

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарёва»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Осипов Анатолий Константинович

Саранск
2021

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	14
1.1. Строение двойных диаграмм состояния	14
1.1.1. Система Al-Fe	14
1.1.2. Система Al-Cu	17
1.1.3. Система Al-Cr	20
1.2. Строение тройных диаграмм состояния	23
1.2.1. Система Al-Cu-Fe	23
1.2.2. Система Al-Fe-Cr	29
1.2.3. Система Al-Cu-Cr	33
1.3.1. Система Al-Cu-Fe-Cr	38
Глава 2. Экспериментальная часть	42
2.1. Методика приготовления образцов	42
2.2. Методы исследования	42
2.2.1. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ	47
2.2.2. Рентгенофазовый анализ	50
2.2.3. Дифференциально-сканирующая калориметрия	59
2.2.4. Коррозионные испытания	60
Глава 3. Результаты и их обсуждение	62
3.1. Литые сплавы системы Al-Cu-Fe	62
3.2. Литые сплавы системы Al-Cu-Fe-Cr	69
3.3. Механоактивированные порошки системы Al-Cu-Fe	77
3.4. Механоактивированные порошки системы Al-Cu-Fe-Cr	88
3.5. Коррозионные свойства сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в кислой и нейтральной средах	96
3.6. Коррозионные свойства сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в	104

щелочной среде

Выводы

113

Список литературы

116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Квазикристаллы (КК) являются особым классом веществ со свойствами, существенно отличающимся от кристаллов и материалов в аморфном состоянии. В основном это твердые металлические фазы характеризующиеся совершенным 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 материалах. Для КК характерна исключительная фазовая и структурная чувствительность теплофизических и магнитных свойств. Они обладают низкой электропроводностью, высокой коррозионной стойкостью и твердостью, а так же имеют сравнительно низкую поверхностную энергию, поэтому проявляют уникальные антифрикционные свойства [1-3].

Выгодное сочетание свойств КК в порошковом состоянии благодаря уникально высокой прочности, низкому коэффициенту трения и термической стабильности делает их перспективными материалами для машиностроения. Наноразмерные порошковые КК используются в качестве армирующих наполнителей к полимерам, улучшая их технологические характеристики. Сочетание выше перечисленных необычных свойств определяет перспективу использования КК в технике. Сегодня известно уже более 200 видов разнообразных стабильных и метастабильных КК соединений, что расширяет поле для их практического применения значительно [4].

В настоящее время разработано несколько разных методов получения КК материалов. При этом особый интерес представляет система Al-Cu-Fe, в которой стабильная икосаэдрическая фаза (i-фаза) формируется в результате изотермических отжигов быстрозакаленных сплавов с составом, близким к области существования тройного соединения $Al_{60-65}Cu_{20-25}Fe_{10-15}$ [5], [6].

Для большинства алюминиевых сплавов традиционная кристаллизация в концентрационной области существования КК фаз является перитектической.

Так, в системе Al-Cu-Fe в начале кристаллизации из жидкости первично выделяются двойные твердые кристаллические фазы λ и β состава. Для получения с их участием КК состояния по нонвариантной реакции нужна взаимная диффузия элементов из твердых фаз в перитектический расплав. При малых скоростях кристаллизации слитков, полученных из расплавов в области существования КК фазы, наряду с ними образуются и родственные кристаллические фазы - аппроксиманты. Многофазная система, в которой наряду с КК фазой присутствуют несколько кристаллических фаз, медленно поддается термической перестройке в однофазную систему. Поэтому, при ее получении, для ускоренного прохождения температурного интервала двухфазного распада применяют быструю кристаллизацию (аморфизацию), спинингование и (или) распыление порошков из расплава. [6].

Известно, что i -фаза стабильная в узком концентрационном и ограниченном температурном интервалах, формируется при отжигах, как быстро закаленных аморфных сплавов, так и литых сплавов, получаемых после обычной кристаллизации расплавов [2]. При этом образуются фазы, испытывающие взаимные превращения с КК структурами. Среди них выделяют группу двойных интерметаллидов, обладающих локальной атомной структурой близкой к атомной структуре КК, которые называют рациональными структурными аппроксимантами. 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, окончательно не сформированы представления об особенностях их кристаллического строения, не получено физического обоснования их прочностных, трибологических, электрохимических и других свойств. Детальное изучение превращений в сплавах на алюминиевой основе определяется необходимостью установления взаимосвязи получаемой микроструктуры КК материалов и их физико-химических свойств [7].

Одним из перспективных методов синтеза КК материалов является механическая активация (МА) смеси порошковых металлов заданного состава. Этот способ имеет ряд неоспоримых преимуществ. Механохимический синтез протекает при более низкой температуре, когда диффузионное образование совершенной кристаллической решетки затруднено. Этим способом получают вещества и материалы в нанокристаллическом состоянии. [8].

Практическое применение наноразмерных сплавов Al-Cu-Fe, например, их использование в качестве катализаторов в технологии оргсинтеза имеет несомненную ценность. В связи с этим, сплавы Al-Cu-Fe, полученные спиннингованием (или другими вариантами быстрой закалки) и подвергнутые различным изотермическим отжигам с целью формирования особых структурных состояний икосаэдрической КК фазы, ее кристаллических аппроксимантов из упорядоченного β -твердого раствора, были выбраны в качестве модельных для выяснения взаимосвязи тонкой структуры и свойств при разработке КК материалов с оптимальными свойствами. Отметим тот факт, что в настоящее время метод получения КК сплавов Al-Cu-Fe (закалка в чешуйки) является одним из этапов порошкового метода, используемого в технологии получения этих сплавов для различных целей. [9]

Определить механизм фазовых превращений квазикристал \Leftrightarrow кристалл, их последовательность и кинетику, а также условия получения КК в тройных и четверных алюминиевых системах, можно только на базе достоверных экспериментальных данных, полученных комплексом методов современного физико-химического анализа. В литературе существует множество сведений по этой проблеме. Информация по методам получения КК материалов разнообразна и противоречива [10].

Сведения о механизме и стадиях трансформации $\beta \Leftrightarrow i$ или d , а также о количестве формирующейся КК фазы в многокомпонентных сплавах позволяют направленно формировать необходимый уровень свойств данных сплавов

Важной остается задача воспроизводимого получения КК на основе алюминия для исследования их физико-химических, прочностных и

коррозионных свойств. Решению этих фундаментальных и практических вопросов и посвящено данное исследование, что делает его **результаты актуальными**.

Цель 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 $\text{Al-Cu-Fe}_{10-x}\text{Cr}_x$ 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.

Научная новизна

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 Al_7Cu_2Fe . В образце $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ после выдержки механоактивированных образцов в течение 10-ти минут при температуре 650°C формируется смесь декагональной и β -Al(CuFeCr), а в композиции $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ 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°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 $Al_{65}Cu_{25}(Fe_{10-x}Cr_x)$ 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.

Теоретическая и практическая значимость работы

В настоящее время технически сложный метод быстрой закалки (спиннингование) является основным этапом порошкового метода получения квазикристаллических сплавов, используемого в технологии получения изделий для различных целей. Установленная взаимосвязь периодических структур, аппроксимантов и их свойств с разупорядоченными β -твердыми растворами в качестве модели переходного состояния использовалась при разработке двухступенчатого синтеза порошковых материалов с оптимальными свойствами с участием квазикристаллов. Важное технологическое значение настоящей работы состоит в том, что полученные результаты о стадиях трансформации $\beta \leftrightarrow i$ или d фазу, а также о количестве определенных структурных квазикристаллических состояний в алюминиевых сплавах позволяют направленно формировать необходимый уровень свойств новых материалов. Практическая значимость диссертационного исследования состоит в том, что данные о времени механоактивации, режимах термической обработки и фазовых состояниях сплавов Al-Cu-Fe и Al-Cu-Fe-Cr систем являются научной базой для получения коррозионно-стойких и износостойких покрытий хирургических инструментов. Применение монодисперсных квазикристаллических сплавов Al-Cu-Fe-Cr в качестве катализаторов в технологии разложения метанола или селективного окисления пропана имеет несомненную перспективу. Порошковые квазикристаллические материалы возможно использовать в качестве

упрочняющей составляющей в алюминиевых матрицах, присадок для моторных масел или наполнителей для высокомолекулярных полимеров.

Методология и методы исследования

Изученные в настоящей работе соединения были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения их состава и физико-химических свойств в лабораториях кафедры общей химии МГУ им. М.В. Ломоносова и кафедры неорганической и аналитической химии МГУ им. Н.П. Огарева.

В качестве методов исследования применялись рентгенофазовый анализ методом порошка на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) на $\text{CuK}\alpha$ – излучении, дифференциально-термический анализ на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в интервале температур 25-1000°C в атмосфере гелия, электронная микроскопия на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO – 50 XVP («Karl Zeiss») с приставкой энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» (Oxford Instruments), коррозионные исследования сплавов проводили на потенциостате Gamry Reference 3000. Для обработки и идентификации результатов использовались специализированные программы с набором необходимых библиотек данных, а так же стандартные математические и статистические методы.

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.

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 и микродюрOMETрическим методами.

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

Апробация работы и публикации

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

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.).

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.

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 \Leftrightarrow кристалл, их последовательность и кинетика. Информация по методам получения КК материалов разнообразна, но в большинстве случаев противоречива. Процесс формирования аperiodического 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 CuK_α – 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Строение двойных диаграмм состояния

1.1.1 Система Al-Fe

Фазовая диаграмма системы Al-Fe была исследована детально [11] современными методами ФХА. Авторам удалось точно определить области гомогенности двойных алюминиевых фаз, а так же температуры инвариантных реакций их образования. На фазовой диаграмме (рис.1) в области богатой Al, где найдены КК фазы, в интервале концентраций 90-50 ат. % Al существуют четыре стабильные фазы (таблица 1): моноклинная λ -Al₁₃Fe₄ ранее её называли Al₃Fe, но затем установили более точно состав который определяется как 74,5-76,6 ат. % Al с пространственной группой *C12/ml* и параметрами решетки $a=1,549$ нм, $b=0,808$ нм, $c=1,247$ нм, $\beta=107,69^\circ$ образующейся при 1160°С по перитектической реакции $L + \eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2 \leftrightarrow \text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [12], орторомбическая фаза η -Al₅Fe₂ с пространственной группой *Стст* и параметрами решетки $a=0,766$ нм, $b=0,642$ нм, $c=0,422$ нм образуется конгруэнтно из жидкости, имеет узкий интервал существования от 70 до 72,6 ат. % Al при 1159 °С, триклинная ζ -Al₂Fe с пространственной группой *Pl* и параметрами решетки $a=0,487$ нм, $b=0,645$ нм, $c=0,872$ нм, $\alpha=88,1^\circ$, $\beta=74,33^\circ$, $\gamma=83,16^\circ$, которая имеет узкую область гомогенности 65,8-67,1 ат. % Al и высокотемпературная γ_1 -Al₈Fe₅, кристаллическая структура которой была определена как кубическая, типа Cu₅Zn₈, с пространственной группой *I43m* и параметром решетки $a=0,898$ нм, эта фаза распадается при охлаждении по эвтектонидной реакции и не сохраняется при быстрой закалке до комнатной температуры, из-за этого долго не удавалось определить кристаллическую структуру и не были точно установлены фазовые границы. Определена реакция, перитектического типа, по которой она образуется: $L + \zeta\text{-Al}_2\text{Fe} \leftrightarrow \gamma_1\text{-Al}_8\text{Fe}_5$. В литературе отмечается, что существуют трудности с определением температур инвариантных реакций из-за примесей легирующих компонентов и переохлаждения [11].

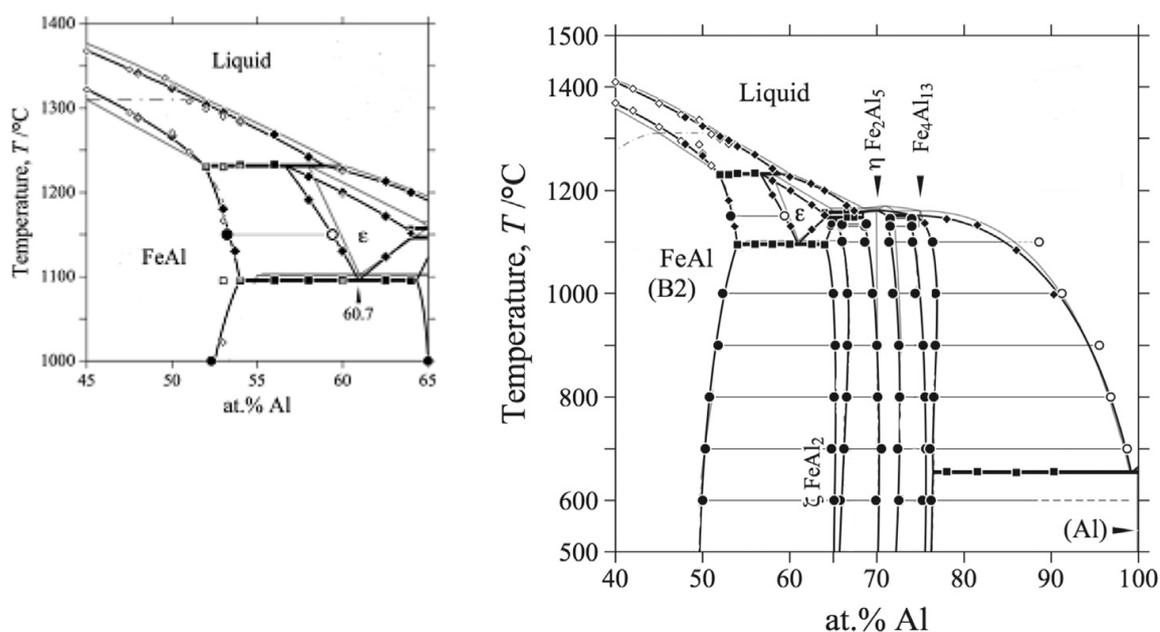


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Al-Fe [11].

На диаграмме Al-Fe (рис. 1) однофазные области η - Al_5Fe_2 и γ_1 - Al_8Fe_5 смещаются при повышении температуры в область с большим содержанием железа. Фаза γ_1 - Al_8Fe_5 устойчива между ζ - Al_2Fe и β -AlFe в диапазоне концентраций Al 59-63 ат. %. Интерметаллиды системы Al-Fe обладают выдающейся высокотемпературной коррозионной стойкостью и имеют меньшую плотность по сравнению со сплавами на основе железа такими как чугун и сталь. Высокие температуры плавления, лежащие в диапазоне между 1200 и 1400 °C, позволяют использовать их до рабочих температур порядка 1000°C [13].

Особо следует отметить упорядоченную B2 фазу β -AlFe, существующую в широкой области концентраций 21-50 ат. % Al с параметрами решетки $a = 0,29097 \pm 0,0043$ нм и пространственной группой $Pm\bar{3}m$, относящуюся к структурному типу CsCl. В работе [12] установлена реакция ее образования: $L + (\alpha\text{-Fe}) \leftrightarrow \text{AlFe}$. Данная фаза определяет строение многих фазовых диаграмм тройных алюминиевых систем, в частности Al-Cu-Fe.

Таблица 1. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз в системе Al-Fe по данным [14].

Фаза	Параметры решетки						Пространственная группа/ кристаллическая структура
	a, нм	b, нм	c, нм	α	β	γ	
λ -Al ₁₃ Fe ₄	1,549	0,808	1,247		107,7°		<i>C12/ml</i> /мнкл
η -Al ₅ Fe ₂	0,766	0,642	0,422				<i>Cmcm</i> / орторомб
ζ -Al ₂ Fe	0,487	0,645	0,872	88,1°	74,3°	83,2°	<i>P1</i> / триклинная
β -AlFe	0,291						<i>Pm3m</i> / куб
γ_1 -Al ₈ Fe ₅	0,898						<i>I43m</i> / куб

Система Al-Fe представляет отдельный интерес поскольку в результате быстрой закалки (БЗ) сплавов с составом близким к области существования двойного соединения Al₆Fe в них формируется метастабильная КК фаза (*ico*-фаза) [15]. Квазикристаллы определяют как аperiodические структуры, образованные совокупностью одинаковых взаимопроникающих кластеров (икосаэдров) с некристаллографической симметрией. Их часто рассматривают как промежуточное состояние между аморфным и кристаллическим состояниями.

Среди фаз, испытывающих в результате отжига взаимные превращения с метастабильными КК структурами, выделяют группу двойных интерметаллидов, обладающих локальной атомной структурой близкой к атомной структуре КК, которые называют рациональными структурными аппроксимантами. Кристаллическая моноклинная фаза Al₁₃Fe₄ по данным работы [1] включает в атомные группы, где икосаэдры состава Al_{10,7}Fe₂ отвечают плотной упаковке с $R_{1/0}=1,087$, существующие в КК фазах. В последние годы большое внимание уделяется исследованию аппроксимантных фаз. Аппроксиманты КК имеют кристаллическую периодическую структуру, из них могут быть получены КК фазы путем небольшого перемещения атомов. Они существенно не отличаются от КК по составу, поэтому используются в структурном анализе КК фаз.

Распространенным методом получения квазикристаллических (КК) материалов является механическая активация (МА) смеси порошковых металлов заданного состава. Полагают, что формирование стабильных КК, как и пре-

кристаллов, осуществляется послойно из разрастающихся икосаэдрических кластеров, за счет инфляционного роста атомных слоев с другими сохранением «запрещенной» симметрии, обеспечивая рост довольно крупных зерен с КК-структурой. Однако процесс роста зерен, происходящий в литых образцах, изучен еще недостаточно [8].

В последнее время определенный интерес представляет механоактивация смеси Al и Fe в диапазоне концентраций алюминия 60-75 ат. %. Аморфизация образца происходит уже при небольших временах обработки (3-5 часов) [16]. При большем содержании Al образуются либо ОЦК пересыщенный твердый раствор ($Al \leq 70$ ат. %) или аморфная фаза при $Al > 70$ ат. % [17]. Так же образование двойного интерметаллида Al_3Fe_2 наблюдается при концентрации Al более 75 ат. % [18].

В литературе отмечается, что в интервале концентраций Al 60-75 ат. % незначительное изменение условий обработки (соотношение компонентов, режимы активации, типы мельниц, температура, возможное загрязнение образцов примесями измельчающих шаров и газами особенно O_2 и N_2) приводят к изменению механизма протекания реакции, а так же типа реакции. В настоящее время все еще существуют разногласия о последовательности твердофазных реакций в начальный период механической обработки порошковых смесей.

1.1.2. Система Al-Cu

Система Al-Cu подробно изучена в работах [19] и [20]. На рисунке 2 приведена фазовая диаграмма этой системы. В Al-Cu в области богатой медью только три фазы η_1 (49,8-52,4 ат. % Cu), ζ_2 (55,2-61,1 ат. % Cu) и γ_1 (62,5-69,0 ат. % Cu) хорошо изучены. В сплавах, содержащих больше 50 ат. % алюминия после кристаллизации образуются три двойных интерметаллида. Кристаллизация θ - Al_2Cu фазы происходит по перитектической реакции при температуре $590^\circ C$: $L + \eta_1 \rightarrow \theta$ (структурные данные приведены в таблице 2). Тетрагональная θ -фаза (Al_2Cu) с параметрами решетки $a = 0,6066$ нм $c = 0,4874$ существует в интервале

31,9-32,9 ат.% Cu. Параметр решетки θ -фазы уменьшается с ростом содержания меди. Так, при увеличении содержания Al от 33,3 до 34 ат. % параметры изменяются в интервале a : 0,605-0,606 нм и c : 0,487-0,488 нм. Область гомогенности θ -Al₂Cu определена металлографически и РФА анализом [20]. Эта фаза образует при температуре 548°C эвтектическую смесь по реакции: $L \leftrightarrow Al + \theta$, состав эвтектической точки $17,1 \pm 0,05$ % Cu. Незначителен 56,6-57,9 ат. % Al диапазон существования ζ_2 - соединения Cu₁₁Al₉. Структура ζ_2 фазы была установлена высокотемпературным рентгенофазовым анализом при медленном охлаждении. Фазы η_1 и η_2 , лежащие в концентрационном интервале 49,8-52,4 Cu, структурно близки к ζ_1 и ζ_2 фазам, отнесенным к типу CsCl. Аллотропный переход $\eta_1 \rightarrow \eta_2$ установлен структурным анализом быстро закаленных и отожженных сплавов [19]. Данное полиморфное превращение подтверждается результатами термического анализа [20]. Область гомогенности η_1 фазы 49,8-52,4 ат. % Cu.

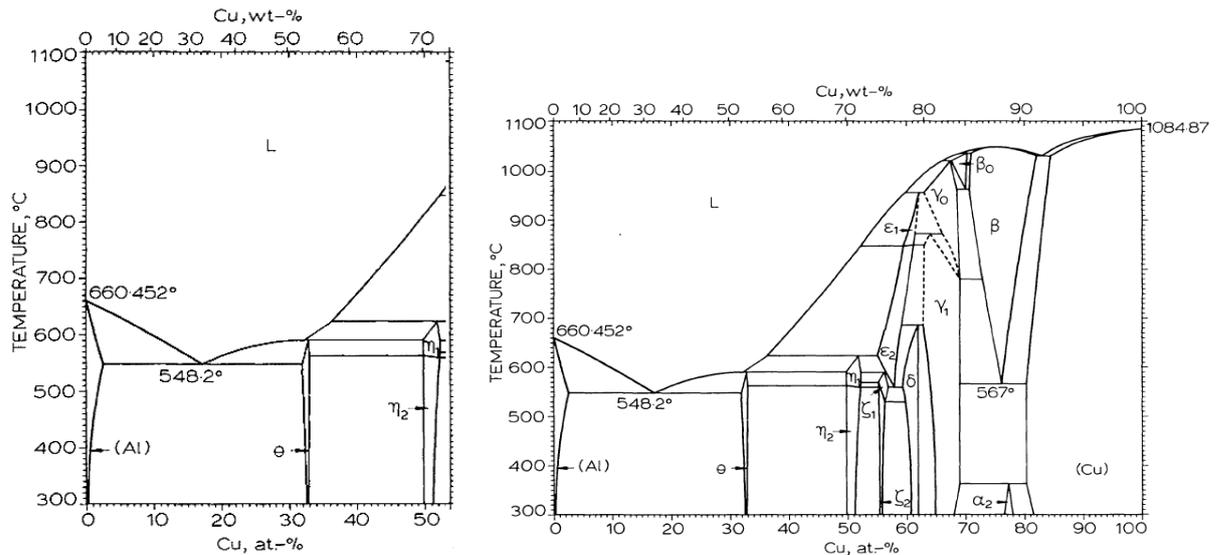


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Al-Cu. [20]

Таблица 2. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз в системе Al-Cu по данным работы [20].

Фаза структ. тип	Состав фазы	Пространственная группа/ кристаллическая структура	Параметры решетки КР			
			a, нм	b, нм	c, нм	α, β, γ
θ тетрг.	Al ₂ Cu	<i>I4/mcm</i> / тетрг	0,605		0,487	
η_1	CuAl	<i>Pbam</i> / мнкл	0,410	1,202	0,865	
η_2	CuAl	<i>C2/m</i> /мнкл	1,207	0,411	0,691	$\beta=55,04^\circ$
ζ_1	Cu ₁₁ Al ₉	<i>P6/mmm</i> /ортр	0,810		1,000	
ζ_2	Cu ₁₁ Al ₉	–	0,415		0,506	
ε_2	Cu _{1,5} Al	<i>P6₃/mmc</i> / триг	0,415		0,506	
γ_1	Cu ₉ Al ₄	<i>P43m</i> / куб	8,707			

Согласно [19] растворимость меди в алюминии может быть увеличена с равновесных 2,5 ат.% до 18 ат.% методом быстрого охлаждения. Метастабильные фазы в системе Al-Cu были получены после закалки ГЦК твердых растворов. Авторы [21] утверждают, что аperiодические кристаллы формируются из крупных атомных кластеров, например, из кластера Al₈Cu₃ (рисунок 3), существующих в металлических расплавах, размер которых меняется по мере затвердевания сплава.

