза однофазных монодисперсных порошковых квазикристаллических материалов.

Температурные и концентрационные пределы формирования икосаэдрических и декагональных квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Fe-Cr.

Результаты коррозионного исследования квазикристаллических соединений в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Fe-Cr.

Научная новизна работы.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

Комплексом методов ФХА (РФА, СЭМ, ДТА) определен качественный и количественный состав фаз в литых сплавах четверной системы Al-Cu-Fe-Cr. Изучено влияние температуры на фазовые $i \leftrightarrow d$ переходы.

Установлено, что в механоактивированных четырехкомпонентных сплавах AlCuFeCr после отжига при температуре 470°C и выдержке 10 минут образуется кристаллическая ω -префаза состава Al₇Cu₂Fe. В образце Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅ после выдержки механоактивированных образцов в течение 10-ти минут при температуре 650°C формируется смесь декагональной и β -Al(CuFeCr), а в композиции Al₇₀Cu₂₀Fe₅Cr₅ в аналогичных условиях происходит практически 100% преобразование смеси в декагональную фазу.

Предложены варианты синтеза квазикристаллических порошковых материалов с декагональной структурой из литых сплавов четверной системы Al-Cu-Fe-Cr в результате кратковременной термообработки при 600°C в течение 30 мин и метод механоактивационного синтеза, включающий кратковременный отжиг при температуре 650°C, монодисперсных d-квазикристаллических порошков размером порядка 10 мкм. Установлен оптимальный состав для синтеза порошкового материала в КК состоянии, а также область термической стабильности декагонального продукта.

Потенциодинамическим методом изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Al₆₅-Cu₂₅-(Fe_{10-x}-Cr_x) в квазикристаллическом состоянии в зависимости от pH агрессивных сред. Изменение коррозионной стойкости Al-Cu-Cr-Fe связано с наиболее активной структурной составляющей, которой является селективно растворяющаяся β -фаза, доля которой с ростом добавок Cr на в литых сплавах последовательно снижается.

Установлено, что в щелочной среде (0,1 М NaOH) коррозионное поведение сплавов определяется металлом основой. Образцы активно растворяются от отрицательных потенциалов (~ 1 В) свободной коррозии, не образуя переходной активно-пассивной области. Состав и количество КК фаз (как ико-, так и дека-), которые не подверглись активному растворению при поляризации, не менялся.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнено: сбор и анализ литературы по теме диссертационного исследования, приготовление образцов, термическая обработка сплавов и порошковых материалов, обработка экспериментальных данных полученных рентгенофазовым анализом (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), потенциодинамическим методом.

Формулировка тематики, постановка цели исследовательских задач, анализ и обобщение полученных результатов, формирование выводов проводились совместно с научными руководителями.

Достоверность

Высокая степень достоверности результатов исследований обеспечена тщательно проведенными экспериментами с применением современных физико-химических методов анализа для установления фазового состава и свойств синтезированных продуктов, их согласованностью с литературными данными. Исследования, проведенные в рамках диссертационной работы, опираются на результаты опубликованных ранее работ учёных, представленных в списке цитируемой литературы.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты работы были представлены:

- XLI Огарёвских чтениях (г. Саранск, 6-14 декабря 2012 г.),
- XLIII Огаревских чтениях (г. Саранск, 8-15 декабря 2014 г.),
- 3-ем Международном симпозиуме «Наноматериалы и окружающая среда» (8-10 июня 2016 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ в реферируемых отечественных журналах, из списка рекомендованных ВАК РФ и тезисы докладов на 3 конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа представлена на 125 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка используемых литературных источников (101 наименований). В состав работы входит 61 рисунок, 20 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Изложенный материал соответствует пунктам: п.1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы исследования, так же сформулирована цель, задачи и практическая значимость диссертационной работы.

В **литературном обзоре** представлены результаты опубликованных к настоящему времени данных о строении двухкомпонентных: Al-Fe, Al-Cu, Al-Cr, и трех- и четырех компонентные системы. Детально проанализированы работы, посвященные механизмам и процессам формирования КК фаз методами плавки и механосплавления. Отмечено, что окончательно не установлен механизм фазовых превращений квазикристал $\rightleftharpoons$ кристалл, их последовательность и кинетика. Информация по методам получения КК материалов разнообразна, но в большинстве случаев противоречива. Процесс формирования апериодического порядка и детали структурных превращений между КК и кристаллическими АПР не укладываются в рамки обычных подходов теории структурных фазовых переходов.

По результатам обзора литературы обоснована постановка цели и задач диссертационного исследования.

Во **второй главе** подробно разобраны методики синтеза, а так же описаны методы исследования образцов.

Исходными материалами для плавки служили Al чистотой 99,9%, электролитическая медь, карбонильное железо и электролитически рафинированный хром. Образцы сплавов готовили трехкратным переплавом 2-х и 5-ти граммовых навесок металлов в электродуговой печи. После плавки сплавы подвергали химическому анализу.

Для механосплавления использовали порошки металлов с чистотой 99,9% алюминия (частицы размером 10-20 мкм), меди электролитической (размер частиц 10-20 мкм), железа армко (размер частиц 40-60 мкм) и электролитического рафинированного хрома (размер частиц 20-40 мкм). Для активации порошковых композиций использовалась лабораторная вибрационная шаровая мельница с удельной энергонапряженностью 5 Вт/барабан.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся методом порошка на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) на $\text{CuK}\alpha$ – излучении в интервале углов от $20^\circ \leq 2\theta \leq 105^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Время экспозиции в каждой точке составляло 3 секунды. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием пакета программ X-ray, расчет теоретических рентгенограмм с использованием метода Ритвельда выполнялся с помощью пакета программ FullProff.

Исследование образцов методом ДТА проводилось на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в режиме непрерывного нагрева и интервале температур 25-1000°C в атмосфере гелия высокой чистоты (99,998%). Точность определения температур составляла $\pm 1,5^\circ$.

Электронные изображения микроструктуры образцов получали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO – 50 XVP («Karl Zeiss») с приставкой энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» (Oxford Instruments). Съемку проводили как во вторичных электронах, так и в отраженных при ускоряющем напряжении 15 кВ и фокусном расстоянии 15 мм.

Коррозионные исследования сплавов проводили на потенциостате Gamry Reference 3000 с применением трехэлектродной ячейки Dr. Bob's Cell с одинаковой скоростью развертки потенциала 1 мВ/с во всех экспериментах. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный.

В третьей главе приведены экспериментальные данные и представлено их обсуждение.

В качестве модельных выбраны литые многофазные квазикристаллообразующие сплавы тройной системы Al-Cu-Fe (ω +I, β +i, λ + i), в которых при изотермических отжигах происходит трансформация в икосаэдрическую структуру.

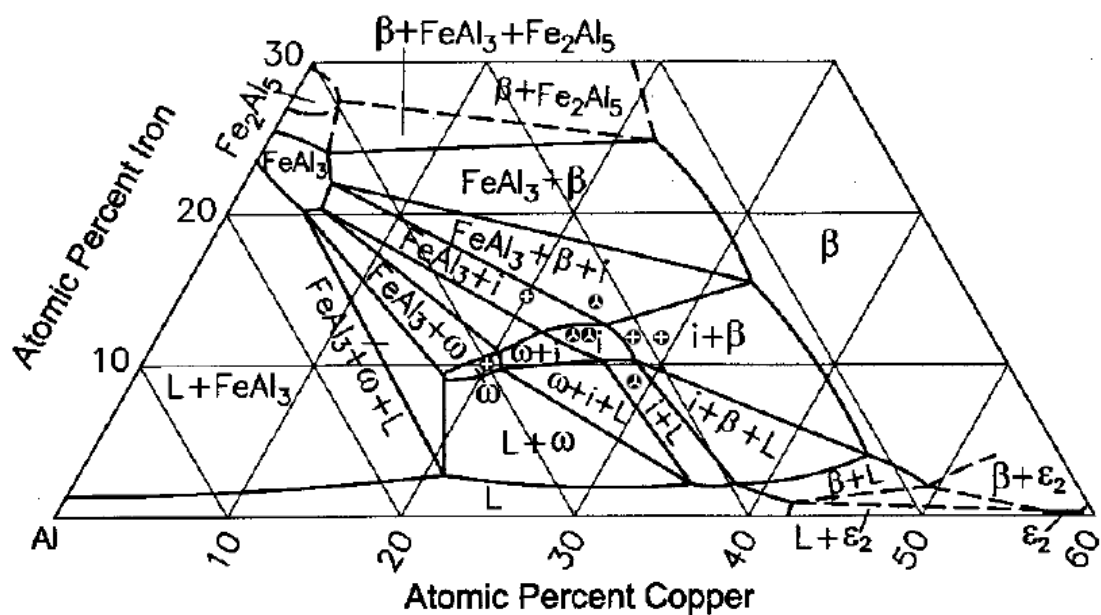


Рис. 1 Изотермическое сечение системы Al-Cu-Fe с изученными в работе составами при 700°C по данным [*]