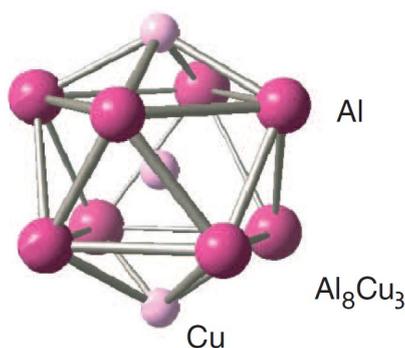


Рисунок 3. Структура кластера Al₈Cu₃ по данным [15].

Во время нуклеации локальный атомный порядок может быть близок к кристаллическому, а квазипериодическая структура дальнего порядка формируется в процессе их последующего роста. Зерна КК растут ступенчато по граням с плотной атомной упаковкой, которые обладают меньшей поверхностной

энергией. Возрастающий период роста отличает их от кристаллических соединений. В целом, движущей силой для формирования КК является обычное понижение свободной энергии системы [22, 23].

На диаграммах состояния, где предельная растворимость определяется электронной концентрацией, превысить разрешенное содержание легирующего элемента в кристаллической структуре очень трудно. В Al-Cu системе разность атомных радиусов составляет порядка 11%, с учетом электронной концентрации в равновесных условиях предельное содержание алюминия в меди может достигнуть 18 ат.%. Методом механического сплавления получены твердые растворы с максимальным содержанием алюминия до 23 ат.%. КК в Al-Cu системе не образуются [24].

1.1.3. Система Al-Cr

Диаграмма Al-Cr построена на основании результатов исследований по данным РФА и термического анализа, сплавов подвергнутых термообработке и закалке при температурах 600-1100°. Данные по кристаллической структуре и параметрам решетки фаз в системе Al-Cr приведены в таблице 3. Фазовая диаграмма Al-Cr (рис. 4) в области высокого содержания Al характеризуется серией перитектических реакций с образованием двойных фаз: Al_8Cr_5 (γ_1), Al_9Cr_4 (δ), Al_4Cr (μ), $Al_{11}Cr_2$ (η) и Al_7Cr (θ). Фазы на диаграмме с высоким содержанием алюминия хорошо изучены [25].

Строение диаграммы состояния в области богатой алюминием, порядка ~99% Al, характеризуется эвтектическим равновесием: $L \leftrightarrow Al + Al_7Cr$. По данным [26] при 658°C происходит перитектическая реакция: $L + Al_7Cr \leftrightarrow Al$, а при температуре 795°C в области концентраций хрома 3,2-15,2 ат. % наблюдается реакция: $L + Al_{11}Cr_2 \leftrightarrow Al_7Cr$, так же перитектические взаимодействия протекают при температуре 865°C, где содержание хрома 15,2-18,5 ат. %: $L + Al_4Cr \leftrightarrow Al_{11}Cr_2$, при 1040°C и концентрации 18,5-30,2 ат. % Cr: $L + Al_9Cr_4 \leftrightarrow Al_4Cr$, в области составов 30,2-35,5 ат. % Cr при температуре 1060° идет реакция: $L + \gamma_1-$

$\text{Al}_8\text{Cr}_5 \leftrightarrow \delta\text{-Al}_9\text{Cr}_4$. Эвтектоидная реакция $\text{Cr} \leftrightarrow \text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{AlCr}_2$ в Al-Cr при содержании хрома порядка 42 ат. % наблюдается при 870°C.

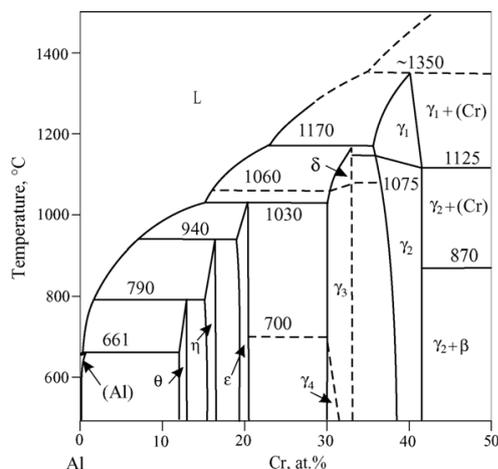


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы Al-Cr [25].

Кристаллическая структура соединения $\gamma_1\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ в интервале концентраций 30-40 ат.% Cr при высокой температуре аналогична решетке γ -латуни, и имеет ОЦК структуру и параметр решетки $a=0,907$ нм с пространственной группой $I43m$, а в сплавах после быстрой кристаллизации происходит ее искажение. При низких температурах формируется фаза γ_2 которая существует в том же концентрационном интервале.

Таблица 3. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз в системе Al-Cr по данным работы [26].

Фаза структ. тип	Состав фазы	Пространственная группа/ кристаллическая структура	Параметры решетки КР			
			a, нм	b, нм	c, нм	α, β, γ (°)
(Al)	Al	$Fm\bar{3}m$ / куб	0,405	—	—	—
θ	Al_7Cr	$C2/m$ / мнкл	2,519	0,757	1,095	$\beta = 128,72$
η	$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	$C2/c$ / мнкл	1,76	3,05	1,76	$\beta \approx 90$
μ	Al_4Cr	$P63/mmc$ / гекс	2,00	—	2,46	—
γ_1	Al_8Cr_5	$I43m$ / куб	0,907			
γ_2	Al_8Cr_5	$R3m$ / триг	1,273	—	0,795	—
ν	$\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$	PI / тркл	0,509	0,903	0,504	$\alpha = 91,84$ $\beta = 100,77$ $\gamma = 107,59$
(Cr)	Cr	$Im\bar{3}m$ / куб	0,289	—	—	—

Кроме стабильных кристаллических фаз в системе Al–Cr обнаружены и метастабильные квазикристаллы. Ряд соединений близких по составу к Al_4Cr исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что фазы Al_8Cr_5 и Al_7Cr являются кристаллическими аппроксимантами икосаэдрических КК [25].

Авторы [27] при кристаллографическом изучении ориентационного положения атомов θ -фазы из-за особенностей псевдоикосаэдрической симметрии определили ее как аппроксимант $i-Al_4Cr$. А в работе [28] компьютерным моделированием также показано, что θ -фаза имеет симметрию точечной группы икосаэдра. Структурная связь между i -фазой и кристаллической, по-видимому, является причиной того, что $\theta-Al_7Cr$ образует метастабильные состояния при плавлении и быстрой закалке, а так же равновесные кристаллы после медленного охлаждения.

В сплавах с содержанием 18-22 ат.% хрома полученных быстрой закалкой расплава образуется декагональная фаза с периодом решетки 1,24 нм, как сообщают авторы [29]. В этом же концентрационном интервале получена КК фаза икосаэдрического типа в результате диффузионных процессов, протекающих в тонких пленках [30]. В соответствии с данными работы [31] икосаэдрическая фаза получена методом спинингования алюминиевого расплава, содержащего от 7,8 до 22,6 ат.% хрома. При этом максимальное количество ико-фазы наблюдалось в сплавах с 12-15 ат.% хрома.

Резюме по двойным системам. Приведенные данные показывают, что двойные системы с Al, Cu, Fe, Cr детально изучены различными методами физико-химического анализа. Они характеризуются наличием большого числа двойных соединений образованных по перитектическим реакциям. Установлены их кристаллические структуры и включены в базы данных JCPDS. Все приведенные литературные данные могут быть использованы при исследовании более сложных систем образованных этими элементами. Двойные диаграммы служат основой при исследовании тройных и более сложных систем.

1.2. Стрoение тройных диаграмм состояния

1.2.1. Система Al-Cu-Fe

Исследованию сплавов тройной системы Al-Cu-Fe посвящено большое число работ, в которых объекты исследования получали разнообразными методами. Результаты неоднократно анализировались в обзорных статьях и ряде опубликованных монографий [4, 10, 32]. Особый интерес эта система привлекает потому, что термодинамически стабильная КК (*i*-фаза) формируется не только после быстрой закалки, но и в результате обычной кристаллизации расплавов с составом, близким к области существования тройного интерметаллического соединения $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Стабильные КК обнаружены также в системах Al-Cu-Mn, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni и ряде других. Устойчивые КК фазы имеют на диаграммах фазовых равновесий незначительные фазовые области и могут быть получены даже при медленном охлаждении расплавов. КК системы Al-Pd-Mn удалось получить в виде крупных совершенных монокристаллов, на которых были проведены детальные исследования структуры и физических свойств [10].

Анализ литературы показывает, что строение изотермических сечений в интервале температур существования стабильной *i*-фазы определяется её равновесиями с твердыми растворами на основе двойных соединений систем Al-Fe и Al-Cu. В $Al_{13}Fe_4$ растворимость меди с ростом температуры возрастает до 7 ат. %. В эквиатомном соединении AlFe растворяется более 40 ат. % меди, что сопровождается смещением области гомогенности в направлении большего содержания Al. Это указывает на то, что атомы Cu заменяют статистически атомы Al и Fe в узлах решетки и это сопровождается изменением параметров решетки от 0,292 нм при 51 ат.% Al и 7,3 ат.% Cu до 0,294 нм при 46,7 ат.% Al и 40,5 ат.% Cu [33]. Растворимость атомов железа в Al_2Cu и Al-Cu меньше 3 ат.%.

В цикле работ, посвященных исследованию фазовых равновесий с участием *i*-фазы [34-38], приводятся политермические и изотермические сечения при температурах, включающих и область существования КК фазы. Эти данные согласуются с исследованиями, в которых применялись разнообразные методы синтеза образцов. Изотермическое сечение представлено на рис. 5.

Таблица 4. Параметры решетки фаз системы Al-Cu-Fe по данным [41].

№	Фаза	Параметры решетки, нм			Пространственная группа
		a	b	c	
1	ω -Al ₇ Cu ₂ Fe	0,6342		1,4850	<i>P4/mnc / орторомб</i>
2	ι -Al ₆ Cu ₂ Fe				<i>Pmmm*</i>
3	φ -Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe	1,028	1,41	2,462	<i>P3m1 / орторомб</i>

Икосаэдрическая фаза, имеющая ограниченную область существования, отнесена к электронным соединениям [3]. Эмпирически установлено, что стабильные исо-КК образуются при среднем числе валентных электронов на атом e/a , входящим в интервал значений 1,7 - 2,1. КК с переходными элементами, такими как Al-Cu-(Ni, Co, Fe, Mn, Cr) принадлежат к семейству d-КК с $e/a = 2,1$, для которого рассчитан из электронной плотности диаметр сферы Ферми. Однако стабильные бинарные и тройные исо-КК Al-(Mn, Fe, Cr) реализуются при $e/a = 1,75-1,9$. Каждому из двух указанных интервалов значений e/a соответствует свой базовый кластер атомов, из которого построены соответствующие КК структуры и аппроксиманты, что естественно подтверждает значимость критерия Юм-Розери в прогнозировании новых аperiодических соединений [42].

Несмотря на то, что чистые металлы, как правило, кристаллизуются с образованием простых структур, в их сплавах может происходить образование интерметаллических соединений с довольно сложной структурой. Установлено, что двойная кристаллическая моноклинная λ -Al₁₃Fe₄ фаза и β -Al(CuFe) твердый раствор обнаруживают локальный изоморфизм с КК структурами [40].

Каждое из упомянутых соединений можно представить в виде упаковки кластеров, состоящих из полиэдрических атомных оболочек с икосаэдрической симметрией и содержащих 33 атома (кластер Маккая) в случае икосаэдра и 44 атома (триаконтаэдрический кластер Бергмана) в декагональных структурах. Подобные кристаллические соединения называются периодическими аппроксимантами КК.

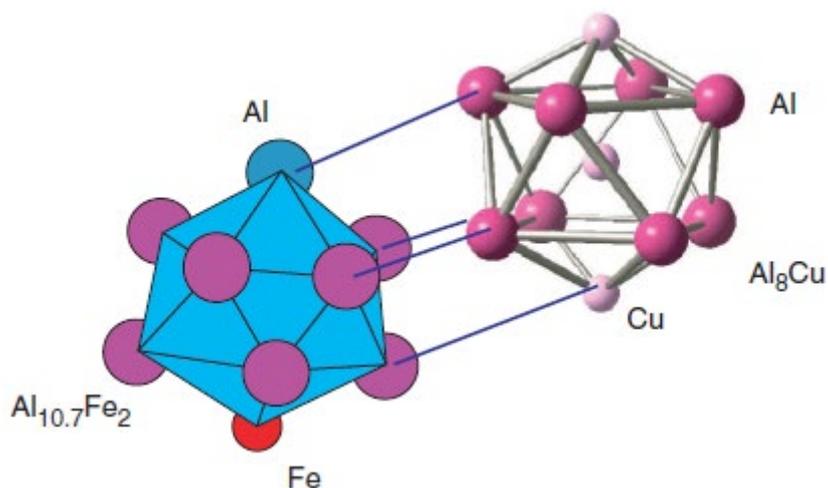


Рисунок 6. Механизм формирования $\text{Al}_{64.1}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ путем соединения икосаэдрического $\text{Al}_{10.7}\text{Fe}_2$ и многогранника Al_8Cu_3 . [15]

Исследования соединений с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что кластерное строение характерно и для КК, однако аналогичные агрегаты с полиэдрическим локальным атомным строением объединяются взаимопроникновением друг в друга, формируя аперриодические структуры с ориентационным дальним порядком (Рис. 6) [15].

В обзоре [3] показано, что формирование тройных стабильных исо-фаз происходит в результате легирования двойных метастабильных сплавов третьим компонентом. Метастабильные КК были найдены во всех двойных системах Al-3d переходные металлы (кроме Cu, в системе с медью двойных КК состояний не обнаружено). Соответствующие области существования стабильных исо-фаз в системах Al-Cu-Fe, Al-Mn-Pd, Al-Cu-Re представлены на рисунке 7.

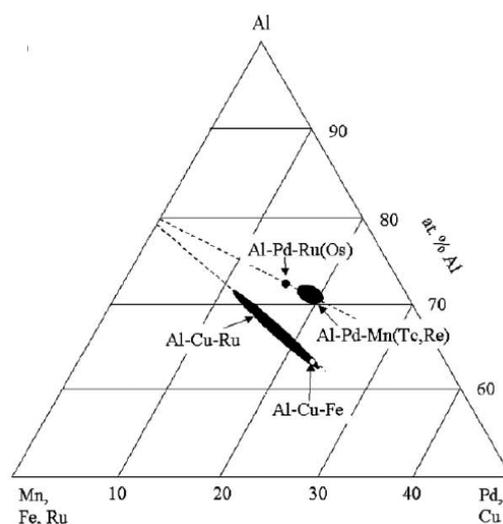


Рисунок 7. Составы стабильных икосаэдрических фаз в тройных сплавах Al-ПМ [3].

Кластерный подход использовался для прогноза областей существования КК структур в тройных системах Al с переходными металлами. Так в работе [15] впервые показано, что пересечение лучевых разрезов от составов $Al_{10.7}Fe_2-Cu$ с линией постоянной электронной концентрации $e/a = 1,92$ (рисунок 8) позволило предсказать состав, в котором образуется i-структура. А пересечение лучевого разреза $Al_{11.1}Cu_{1.9}-Fe$, в свою очередь, состав $Al_{73.7}Cu_{12.5}Fe_{13}$ с d-структурой в системе Al-Cu-Co [43]. Однако это состояние, как следует из литературы, не стабильно в системе Al-Cu-Fe поскольку превышена теоретическая величина условной стабильности d-состояния с $e/a=2,1$.

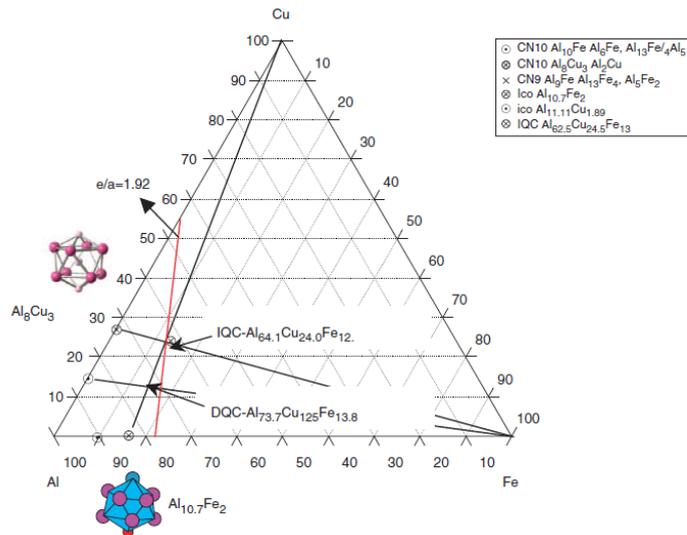


Рисунок 8. Принципиальная схема системы Al-Cu-Fe показывающая возможность существования нескольких КК состояний. [15]

Применение традиционных методов синтеза КК фаз из-за возможной сегрегации компонентов сопряжено с рядом трудностей: это малые области гомогенности, большая разница в температурах плавления и плотности компонентов. Поэтому для их получения используется специальная технология: быстрая кристаллизация расплавов, спиннингование и т.п.

Метод механического сплавления (МС) для получения образцов в неравновесном состоянии дает ряд преимуществ, особенно важных для получения КК материалов. Применение метода МС приводит к значительному расширению концентрационных интервалов существования фаз [24], что облегчает получение из них новых металлических материалов. Известны работы, посвященные приготовлению КК фаз в системе Al-Cu-Fe, в которой ico-фаза является термодинамически стабильной [44]. В исследовании [8] было показано, что прямое образование КК фазы в механореакторе возможно при использовании наиболее энергонапряженных режимов обработки и относительно высоких температурах. При сравнительно низких интенсивностях механообработки наблюдается образование пересыщенных твердых растворов на основе реагирующих компонентов и двойных интерметаллических соединений, которые

при нагревании через цепь твердофазных превращений [45] переходили в тройную КК фазу.

Анализ экспериментальных результатов показал, что фазовые и структурные превращения в тройной системе Al-Cu-Fe при МС и последующем нагреве определяются термодинамическими движущими силами протекающих процессов. Al-Fe фаза обогащенная железом, образуется раньше, нежели обогащенная медью фаза Al_2Cu . Энтальпия образования эквиатомного соединения AlFe, по абсолютной величине намного больше энтальпии образования фазы Al_2Cu , что и обуславливает преимущественное формирование энергетически более выгодных фаз на основе AlFe. Так же калориметрическая кривая механоактивированного состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ показывает ярко выраженный экзотермический эффект. Это означает, что несмотря на химическое отталкивание атомов Fe и Cu, тройные фазы более химически устойчивы, нежели двойные интерметаллиды. Т.е. тройные фазы Al-Cu-Fe системы, включая квазикристаллическую, характеризуются относительно прочной химической связью [8].

1.2.2. Система Al-Fe-Cr

Система Al-Fe-Cr изучена неоднократно, данные проанализированы и представлены в работе [46]. Строение диаграмм состояния при 1000° определяется взаимодействием двойных фаз $\mu-Al_4Cr$, $\eta-Al_{11}Cr_2$, Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $\lambda-Al_{13}Fe_4$, $\gamma-Al_8(CrFe)_5$ и четырех тройных- орторомбической $O_1-Al_7Cr_{16}Fe_8$, D_3 -декагональной состава $Al_{72}Fe_{12}Cr_{16}$, гексагональной $H-Al_7Cr_{16}Fe_8$ и $\epsilon-Al_{77}Cr_{21}Fe_2$ (рисунок 9 и таблица 5).

Фаза $\mu-Al_4Cr$ системы Al-Cr растворяет до 2,5 ат% железа. В диапазоне температур $700-1160^\circ C$ максимальная растворимость Cr в двойных Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $Al_{13}Fe_4$ составляет 6,5, 6,5 и 4,5 ат. % соответственно. Среди фаз системы Al-Fe только $Al_{13}Fe_4$ находится в равновесии с жидкостью при $1100^\circ C$. При 1000° на

диаграмме η -фаза содержит до 5 ат.% Fe. С увеличением концентрации железа повышается температура ее плавления с 865 до 1026°C.

Значительную область фазовой диаграммы между составами $Al_{76}Cr_{21}Fe_3$, $Al_{77}Cr_{18}Fe_6$, $Al_{76}Cr_{15}Fe_9 \sim Al_{73}Cr_{16}Fe_{11}$ и $Al_{72}Cr_{19}Fe_9$ занимает, стабильная до 1087°C орторомбическая O_1 -фаза с параметрами $a=3,27$, $b=1,24$, $c=2,34$ нм, которая находится в равновесии с высокотемпературной фазой $\gamma-Al_8(CrFe)_5$, существующей в широком интервале концентраций от 30 до 40 ат.% Al и сохраняющей стабильность при температурах 1060-1140°C. При замене Cr на Fe и сохранении концентрации Al в сплаве формируется узкая область существования КК d-фазы с составом $Al_{72}Cr_{13}Fe_{15}$ [47], сохраняющая устойчивость до 1096°C. Образец содержащий d-квазикристаллы состава $Al_{73}Cr_{14}Fe_{13}$ готовили методом индукционной плавки и исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции, а так же сканирующей электронной микроскопией. Отжиг проводился при 1075°C, при которой другие тройные фазы находятся в расплавленном состоянии. Орторомбическая ϵ -фаза существует ниже температуры 1055°C в небольшой (ограниченной ± 2 ат. %) области состава $Al_{77}Cr_{21}Fe_2$.

Изотермическое сечение Al-Fe-Cr (Рис. 9) при 1000°C определяет взаимодействие трех тройных фаз ϵ , O_1 и D_3 с ограниченными областями существования двойных интерметаллидов μ , η и широкой области γ твердого раствора.

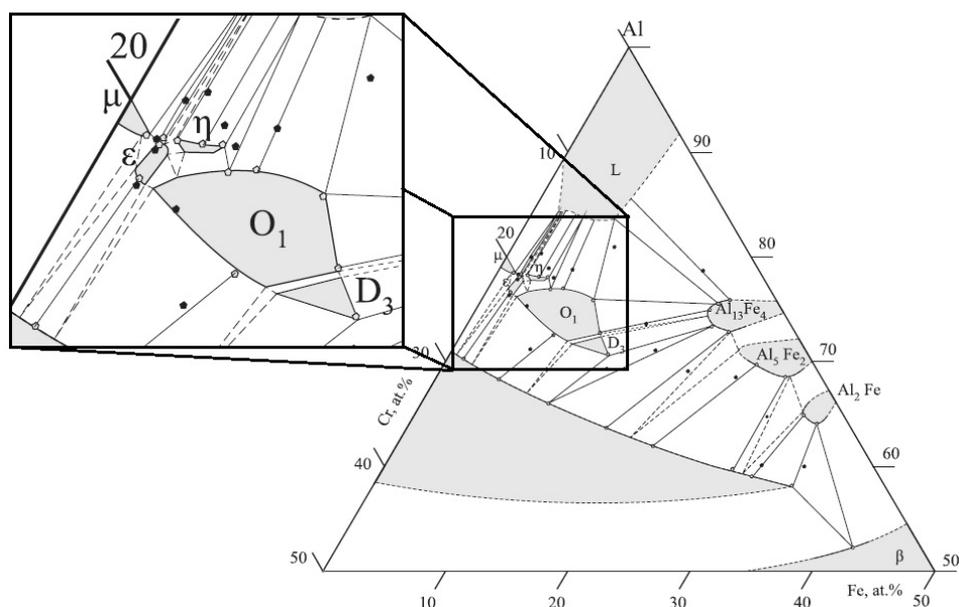


Рисунок 9. Изотермическое сечение системы Al-Fe-Cr при 1000°C [46].

Из-за трудностей с приведением в равновесие при температурах ниже 1000°C изотермические сечения построены только в области богатой Al. При температуре 900°C в составе, где существовала орторомбическая фаза O_1 формируются две новые фазы: гексагональная H и моноклинная θ , которые устойчивы в интервале температур 900-700°C (рисунок 10). Гексагональная тройная H-фаза с параметрами решетки $a=1,74$ нм, $c=4,14$ нм располагается в области составов $Al_{79}Cr_{14}Fe_7$, $Al_{82}Cr_{15}Fe_3$ и $Al_{82}Cr_{11}Fe_7$.

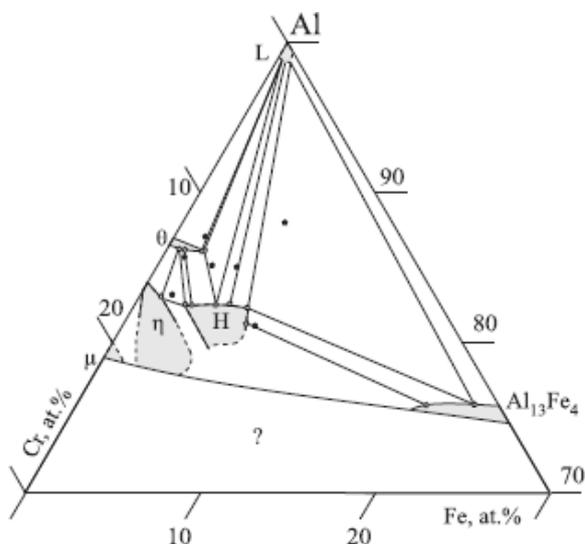


Рисунок 10. Изотермическое сечение системы Al-Fe-Cr при 700°C [46]

Таблица 5. Параметры решетки фаз системы Al-Fe-Cr.

№	Фаза	Параметры решетки, нм				Пространственная группа	Ссылка
		a	b	c	α, β, γ °		
1	Al ₂ Fe	0,488	0,646	0,880	$\alpha=91,7^\circ$ $\beta=73,3^\circ$ $\gamma=96,9^\circ$	<i>P1</i> / <i>тркл</i>	[48]
2	Al ₅ Fe ₂	7,656	6,415	4,218		<i>Cmcm</i> / орторомб	[48]
3	λ -Al ₁₃ Fe ₄	1,549	0,808	1,247		<i>C12/m1</i> / <i>мнкл</i>	[46]
4	γ - Al ₈ (Cr,Fe) ₅	1,282		0,795		<i>R3m</i> / гексагн	[46]
5	θ -Al ₇ Cr	2,519	0,757	1,095	$\beta=128,7^\circ$	<i>C2/m</i> / <i>мнкл</i>	[46]
6	μ -Al ₄ Cr	2,019	—	2,485		<i>P6₃/mmc</i> / гексагн	[46]
7	ϵ	1,249	3,469	2,020		<i>Immm</i> / орторомб	[46]
8	H	1,74	—	4,14		гексагн	[46]
9	O ₁	3,27	1,24	2,34		орторомб	[46]

В Al-Fe-Cr d-фаза имеет периодичность 1,2 нм вдоль оси десятого порядка и образуется в небольшом диапазоне концентраций вблизи Al₇₂Fe₁₂Cr₁₆. В работе [49] показано, что d-фаза не получается при кристаллизации, а только после изотермических отжигов. Структурно "совершенная" образовывалась при термической обработке 1075°C (чуть ниже температуры ликвидуса). Отжиг при 1000°C приводит к существенному искажению дифракционной картины d-фазы. Однако если выдержать образец при 1075°C (у авторов 66 часов), а затем термообработать при 1000°C структура d-фазы сохраняется без искажений. Квазикристаллическая d-фаза формируется в результате реакции $L + \lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4 + \gamma_1\text{-Al-Cr} \rightarrow D_3$ при температуре 1089°C. Орторомбическая O₁ и d-фаза переходят одна в другую при изменении концентрации алюминия. Приведение в равновесие сплавов при температуре ниже 1000° приводит к переходу d-фазы в орторомбическую O₁. Она считается кристаллическим аппроксимантом d-фазы из-за этого их рентгеновские дифрактограммы совпадают и отличить их можно только с помощью электронной просвечивающей микроскопии. В результате легирования метастабильного КК на основе двойного Al-Cr (состав Al₇₅Cr₂₅)

железом образуются стабильные тройные КК Al-Fe-Cr. Это свидетельствует о стабилизационном влиянии третьего компонента.

1.2.3. Система Al-Cu-Cr

Тройные системы Al-Cr-ПМ (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) интересны тем, что для них с учетом металлохимических критериев предсказаны возможные области существования КК соединений. Экспериментальное исследование соответствующих сплавов выявило расхождения результатов не только по составам тройных сплавов, но также и в их кристаллическом строении.

Фазовые равновесия в системе Al-Cu-Cr неоднократно исследовались в последней четверти 20-го века. Различия в виде диаграммы состояния связаны с данными о строении двойной системы Al-Cr, которые периодически изменялись и дополнялись. Во всем интервале концентраций тройная система изучена при температурах 600-800° С [50]. По данным работы [26] при комнатной температуре в системе открыто пять соединений в интервале концентраций 75-80 ат. % Al и 4-8 ат. % Cu. Для соединения состава $Al_{64,5}Cu_{31}Cr_{4,5}$ с орторомбической структурой рассчитаны периоды кристаллической решетки ($a = 0,4090$, $b = 0,3498$, $c = 0,2903$ нм). Эта фаза, по мнению авторов, родственна двойному соединению Al_4Cu_9 . К сожалению, подробной структурной информации эта работа не содержит. Необходимо подчеркнуть, что строение изотермических сечений и их различие было связано, главным образом, с неточностями в строении двойных систем Al-Cr и Al-Cu

Диаграмма системы Al-Cu-Cr во всем интервале составов исследована в работе [51]. Так же детально система Al-Cu-Cr в интервале температур 1000 - 700°С была изучена в работах [50, 26]. Образцы для исследований готовили методом индукционной плавки, затем изучались методами РФА, сканирующей электронной микроскопией с энергодисперсионным микроанализом и просвечивающей электронной микроскопией, отжигали 24-570 часов.

Составы изученных тройных сплавов отмечены на изотерме 800°C точками (рис. 11), а предполагаемые направления конод – представлены пунктиром. Расплав обозначен литерой L, а его область примыкает к системе Al-Cu. Двойные соединения системы Al-Cr – μ -Cr и η -Cr имеют незначительные области, растворяя не более 1 ат.% Cu. В свою очередь, фаза γ -Cr распространяется в направлении тройного κ -(Al₆₃Cu₁₉Cr₁₈) соединения, растворяя более 16 ат. % меди.

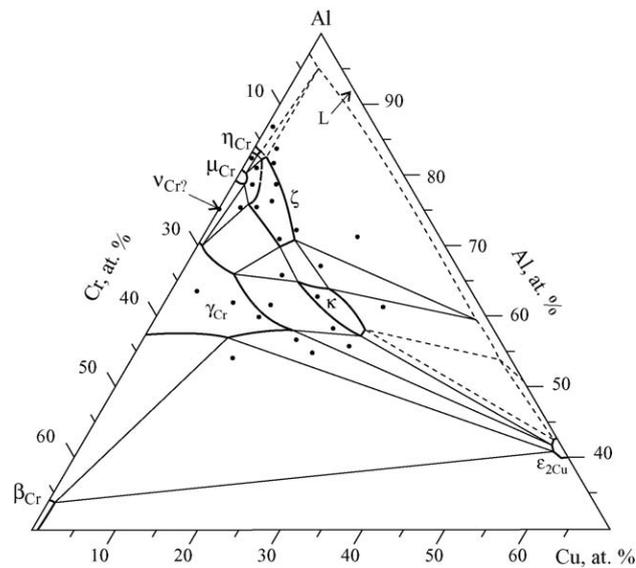


Рисунок 11. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Al-Cu-Cr при 800°C [50].

При температуре 800°C ξ -фаза занимает область ограниченную составами Al_{80,5}Cu₃Cr_{16,5}, Al₇₆Cu_{3,5}Cr_{20,5} и Al₇₂Cu_{7,5}Cr_{20,5} ат. %. Незначительное распространение тройного β -твердого раствора в область составов тройной системы Al-Cu-Cr скорее типично для систем Al-Cu-(Ni, Co, Rh). Косвенно это указывает на то, что химически сильно различающиеся элементы Cr и Cu в небольших пропорциях могут действовать подобно другим переходным металлам, расположенным в ПС между ними.

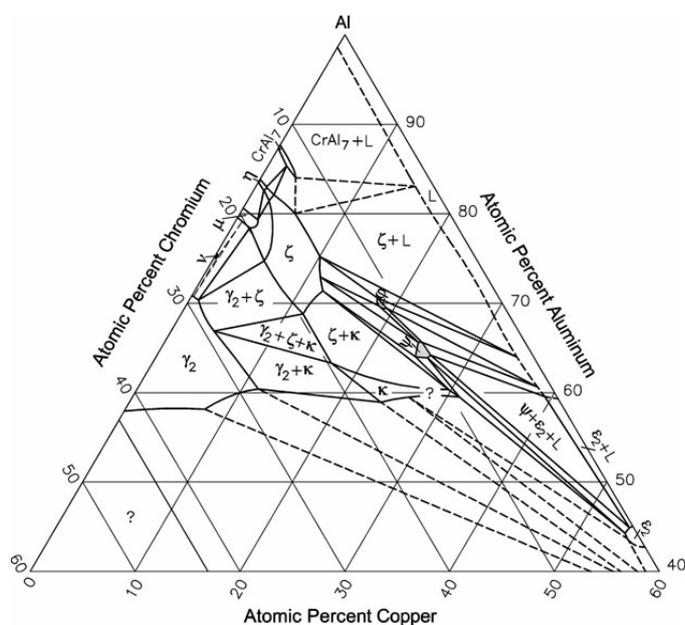


Рисунок 12. Изотермическое сечение диаграммы Al-Cu-Cr при 700°C [52].

Фазовые равновесия при понижении температуры претерпевают значительные изменения (рисунок 12). γ Cr-фаза распространяется в направлении двойной системы Al-Cu по изоконцентрате 60 ат. % Al, растворяя не более 15 ат. % меди. Области существования тройных ξ - и κ - фаз значительно увеличиваются. Так, ξ -фаза теперь ограничена составами $\text{Al}_{82}\text{Cu}_2\text{Cr}_{16}$, $\text{Al}_{75}\text{Cu}_4\text{Cr}_{21}$ и $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{11}\text{Cr}_{18}$. В работе [26] было установлено три новых тройных фазы, которые значительно усложняют строение изотермического сечения. Металлографическими методами при этой температуре найдено, что новые тройные соединения находятся в равновесии как ξ - и κ - фазами, так и расплавом. Состав тройной ψ - фазы определен как $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$, а ϕ -фаза образуется в сплаве с большим содержанием алюминия- $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{18}\text{Cr}_{11}$. Образование θ -фазы состава $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{13}\text{Cr}_{15}$ сопровождается изменением областей существования соединений находящимися с ним в равновесии (рисунок 12). Кристаллические структуры и параметры решеток фаз системы Al-Cu-Cr приведены в таблицах 2 и 6.

Экспериментальные данные показали, что в равновесие литые сплавы приходят очень медленно. Поэтому достижение равновесия при более низких температурах возможно только в композиционном диапазоне, смежном с Al-Cu.

Таблица 6. Параметры решетки фаз системы Al-Cu-Cr По данным работы [26].

Фаза	Состав фазы	Пространственная группа	Параметры решетки			
			a, нм	b, нм	c, нм	α, β, γ
γ_1	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_8\text{Cr}_{29}$	$I43m$ / куб	0,91	–	–	–
γ_2	$\text{Al}_{62}\text{Cr}_{38}$	$R3m$ / ромбоидр	1,27	–	0,79	–
ζ	$\text{Al}_{72}\text{Cu}_{13}\text{Cr}_{15}$	$R6_3/m$ / гексагн	1,77	–	1,26	–
β	$\text{Al}_{47}\text{Cu}_{33}\text{Cr}_{20}$	$Pm3m$ / куб	0,298	–	–	–
κ	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{19}\text{Cr}_{18}$	$F43m$ / куб	1,81	–	–	–
ϕ	$\text{Al}_{70}\text{Cu}_{18}\text{Cr}_{10}$	fcc	0,58	–	–	–
ψ	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$	Кубическая	1,26	–	–	–

О существовании стабильных КК фаз в сплавах системы Al-Cu-Cr сообщалось в ряде публикаций. Впервые ико-фаза получена в работе [53]. Там же утверждалось, что КК состояния в тройных системах Al-Cu с Cr, Mn и Fe формируются в области состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$, где (M = Cr, Mn, Fe), аперидические структуры в Al-Cu-Cr и Al-Cu-Fe системах стабильны до температуры 880°C. В работе [54] показано, что после кратковременного отжига слитка составом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ при 750° в течение 48 ч образуются две кристаллические фазы $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{10}$ и $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{14}\text{Cr}_{15}$. Первая фаза имеет гранцентрированную кубическую решетку с параметром 17,54 А. Вторая фаза - гексагональную с параметрами $a = 1,76$ нм и $c = 1,24$ нм. В статье [55] показано, что из расплава составом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ получался однофазный образец икосаэдрической структуры. Нагрев до 500° приводит к разложению i-фазы на 2 кристаллические фазы по эвтектонидной реакции: $i \rightarrow \zeta(\text{Al}_{72}\text{Cu}_{13}\text{Cr}_{15}) + \psi(\text{Al}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{10})$. ζ -фаза идентифицирована локальным микроанализом и просвечивающей микроскопией как гексагональная с параметрами решетки $a = 1,768$ нм и $c = 1,242$ нм, а ψ - фаза, методом электронной просвечивающей микроскопии, как кубическая с параметром $a = 0,877$ нм. Поскольку ζ -фаза ($\text{Al}_{72}\text{Cu}_{13}\text{Cr}_{15}$) обладает более высоким содержанием алюминия, а ψ ($\text{Al}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{10}$) более высоким содержанием меди, чем i-фаза ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$), предполагается, что кинетика эвтектонидного разложения

будет контролироваться диффузией атомов Al к фазе ζ , а так же атомов Cu к фазе ψ по фронту реакции.

В статье [56] методами просвечивающей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа обнаружено два икосаэдрических соединения $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ и $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$, для которых величина электронной концентрации равна $e/a=1,86$. На составе $Al_{77,7}Cu_{10,7}Cr_{11,6}$ с $e/a=2,09$ получена также и декагональная КК фаза. В работах [57, 58] стабильная декагональная фаза образовалась на составе $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$.

Авторами [56] методами просвечивающей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа обнаружены как икосаэдрические структуры составом $Al_{65}Cu_{24}Cr_{11}$ и $Al_{69}Cu_{21}Cr_{10}$ ($e/a=1,86$), так и декагональная КК фаза на составе $Al_{77,7}Cu_{10,7}Cr_{11,6}$ ($e/a=2,09$).

Декагональные состояния в сплавах получены только на быстрозакаленных образцах с составами $Al_{75-65}Cu_{15-20}Cr_{10-15}$. В статье [59] i-КК состояние порошкового материала получено методом механического сплавления (МС) на составе $Al_{67}Cu_{22}Cr_{11}$. В работах [60, 61] методом механоактивации литых и порошковых образцов в интервале составов $Al_{71-73}Cu_{11-12}Cr_{15-18}$ было подробно изучено влияние времени и интенсивности обработки смесей, а также режимы последующей термической обработке для получения декагональной фазы без примесей других соединений. Авторы отмечают, что установленная область стабильности d-фазы совпадает с результатами, полученными на быстро закаленных образцах.

Важно подчеркнуть, что образующиеся во всех трех двойных системах конгруэнтные эквиатомные фазы структурного CsCl-типа делят тройные ДС на две части с содержанием алюминия более 50 ат. % и менее. Промежуточные инконгруэнтные фазы КК типа образуются в сплавах по перитектическим реакциям.

Составы существующих КК областей или интервалов составов меняются от одной системы к другой в пределах концентраций 60–85 ат.% Al. Метастабильные КК найдены во всех двойных системах Al с d-переходными

металлами (ПМ) от V до Ni, от Mo до Pd и от W до Pt. Образование стабильных КК в тройных системах происходит на базе двойных интерметаллидов, в составе которых экспериментально установлены атомные полиэдры с поворотной симметрией 5- и 10-го порядка. Они ассоциируются с общей группой тройных систем Al–Cu–(Cr, Mn, Fe, Co, Ni), в которых существуют ико- и дека-структуры.

1.3.1. Система Al-Cu-Fe-Cr

В настоящее время развитие получили исследования многокомпонентных систем. Традиционно выбор составов сплавов и прогноз возможных фазовых состояний в сплавах 4-х компонентной системы основывается на информации о образующих её тройных ДС. Обзор данных о строении тройных систем Al-Cu-ПМ, где ПМ-переходные металлы Cr, Fe и (Mn и Co), показал, что значительный интерес к новым исследованиям тройных систем связан с открытием стабильных трехкомпонентных КК. Действительно, уточнение фазовых равновесий в системе Al–Cu–Fe ассоциируется с областью гомогенности i-КК фазы. Разнообразная информация о её составе и свойствах была собрана и проанализирована в работах [34-38]. В системах Al–Cu–Cr и Al–Cr–Fe вопрос о существовании областей стабильности КК структур до сих пор остается открытым. Так, существование устойчивых апериодических структур, сведения о которых приводятся в статьях [31, 55, 62], не подтверждены в работах [50, 26].

Установлено, что в тройных сплавах Al-Cu-(Cr, Mn, Fe, Co, Ni) с составом близким к $Al_{65}Cu_{20}$ -ПМ₁₅ образование ико- или дека-структуры зависит от концентрации и металлохимических свойств переходных металлов. Анализ строения диаграмм состояния показал, что металлы Cr, Co и Ni способствуют образованию декагональных КК, тогда как Mn, Fe - икосаэдрических [31, 3].

В работе [63] изучено легирование соединения $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ - Co. Введение 3 ат. % Co по данным РФА и электронной микроскопии не приводит к изменению фазового состава и микроструктуры i-Al-Cu-Fe. Типичная микроструктура нелегированного закаленного сплава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ состоит из трех фаз: i, λ и β -фаз.

После добавления 5 ат. % Со помимо *i*-КК в сплаве образуется другая КК *d*-фаза. Зарождение и рост *i*- и *d*- фаз осуществляется из переохлажденного расплава. При этом, чем выше скорость кристаллизации, тем больше доля образованных КК фаз и меньше кристаллических. При увеличении концентрации Со до 8 ат. % *i*-фаза в литом образце отсутствует, а формируется только *d*-КК фаза. После кристаллизации сплава с 15 ат.% Со получается однофазная *d*-структура.

Дифрактограмма сплава $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Co_5$, демонстрирует сосуществование икосаэдрической, декагональной и β -фаз. Оба КК имеют общие элементы симметрии с β -фазой и это указывает на то, что гетерогенное зарождение β -фазы происходит на растущей КК фазе при медленной кристаллизации. Следует отметить, что на рентгенограмме 2θ пик дека-фазы совпадает с (110) отражением для β -фазы, что делает вывод о механизме фазового перехода между КК состояниями неоднозначным.

При легировании Al-Cu-Fe марганцем фазовый состав аналогичен кобальтовой четверной системе: в быстрозакаленных образцах образуется *i*-фаза, а в отожженных формируется *d*-фаза. У авторов [64] в сплаве $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Mn_5$, полученном индукционной плавкой и отожженном при 880°C порядка 50 часов обнаружена стабильная дека-КК с разным периодом решетки, определенной по данным просвечивающей электронной микроскопии 1D: $a=1,84$ нм, $c=1,2$ нм, 2D: $a=4,14$ нм, $c=1,2$ нм, 3 D: $a=2,99$ нм, $c=1,2$ нм, где a - период перпендикулярный оси десятого порядка, c - период вдоль оси десятого порядка. При быстрой закалке четверного сплава $Al_{70}Cu_{10}Fe_7Mn_{13}$ образуется *i*-КК [65], которые после 1 ч отжига при температуре 850°C переходят в *d*-КК.

Результатов систематических исследований фазовых равновесий в системе Al-Cu-Fe-Cr в литературе не удалось найти. Изучение свойств в основном проводилось на отдельных сплавах. Использование металлохимических критериев для прогноза стабильных КК структур показало, что в четверной системе Al-Cu-Fe-Cr могут существовать области как тройных, так и четверных *i* и *d* фаз, а так же и многокомпонентные аппроксиманты близкого химического состава [66].

В литературе нет однозначного мнения о влиянии хрома на тройную Al-Cu-Fe КК фазу. Известно, что в структуру квазикристалла $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ относят к F-типу, в которой атомы более плотно упакованы, чем в примитивной структуре P i-типа. Так, в работе [67] показано, что добавление Cr в сплав Al-Cu-Fe дестабилизирует i-фазу и способствует образованию d-фазы. Икосаэдрический сплав $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ может растворять менее 1% Cr, при больших концентрациях фаза дестабилизируется.

При замене Fe на Cr в пределах 3-10%, происходит изменение структуры КК на d-тип. Параметры кристаллической решетки, определенные рентгеновской дифракцией, в плоскости перпендикулярной оси десятого порядка увеличиваются незначительно $a=0,452-0,454$ нм, и вдоль оси десятого порядка $c=1,225$ до $1,234$ нм. При изотермическом отжиге выше $500^{\circ}C$ четверных сплавов $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15-x}Cr_x$ ($x=3-10$) реализуется $i \leftrightarrow d$ фазовый переход, что подтверждается просвечивающей электронной микроскопией и РФА [66]. Образование КК в Al-Cu-Fe-Cr в значительной степени зависит от скорости кристаллизации [68]. При быстрой закалке i-co-фаза может формироваться во всем диапазоне составов в сплавах $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15-x}Cr_x$ ($x=0-15$). Так, при снижении скорости охлаждения количество d-фазы увеличивается, а i-фазы уменьшается.

В исследовании [69] легирование i- $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ хромом приводит к формированию в тонких поверхностных пленках двух новых тройных i-фаз состава: $Al_{80}Cr_{13}Fe_7$, $Al_{13}Cr_3Cu_4$. Утверждается, что образующиеся i-co-КК более устойчивы, чем i-фаза $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, которую использовали для напыления.

Анализ литературных данных четверных систем Al-Cu-Fe-(Co, Mn) показывает, что процесс легирования КК структур не приводит к их стабилизации и остается трудно предсказуемым. Даже незначительные добавки близких по свойствам переходных металлов в значительной степени изменяют фазовое состояние сплавов, а значит и химические свойства.

Особый интерес система Al-Cu-Fe-Cr представляет в связи с тем, что В четырехкомпонентных сплавах при малом содержании хрома (1-3 %) возможно существование исключительно ико-фазы, а при более высоком содержании

порядка 10 ат. % Cr только d-фазы. Замещение 3-5 ат. % Fe на хром должно изменить морфологию и фазовый состав образцов после кристаллизации расплава. На итог образования i и d-фаз в литых сплавах в значительной степени влияет скорость кристаллизации, а так же температура и время термической обработки. В диапазоне концентраций от $Al_{65}Cu_{20}Fe_{12}Cr_3$ до $Al_{65}Cu_{20}Fe_3Cr_{12}$ возможно сосуществование сразу двух родственных КК структур [70] количество которых и морфологию можно установить только экспериментальным путем.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Методика приготовления образцов.