Результаты микроструктурного анализа показали (рис. 1), что после кристаллизации на охлаждаемом водой медном поддоне в литом сплаве $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ образуется смесь разных фаз:

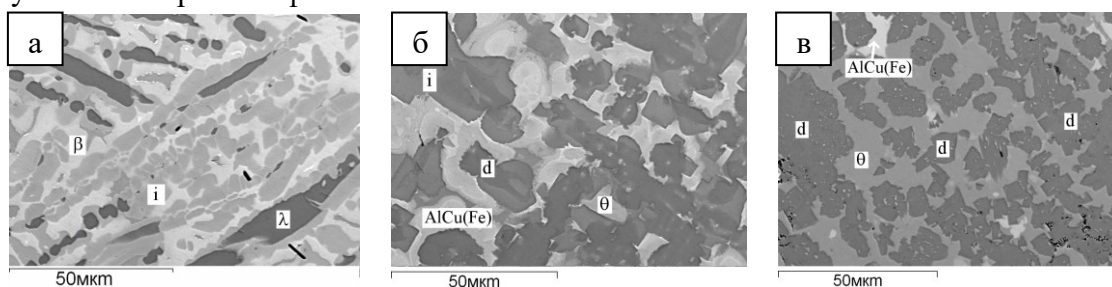


Рис. 2. Микроструктура литых образцов состава: а - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, б - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, в - $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

первичная дендритная (темный цвет) моноклинная λ -10 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ фаза, вторичная (светло-серая) кубическая β -Al(FeCu), перитектическая (темно-серая), окружающая первичную λ -фазу, i - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, а также незначительные прослойки фаз эвтектического типа. Результаты РФА анализа (рисунок 2а) литых образцов свидетельствуют о значительном количестве ico -фазы в образцах №1 и №2 получающейся непосредственно при кристаллизации слитков.

* Raghavan V. Al-Cu-Fe (Aluminum-Copper-Iron) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 26, №. 1 (2005), p. 59-64.

Таблица. 1. Составы сплавов и содержание фаз.

№	Состав образца, ат. %	Фаза	Масс. %	Фаза	Масс. %	Фаза	Масс. %	Фаза	Масс. %
1	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	<i>i</i>	49,8	β	26,4	λ	23,8		
2	Al ₆₁ Cu ₂₇ Fe ₁₂	<i>i</i>	50,1	β	37,2	λ	10,6	AlCu	2,1
3	Al ₅₉ Cu ₂₉ Fe ₁₂	<i>i</i>	46,2	β	33,7	λ	15,9	AlCu	3,5
4	Al ₆₂ Cu ₂₉ Fe ₉	<i>i</i>	23,2	β	62,0	λ	14,8		
5	Al ₆₁ Cu ₂₅ Fe ₁₄	<i>i</i>	42,0	β	40,2	λ	17,7		
6	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₅ Cr ₅	<i>i</i>	13,1	β	10,7	d	74,4	Al ₂ Cu	1,8
7	Al ₇₀ Cu ₂₀ Fe ₅ Cr ₅	d	82,5	β	3,1	Al ₂ Cu	14,4		

РФА анализ показал, что помимо квазикристаллической на дифрактограммах присутствует также отражения тройного β-твердого раствора Al(CuFe) с кубической решеткой типа CsCl (пространственная группа Pm-3m) и моноклинной λ-Al₁₃Fe₄ фазы (C2/m). Совокупность данных показывает, что формирование и рост *i*-фазы в ходе кристаллизации идет за счет растворения β и λ фаз, образовавшихся на начальной стадии кристаллизации слитка. При этом объемная доля икосаэдрической фазы в образце зависит от скорости кристаллизации расплава. Наименьшая концентрация квазикристаллической фазы найдена в образце №3. Полученные результаты показывают, что реакция образования КК фазы не проходит полностью.

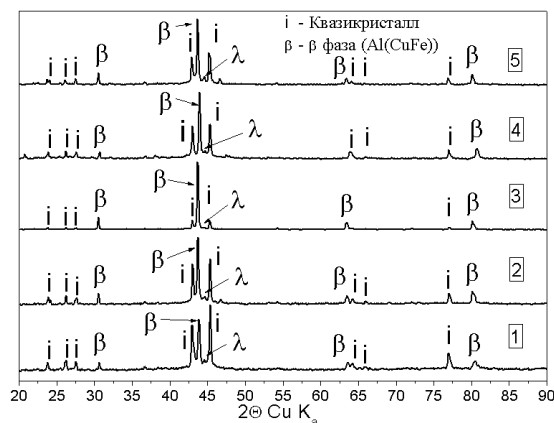


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы литых образцов: 1 - Al₆₅Cu₂₅Fe₁₀, 2 - Al₆₁Cu₂₇Fe₁₂, 3 - Al₅₉Cu₂₉Fe₁₂, 4 - Al₆₂Cu₂₉Fe₉, 5 - Al₆₁Cu₂₅Fe₁₄.

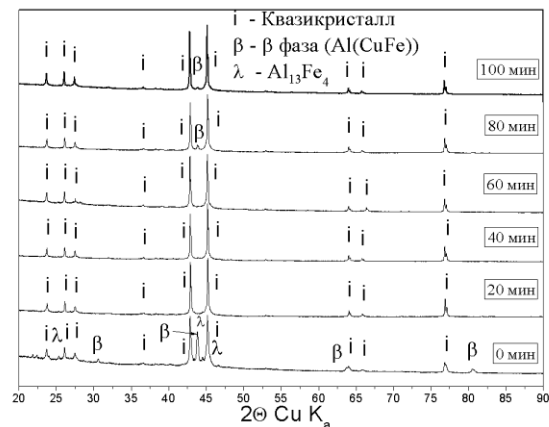


Рис. 4 Рентгеновские дифрактограммы образца Al₆₄Cu₂₄Fe₁₂. Время отжига указано около кривых.

Легирование трехкомпонентного сплава 5 ат. % хрома приводит к значительному изменению хода кристаллизации сплава. В образце не найдена λ-Al₁₃Fe₄ фаза, вместо которой образуются двойные θ-фаза (2%) состава Al₂Cu и β-Al(CuFe) в количестве (11%). Распределение КК фаз характеризуется определенными морфологическими особенностями. Так, образующаяся в большом количестве d-фаза (74,4%) темно-серого цвета, окружена слоем *i*-фазы (13,1%) серого цвета. Это, по-видимому, можно объяснить

локальным изоморфизмом сосуществующих КК структур, проявляющемся в когерентной связи поверхностей их зерен при неравновесной кристаллизации [*].

Микроструктура литого образца с бóльшим содержанием алюминия $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ представлена на рис. 2 б, в. Заметим, что в литом сплаве не обнаружена *i*-фаза. Образец, как и $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, имеет многофазную структуру. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3) после кристаллизации в структуре значительном количестве (82,5%) присутствует d-фаза. Существенно больше образуется Al_2Cu (14,4%). В связи с малым количеством $\text{Al}(\text{CuFe})$ интенсивность рефлексов этой фазы на рентгенограмме незначительна.

Поэтому следующим этапом работы был поиск режима термической обработки образцов для завершения процесса формирования *ico*-фазы.