2.2. Методы исследования

Сплавы Al-Mn и открытые позже новые КК фазы, которые, в основном, получали методами быстрой закалки, считались метастабильными [71]. Неустойчивые КК могут быть синтезированы с помощью таких методов, как конденсация из пара, затвердевание после магнетронного напыления и т.п. [72, 73]

Новые возможности для экспериментального исследования необычных свойств сплавов с КК структурой появились после открытия в тройных системах Al-Cu-Fe (Ru, Co, Mn) термодинамически стабильных икосаэдрических фаз, кристаллизующихся непосредственно из расплавов [53]. Разнообразные методы сплавления, которые используются для получения сплавов и металлических соединений, широко применяются и для синтеза КК материалов. Аперидические кристаллы образуются в этом случае путём формирования в расплавах ико-центров зарождения и их последующего роста при кристаллизации. Особенностью фазовых равновесий и строения диаграмм состояния систем, в которых образуются КК фазы, является участие КК в перитектических процессах, которые редко завершаются полностью [36]. Найдено, что стабильные *i*-фазы образуются и при обычных условиях затвердевания. При этом, как правило, в литых образцах образуется многофазная микроструктура, сильно зависящая от исходного состава шихты и режимов кристаллизации [33, 35].

Использование методов механического сплавления для получения КК состояния образцов определенного (заданного) состава имеет ряд преимуществ. Все возможные реакции взаимодействия компонентов протекают в твердой фазе, что позволяет избежать проблем флуктуации концентрации компонентов в жидкой фазе и изменения состава образцов в результате нескольких переплавов слитков [8]. При механическом сплавлении на начальных этапах (1-3 часа) в зависимости от соотношения компонентов в обрабатываемой смеси Al-Cu-Fe

возможно образование различных двойных интерметаллических соединений. Так, если в смеси существует избыток Cu, то образуется Al_2Cu , а если – Fe, то β -твердый раствор. С увеличением времени обработки происходит изменение фазового состава и уменьшение размера частиц. При больших временах наблюдается полная гомогенизация смеси и приближение к среднему химическому составу сплава. Последующая термообработка механоактивированных порошков в виде β -твердого раствора на основе Al приводит к образованию новых тройных и двойных интерметаллидов. При содержании Al в смеси более 75-70 ат.% возможно образование кристаллической тройной ω -фазы, а при содержании Al порядка 65-60 ат.% происходит формирование стабильной ϵ -фазы.

Исследования синтеза КК соединений в системе Al-Cu-Fe методом механоактивации [44] показали, что механическое сплавление (МС) порошковой смеси исходных металлов не приводит непосредственно к образованию КК фазы даже после 380 часов обработки, а получается метастабильная гомогенная нанокристаллическая смесь. Поэтому для формирования стабильной КК-фазы с гранцентрированной решеткой требуется дополнительная температурная обработка. Это связано с тем, что стабильные КК обладают высокой степенью совершенства решетки, а это конфликтует с введением в процессе МА фазонных дефектов и беспорядка в структуре. Установлено, что для улучшения объемной доли КК-фазы наиболее целесообразно сочетание кратковременного МА с последующим низкотемпературным отжигом [45].

Применяемое в последнее время механическое измельчение (МИ) является специфическим методом получения микрокристаллического и наноразмерного состояния металлических материалов.

Если литой сплав подвергается МИ, то в результате появляются точечные дефекты, которые приводят к ускоренной диффузии атомов. Атомное разупорядочение может индуцировать фазовые превращения в интерметаллических соединениях. Найдено, что высокоупорядоченная i -фаза переходит в разупорядоченную β -фазу [74].

Таблица 7. Составы сплавов и механоактивированных (МА) образцов, в атомных процентах.

Al-Cu-Fe				Al-Cu-Fe-Cr					(МА) Al-Cu-Fe-Cr				
№	Al	Cu	Fe	№	Al	Cu	Fe	Cr	№	Al	Cu	Fe	Cr
1	64	24	12	7	65	25	3	7	12	64	24	12	–
2	61	27	12	8	65	25	5	5	13	65	25	10	–
3	59	29	12	9	65	25	7	3	14	65	25	5	5
4	62	29	9	10	65	20	10	5	15	70	20	5	5
5	61	25	14	11	70	20	5	5					
6	65	25	10										

Таблица 8. Навески (масса образца 2 г.) для приготовления сплавов и механоактивированных образцов, в граммах.

Al-Cu-Fe				Al-Cu-Fe-Cr					(МА) Al-Cu-Fe-Cr				
№	Al	Cu	Fe	№	Al	Cu	Fe	Cr	№	Al	Cu	Fe	Cr
1	0,88	0,78	0,34	7	0,91	0,82	0,09	0,19	12	0,88	0,78	0,34	–
2	0,82	0,85	0,33	8	0,9	0,82	0,14	0,13	13	0,90	0,81	0,29	–
3	0,71	0,95	0,34	9	0,90	0,82	0,20	0,08	14	0,9	0,82	0,14	0,13
4	0,83	0,92	0,25	10	0,91	0,66	0,29	0,14	15	1,02	0,69	0,15	0,14
5	0,82	0,79	0,39	11	1,02	0,69	0,15	0,14					
6	0,90	0,81	0,29										

Отработка метода синтеза, проверка и установление оптимальных режимов проводилась на изученной системе в которой установлена область существования КК фазы [39], установлена реакция кристаллизации, для которой известны температурные и временные интервалы фазовых переходов [36].

Исходными материалами для плавки служили Al чистотой 99,9%, электролитическая медь, карбонильное железо и электролитически рафинированный хром. Образцы сплавов готовили трехкратным переплавом навески металлов (навеска 2 г) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в инертной атмосфере аргона, время плавки 30 секунд при напряжении 75 V. Составы сплавов и механоактивированных (МА) образцов,

а так же навески для приготовления сплавов и МА образцов представлены в таблицах 7 и 8.

Валовой состав слитков после сплавки проверяли рентгенофлюоресцентным анализом. Значения параллельных опытов совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Из таблицы 9 видно, что после плавки образцы сохранили заданный состав (незначительный угар 3 и 4 сплавов не повлиял на соотношение компонентов в слитках).

Таблица 9. Результаты энергодисперсионного и рентгенофлюоресцентного анализов слитков после плавки Al-Cu-Fe системы.

№ образца	Состав	Результаты рентгенофлюоресцентного анализа, ат. %			Результаты энергодисперсионного микроанализа, ат. %		
		Al	Fe	Cu	Al	Fe	Cu
1	Al ₆₄ Cu ₂₄ Fe ₁₂	64,0	12,1	24,0	64,0	11,9	24,1
2	Al ₆₁ Cu ₂₇ Fe ₁₂	61,1	11,8	27,1	60,7	11,8	27,5
3	Al ₅₉ Cu ₂₉ Fe ₁₂	58,0	11,6	30,4	58,2	11,8	30,1
4	Al ₆₂ Cu ₂₉ Fe ₉	61,4	8,5	30,1	61,5	8,9	29,6
5	Al ₆₁ Cu ₂₅ Fe ₁₄	61,1	13,9	25,0	61,1	13,9	24,9
6	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	64,4	10,7	25,0	64,3	10,9	24,8

Разные размеры частиц порошков требуют различной энергии механической обработки (времени помола). Поэтому особое внимание уделялось контролю размера исходных порошков металлов. Для механоактивации использовали порошки с чистотой выше 99,9% алюминия (размер частиц 10-20 мкм), железа армко (размер частиц 40-60 мкм), меди электролитической (размер частиц 10-20 мкм) и электролитического рафинированного хрома (размер частиц 20-40 мкм), гистограммы представлены на рисунке 13. Смеси активировались в лабораторной вибрационной шаровой мельнице с удельной энергонапряженностью 5 Вт/барaban. Масса образцов составляла 2 грамма, соотношение массы шаров к массе порошка составляет 12:1, шары изготовлены из стали марки ШХ-15, диаметр 6,5 мм. Обработка проводилась в атмосфере аргона. Через каждые 30 минут активацию останавливали для охлаждения барабана и

обрабатываемой смеси. Для химического анализа промежуточных состояний и контроля размера частиц активируемой смеси через определенное время обработки проводился отбор проб. Размеры частиц оценивали согласно методике [75].

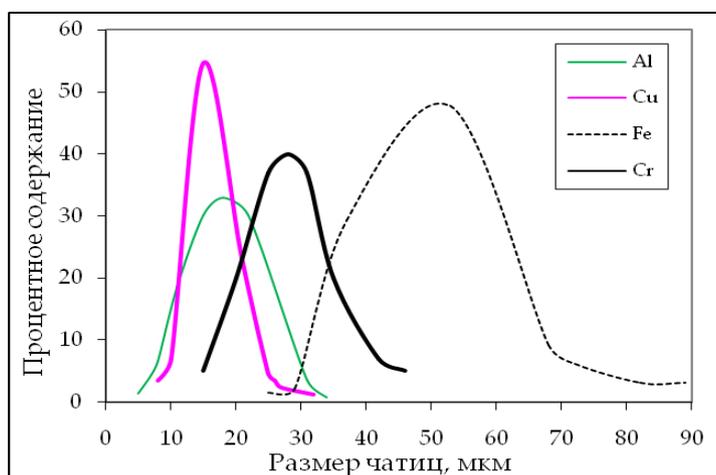


Рисунок 13. Результаты анализа размера частиц исходных порошков металлов.

Получение однофазного КК литого образца можно значительно ускорить, если использовать предплавление, когда в результате плавки не сильно меняется состав, а потом непродолжительной (короткой) механической обработкой можно получить смесь из которой, в результате кратковременных термических обработок образуется однофазный квазикристаллический материал.

Термическую обработку образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах, в лабораторной электропечи SNOL 7,2/1100. Кратковременную ТО в калориметре (по достижении соответствующей температуры в атмосфере аргона образцы выдерживали 10-30 минут, затем охлаждали со скоростью 50°C/мин). Температуру гомогенизирующего отжига выбирали с учетом данных ДСК.

После открытия КК соединений изучались разные способы синтеза iso и d-фаз. Методом традиционной плавки получить однофазную систему не удалось, потому что в результате плавки сплавы выходят из состава из-за того, что

температуры значительно выше ликвидуса. Между ликвидусом и солидусом, для сплавов этого состава, существует широкий интервал температур кристаллизации и он приводит к тому, что в образце формируется исо-структура. Большая разница температур ликвидуса и солидуса позволяет сохранить состояние зародышей формируемого КК кластера. Как известно КК соединения относят к электронным и они имеют узкую область гомогенности и кристаллизация идет по перитектическому механизму [3, 15]. Из-за этого при охлаждении реакции не доходят до конца. Продукты кристаллизации настолько разнообразны, что подбирались составы образцов с разным содержанием Al, Cu, Fe. Суммарное содержание Cu и Fe позволяет стабилизировать КК состояние. Затем синтезировали состав, отвечающий i-фазе из порошков методом механоактивации, который имеет ряд своих особенностей. Этот метод позволяет синтезировать образец заданного химического состава. Если измельчать порошки до наносостояния, то очень трудно сохранить свойства и большую роль будут играть побочные процессы, такие как окисление, загрязнение смеси материалами шаров. Если растить КК из порошковой смеси, то это длительный процесс [24], если механосплавлять, то в результате перемешивания получатся сначала двойные фазы, которые впоследствии взаимодействуют с оставшимся металлом, а из них образуется тройная фаза, но не в одном случае после механоактивации не получено i или d фазы, а КК состояние порошковой смеси может быть получено только после термообработки, которая устанавливается по данным ДСК.

2.2.1. Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Для электронной микроскопии и дюротрии образцы запаивались в пластик с медной токопроводящей матрицей, затем обрабатывались на станке MECAPOL и шлифовальных кругах различной зернистости. Окончательное

полирование осуществлялось на алмазных пастах. После полировки образцы тщательно отмывались спиртом в ультразвуковой ванне.

Для изучения свойств сплавов системы Al-Cu-Fe, после плавки проводилось определение химического состава образцов методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА). Микроструктуры представлены на рисунке 14. На каждом образце съемка проводилась в областях, выделенных цветом. (средний результат определений представлен в таблице 9).

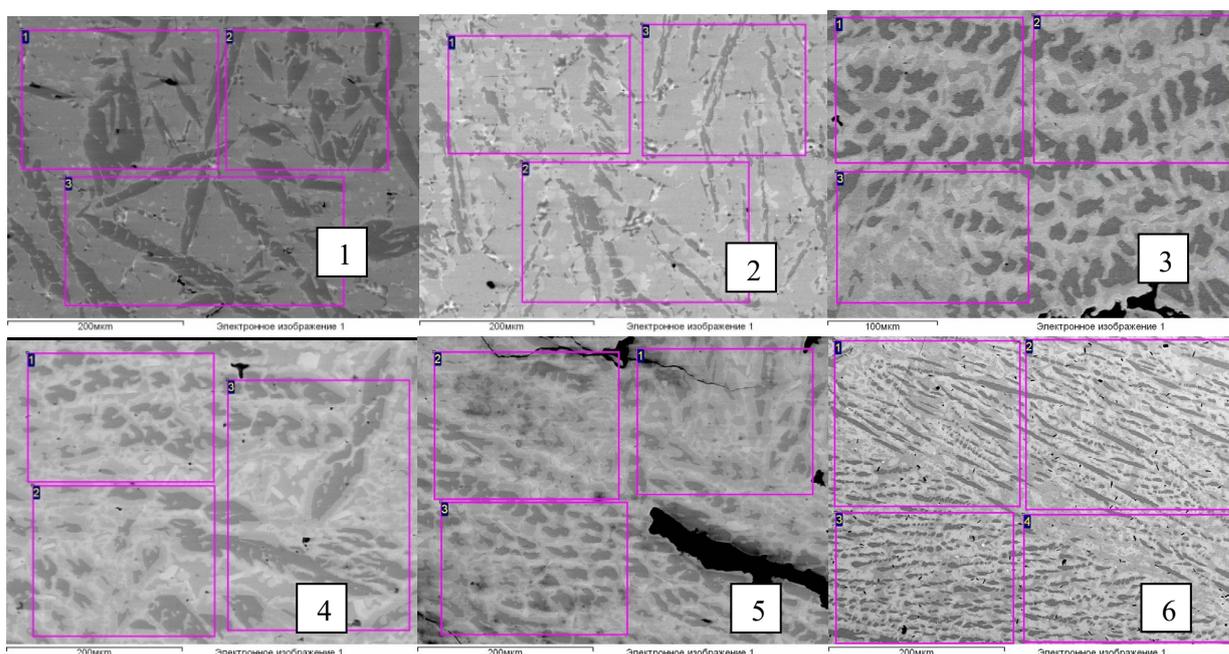


Рисунок 14. Микроструктуры сплавов: 1 - $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, 2 - $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$, 3 - $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, 4 - $Al_{62}Cu_{29}Fe_9$, 5 - $Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$, 6 - $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$.

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

данных, в которую занесены готовые данные о стандартах для всех элементов. Ошибка данного метода измерений составляет ± 2 отн. %.

Качественный фазовый анализ проводился в два этапа. Сначала по данным ЭДМА и микроструктурного анализа образцов устанавливались составы кристаллических фаз, их количество и морфология. И второй этап: проведение рентгенофазового анализа методом порошка. Индексация фаз осуществлялась путем сравнения основных дифракционных пиков со штрих-диаграммами соединений, взятых из существующих баз данных JCPDS.

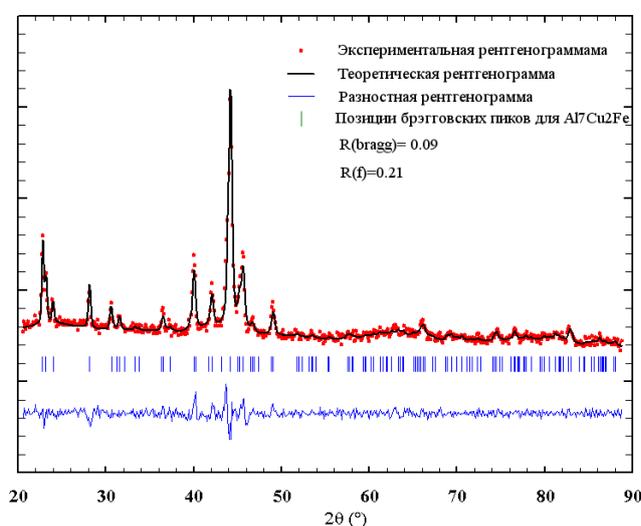


Рисунок 15. РФА гомогенизированного сплава Al_7Cu_2Fe .

Поскольку образцы состояли больше чем на половину из алюминия то в качестве стандарта использовался гомогенизированный сплав Al_7Cu_2Fe , который так же использовался для более точной калибровки прибора авторами в работе [33]. Соединение $\omega-Al_7Cu_2Fe$ использовали из-за того, что эта фаза присутствует в исследуемых образцах тройной системы Al-Cu-Fe, имеет близкий состав, является аппроксимантом для икосаэдрической КК фазы и позволяет снизить величину поправок на матричные эффекты, влияния различий в химических сдвигах линий и форме пиков. Рентгенограмма приведена на рисунке 15. Ошибка измерения количеств элементов при использовании стандарта снижается до $\pm 0,5$ отн. %. Состав гомогенного стандарта $\omega-Al_7Cu_2Fe$ подтверждали с помощью электронной

микроскопии и рентгенофазового анализа приведенного на рисунке 16. Обработка результатов проводилась с помощью программы «INCA» методом ХРР, которая учитывает поправки на атомный номер и эффект поглощения.

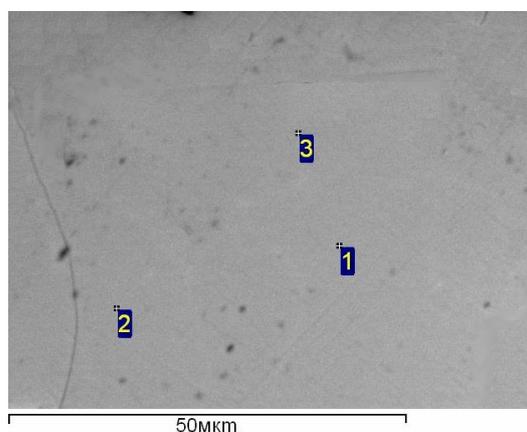


Рисунок 16. Микроструктура и рентгенограмма однофазного образца (ω -фаза) состава $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ

Сплавы для рентгенофазового анализа (РФА) измельчались в агатовой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка.

РФА осуществлялся методом порошка на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) на CuK_{α} – излучении с автоматической щелью 16 мм, (съемка с автоматической щелью позволяет получить лучшее разрешение дифрактограммы, особенно на малых углах, чем с фиксированной щелью). Использование фиксированного угла щели в 1° и преобразование дифрактограммы в интервале углов от $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 105^{\circ}$ с шагом $0,01^{\circ}$ позволяет снизить фон. Время экспозиции в каждой точке составляло 3 секунды. При РФА такие параметры как скорость сканирования и время экспозиции поддерживали постоянной для всех образцов. Это способствует упрощению процедуры идентификации фаз, уточнения параметров решетки и оценки количества фаз с помощью метода Ритвельда.

Качественный фазовый анализ проводился в два этапа. Сначала по данным микроструктурного и ЭДМА анализа образцов устанавливались составы

кристаллических фаз, их количество и морфология. А затем проводилась индексация обнаруженных фаз путем сравнения основных дифракционных пиков со штрих-диаграммами соединений, взятых из существующих баз данных JCPDS. Критерием правильности первичной оценки служит совпадение положения рефлексов стандарта и образца. Используемый для теоретического расчета рентгеновских спектров квазикристаллов математический аппарат традиционно опирается на существующие в литературе экспериментальные данные по электронной дифракции КК структур.

Обработка рентгенограмм проводилась с использованием пакета программ X-ray. Идентификация фаз проводилась программой качественного анализа «PHAN» по рентгеновским спектрам из базы данных картотеки JCPDS, которая содержит информацию о структуре и параметрах соединений из справочника Pearson's Handbook, а также периодической научной литературы журналов «Кристаллография», «Less-Common Metals» и «Acta Crystallographica».

Анализ спектров осуществлялся с помощью программы количественного фазового анализа «PHAN%», которая использует для расчета процентного содержания фаз модернизированный метод Ритвельда, что позволяет рассчитывать количества не только кристаллических, но так же квазикристаллических и аморфных фаз [76].

Как правило, модельные спектры в программе «PHAN%» рассчитываются с учетом вкладов блочного и деформационного уширения, приводящего к смещению линий, пример расчета представлен в таблице 10. Отделение фона при сравнении проводится во всем интервале съемки. Степень аппроксимирующего полинома выбирается исходя из методики [76]. Уточнение или градиентная минимизация, проводится по методу Ньютона [76].

Таблица 10. Пример количественной обработки данных по методу Ритвельда в программе PHAN% i-KK фазы.

Данные (результатов) расчета методом Ритвельда по программе PHAN% KK фазы.			
Имя файла со спектром :	c:den\2D17_750.TXT		
Маркировка :	2d1 (Al64Cu24Fe12) 7h +TA 750°C		
03.04.14			
Излучение Cu	Длина волны излучения	(анг.)	
1.54178			
Интервал и шаг съемки по 2*ТЕТА (град.) :	20.000 - 90.000 ; 0.100		
Число точек съемки	701		
Экспозиция на точку съемки (сек.)	3.0		
Максимум спектра (имп.)	6692		
Минимум спектра (имп.)	525		
<hr/>			
Минимум квадратичной формы	4332		
Значение минимума при адекватности модели	671 ± 37		
<hr/>			
Веса точек съемки	1 - 1		
<hr/>			
Фаза	Объемная доля (%)		
Весовая доля (%)			
<hr/>			
Al65 Cu20 Fe15	-icosahedral	100.0 ± 0.0	
100.0 ± 0.0			
<hr/>			
Фаза	Al65 Cu20 Fe15	-icosahedral	JCPDS 49-1511
ортр н.у. (HKL)+0			
Параметры решетки :			
A	(*)	14.86876 ± 0.00088	анг.
B	(*)	16.82693 ± 0.00178	анг.
C	(*)	16.07187 ± 0.00042	анг.
Диаметр блока Коши (*)			
335 ± 4 анг.			
Среднеквадратичная микродеформация Гаусса (*)			
0.010 ± 0.036 %			
<hr/>			
Оптимальные параметры фона (коэффициенты при полиномах Лежандра в имп.) :			
B0	(*)	644 ± 1	
...			
B25	(*)	-46 ± 7	
Максимум фона 762 имп.			
Минимум фона 556 имп.			

Квазикристаллы, являющиеся подклассом металлических соединений с аперiodическими структурами, подразделяются на два множества, различающиеся точечными группами симметрии. К первой группе относят хорошо известные несоизмеримые модулированные и сложные структуры (Pmmm) [77]. Ко второй – структуры с некристаллографическими точечными группами симметрии, к которым принадлежат непосредственно КК ($Fm\bar{3}5$). Экспериментально установлено, что аперiodические КК структуры состоят (упаковкой) заполнением пространства без пустот структурными единицами икосаэдрического типа определенной последовательностью (атомной декорацией) [10].

Самым распространенным способом описания структуры икосаэдрических КК является метод срезов и проекций. В этом методе используется математическая конструкция 6-мерной кубической решетки, из которой вырезается часть, называемая областью заселения (occupation domain). Если эту область проектировать в 3-мерное пространство, то попавшие в проекцию этого среза узлы принимают за позиции атомов в КК.