На калориметрической кривой $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ отмечается несколько эндоэффектов, связанных с распадом интерметаллических фаз, образовавшихся в результате кристаллизации слитка. Первый эндотермический пик в интервале температур 590–600°C с величиной 3,4 Дж/г, по-видимому, свидетельствует о разложении эвтектической смеси интерметаллидов системы $\text{Al}-\text{Cu}$. Второй больший и узкий, характеризующийся значительным теплопоглощением (18,3 Дж/г) при температуре порядка 700°C, связан с началом перитектоидного $(\lambda+\beta)+\Theta_{\text{смесь}} \rightleftharpoons i$ превращения. Третий, слабовыраженный при 875°C, соответствует разложению КК *i*-фазы.

Выяснено, что при температуре 800°C и продолжительности отжига 20–100 мин образуется однофазный КК образец.

Для установления влияния температуры на стабильность структуры термический анализ сплавов проводили в интервале 20–920° С со скоростью нагрева 20° в минуту.

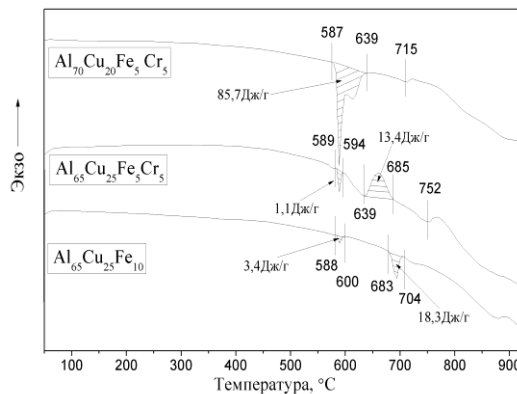


Рис. 5. Калориметрические кривые тепловыделения сплавов состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

Кривая тепловыделения образца состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, как видно, содержит незначительный эндотермический пик в районе 600° С. Два других экзотермических пика смещены в высокотемпературную область 600–800°C. Причем, величина тепловых эффектов уменьшается от 13,4 Дж/г до 8,9 Дж/г с ростом температуры. Наличие двух последовательных пиков свидетельствует о том, что при нагреве смесь претерпевает два

* Д.Б.Чугунов, Л.Л.Мешков, К.Б.Калмыков, А.К.Осипов //Синтез квазикристаллических фаз в системе $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Cr}$ // Журнал неорганической химии, 2016, Том. 61, № 1, с. 13–19.

аналогичных фазовых превращения. Величина экзоэффекта, как правило, ассоциируется с количеством $i \leftrightarrow d$ метастабильных промежуточных фаз, образующихся в данном интервале температур.

Для сплава $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ в интервале температуре 587-639°C существует сдвоенный эндотермический пик с тепловым эффектом 85,7 Дж/г, по-видимому, отвечающий плавлению β -фазы. Как видно, при нагревании четырехкомпонентной композиций не меняется знак тепловых эффектов, связанный с последовательностью фазовых переходов. На калориметрической кривой этого сплава наблюдается размытый экзотермический эффект при температуре 720°C совпадающий с началом образования i -фазы.

Проведенные исследования дополнили информацию о процессах формирования КК структур в сплавах тройной системы Al-Cu-Fe, легированных хромом, после кристаллизации расплавов и последующих термических обработок. Согласно существующей структурной модели случайного роста кристаллизация КК фаз из расплава реализуется объединением атомных группировок различного вида. Подтверждено, что стабильные КК в трехкомпонентных сплавах формируются объединением атомных кластеров с локальным упорядочением икосаэдрического типа, образующихся на стадии охлаждения расплавов. При этом химический состав кластера с i -симметрией отвечает формуле Al_6Cu_2Fe , что практически совпадает с составом фазовой области в тройной системе AlCuFe.

Химический состав КК в четверной системе описывается формулами Al_7Cu_2FeCr для d -фаз и Al_6Cu_2FeCr для i -фаз, что подтверждают полученные ЭДМА экспериментальные результаты. Легирование i -фазы хромом приводит к изменению её морфологии от дендритной до мелкозернистой многогранной микроструктуры (рис. 2б). Рост температуры термообработки сопровождается фазовым превращением $i \leftrightarrow d$, которое приводит к изменению не только морфологии фаз (виду зерен), но и формированию определенного КК состояния порошкового материала.

Распространенным методом получения КК материалов является механическое сплавление смеси порошковых металлов заданного состава. В этой связи особый интерес представляет система Al-Cu-Fe, в которой стабильная i -фаза по литературным данным формируется в результате изотермических отжигов МА смесей с составом, близким к области существования тройного соединения Al_6Cu_2Fe .

Как показало настоящее исследование на модельном образце $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, небольшие времена МА приводят к укрупнению частиц, но затем, в процессе дальнейшего помола, происходит последовательное уменьшение их размера. Активация в интервале 3-5 часов приводит к измельчению частиц до размера 3-5 мкм и гомогенизации смеси (рис. 6). Такая дисперсность, как видно, необходима для активного диффузионного взаимодействия компонентов смеси. При этом форма поверхности частиц становится сферичной и без поверхностных дефектов. Через 10 часов МА происходит уменьшение размера частиц до 1 мкм, но остается небольшая доля частиц с размером порядка 2-5 мкм. Частицы имеют дефектную поверхность со сколами, что вполне предсказуемо, учитывая большое время обработки. После 15 часов обработки средний размер частиц не изменяется, но возрастает их полидисперсность.

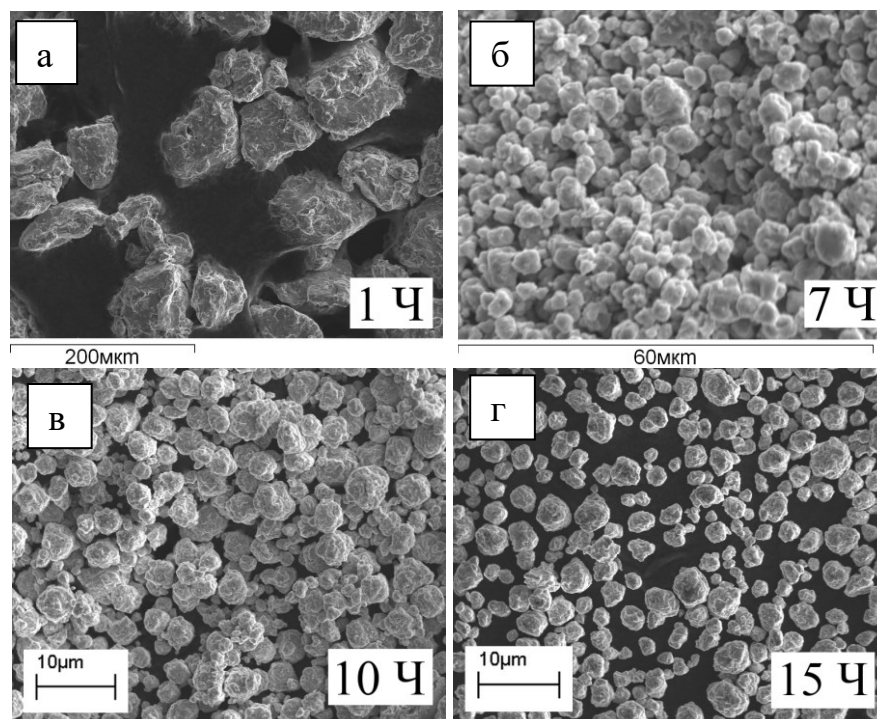


Рис. 6. Микрофотографии образца $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ после механической обработки: а) 1 час, б) 7 часов, в) 10 часов, г) 15 часов.

РФА исследования композиции после 1 часа помола (рис. 6) показали, что в смеси сохраняются не вступившие во взаимодействие исходные металлы Al, Cu и Fe, а так же не происходит образование новых фаз.

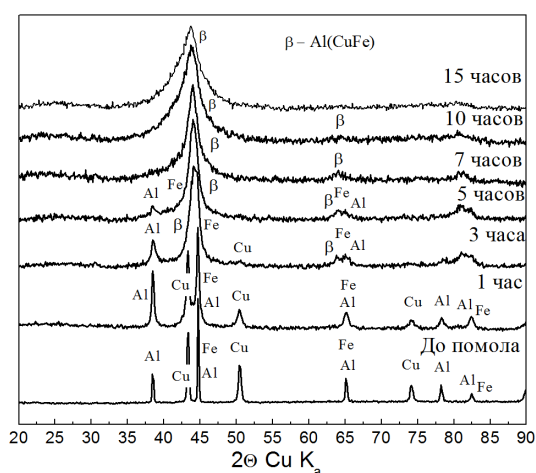


Рис. 7. Данные рентгеновского анализа образца состава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ после 1, 3, 5, 7, 10, 15 часов помола.

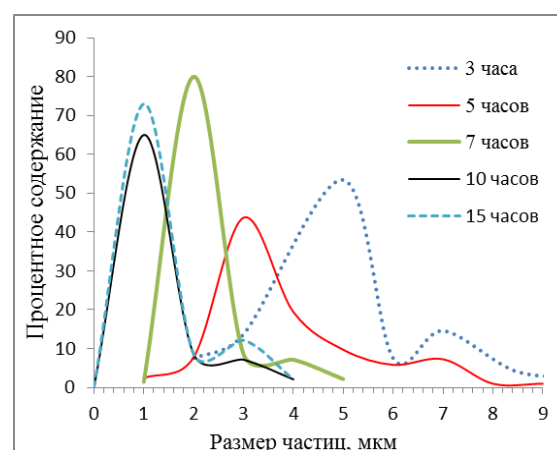


Рис. 8. Распределение частиц по размерам после 1- 15 часов механической обработки

После 3 часов МА наблюдается снижение интенсивности линий Al и Fe, а так же уширение пиков из-за роста микродеформаций в кристаллитах. После 5 часов обработки образца происходит дальнейшее уменьшение их размера, так более 40 % частиц имеют размер порядка 3 мкм (рис. 8). Очевидно, что диспергирование сопровождается ростом количества дефектов в частицах, увеличивается площадь их активной поверхности. Это естественно способствует ускоренному межатомному взаимодействию в результате

помола. Изменение РФА формы пика (100) после 5 часов (рис. 7) свидетельствует о начале фазообразования β -фазы, как следствие, наблюдается уменьшении интенсивности пиков алюминия, железа и исчезновении линий меди после этого режима обработки. По-видимому, на этой стадии диспергирования начинается активное твердофазное взаимодействие ещё оставшихся металлов (Cu и Fe) и кристаллов β -фазы (B2), в результате которого возрастает доля разупорядоченной β -фазы, пик которой проявляется на дифрактограмме в интервале углов 42-46 2θ . Дальнейшее увеличение времени МА до 10-15 часов приводит к последовательному уширению интенсивного пика в районе углов 2θ равной 44° (β -фазы), а также изменению формы других пиков, что можно объяснить аморфизацией всей смеси вещества.

Таким образом, гранулометрический и морфологический анализ порошковых смесей показал, что небольшие времена помола не способствуют протеканию твердофазных реакций, что доказывает отсутствие четких пиков двойных интерметаллидов на дифрактограммах.

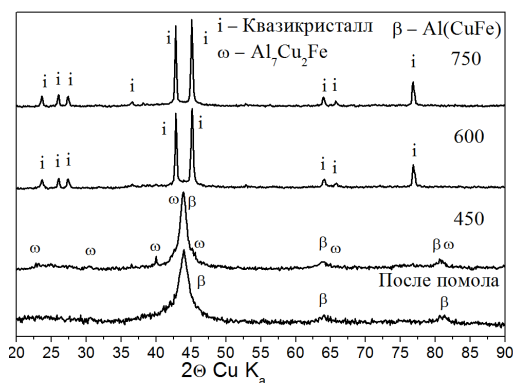


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы образца состава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, время МА 7 часов, после ДТА испытаний (температуры отжига указаны около кривых).

Микроструктура образца после 7 часового помола (рис. 6 б) до отжига состоит из частиц неправильной формы диаметром до 1 мкм. В результате отжига при 600°C в течение 10 мин. максимальный размер частиц существенно увеличивается, достигая 3 - 4 мкм и образуется икосаэдрическая $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ фаза с выходом 100 % (рис. 9). Этот факт показывает, что рост i -фазы в ходе отжига идет за счет мелких частиц, образовавшихся на ранних стадиях. Максимальная концентрация КК в образце зависит от состава, температуры и времени термообработки. Проведенные исследования МА смеси порошков системы Al-Cu-Fe подтверждают информацию о возможных структурных превращениях в результате термических обработок, отраженных на фазовой диаграмме (Рис.1). Полагают, что формирование стабильных КК может происходить за счет незначительного смещения позиций атомов подобно мартенситному. Поэтому в последние годы большое внимание уделяется изучению АПР фаз, которые имеют кристаллическую периодическую структуру, включающую атомные кластеры, объединением которых могут быть получены КК фазы. Данные исследования образцов модельной системы позволили направленно выбрать четырехкомпонентные составы, а также оптимальные условия синтеза.

Фактически процессы, протекающие в механоактивированных многокомпонентных образцах, подробно не изучены. Интерес к исследованию подобных композиций заключается в том, что образец $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ близок к термодинамически

устойчивому составу $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, который исследован [*]. Несомненно, что в результате легирования *iso*-фазы хромом возможно образование разных КК состояний в материале. Вторая выбранная композиция $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ близка к $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{10}$ составу, из которого получена, не содержащая примесей, d-фаза.

При МС в образцах начало фазовых переходов зависит от размера и морфологии полученных после обработки порошковых смесей, а также величины запасенной поверхностной энергии. Наиболее благоприятные условия для образования КК структуры создаются при определенном размере частиц МА образца. Поэтому в процессе помола через определенное время (7, 10 и 12 часов) отбирались пробы для установления размера частиц и рентгенофазового анализа.

Микроструктурное и РФА исследование показало, что исходные порошковые смеси $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ состоят из частиц, структура которых соответствует кристаллам чистых Al, Cu, Fe и Cr металлов (рис 10).

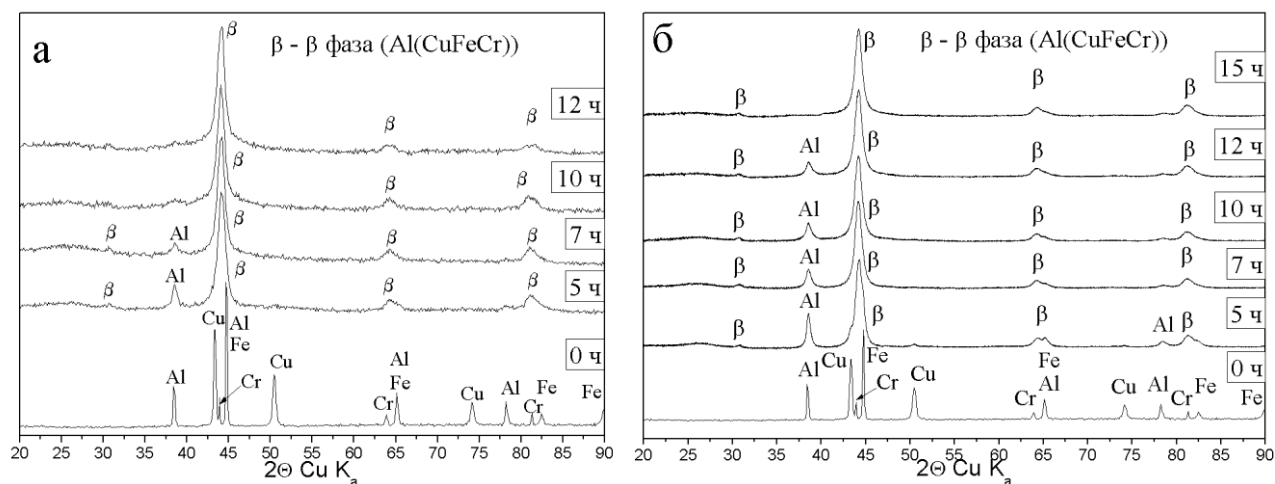


Рис. 10. Данные рентгеновского анализа образцов: а) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, б) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 15 часов помола.

На рентгенограмме образцов после 5 часов помола (рис. 10) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ отсутствуют линии чистых металлов Cu, Fe, Cr и наблюдается образование β-фазы со структурой B2.