Общепринятая модель срезов 6-мерного куба позволяет приписать 6-кратные индексы дифракционным пикам на рентгенограммах икосаэдрических фаз и вычислить величину т.н. периода квазирешетки [78], однако эта величина ни в одной работе не связана каким-либо образом с параметрами реальной трехмерной структуры икосаэдрических фаз.

Иррациональные аппроксиманты (АПР) отличаются от периодических структур малыми неперiodическими смещениями отдельных атомов или последовательностью объединения атомных икосаэдрических кластеров. Отмечается, что сложные кристаллические фазы обнаруживают локальный изоморфизм с квазикристаллами, поэтому с погрешностью КК структуры можно представить как их составную часть. Известно, что многокомпонентные кристаллические фазы с большой кристаллической решеткой, как и КК, аппроксимируются кубической периодической решеткой с утроенным периодом $3a_6$ [5].

На тесную связь структуры аппроксиманта и квазикристалла указывает сходство их дифракционных картин. Наиболее интенсивные дифракционные пики кристаллических АПР расположены вблизи аналогичных пиков родственных им КК. Ещё одним указанием на локальный изоморфизм КК и соответствующих им аппроксимантов является когерентная ориентационная связь их зёрен. КК часто образуются вблизи состава АПР, поэтому одним из способов поиска новых КК соединений является исследование композиционных областей вблизи составов их кристаллических АПР [4].

Сложность РФА образцов с незначительными различиями структур фаз, присутствующих в образце, связана с наличием ряда близких и плохо разрешаемых пиков разной интенсивности. Статистический структурный факторный анализ, включающий сведения о пространственной группе фазы, числе уточняемых параметров с величинами стандартных отклонений, факторов достоверности дает возможность правильно оценивать адекватность различных моделей по процедуре уточнения исследуемого спектра. Сравнение полученной информации по отклонению от идеализированной модели позволяет выбрать наиболее адекватную.

В КК невозможно выделить единственную трехмерную периодическую подсистему сильных брегговских рефлексов, и следовательно, в них не существует средней кристаллической структуры с трехмерной периодичностью. Поэтому в качестве модели КК фазы подбирались кристаллические аппроксимантные фазы близкие по составу, с известной структурой, параметрами решетки, пространственной группой и занесенные в картотеку JCPDS.

Сходимость модели с экспериментальной дифрактограммой проверялась полнопрофильным анализом Fullprof [79]. Анализ основан на минимизации разности между наблюдаемым спектром и расчетным с использованием МНК метода. На начальном этапе вводятся приближенные значения параметров всех возможных фаз, которые уточняются на последующих циклах обработки до наилучшего критерия сходимости теоретического спектра (штрих диаграммы возможных структур) и данных рентгеновских дифрактограмм.

В качестве модели d-фазы использовали кристаллический аппроксимант O_1 с параметрами решетки $a=2,366$ нм, $b=1,227$ нм и $c=3,252$ нм [70] (положение и интенсивность рефлексов представлена на рисунке 17а). В ней d-фаза отнесена к пространственной группе $R\bar{3}m$. Полученные факторы сходимости составляют $R_{\text{Bragg}}=0,019$, $R_f=0,018$, $\text{GoF}=0,45$. Данные по расчету модели методом Ритвельда для d-фазы представлены в таблице 11. При комнатной температуре аппроксимантная фаза O_1 является орторомбической и структурно схожа с декагональной фазой. Электронограммы O_1 -фазы показали её кристаллическую природу, а также близкое сходство с D-фазой. В свою очередь, орторомбическая ячейка состоит из атомных кластеров с псевдо-декагональной симметрией [70].

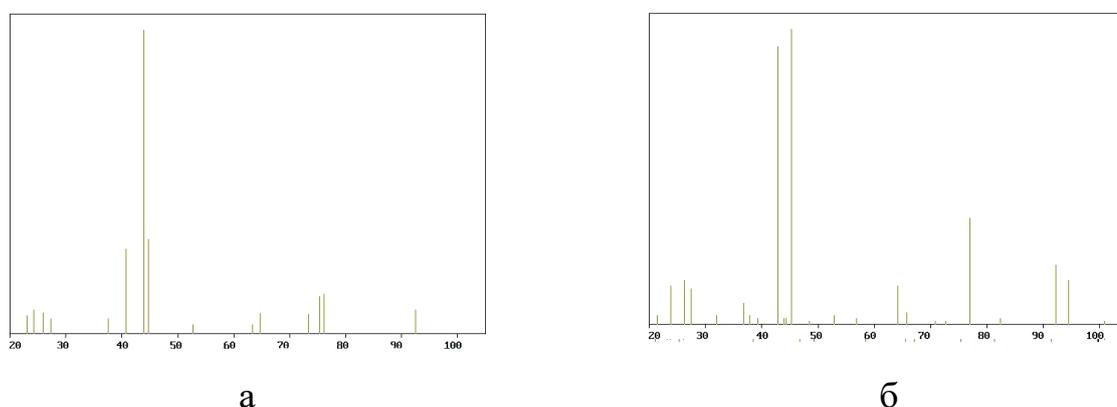


Рисунок 17. Модельные спектры для: а) декагональной фазы, б) икосаэдрической фазы.

Микрокристаллическая структура АПР схожа с d-фазой, при высоких температурах аппроксиманты переходят в КК декагональную фазу, если размеры кластеров АПР и КК одинаковы [70]. Так же в этой работе сделан вывод о том, что переход микрокристаллов-квазикристаллов может быть связан с флуктуациями состава благодаря атомному перестроению различных видов зародышевых кластеров.

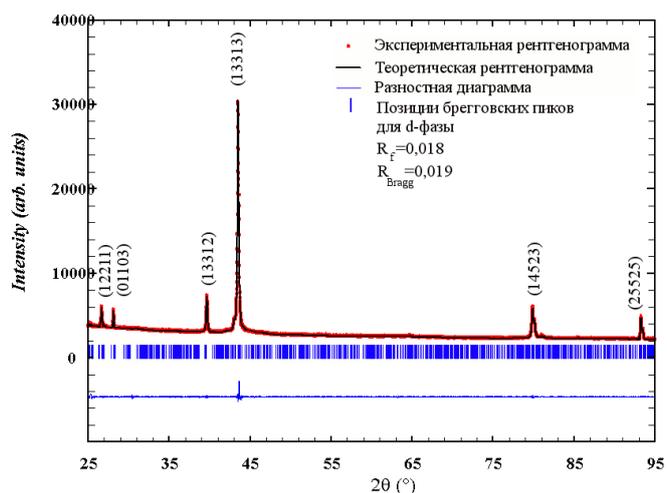


Рисунок 18. Результат уточнения порошковой дифрактограммы d-КК образца ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$), в качестве модели использовали орторомбическую решетку с пространственной группой Pmmm.

На рисунке 18 представлена рентгенограмма по которой проводилось уточнение с помощью метода Ритвельда модели d-КК, показывающая наблюдаемый рентгеновский профиль (черным цветом), расчетный профиль (красная линия) и разность между ними (синяя линия). Рассчитанный профиль был основан на структурной модели, предложенной в работе [67]. Вертикальные линии относятся к расчетным пиковым позициям d-фазы.

Таблица 11. Данные для расчета модели по методу Ритвельда для d-фазы.

Параметр	Данные
Структура	$\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Cr}$
Пространственная группа	Pmmm
Кристаллическая решетка	Орторомбическая
Параметры ячейки (Å)	$a=23,6599, b=12,2700, c=32,5200$
Диапазон углов 2θ	24,00-95,00
Zeroshift (сдвиг нуля)	-0,01600
Peak profile (Профиль линий/рефлексов)	Pseudo-Voigt ($pV(x) = \text{ETA} * L(x) + (1 - \text{ETA}) * G(x)$)
Параметры функции уширения пиков	$U = 0,032133, V = -0,008000, W = 0,009000$
Asymmetry parameters	$P_1 = 1,00000, P_2 = 0,00000$
Total number of reflections (of X phase)(Количество рефлексов)	11124
Reliability factors (Факторы адекватности модели)	$R_{\text{Bragg}} = 0,019, R_f = 0,018, \text{GoF} = 0,45$

Использование тройной ω -Al₇Cu₂Fe фазы с тетрагональной решеткой, параметрами $a=0,633$, $c=1,481$ нм и пространственной группой $P4/mnc$ в качестве модели d-фазы не привело к удовлетворительным результатам уточнения. Как показал расчет, существует значительное расхождение между ω -Al₇Cu₂Fe фазой и дифракционными данными d-фазы в этом варианте. Полученные значения R-факторов ($R_{bragg}=3,41$, $R_f=2,65$, $GoF=6,68$) не являются удовлетворительными. Поэтому данная модель была отвергнута.

Таким образом, модель орторомбического аппроксиманта O_1 является наиболее адекватной для расчета количества d-фазы по методу Ритвельда, поэтому ее и использовали при расчете процентного содержания d-фазы.

Для выбора модели i-фазы использовано 3 структуры: кубическая, тетрагональная и орторомбическая, параметры которых известны и описаны в литературе [77].

Использование кубической решетки с параметром $a=0,633$ нм [5] и пространственной группой $Pm\bar{3}m$ в качестве модели для уточнения икосаэдрической фазы не дало удовлетворительных результатов ($R_{bragg}=16,94$, $R_f=9,62$, $GoF=1,76$). Как показало уточнение, существует значительное расхождение между кубической моделью и дифракционными данными i-фазы в этом варианте. Поэтому данная модель была отвергнута.

Затем для сопоставления и уточнения в качестве модели использовалась структура тройной ω -Al₇Cu₂Fe фазы. Она близка по составу к КК Al₆Cu₂Fe, обладает тетрагональной решеткой с периодами $a=0,633$ и $c=1,481$ нм с пространственной группой $P4/mnc$. Полученные значения R-факторов ($R_{bragg}=4,739$, $R_f=5,887$, $GoF=1,24$) заметно хуже, чем для орторомбической структуры. Они превышают данные для первой модели и поэтому модель ω -фазы также не применялась в дальнейшем.

Так же в количественных расчетах фазового состава образцов использовали данные картотеки JCPDS 49-1511 (положение и интенсивность рефлексов представлена на рисунке 176), составленной по материалам работы [77]. В ней i-фаза отнесена к пространственной группе $Pmmm$ и обладает

орторомбической решеткой с параметрами решетки $a=14,868 \text{ \AA}$, $b=16,840 \text{ \AA}$, $c=16,024 \text{ \AA}$. Результаты расчета приведены в таблице 12 и рентгенограмма по которой проводилось уточнение представлена на рисунке 19.

Таблица 12. Данные для расчета модели по методу Ритвельда для *i*-фазы.

Параметр	Данные
Структура	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$
Пространственная группа	Pmmm
Кристаллическая решетка	Орторомбическая
Параметры ячейки (Å)	$a=14,868$, $b=16,840$, $c=16,024$
Диапазон углов 2θ	20,00-100,00
Zeroshift (сдвиг нуля)	0.00000
Peak profile (Профиль линий/рефлексов)	Pseudo-Voigt ($pV(x)=\text{ETA} * L(x) + (1 - \text{ETA}) * G(x)$)
Параметры функции уширения пиков	$U = 0.081304$, $V = -0.087240$, $W = 0.035766$
Asymmetry parameters	$P_1=0,70000$, $P_2=0,00000$
Total number of reflections (of X phase)(Количество рефлексов)	1135
Reliability factors (Факторы адекватности модели)	$R_{\text{Bragg}}=0,041$, $R_f=0,044$, $\text{GoF}=1,62$

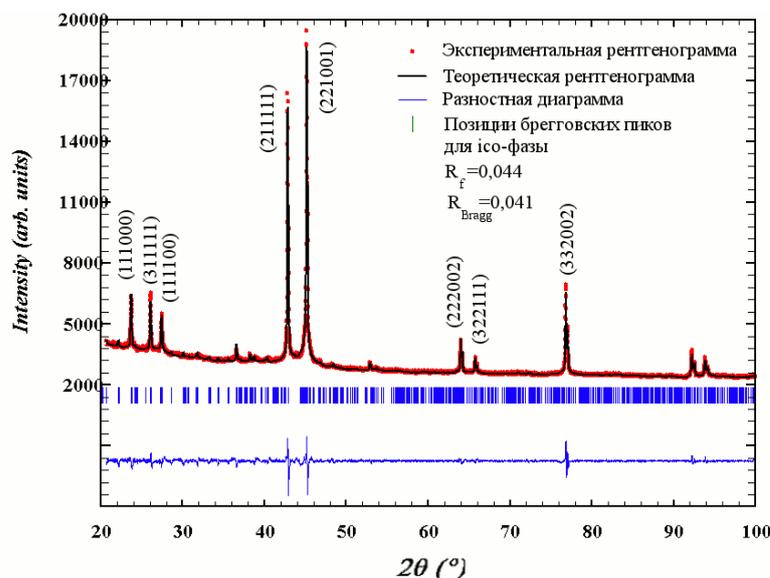


Рисунок 19 . Результат уточнения порошковой дифрактограммы икосаэдрического квазикристаллического образца ($\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$), в качестве модели использовали орторомбическую решетку с пространственной группой Pmmm.

Совпадение литературных данных с экспериментальными оценивается по тому, как точно описывает расчет экспериментальную рентгенограмму. Получена сходимость со следующими значениями R-факторов: $R_{\text{Bragg}}=0,041$, $R_f=0,044$, $\text{GoF}=1,62$. Таким образом, модель орторомбического аппроксиманта с пространственной группой $R\text{mmm}$ является наиболее адекватной для расчета количества i-фазы по методу Ритвельда, поэтому ее и использовали в дальнейшем при расчете процентного содержания iso-фазы.

2.2.3. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Исследование образцов методом ДТА проводилось на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в режиме непрерывного нагрева в интервале температур 25-1000°C, для чего применялась высокотемпературная платиновая печь (максимальная температура нагрева 1500°C). Измерение проводили в атмосфере гелия высокой чистоты (99,998%). Скорость нагрева составляла 20°C/мин. Образец равномерно распределялся по дну тигля из Al_2O_3 . Для определения температур и энтальпий предварительно проводили калибровку калориметра в интервале температур 25-1450°C, для чего были использованы металлы: In, Sn, Sb, Zn, Al, Au, температуры и тепловые эффекты которых обычно используются для калибровок.

Образцы для измерения готовили в виде порошков, массой от 10 до 40 мг, измельчение в порошок проводилось в алундовой ступке.

Для определения тепловых эффектов предварительно записывали базовую линию (коррекцию) в интервале тех же температур, в котором проводилась последующая запись кривой ДСК с образцом. Температуры тепловых эффектов, соответствующих фазовым переходам, и расчет энтальпий этих фазовых переходов определяли, используя программу NETZSCH Proteus TA Analysis. Точность определения температур составляла $\pm 1,5^\circ$, точность измерения энтальпии $\pm 3\%$.

2.2.4. Коррозионные испытания

Для изучения коррозионного поведения сплавов образцы с площадью рабочей поверхности $0,07 \text{ см}^2$ запаивались в пластик. Рабочая поверхность исследуемого электрода измерялась в сантиметрах квадратных с точностью до $0,01 \text{ см}^2$. Перед началом исследования поверхность электрода шлифовалась наждачной бумагой различной зернистости (200, 400, 800, 1200, 2500) затем обезжиривалась спиртом, промывалась водой и высушивалась. Анодные кривые сплавов снимались в потенциодинамическом режиме с регистрацией сигналов «потенциал-ток» на потенциостате Gamry Reference 3000 с применением трехэлектродной ячейки Dr. Bob's Cell с одинаковой скоростью развертки потенциала 1 мВ/с во всех экспериментах.

Потенциодинамический метод заключается в установление зависимости силы поляризующего тока от заданного значения потенциала. Измерив для ряда значений потенциала соответствующие значения силы тока, строятся кривые, отражающие зависимость плотности тока от потенциала. Поляризационные кривые снимались для установления оптимальной величины защитного тока при применении катодной защиты и исследования явления пассивности.

Использовалось отдельное пространство рабочего и электрода сравнения с помощью полупроницаемой мембраны для предотвращения перехода Cl^- ионов из пространства хлорсеребряного в раствор с рабочим электродом. Подготовленный образец устанавливали в электрохимическую ячейку и определяли величину стационарного потенциала в растворе коррозионной среды в течение 30 минут. Все электрохимические измерения проводились в свежеприготовленных растворах при комнатной температуре. Объем электролита используемый для эксперимента – 30 мл. Анодные поляризационные (АП) кривые снимали в 1 М растворах H_2SO_4 , NaOH и Na_2SO_4 (х.ч.).

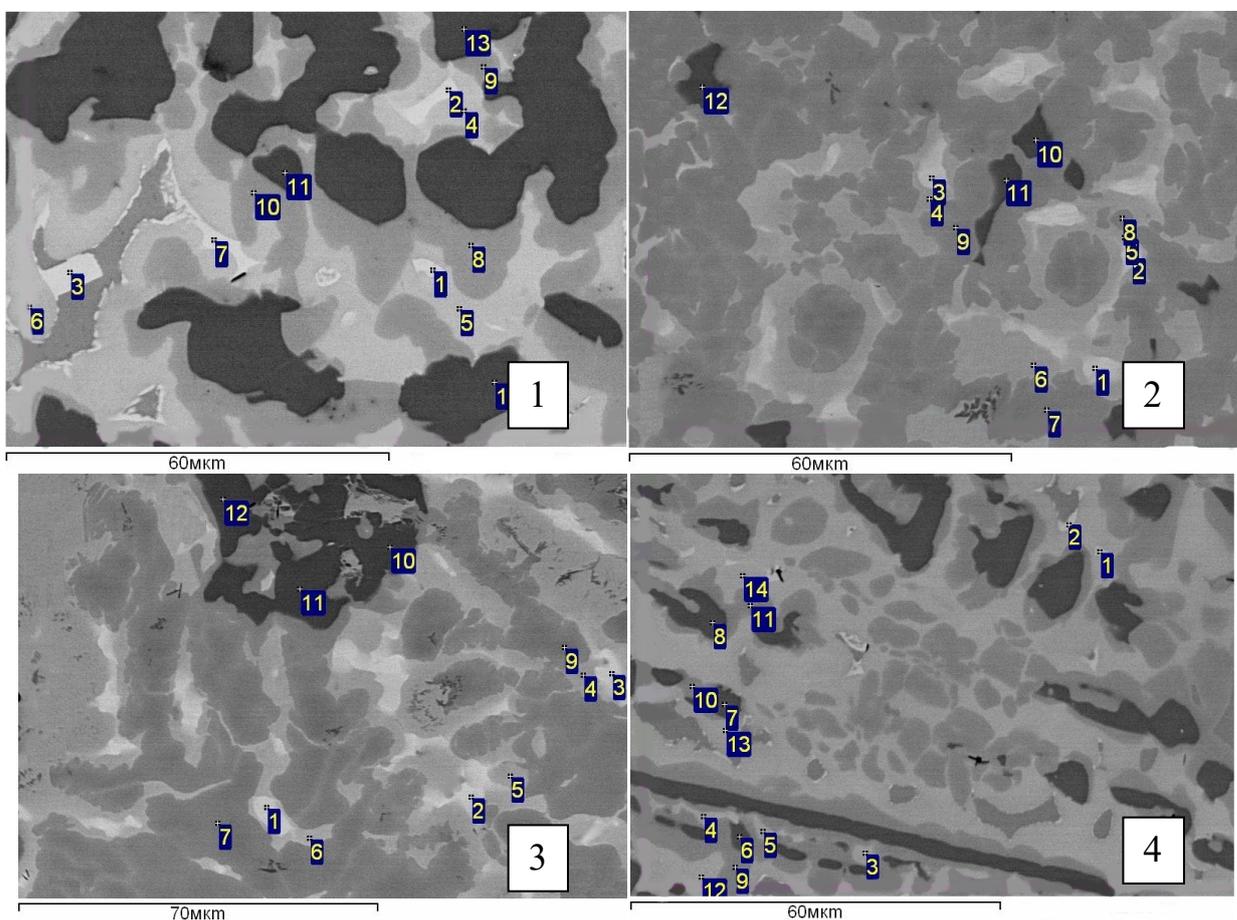
Анодом был исследуемый образец, в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод (катод), а электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Результаты приведены относительно водородного электрода.

Результаты эксперимента представлены в виде графических зависимостей: $\varphi = f(\lg i)$, где φ – потенциал, В; i – плотность тока А/см².

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Литые сплавы системы Al-Cu-Fe

Исследование КК в тройной системе начали с области i -фазы. Микрофотографии литых образцов представлены на рисунке 20 (цифрами отмечены области в которых проводился энергодисперсионный микроанализ). Во всех пяти образцах наблюдается наличие нескольких фаз: интерметаллической, твердого раствора и квазикристаллической. (состав фаз представлен в таблице 13).



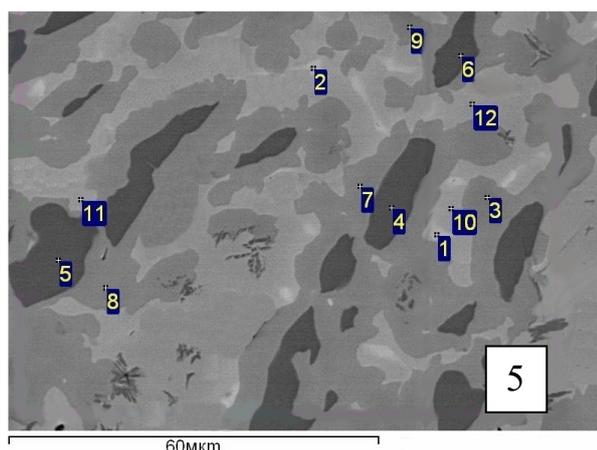


Рисунок 20. Микроструктуры сплавов: 1 - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 - $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$.

Результаты микроструктурного анализа показывают, что после кристаллизации на охлаждаемом водой медном поддоне (скорость охлаждения порядка 200° в сек.) в литых сплавах образуется смесь нескольких фаз: первичная дендритная (темный цвет) моноклинная $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, вторичная (светло-серая) кубическая $\beta\text{-Al}(\text{FeCu})$, перитектическая (темно-серая), окружающая первичную λ -фазу икосаэдрическая $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, а также и другие фазы эвтектического типа сложного состава. В зависимости от состава сплава меняется не только морфология микроструктуры, но и существенно, по данным РФА, увеличивается доля КК составляющей, достигая 30-40% в сплаве №1.

Таблица 13. Состав фаз образцов Al-Cu-Fe системы, полученный методом энергодисперсионного микроанализа.

№ образца	Области, в которых проводился микроанализ	Фаза	Концентрация, ат. %		
			Al	Fe	Cu
1	1,2,3,7	Al ₃ Cu ₄	45,2	2,2	52,6
	4,5,6	β	50,1	6,1	43,8
	8,9,10	<i>i</i>	61,9	11,9	26,2
	11,12,13	Al ₁₃ Fe ₄	71,9	22,8	5,3
2	1,2,3	AlCu ₂	36,8	1,6	61,6
	4,5,6	β	50,4	8,3	41,3
	7,8,9	<i>i</i>	60,6	12,3	27,1
	10,11,12	Al ₁₃ Fe ₄	72,6	21,9	5,5
3	1,2,3	Cu ₂ Al	39,6	2,5	57,9
	4,5,6	β	50,2	7,2	42,6
	7,8,9	<i>i</i>	63,4	12,4	24,2
	10,11,12	Al ₁₃ Fe ₄	71,4	21,2	7,4
4	1,2	Al ₃ Cu ₄	45,5	2,1	52,4
	3,4,5,12,13,14	β	50,0	7,1	42,9
	6,7,8	Al ₁₃ Fe ₄	71,9	21,3	6,8
	9,10,11	<i>i</i>	62,6	11,7	25,7
5	1,2,3	Al ₃ Cu ₄	42,4	3,1	54,5
	4,5,6	Al ₁₃ Fe ₄	71,5	21,9	6,6
	7,8,9	<i>i</i>	61,4	12,9	25,7
	10,11,12	β	48,7	8,5	42,8

Результаты РФА анализа литых образцов (рисунок 21) свидетельствуют о значительном количестве *ico*-фазы в образцах №1 и №2, получающейся непосредственно при кристаллизации слитков. Наименьшая концентрация квазикристаллической фазы найдена в образце №3.