После 7 часов обработки образцов наблюдается уменьшение среднего размера частиц практически в 2 раза для $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$. Размер 60% частиц составляет 4-5 мкм; для $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ более 60% частиц размер порядка 10 мкм. Рентгенофазовый анализ обоих образцов показал, что увеличение на 2 часа времени МА приводит к уменьшению интенсивности линий алюминия.

Дальнейшее увеличение времени МА до 10 часов сопровождается не только измельчением частиц, но и ростом количества дефектов в них. Более 65 % частиц смеси $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ имеют размер 2-3 мкм (рис. 11). В образце $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после такой обработки частицы имеют размер 5-6 мкм. На этой стадии диспергирования завершается взаимодействие оставшегося алюминия и β-фазы $\text{Al}(\text{CuFe})$, в результате которого

* Чугунов Д.Б., Осипов А.К., Калмыков К. Б., Мешков Л.Л. // Особенности формирования квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al–Cu–Fe. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия. (2015), Том 56, №2, с. 98-105.

возрастает доля разупорядоченной β -фазы. Растущий на дифрактограмме в интервале углов 42-45 2θ пик становится уже (рис. 10(a)).

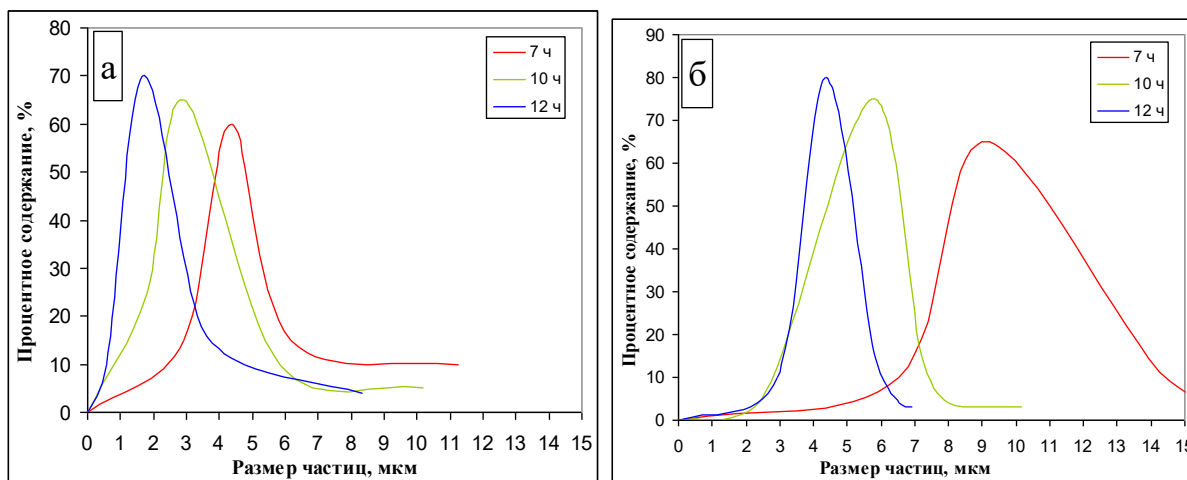


Рис. 11. Распределение частиц по размерам образцов: а) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, б) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 5- 12 часов механической обработки.

МА в течение 12 часов приводит к дальнейшему уменьшению размеров частиц активированных порошков: 1-2 мкм у состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и 3-5 мкм у смеси $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$. Данные РФА аналогичны результатам, полученным после 10 и 12 час. помола, за исключением незначительного уширения пика, отвечающего упорядоченному твердому раствору с решеткой кубической фазы типа CsCl и параметром $a = 2,911 \text{ \AA}$.

Для установления последовательности фазообразования МА образцов и структурных переходов проводились калориметрические исследования.

На калориметрической кривой состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, представленной на рис.12, наблюдается два (последовательных) экзотермических пика. Первый величиной 16,5 Дж/г, в интервале порядка 100°C и максимумом при 450° связан с образованием тройной ω -фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ с параметрами решетки $a = 6,35 \text{ \AA}$, $c = 14,85 \text{ \AA}$. Второй широкий сдвоенный, соответствует образованию КК d-фазе, как видно из РФА данных, приведенных на рис. 13. Отметим, что до температуры 920° на рентгенограмме сохраняются также линии β -Al(CuFeCr).

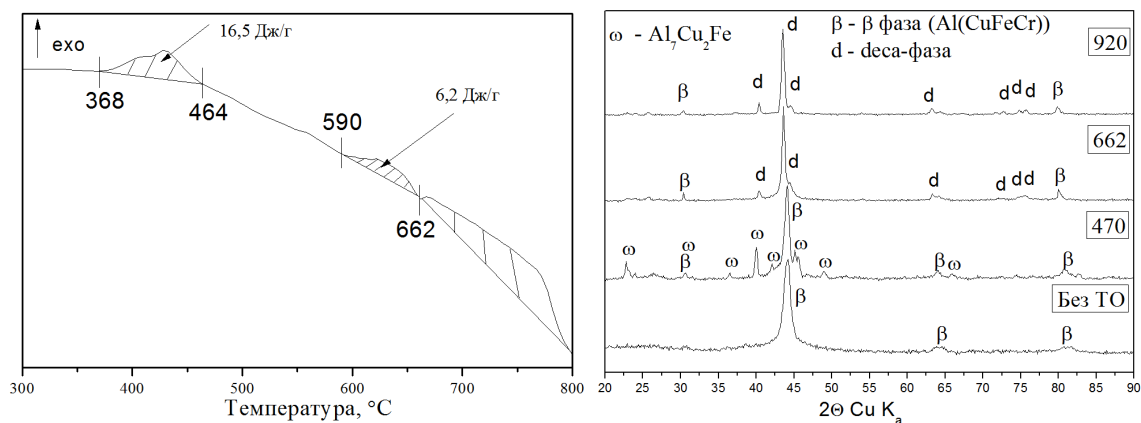


Рис. 12. Кривая ДСК (тепловыделения) образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

Кривая ДСК образца $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ содержит как экзотермические, так и эндотермические пики. Экзотермический пик в интервале температур $315\text{--}384^\circ\text{C}$ соответствует образованию тетрагональной θ -фазы (Al_2Cu) в количестве 29,5% (рис. 13), второй экзотермический пик при температуре $385\text{--}484^\circ\text{C}$ следует отнести к формированию ω -фазы, он схож с эффектом на составе $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$. Эндотермический пик при $\sim 660^\circ\text{C}$ соответствует растворению двойных и тройных фаз и образованию декагонального КК материала. В отличие от состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ при температурах ТО более 700°C на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы d-фазы (рис. 13).

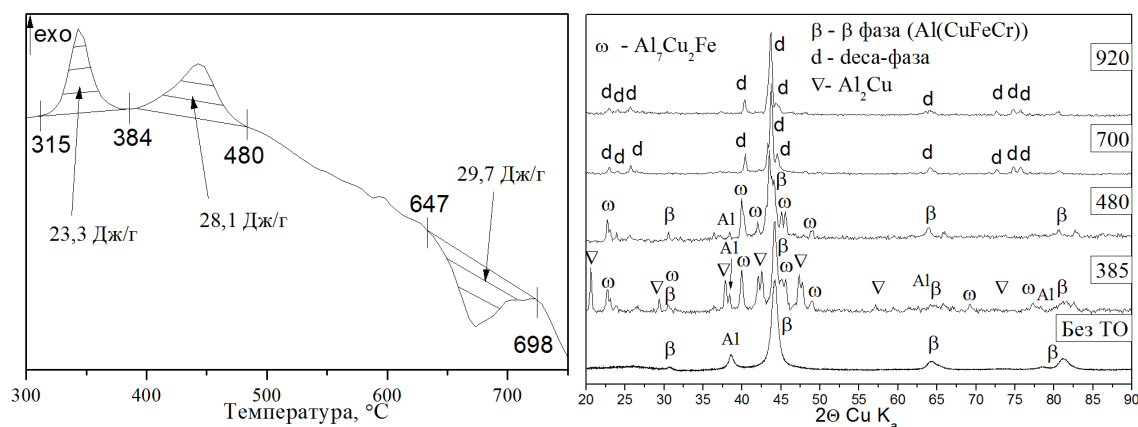


Рис. 13. Кривая ДСК (тепловыделения) образца $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

Температура начала роста d-фазы, как показывает настоящее исследование, связана с дисперсностью порошковой смеси и проходит в четырехкомпонентной системе на начальном этапе под диффузионным контролем. Величина выделяемой энергии в результате образования КК фазы, естественно, также зависит от количества запасенной смесью энергии в результате МА.

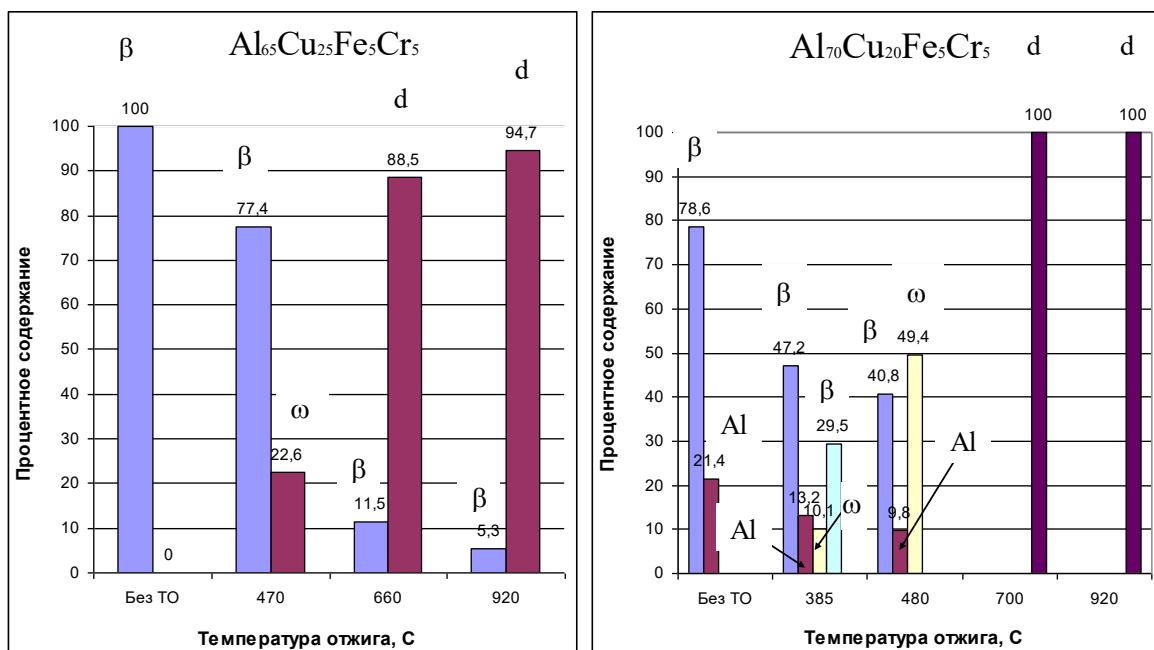


Рис. 14. Состав фаз рассчитанный по методу Ритвельда образцов $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после кратковременных термических обработок.

РФА анализом в МА в течении 12-х часов смеси $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, после термических обработок при температуре 470°C и выдержке 10 минут были обнаружены ω -фаза ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) в количестве 23%, β -фаза в количестве 77% , из которых после выдержки в течение 10 минут при температуре 670°C данного образца образуется порошковая смесь в d-состоянии с небольшим (порядка 10%) содержанием $\text{Al}(\text{CuFeCr})$ (рис. 14). На составе $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ при температуре 700°C d-фаза, как видно из рис. 6 и табл.1, получается без примесей.

Сравнительно быстрый переход системы в декагональное состояние, по-видимому, объясняются тем, что бездиффузионные взаимные превращения неупорядоченных твердых растворов с ОЦК структурой в КК состояние икосаэдрического и декагонального типа связаны близкими ориентационными соотношения между решеткой кубической фазы типа CsCl и квазикристаллами.

Коррозионные исследования. Известно, что коррозионная стойкость КК сплавов определяется исключительно химическим составом с оптимальным соотношением компонентов, а не зависит от их структуры и фазового состава. Однако, микроструктура многокомпонентных алюминиевых сплавов и покрытий содержит аперiodические фазы, которые сосуществуют с родственными кристаллическими фазами. Это означает, что состав не только КК фаз, но и аппроксимантных АПР фаз, присутствующих в легированных сплавах, может влиять на коррозионное поведение материалов.

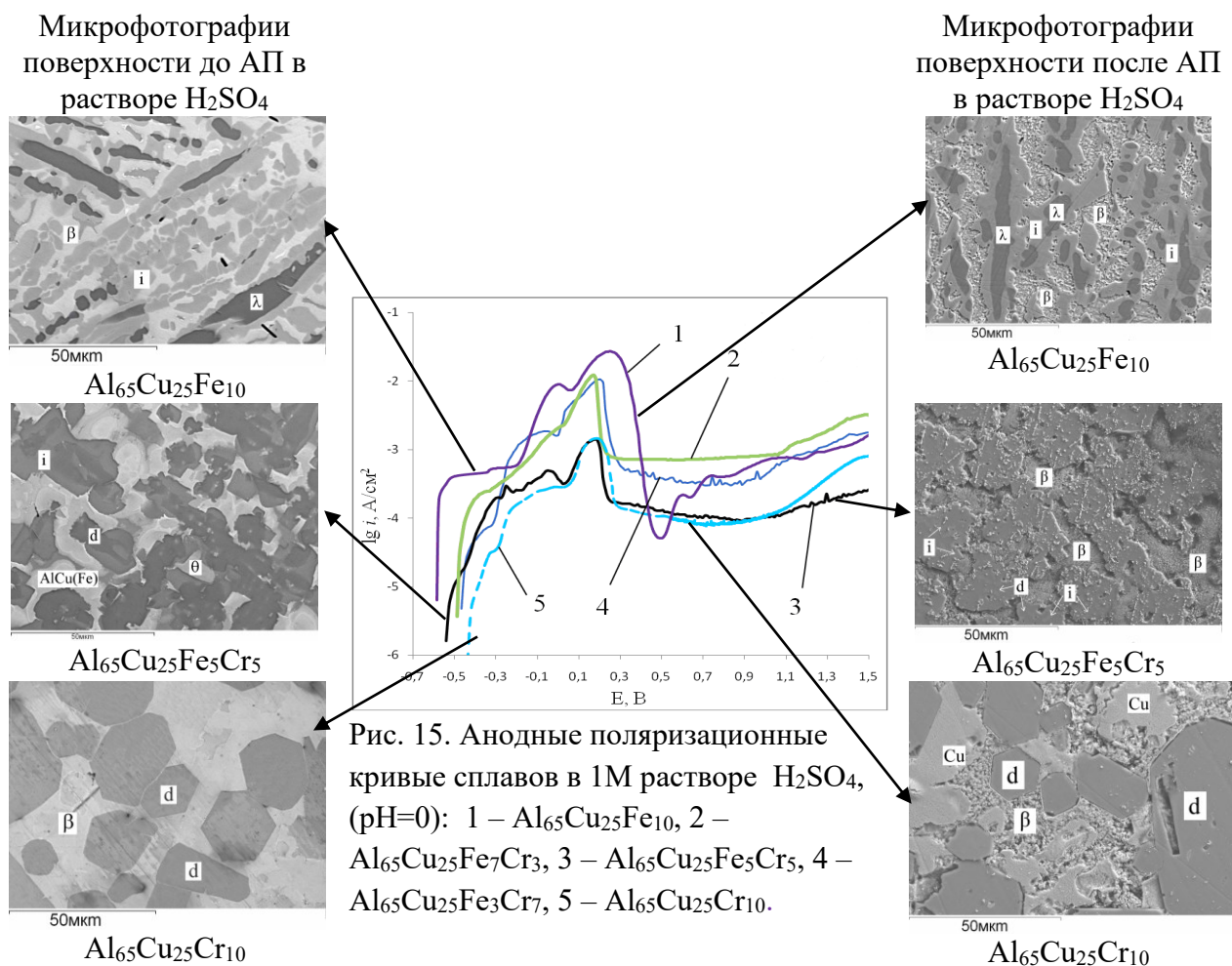
При анодной поляризации (АП) сплавов 1М растворе H_2SO_4 (рис. 16) в интервале потенциалов -0,5 до +0,2 В регистрируется пики анодного растворения с наибольшей плотностью тока ($i=10^{-2} \text{ A/cm}^2$) у $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ и $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$. Потенциалы свободной коррозии изученных сплавов лежат в интервале от -0,60 до -0,40 В. У сплава без железа (№5) потенциал более благородный и составляет -0,4 В, что связано с действием 10 ат.% хрома. При $\text{pH} = 0$ потенциалы свободной коррозии образцов 2-4 близки и лежат около -0,5 В.