Однако, помимо квазикристаллической на дифрактограммах присутствует также отражения тройного β-твердого раствора Al(CuFe) с кубической решеткой типа CsCl (пространственная группа Pm3m) и моноклинной λ-Al₁₃Fe₄ фазы (C2/m). Линии этих фаз располагаются на дифрактограмме в непосредственной

близости друг от друга и могут накладываться, вследствие этого их можно идентифицировать как одну. При недостаточной чувствительности РФА другие фазы, количество которых в образце мало, могут не регистрироваться данным методом. Это может быть связано с особенностями перитектического процесса кристаллизации слитков после электродуговой плавки.

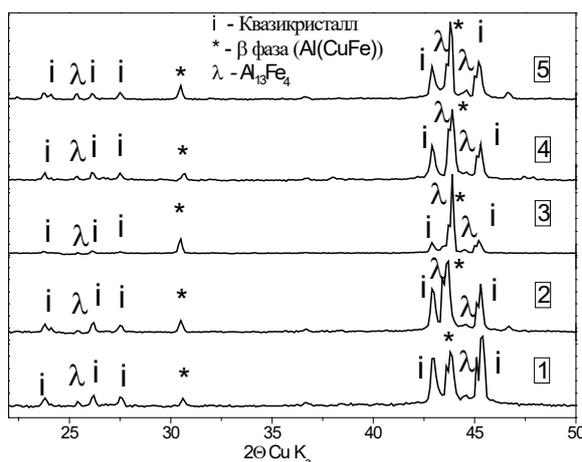


Рисунок 21. Рентгеновские дифрактограммы литых образцов: 1 - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 - $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$.

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 не только от состава, температуры, но скорости кристаллизации расплава. Значительное переохлаждение, которое необходимо для нуклеации первичных аппроксимантных кристаллических фаз, достигается на первой стадии электродугового переплава.

Вместе с тем, полученные результаты доказывают, что реакция образования КК фазы не проходит полностью. Поэтому вторым этапом работы был поиск режима термической обработки образцов для завершения процесса формирования *ico*-фазы.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определялась температура отжига, при которой сплавы следует отжигать для получения

однофазного казикристаллического состава. Калориметрические кривые представлены на рисунке 22. На всех зависимостях наблюдаются изломы в диапазоне температур 710° - 870° С. Наибольшие тепловые эффекты проявляются на 1, 2 и 4 образцах. На кривой №3 наблюдается наименьший эндотермический эффект при 721° С, по сравнению с другими калориметрическими кривыми, а при 870° С изменения температуры не зафиксировано. Сопоставляя полученные результаты с литературными данными [5, 38, 73, 80], можно отметить, что они в целом хорошо согласуются. По-видимому, их следует отнести к началу перитектического процесса образования i -фазы, а второй эффект к её распаду. На основе этих данных для отжига была выбрана средняя температура - 800° С.

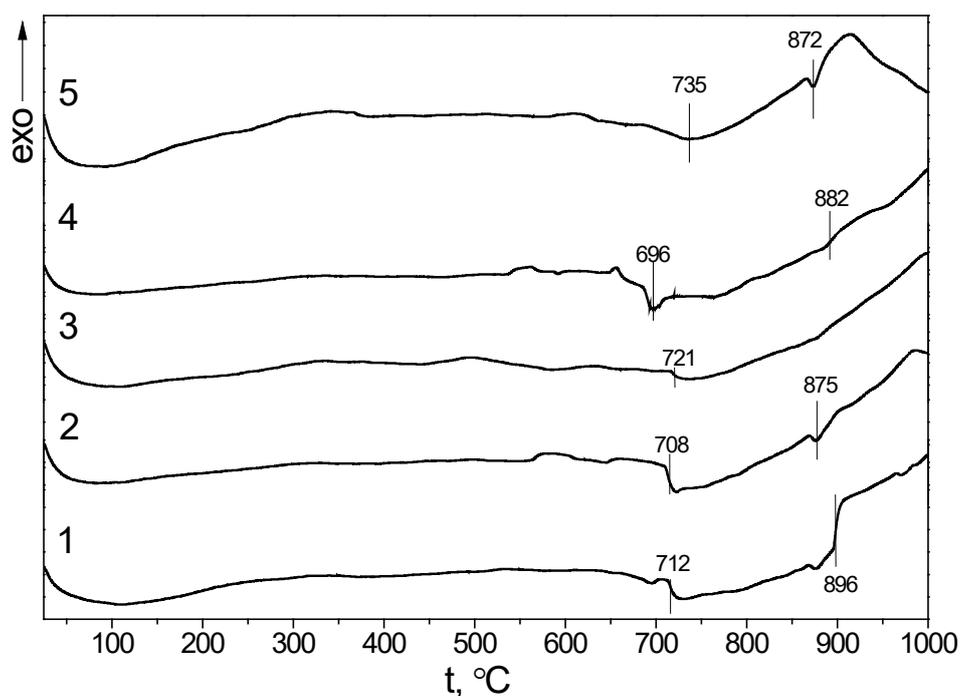


Рисунок 22. Калориметрические кривые тепловыделения образцов: 1 - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 - $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$.

После отжига при 800° в течении часа дифрактограмма образца состава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ заметно изменяется (рисунок 23), по сравнению с литыми без термообработки (рисунок 21). Это происходит вследствие протекания твердофазной реакции $(\beta + \lambda) + L_{\text{ТВ}} \rightarrow i$, и аппроксимантные фазы литого сплава

окончательно преобразуется в квазикристаллическую фазу, о чем свидетельствует наличие на дифрактограмме только линий i -фазы. В образцах 3, 4, 5 происходит иная ситуация. Так, интенсивность пиков квазикристаллической фазы падает, а максимумы пиков β фазы – увеличиваются.

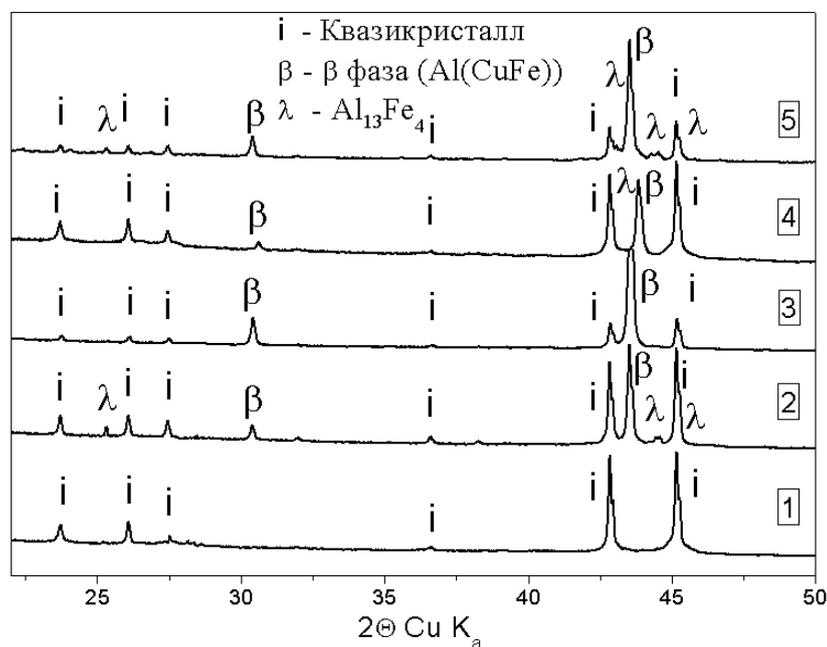


Рисунок 23. Рентгеновские дифрактограммы образцов после 1 часа отжига: 1 - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 - $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$ (температура отжига 800°C).

Увеличение времени отжига до 3-х часов (рисунок 24) приводит к образованию кубической фазы Al(CuFe) в образце №1 и последующему уменьшению количества квазикристаллической фазы в 3, 4, 5 образцах. Так же следует отметить, что более длительные времена отжига (3 и 5 часов) приводят к уменьшению интенсивности дифракционных пиков i -фазы на 3 образце, что указывает на фазовый переход в сплаве $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, в результате которого образуется термодинамически стабильная β – фаза, которая при дальнейших отжигах сохраняется.

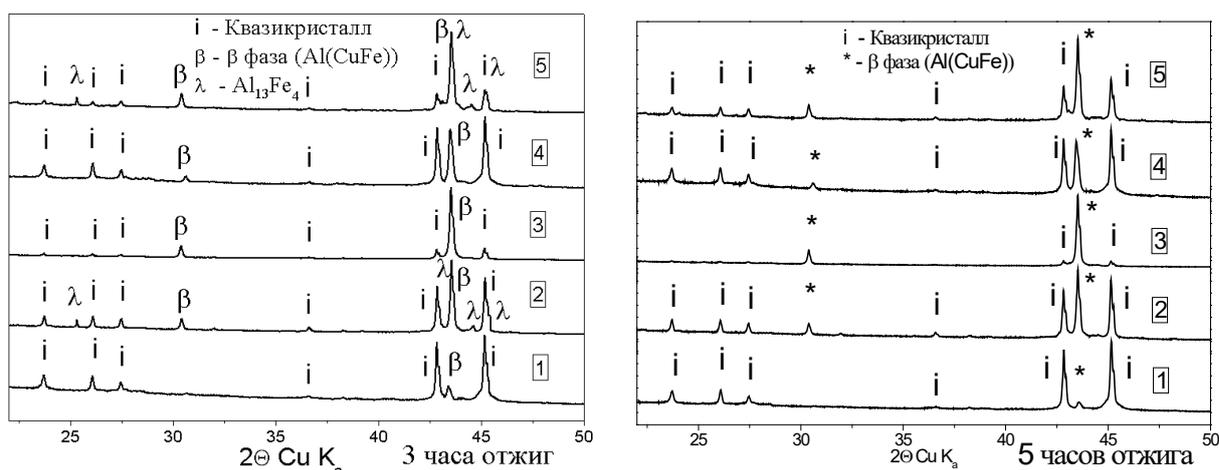


Рисунок 24. Рентгеновские дифрактограммы образцов: 1 - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 - $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 - $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 - $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$ (время отжига в часах указано около кривых).

Резюмируя полученные результаты можно отметить, что наибольшее содержание *ico*-фазы при кратковременных отжигах образуется в 1 образце. Остальные сплавы сохраняют многофазные структуры. В завершении был проведен с этим составом контрольный эксперимент для определения оптимального времени отжига, которое приводит к образованию однофазного КК материала.

Результаты рентгеновского анализа приведены на рисунке 25. Как видно, после отжига при 800°C и кратковременных выдержках (20-60 минут) наблюдается практически 100% преобразование литого сплава в квазикристаллическую фазу с икосаэдрической структурой. Дальнейшее увеличение времени отжига до 3 – 5 часов (рисунок 24) приводит к появлению линий β -фазы на дифрактограммах и уменьшению интенсивности пиков *ico*-фазы.

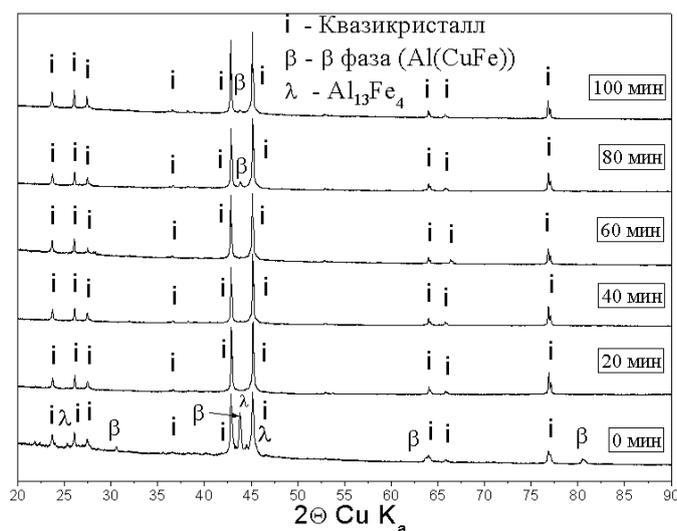


Рисунок 25. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$. Время отжига указано около кривых.

3.2. Литые сплавы системы Al-Cu-Fe-Cr

В большинстве тройных алюминиевых систем кристаллизация сплавов в концентрационной области существования КК фаз происходит по перитектической реакции. Установлено [80], что металлические расплавы, из которых идет кристаллизация фаз химически неоднородны. В них образуются атомные объединения разного химического состава, а в расплаве, отвечающем при затвердевании образованию i -фазы, существуют кластеры, соответствующие запрещенной симметрии [81]. Как известно из литературы [34], в системе AlCuFe в начале кристаллизации из жидкости первично выделяются твердые кристаллические λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ и β -Al(CuFe) фазы. Для нонвариантной перитектической реакции нужна взаимная диффузия элементов из твердых фаз в расплав, из которого затем выделяются новые фазы. Незначительное изменение состава расплава приводит к существенному изменению итоговой микроструктуры, как видно из рисунка 26.

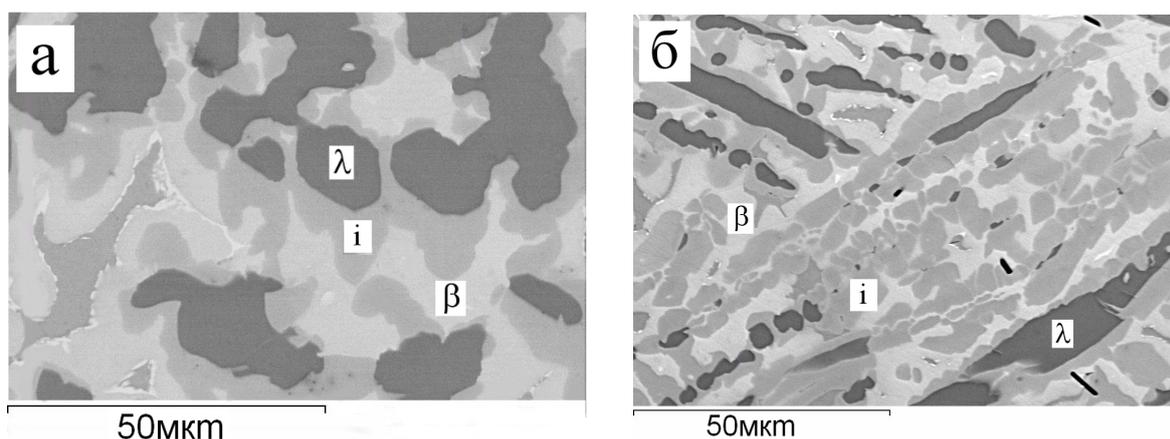


Рисунок 26. Микрофотографии литых образцов состава: а - $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$; б - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$.

По данным настоящего исследования после электродуговой плавки в трехкомпонентных сплавах Al-Cu-Fe формируется типичная дендритная морфология, образованная λ -частицами неправильной формы, которые окружены серой КК фазой (рисунок 26 а, б). Между ними находится β -фаза $\text{Al}(\text{CuFe})$, качественный и количественный состав которых приведен в таблице 14. Ранее отмечено, что многофазные структуры состоят из смеси КК и кристаллических фаз, количество и морфология которых зависит от режима кристаллизации. Смесь полностью трансформируются в квазикристаллическую i -фазу в результате кратковременных изотермических отжигов при 800°C механически измельченного $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ сплава по оптимальным режимам термической обработки [82].

Таблица 14. Результаты ЭДМА анализа и параметры решетки изученных сплавов.

Состав образца						Концентрация элементов, ат. %			
	Фаза	Масс. %	a, Å	b, Å	c, Å	Al	Cu	Fe	Cr
Al ₇₀ Cu ₂₀ Fe ₅ Cr ₅	Al(CuFe)	3,1				53,4	43,9	1,9	0,8
	Al ₂ Cu	14,4	6,04		4,86	64,3	34,6	0,8	0,3
	d	82,5				71,4	11,2	6,8	10,6
Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₅ Cr ₅	Al(CuFe)	10,7	2,91			50,1	46,4	2,7	0,8
	Al ₂ Cu	1,8	6,08		4,89	64,3	35,1	0,3	0,3
	<i>i</i>	13,1				65,0	22,5	6,6	5,9
	d	74,4				67,1	16,4	8,4	8,1
Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	β	26,4	2,91			54,5	41,4	4,1	
	<i>i</i>	49,8				60,8	24,5	14,7	
	λ	23,8	15,36	8,12	12,54	66,5	4,6	28,9	

Декагональную квазикристаллическую фазу идентифицировали согласно данным [70] с параметрами решетки для аппроксиманта $a=23,66$ Å, $b=12,27$ Å, $c=32,52$ Å, линии фаз показаны на рисунке 27.

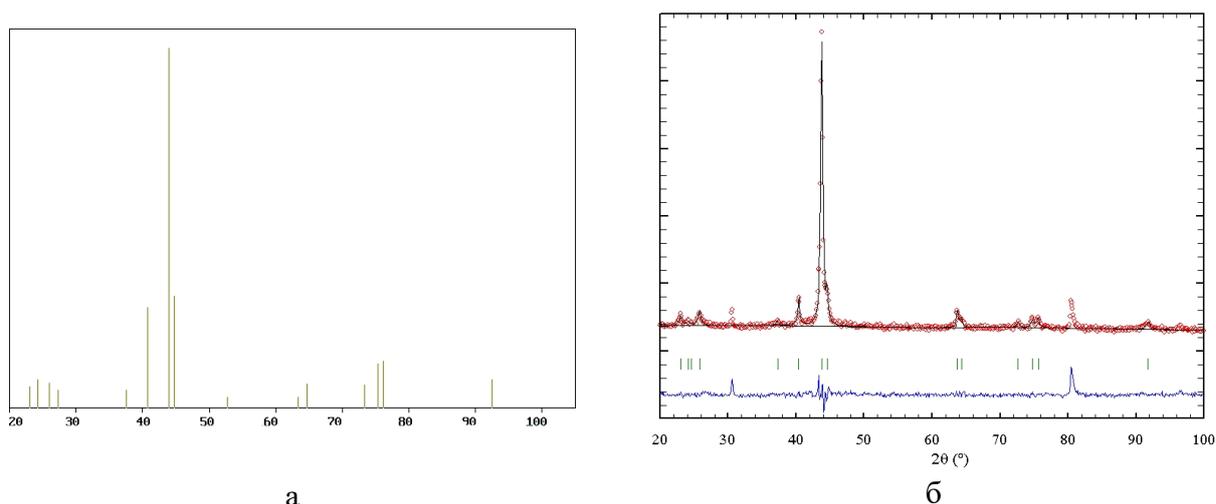


Рисунок 27. Штрих-диаграмма модели декагональной фазы Al-Cu-Fe-Cr системы (а) и Рентгеновская дифрактограмма однофазного $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ образца (б).

Микроструктура литого образца с бóльшим содержанием алюминия $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ представлена на рисунке 28 (б). Важно, 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 (рисунок 29) 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. Совокупность данных сканирующей электронной микроскопии и РФА показывает, что *d*-фаза может образовываться непосредственно при кристаллизации расплава. Следует так же отметить, что данные микроструктурного анализа хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа и литературой [82].

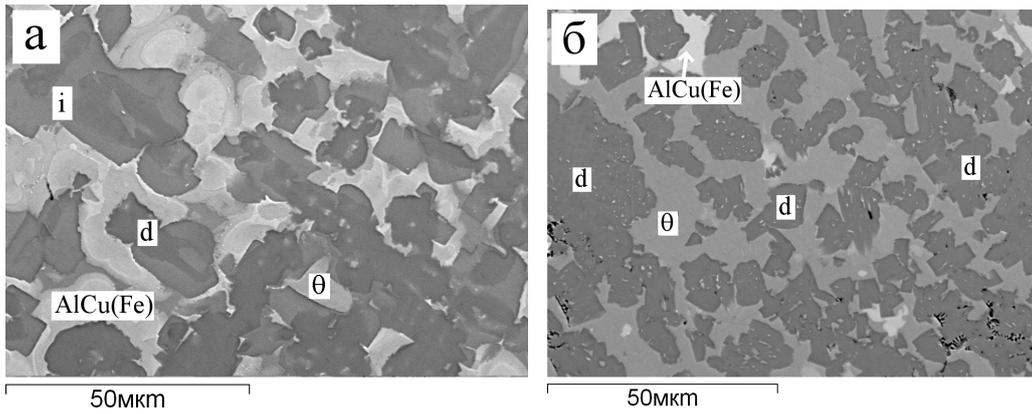


Рисунок 28. Микрофотографии литых образцов состава: а - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, б - $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

Легирование трехкомпонентного сплава 5 ат.% хрома (рисунок 29) приводит к значительному изменению хода кристаллизации сплава. В образце не найдена $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ фаза (рисунок 28а), вместо которой образуются двойные θ -фаза (2%) состава Al_2Cu и $\beta\text{-Al}(\text{CuFe})$ 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 этих КК структур, проявляющемся в когерентной связи поверхностей их зерен и неравновесной кристаллизацией [83].

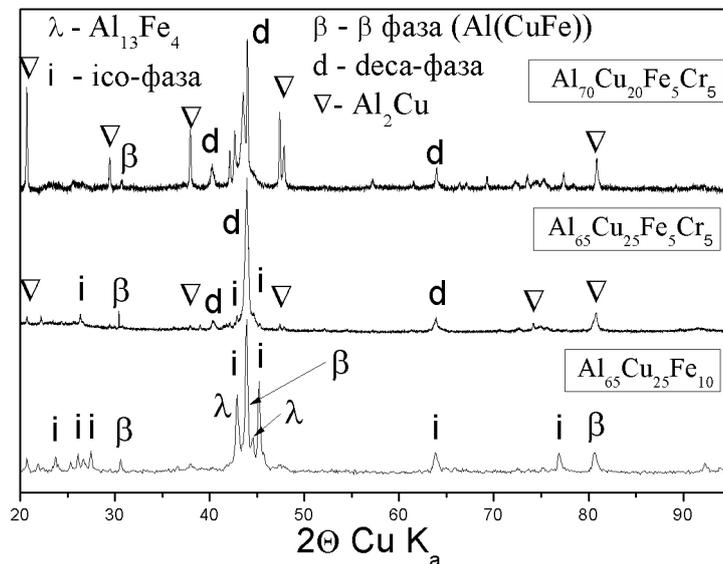


Рисунок 29. Рентгеновские дифрактограммы литых образцов: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

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

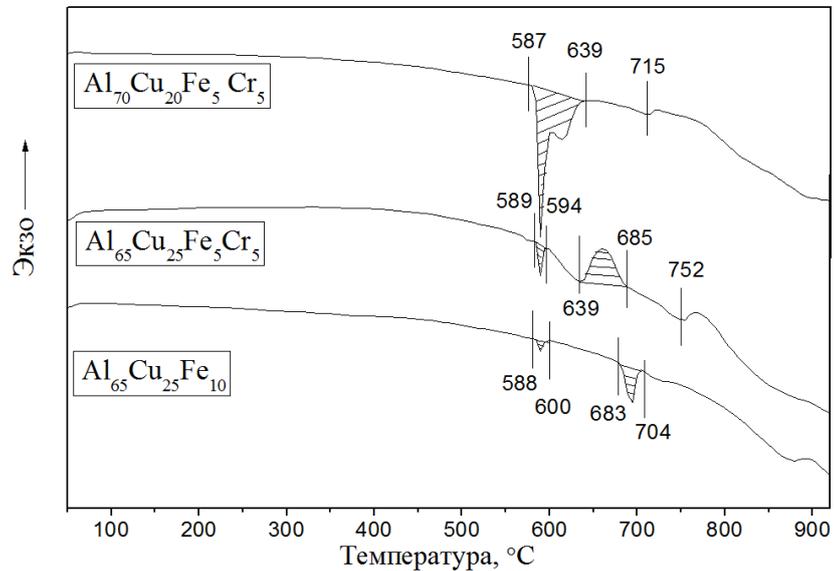


Рисунок 30. Калориметрические кривые тепловыделения сплавов состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

На рисунке 30 представлены кривые ДСК исследованных образцов системы AlCuFeCr с 5 ат% Cr. 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°С. Причем, величина тепловых эффектов уменьшается с ростом температуры. Наличие двух последовательных пиков свидетельствует о том, что при нагреве смесь претерпевает два аналогичных фазовых превращения. Величина экзоэффекта, как правило, ассоциируется с количеством $i \leftrightarrow d$ метастабильных промежуточных фаз, образующихся в данном интервале температур. Такой вывод подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 31 и таблица 15).

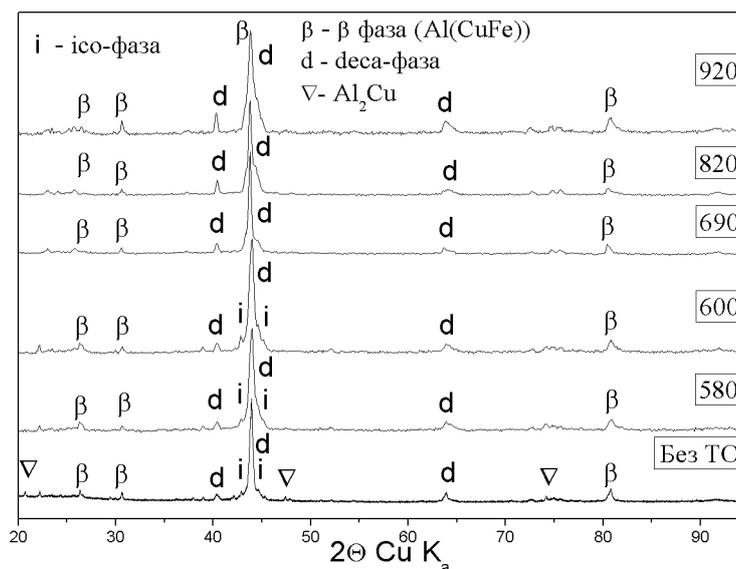


Рисунок 31. Рентгеновские дифрактограммы образца $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ после нагрева (ТО) в калориметре (температуры указаны около кривых).

На калориметрической кривой (рисунок 30) $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$ отмечается несколько эндозффектов, связанных с распадом интерметаллических фаз, образовавшихся в результате кристаллизации слитка. Первый эндотермический пик в интервале температур 590-600°C, по-видимому, свидетельствует о разложении интерметаллидов Al_2Cu и Cu_xAl_y [15]. Второй больший и узкий, характеризующийся значительным теплопоглощением при температуре порядка 700°C, связан с началом перитектоидного $(\lambda+\beta)+L \Leftrightarrow i$ превращения. Третий, слабовыраженный при 875°C, соответствует разложению КК i -фазы.

Для сплава $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ в интервале температуре 587-639°C существует сдвоенный эндотермический пик, по-видимому, отвечающий плавлению β -фазы. На это указывают данные РФА, приведенные на рисунке 32, где видно заметное изменение интенсивностей отражений линий Al_2Cu и $Al(CuFe)$ фаз. Как видно, при нагревании четырехкомпонентной композиций не меняется знак тепловых эфффектов, связанный с последовательностью фазовых переходов. На калориметрической кривой этого сплава наблюдается размытый экзотермический эфффект при температуре 720°C совпадающий с началом образования i -фазы, что согласуется с литературными данными [84].

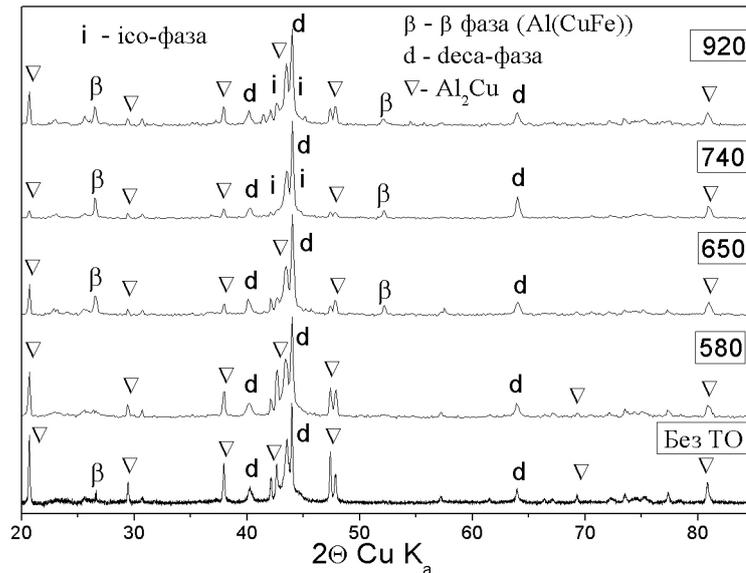


Рисунок 32. Рентгеновские дифрактограммы образца $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ после нагрева (ТО) в калориметре (температуры указаны около кривых).

РФА результаты последовательных нагревов и кратковременных отжигов литого сплава $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ с наибольшим содержанием КК фаз в калориметре до температур термических эффектов представлены на рисунке 32.

Как видно, с повышением температуры отжига вплоть до $740^\circ C$ интенсивность рефлексов фазы Al_2Cu убывает. При температуре отжига $650^\circ C$ на рентгенограмме наблюдаются линии β - $Al(CuFe)$ фазы, интенсивность которых с ростом температуры термообработки несколько уменьшается. Так же следует отметить, что в интервале температур 550 - $650^\circ C$ в сплаве порядка 90% d -фазы. С ростом температуры до $900^\circ C$ начинается образование i -фазы, а количество d -фазы снижается до 70% .

Таблица 15. Количество фаз образцов $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$, $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$ после термической обработки рассчитанный с помощью метода Ритвельда согласно методике [76].

Состав	Фаза	Температура термообработки (ТО), °С					
		Без ТО	580	650	740	920	
		Процентное содержание ($\pm 0,7\%$)					
$Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$	Al_2Cu	14,4	9,9	5,6	5,1	8,1	
	β	3,1	-	5,6	7,3	8	
	d	82,5	90,1	88,8	82,8	73,7	
	i	-	-	-	4,8	10,2	
$Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$		Температура ТО, °С					
		Без ТО	580	600	690	820	920
	Al_2Cu	1,8	-	-	-	-	-
	β	10,7	5,8	5,7	4,6	5,2	6,9
	d	74,4	82,0	82,2	95,4	94,8	93,1
	i	13,1	12,2	12,1	-	-	-
$Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$		Температура ТО, °С					
		Без ТО	675	710	920		
	β	26,4	23,6	14,2	9,9		
	i	49,8	56,5	72,2	90,1		
	λ	23,8	19,9	13,6	-		

Резюмируя полученные результаты по четверным системам можно отметить, что в литом образце $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ без термообработки образуются как икосаэдрические, так и декагональные КК, на составе $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ без температурной обработки образуется только d-фаза, а i-фаза появляется при отжиге. Наибольшее содержание d-фазы в четверных фазах получено после ТО на образце $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$.

3.3. Механоактивированные порошки системы Al-Cu-Fe

Стабильные квазикристаллы образуются во многих системах переходных металлов. Среди них можно выделить группу сплавов на основе алюминия,

которая наиболее перспективна для практического применения. К тому же они сравнительно недороги, нетоксичны и биосовместимы. Использование квазикристаллических порошков в качестве наполнителей в композиционных материалах и для нанесения коррозионностойких покрытий уже активно применяется [85, 86, 87].

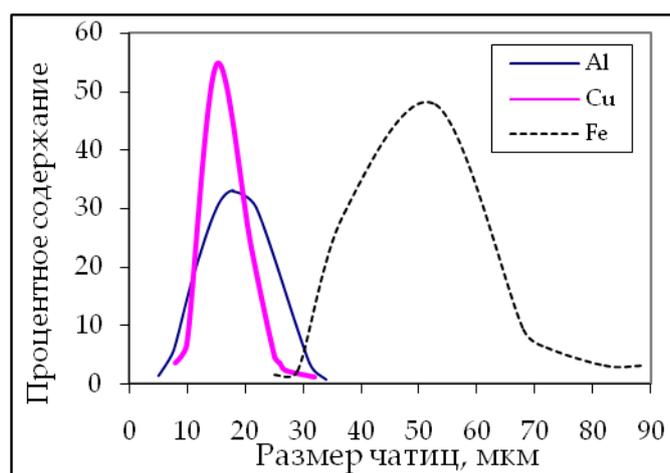


Рисунок 33. Результаты анализа размера частиц исходных порошков металлов.

Помимо литых, в данном исследовании получали КК материалы и из порошков путем механоактивации и кратковременных термических обработок.

Как известно из литературы [73, 88, 89], при помоле начало фазовых переходов сильно зависит от размера и морфологии исходных порошковых смесей. Поэтому в процессе активации важно контролировать размер частиц. Для механоактивации использовались порошки двух фракций. Порошки алюминия и меди имели размеры порядка 15 мкм, Частицы железа были значительно больше. Их размер менялся в пределах от 35 до 65 мкм (рисунок 33). РФА исследование показало, что структура исходных порошков соответствует структуре кристаллов чистых Al [90], Cu [91] и Fe [92].

По данным микроструктурного анализа небольшие времена помола приводят не только к гомогенизации смеси, но и к росту размера частиц за счет

образования агломератов с участием пластичных Al и Cu . Так, размер наибольших частиц порошка Fe был в диапазоне 20-60 мкм, а средний размер частиц после часа обработки составляет 110 мкм. Наглядно морфологию порошков и размеры частиц можно оценить по снимкам, полученных на электронном микроскопе (рисунок 35).

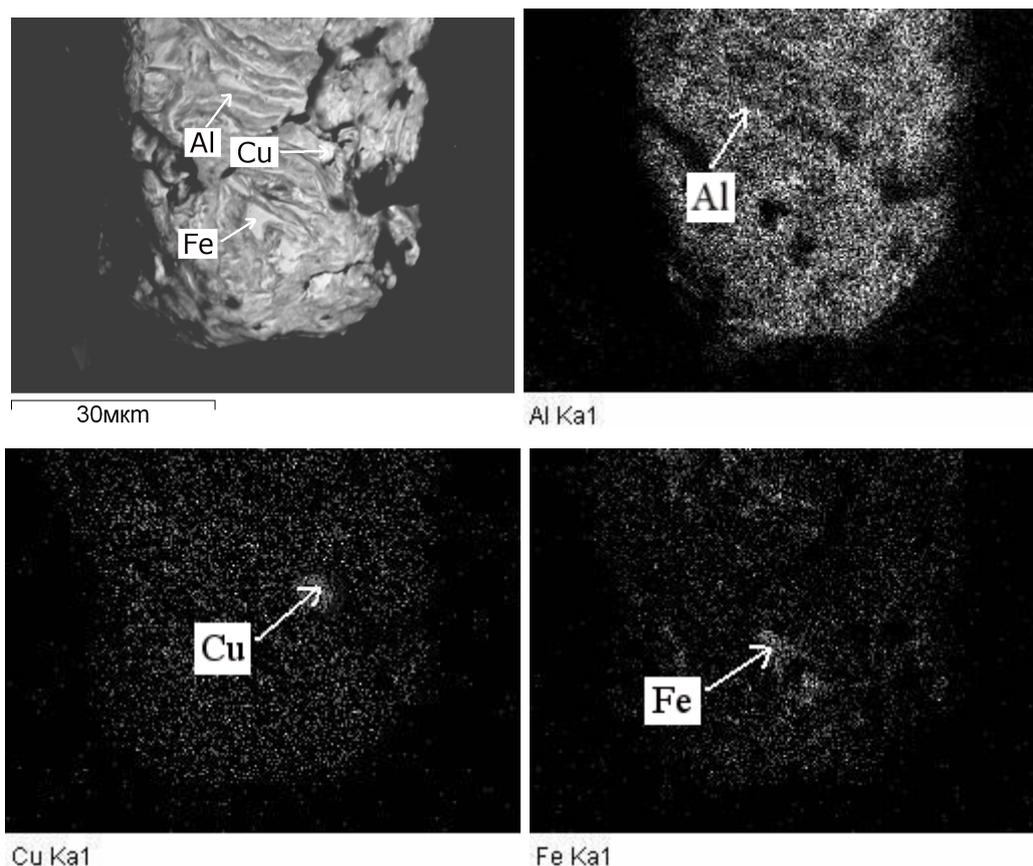


Рисунок 34. Микрофотографии шлифа частицы образца $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ после 1 часа механической обработки в характеристических лучах Al, Cu и Fe.

Полученное распределение элементов в частицах (рисунок 34) приводит к выводу, что ближайшее окружение атомов железа в верхнем слое частиц состоит в основном из атомов алюминия и имеет строение слоистого нанокompозита. Не входящие в верхний слой атомы меди окружены, главным образом, атомами алюминия и меди, но не атомами железа. В работе [8] показано, что формирование кристаллов сложных структур, существующих в тройных сплавах AlCuFe, начинается с появления атомных кластеров вокруг частиц железа. Как

показали данные полученные на сканирующем электронном микроскопе, наибольшие деформационные изменения в результате помола происходят на поверхности частиц железа. По-видимому, возникновение парных взаимодействий с атомами алюминия приводит к появлению локального упорядочения икосаэдрического типа.

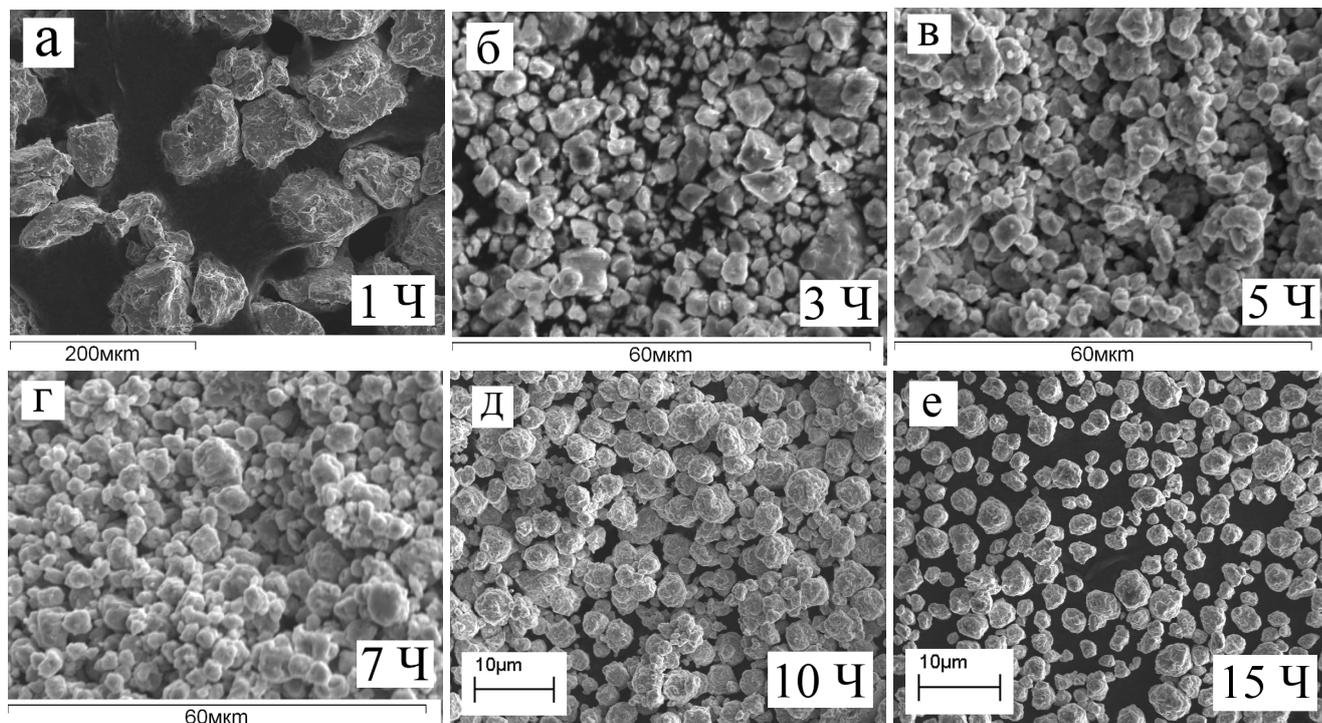


Рисунок 35. Микрофотографии образца $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ после механической обработки:

а) 1 час, б) 3 часа, в) 5 часов, г) 7 часов, д) 10 часов, е) 15 часов.

РФА исследования композиции после 1 часа помола (рисунок 38) показали, что в смеси сохраняются не вступившие во взаимодействие исходные металлы Al, Cu и Fe, а так же не происходит образование новых фаз.

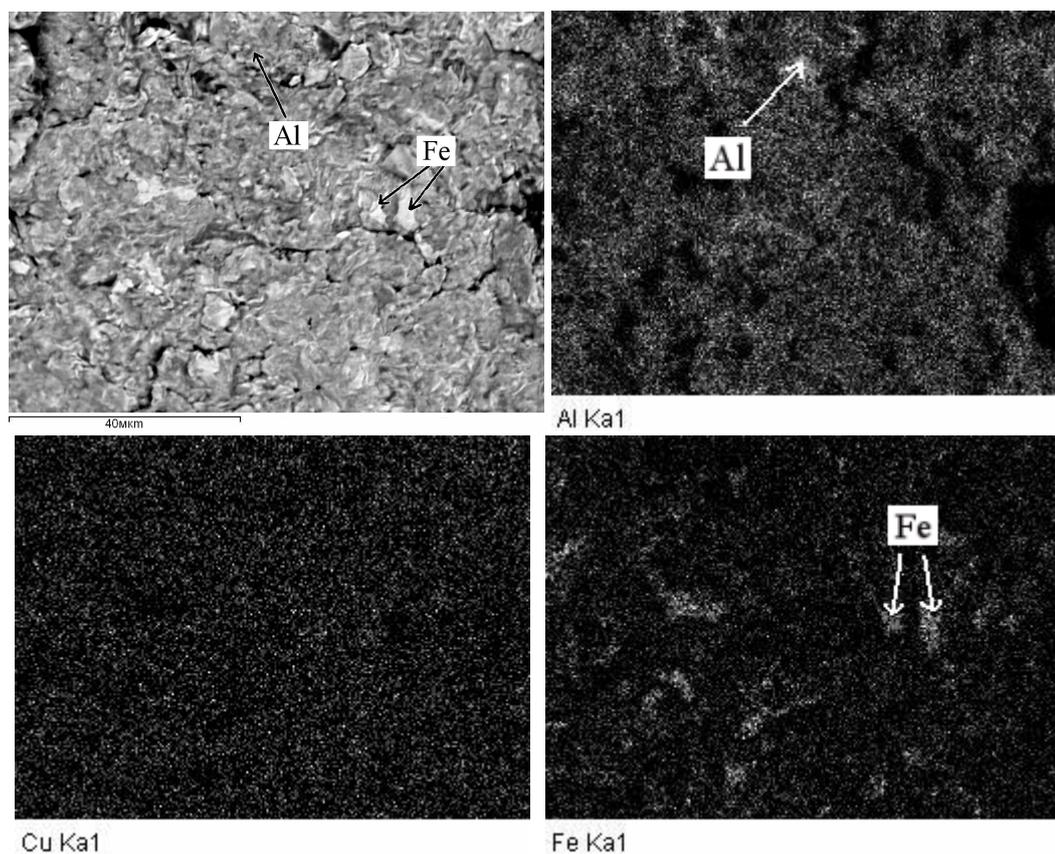


Рисунок 36. Микрофотографии шлифа частицы образца $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ после 3 часов механической обработки в характеристических лучах Al, Cu и Fe.

После 3 часов МА наблюдается снижение интенсивности линий на дифрактограмме Al и Fe, а так же уширение пиков из-за роста микродеформаций в кристаллах частиц. Анализ размера частиц после 3 часов МА (рисунок 37) свидетельствует о значительном их измельчении и изменении формы по сравнению с часом обработки. Частицы становятся более мелкими (средний размер 5 мкм), а их поверхность имеет множество дефектов (рисунок 35 б), облегчающих диффузионные процессы и ускоряющих взаимодействие исходных компонентов с образованием новых фаз. Анализ частиц в характеристических лучах (рисунок 36) показывает, что сохраняются области чистого железа, однако они значительно уменьшились, по сравнению с часом помола, более равномерно распределены алюминий и медь, которые имеют ровный фон на всей поверхности частицы.

После 5 часов обработки образца происходит дальнейшее уменьшение размера частиц, так более 40 % частиц имеют размер порядка 3 мкм. Очевидно,

что диспергирование сопровождается ростом количества дефектов в частицах, увеличивается площадь их активной поверхности. Это естественно способствует дальнейшему межатомному взаимодействию в результате помола.

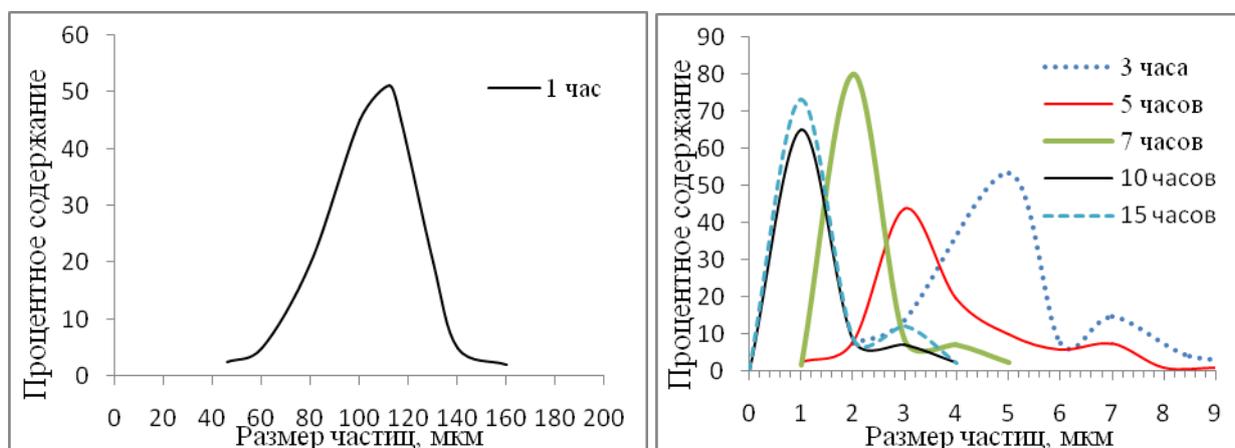


Рисунок 37. Распределение частиц по размерам после 1- 15 часов механической обработки.

Изменение РФА картины после 5 часов (рисунок 38) свидетельствует о начале фазообразования и, 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 (B_2), в результате которого возрастает доля разупорядоченной β -фазы, пик которой проявляется на дифрактограмме в интервале углов $42-46^\circ 2\theta$. Твердость фаз связана с долей межатомных контактов атомов алюминия. Возникновение гетероатомных связей в структуре β -фазы приводит к росту её хрупкости и легкому измельчению порошковой смеси при механообработке.