С увеличением потенциала поляризации в положительном направлении на всех образцах, начиная с потенциала $\varphi = +0,30 \text{ В}$, формируется значительная область пассивного состояния в интервале значений (+0,2 ~ +1,0 В) с последующим плавным увеличением токов пассивации при потенциалах $> 1,5 \text{ В}$. Наименьшая протяженность пассивной области, которая начинается с + 0,3 В и заканчивается при потенциале +0,9 В, получена на сплаве с 7% Cr.

Таким образом, в кислых растворах более устойчив к коррозии образец №3: с областью пассивации порядка 1,5 В и самой низкой плотностью тока пассивации $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, содержащий наибольшее количество d-фазы. Содержание КК фаз в $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ достигает 90% (табл. 1). По данным EDS содержание β -фазы в нём минимально (7%), а по данным СЭМ именно эта фаза подвергается наибольшему растворению.

Таблица 2. Фазовый и химический состав сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr использованный для электрохимических испытаний.

№ сплава	Состав сплава	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Концентрация, ат. % ($\pm 0,6\%$)			
				Al	Cu	Fe	Cr
№1	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	<i>i</i>	49,8 $\pm$ 0,4	60,8	24,5	14,7	—
		λ	23,8 $\pm$ 0,5	66,5	4,6	28,9	—
		β	26,4 $\pm$ 0,4	54,5	41,4	4,1	—
№2	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₇ Cr ₃	d	56,0 $\pm$ 0,7	66,9	16,6	8,4	8,1
		<i>i</i>	24,2 $\pm$ 0,5	60,4	22,7	16,1	0,8
		β	19,8 $\pm$ 0,4	54,2	41,3	4,2	0,3
№3	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₅ Cr ₅	d	74,4 $\pm$ 0,2	67,1	16,4	8,4	8,1
		<i>i</i>	13,1 $\pm$ 0,1	65,0	22,5	6,6	5,9
		β	12,5 $\pm$ 0,1	50,1	46,4	2,7	0,8
№4	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₃ Cr ₇	d	84,2 $\pm$ 0,3	67,2	15,1	7,9	9,8
		β	15,8 $\pm$ 0,3	50,4	46,2	2,6	0,8
№5	Al ₆₅ Cu ₂₅ Cr ₁₀	d	92,3 $\pm$ 0,4	70,8	12,4	—	16,8
		β	7,7 $\pm$ 0,2	46,9	52,7	—	0,4



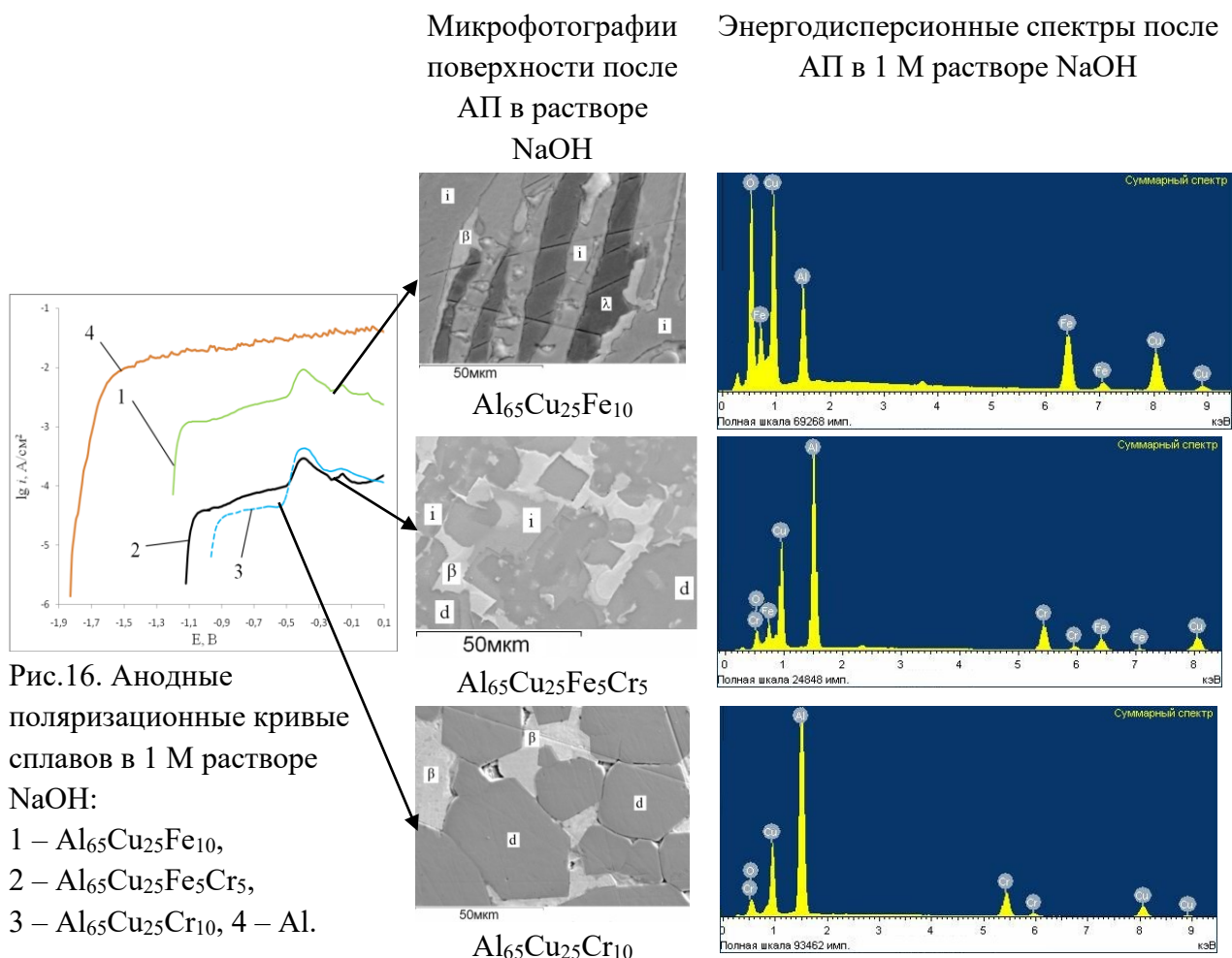
Настоящее исследование показало, что замена Fe на Cr слабо улучшает стойкость КК в кислых средах. Однако при этом сильно меняется морфология и фазовый состав образцов. Установлено, что при АП образцы тройных систем формируют нетрадиционную область активно-пассивного растворения, в широком интервале потенциалов. Анодное поведение изученных образцов $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10-x}Cr_x$, определено, связано с особым поведением КК и АПР фаз, количество которых по данным РФА в образцах переменено, при этом сильно меняется не только морфология, но и фазовый состав.

Найденные зависимости коррозионного поведения, очевидно, связаны с положительным влиянием КК фаз, количество которых по данным РФА растет в отожженных образцах. Так, в сплаве $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, содержащем наибольшее количество d-фазы, фиксируется расширение пассивной области. Максимальная плотность тока 10^{-3} А/см² на корродирующей β -Al(CuFe) фазе на два порядка выше, чем у КК фаз. (10^{-5} А/см²) Полученные результаты указывают на очевидную связь между содержанием КК фаз сплавах и их коррозионной стойкостью (рис. 15).

Исследования анодного поведения сплавов в щелочной среде проводились с целью выяснения влияния добавки Cr на стойкость многофазных КК материалов.

На рис. 16 представлены АПК сплавов в растворе 1М NaOH. В сильнощелочной среде потенциалы свободной коррозии у сплавов значительно различаются. Сдвиг $\varphi_{корр}$ i-

фазы в отрицательную область связан с большей активностью Al в щелочной среде, чем в нейтральной. Видно, что рост величины pH активизирует анодное растворение сплавов и сдвигает АП зависимости к отрицательным потенциалам. Плотность токов коррозии сплавов при pH =14 на порядок, а при pH =7 на два порядка меньше, чем в кислой среде. Химически более стойкими, с учетом значений потенциалов: $\varphi(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5) \sim -1,1$ В и $\varphi(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}) = -1,0$ В, являются сплавы легированные хромом.



АПК сплавов в 1 М растворе NaOH показывают, что все образцы образуют значительные области с постоянным анодным током и фактически переходят в пассивное состояние, минуя область активно-пассивного растворения. При смещении потенциала поляризации в интервале значений $\varphi = -1,3 \sim -0,5$ В это состояние сохраняется у всех сплавов.

Несмотря на наибольшую концентрацию алюминия в КК фазах они практически не подвергаются растворению. Селективное растворение электрохимически активных фаз, имеющих отрицательные величины локальных коррозионных потенциалов, к которым относятся $\beta\text{-AlFe(Cu)}$ и меньше $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, приводит не только к изменению морфологии поверхности, но определенно влияет на состав поверхностного пассивного слоя.

Таким образом, установлено, что в щелочных растворах поведение исследованных сплавов определяется не только химическим, но и фазовым составом. Коррозионная стойкость КК сплавов с изменением основности (рОН) раствора связана, в значительной степени, с микроструктурными особенностями поверхности электрода, а

также со спецификой поведения в щелочной среде защитной оксидной пленки, включающей атомы хрома.

Выводы

— Микроструктурным и рентгенофазовым анализом литых сплавов системы Al-Cu-Fe определено, что в результате кратковременных изотермических отжигов при 800°С механически измельченного $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ сплава аппроксимантные кристаллические фазы за 1 час полностью трансформируются в *ico*-фазу. — Механосплавление образцов Al-Cu-Fe в шаровой вибрационной мельнице в течении 15 часов не приводит к образованию *ico*-фазы, которая формируется методом МА синтеза после кратковременного (менее 1/2 часа) отжига при температуре 750°С. в виде монодисперсных порошков.

— Отработан двухстадийный метод получения сплавов системы Al-Cu-Fe с икосаэдрической структурой, установлены оптимальные режимы температурно-механической обработки литых сплавов системы Al-Cu-Fe для получения их в виде монодисперсных квазикристаллических порошков.

— Комплексом методов ФХА (РФА, СЭМ, ДТА) определен качественный и количественный состав фаз в литых сплавах четверной системы Al-Cu-Fe-Cr. Изучено влияние температуры на фазовые $i \leftrightarrow d$ переходы; механосплавление композиций в течении 12 часов сопровождается последовательным уменьшением размера частиц до 1-5 мкм и формированием неупорядоченных твердых растворов $\text{Fe}(\text{AlCu})$ со структурой B2; 15-ти часовая обработка образцов в шаровой вибрационной мельнице не приводит к образованию квазикристаллического состояния икосаэдрического или декагонального типа.

— Установлено, что в МА четырехкомпонентных сплавах AlCuFeCr после отжига при температуре 470°С и выдержке 10 минут образуется кристаллическая ω -префаза состава $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. В образце $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после выдержки МА образцов в течение 10-ти минут при температуре 650°С формируется смесь декагональной и β -Al(CuFeCr), а в композиции $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ в аналогичных условиях происходит практически 100% преобразование смеси в декагональную фазу.

— Предложены варианты синтеза квазикристаллических порошковых материалов с декагональной структурой из литых сплавов четверной системы Al-Cu-Fe-Cr в результате кратковременной термообработки при 600°С в течение 30 мин и метод механоактивационного синтеза, включающий кратковременный отжиг при температуре 650°С, монодисперсных d-квазикристаллических порошков размером порядка 10 мкм. Установлен оптимальный состав для синтеза порошкового материала в КК состоянии, а также область термической стабильности декагонального продукта.

— Потенциодинамическим методом изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов $\text{Al}_{65}\text{-Cu}_{25}\text{-(Fe}_{10-x}\text{-Cr}_x)$ в квазикристаллическом состоянии в зависимости от pH агрессивных сред. В кислой среде (1М H_2SO_4) все образцы после активного растворения переходят в пассивное состояние, образуя протяженные области 0,3-1,1В с плотностью тока пассивации в интервале порядка 10^{-4} А/см². Изменение коррозионной стойкости Al-Cu-Cr-Fe связано с наиболее активной структурной составляющей, которой является селективно растворяющаяся β -фаза, доля которой с ростом добавок Cr на в литых сплавах последовательно снижается.

— В щелочной среде (0,1 М NaOH) коррозионное поведение сплавов определяется металлом основой. Образцы активно растворяются от отрицательных потенциалов (~ 1 В) свободной коррозии, не образуя переходной активно-пассивной области. Снижение плотности пассивного тока на два порядка относительно чистого алюминия отражает стабилизирующее влияние хрома на устойчивость поверхностного пассивного оксидного слоя, замедляющего диффузию компонентов в раствор. Состав и количество КК фаз (как ико-, так и дека-), которые не подверглись активному растворению при поляризации, не менялся.

Список публикаций по теме диссертации

1. Чугунов Д.Б., Филиппова С.Е., Портной В.К., Мешков Л.Л. // Механоактивационный синтез квазикристаллической исо-фазы в системе Al-Cu-Fe // Неорганические материалы, 2014, № 11, С. 1174-1182.
2. Чугунов Д.Б., Осипов А.К., Калмыков К. Б., Мешков Л.Л. // Особенности формирования квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al–Cu–Fe. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия, 2015, Том 56, №2, с. 98-105.
3. Д. Б. Чугунов, А. Н. Ключагина, А. К. Осипов, Л. Л. Мешков // Анодное поведение сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в кислых и нейтральных средах // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки" №1, 2015, с. 51-58.
4. Д.Б. Чугунов, Л.Л.Мешков, К.Б. Калмыков, А.К. Осипов //Синтез квазикристаллических фаз в системе Al-Cu-Fe-Cr// Журнал неорганической химии, 2016, Том. 61, № 1, с. 13–19.
5. Д.Б.Чугунов, В.К.Портной, С.Е. Филиппова, Л.Л.Мешков //Синтез декагональной фазы в системе Al-Cu-Fe-Cr методом механического сплавления // Журнал неорганические материалы, 2016, Том 52, № 2, с. 151–158.
6. Д.Б. Чугунов, А.Н. Ключагина, Л.Л. Мешков, А.К. Осипов // Влияние легирования на коррозионное поведение квазикристаллических сплавов системы Al–Cu–Fe–Cr// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2018, том 54, № 2, с. 194–200.
7. Д. Б. Чугунов, Л. Л. Мешков, А. К. Осипов, А. В. Баландина // Коррозионное поведение квазикристаллических сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в щелочной среде // Электрохимия, 2020, том 56, № 9, с. 831–836.

Тезисы докладов и другие публикации

1. D.B. Chugunov, L.L. Meshkov, A.K. Osipov // Тезисы докладов на 3rd international symposium «Nanomaterials and the environment» (8-10 июня 2016 г.) по теме:

«Mechanical activation synthesis of nanoscale quasicrystalline alloys based on the ternary system Al-Cu-Fe-Cr». 2016, С 48.

2. Д.Б.Чугунов, А.К.Осипов // Формирование квазикристаллической фазы в сплаве состава $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ // XLIII Огаревские Чтения, сборник докладов, 2014, с. 7.

3. Чугунов Д.Б. Осипов А.К., Решетов Н.Е. // Электрохимическое травление Al в композиционном материале Al-Si-C // XLI Огарёвские Чтения, 2012, с. 9.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Леониду Леонидовичу Мешкову, д.х.н., проф. Сергею Федоровичу Дунаеву, к.х.н. Валерию Кимовичу Портному, к.х.н. Константину Борисовичу Калмыкову, к.х.н. Светлане Емельяновне Филипповой, к.х.н. Александру Васильевичу Леонову, к.ф.-м.н. Владимиру Михайловичу Кяшкину за оказанную помощь в работе и поддержку.