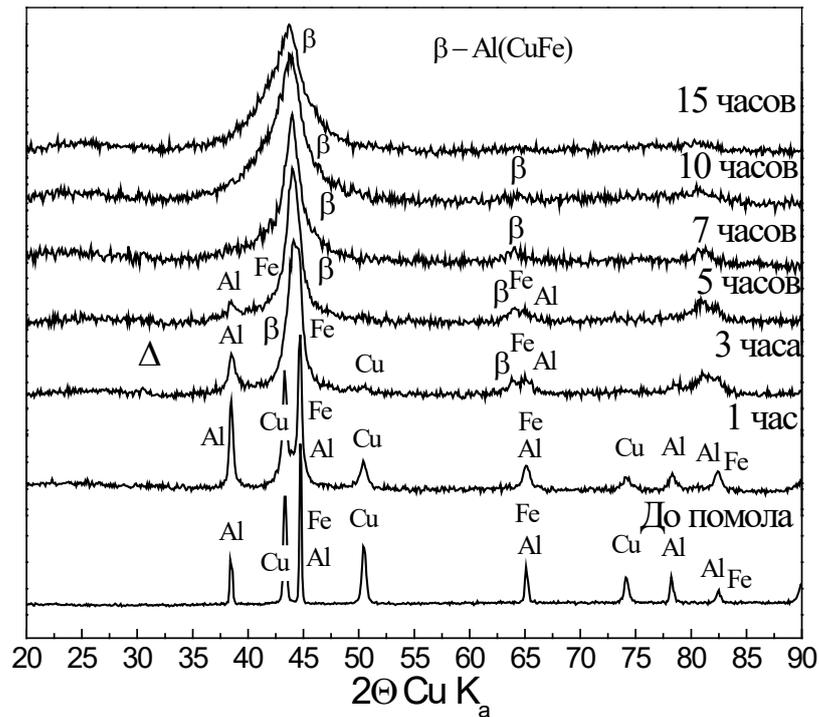


Рисунок 38. Данные рентгеновского анализа образца состава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ после 1, 3, 5, 7, 10, 15 часов помола.

Дальнейшее увеличение времени МА до 10-15 часов приводит к последовательному уширению интенсивного пика в районе углов 2θ равной 44° (β -фазы), а также сглаживанию других пиков, что можно объяснить аморфизацией всей смеси вещества.

Что касается размера частиц, то необходимо отметить следующее: как показало настоящее исследование, небольшие времена помола (МА) приводят к укрупнению частиц, но затем, в процессе дальнейшего помола, происходит последовательное уменьшение их размера. Активация в интервале 3-5 часов помола приводит к измельчению частиц до размера 3-5 мкм и гомогенизации смеси (рисунок 37). Такая дисперсность, как видно, необходима для активного диффузионного взаимодействия компонентов смеси. При этом форма поверхности частиц становится более гладкой и без видимых дефектов. Через 10 часов МА происходит уменьшение размера частиц до 1 мкм, но остается небольшая доля частиц с размером порядка 2-5 мкм. Частицы снова имеют развитую поверхность со сколами, что вполне предсказуемо, учитывая большое

время обработки. После 15 часов обработки средний размер частиц не изменяется, но формируется полидисперсность частиц в результате этого режима обработки.

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

Полученные результаты показывают, что в процессе помола не образуются квазикристаллические фазы, поэтому вторым этапом работы стал поиск режима термической обработки для перехода механоактивированных образцов в виде β -твердого раствора, по данным РФА, в квазикристаллическое состояние.

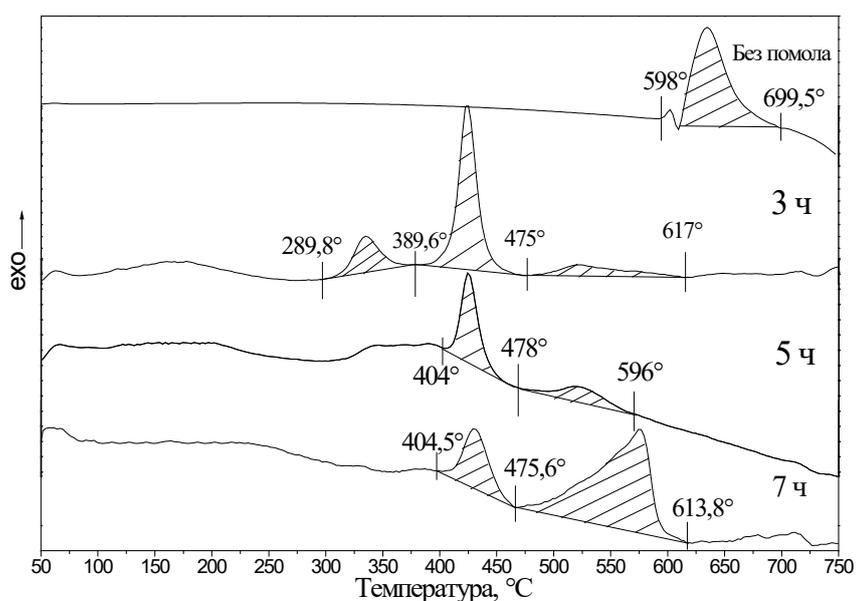


Рисунок 39. Кривая ДСК (тепловыделения) исследуемого Al-Cu-Fe образца после разных режимов МА.

На рисунке 39 представлены кривые ДСК (тепловыделения) исследуемого Al-Cu-Fe образца после разных режимов МА. В смеси до механической обработки наблюдается значительный экзоэффект (497,6 Дж/г) при 600°C, по-видимому, свидетельствующий о протекании реакций в жидком алюминии. После 3 часов помола на калориметрической кривой отмечается несколько меньших экзоэффектов, связанных с образованием новых интерметаллидных фаз.

Так, первый экзопик в интервале температур 290-390°C с площадью 23,5 Дж/г, второй более узкий, но характеризующийся большим тепловыделением 86,9 Дж/г при температуре 450° и третий размытый в интервале 500-600°C. С учетом литературных данных первый тепловой эффект связан с образованием двойных интерметаллидов системы Al-Cu [8]. Другие ДСК кривые МА образцов с разной интенсивностью обработки, как видно из рисунка 39, содержат также два основных экзотермических пика, температура появления которых незначительно меняется с ростом времени помола. Наличие двух последовательных тепловых эффектов свидетельствует о том, что при нагреве смесь претерпевает два аналогичных фазовых превращения. Величина второго экзоэффекта может ассоциироваться с количеством стабильной пре-фазы, образующейся в интервале температур 400-450°C. Отметим, что и при 10-15-ти часовой МА номинальной порошковой композиции не изменяется последовательность образования фаз.

Температура начала роста *i*-фазы, как показывает литературный анализ [5, 80, 93] и настоящее исследование, связана с дисперсностью порошковой смеси и проходит под диффузионным контролем в данной системе. Величина выделяемой энергии в результате образования КК фазы, как видно, также зависит от количества запасенной энергии в результате МА и максимальна (33,6 Дж/г) после 7 часов помола.

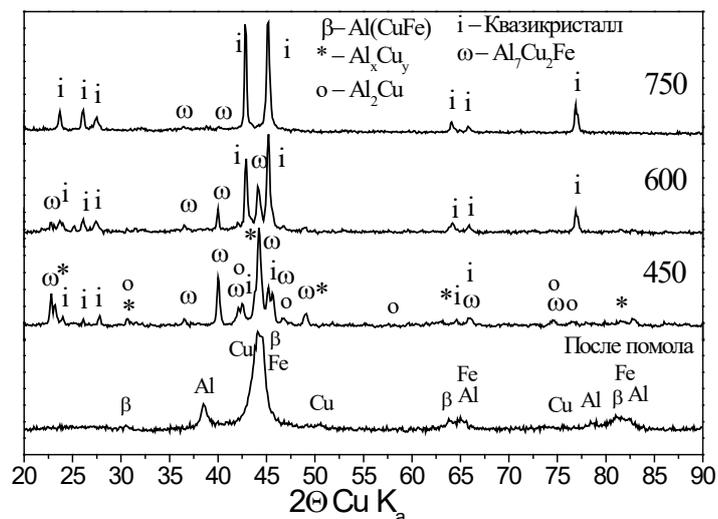


Рисунок 40. Рентгеновские дифрактограммы образца $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, время МА 3 часа, после ДТА испытаний (температуры ТО указаны около кривых).

РФА анализом механоактивированных в течение 3-х часов смесей Al-Cu-Fe, после термических обработок при температуре 450°C и выдержке 10 минут были обнаружены ω -фаза ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) в количестве 23%, Al_xCu_y -фаза в количестве 38% , небольшое количество Al_2Cu ~5% и *ico* – фаза , из которых после выдержки в течение 10 минут при температуре 750°C данного образца образуется практически 100%-ая *i*-фаза. (таблица 16, рисунок 40)

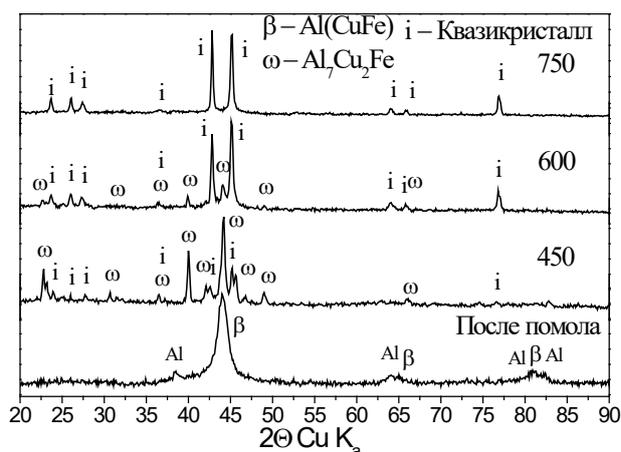


Рисунок 41. Рентгеновские дифрактограммы образца состава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, время МА 5 часов, после ДТА испытаний (температуры отжига указаны около кривых).

Увеличение времени помола до 5-ти часов приводит к существенному изменению дифракционной картины, которая представлена на рисунке 41. Рост интенсивности МА приводит к другому фазовому состоянию порошковой смеси. Практически полностью взаимодействуют железо и медь, основные дифракционные пики которых отсутствуют, очень мало остается свободного алюминия. Термическая обработка при тех же режимах приводит к значительному увеличению доли *i*-фазы в образце. Следует отметить, что после 3 и 5 часов МА практически 100% образование *ico*-фазы происходит только при температуре 750 °С.

Таблица 16. Состав фаз (рассчитан с помощью метода Ритвельда по рентгеновским дифрактограммам порошков).

Время помола	Температура отжига	Фаза	Содержание, ат. %
До обработки	Без отжига	Al	64,6±0,3
		Cu	24,2±0,2
		Fe	11,2±0,1
1 час	Без отжига	Al	63,8±0,3
		Cu	22,8±0,2
		Fe	13,4±0,2
3 часа	Без отжига	Al	47,2±0,4
		Fe	12,5±0,2
		β -Al(CuFe)	36,5±0,3
		Cu	3,8±0,1
	450	Al_xCu_y	38,5±0,5
		$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	33,5±0,8
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	22,9±0,3
		$\theta-Al_2Cu$	5,1±0,3
	600	$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	88,1±0,2
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	11,9±0,2
	750	$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	98,1±0,1
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	1,9±0,1
5 часов	Без отжига	Al	31,3±0,8
		β -Al(CuFe)	68,7±0,8
	450	$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	41,1±0,7
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	58,2±0,4
	600	$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	91,5±0,2
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	8,5±0,2
	750	$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	100
	7 часов	Без отжига	β -Al(CuFe)
450		β -Al(CuFe)	82,9±1,1
		$\omega-Al_7Cu_2Fe$	17,1±1,1
600		$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	100
750		$i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	100

Микроструктура образца после 7 часового помола (рисунок 35 г) 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 $i-Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ фаза с выходом 100 % (рисунок 42). Этот факт показывает, что формирование и рост i -фазы в ходе отжига идет за счет растворения мелких частиц пре-

кристаллов, образовавшихся на ранней стадии отжига. Максимальная концентрация икосаэдрической фазы в образце зависит от состава, температуры и времени термообработки.

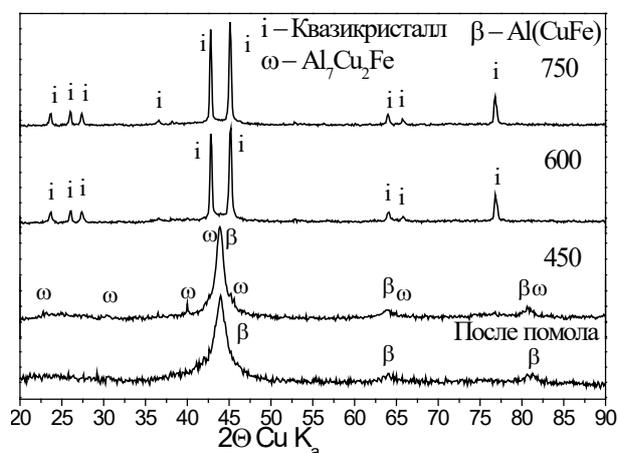


Рисунок 42. Рентгеновские дифрактограммы образца состава $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, время механоактивации 7 часов, после ДТА испытаний (температуры отжига указаны около кривых).

3.4. Механоактивированные порошки системы Al-Cu-Fe-Cr

Как известно из литературы [73, 88, 89], в МА 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 $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ и $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ состоят из частиц, структура которых соответствует кристаллам чистых Al, Cu, Fe и Cr металлов (рисунок 43).

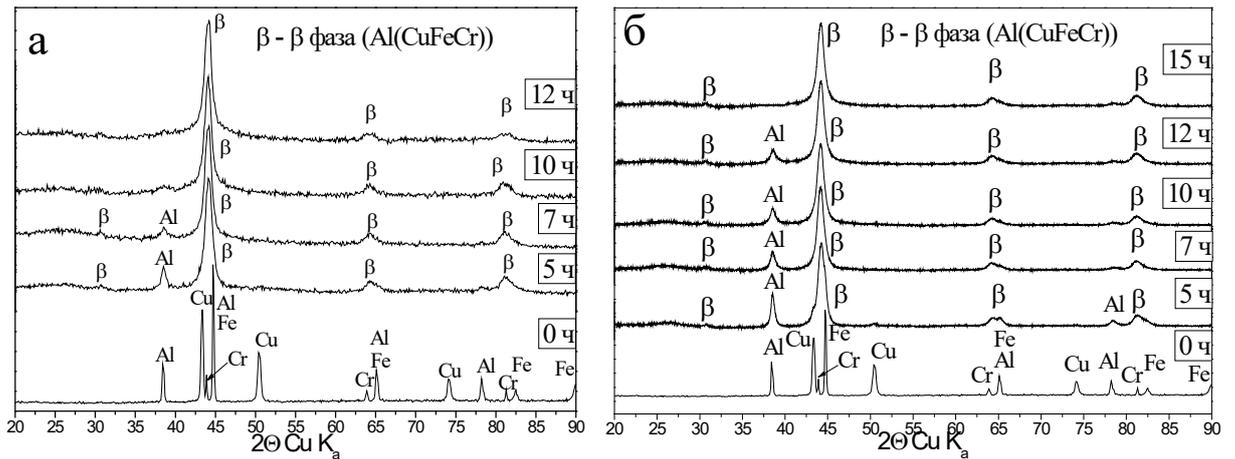


Рисунок 43. Данные рентгеновского анализа образцов: а) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, б) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 15 часов помола.

На рентгенограмме образцов после 5 часов помола (рисунок 43) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ 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.

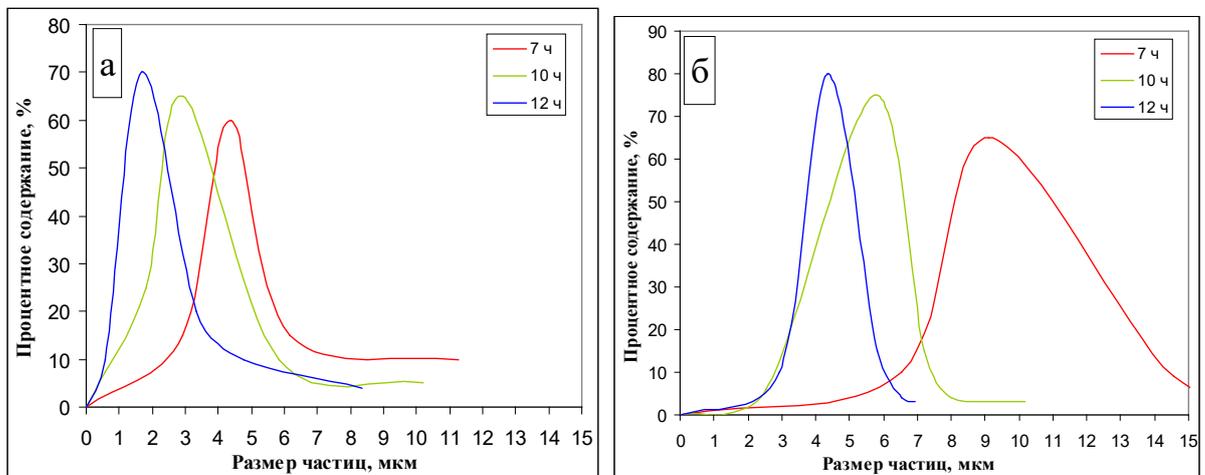
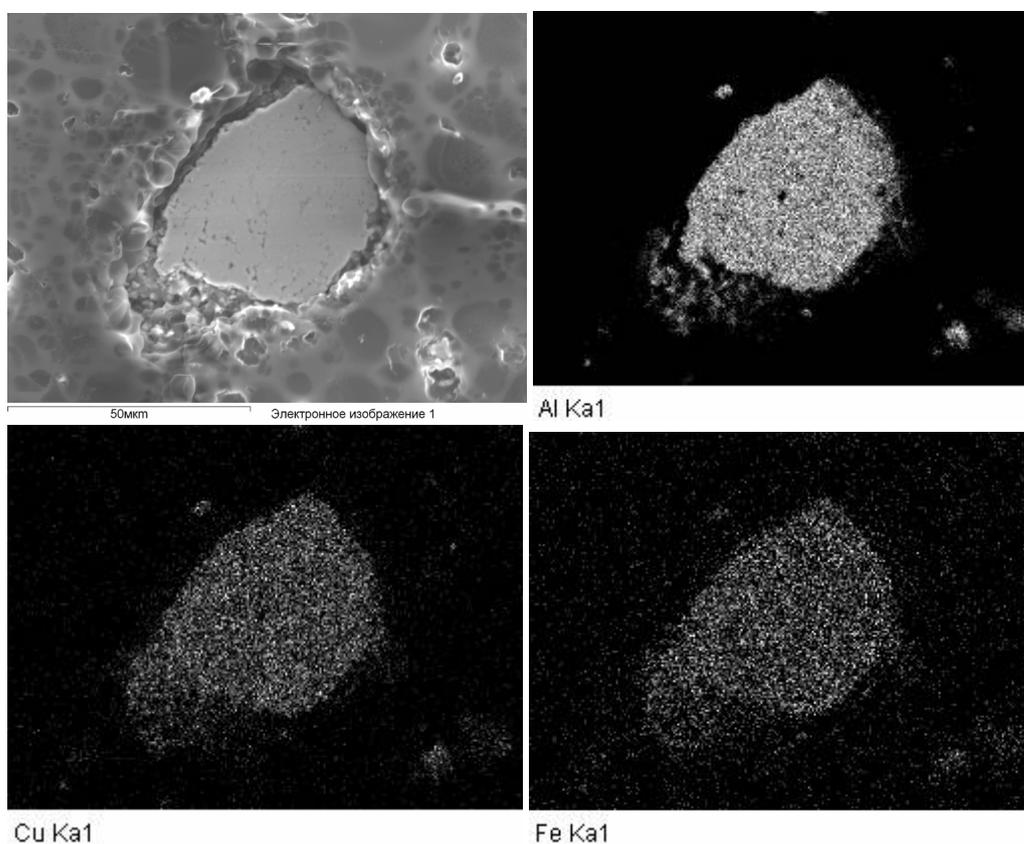


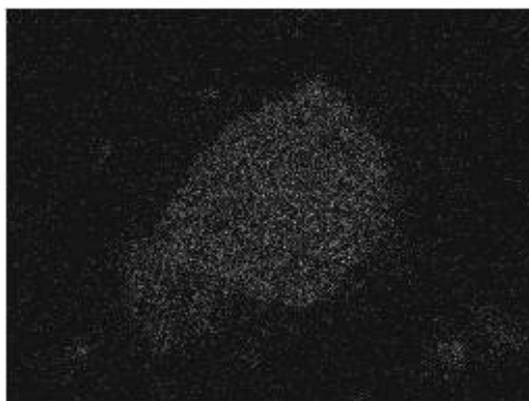
Рисунок 44. Распределение частиц по размерам образцов: а) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, б) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 5- 12 часов механической обработки.

После 7 часов обработки образцов наблюдается уменьшение среднего размера частиц практически в 2 раза для $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ (рисунок 44). 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. В частицах состава с меньшим содержанием алюминия (65 ат.%) компоненты распределены равномерно по всему объему.

Дальнейшее увеличение времени МА до 10 часов сопровождается не только измельчением частиц, но и ростом количества дефектов в них. Более 65 % частиц смеси $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ имеют размер 2-3 мкм. В образце $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ после такой обработки частицы имеют размер 5-6 мкм. На этой стадии диспергирования завершается взаимодействие оставшегося алюминия и β -фазы $Al(CuFe)$, в результате которого возрастает доля разупорядоченной β -фазы. Растущий на дифрактограмме в интервале углов 42-45 2θ пик становится уже (рисунок 43(а)). Анализ частиц МА порошка $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ в характеристических лучах Al, Cu, Fe и Cr (рисунок 45) показывает равномерное распределение компонентов на всем объеме частиц. В смеси состава $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ рефлексы Al сохраняются вплоть до 12 часов механообработки (рисунок 43(б)).

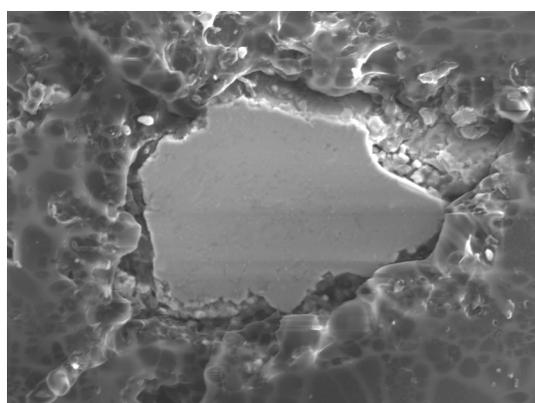




Cr Ka1

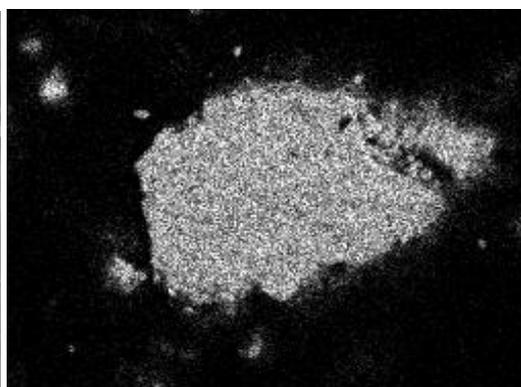
Рисунок 45. Микрофотографии шлифа частицы образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 10 часов механической обработки в характеристических лучах Al, Cu, Fe и Cr.

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 $a = 2,911 \text{ \AA}$. Состояние порошковой смеси с содержанием Al 70 ат. % характеризуют микрофотографии шлифа частицы в характеристических лучах Al, Cu, Fe и Cr, на которых видно гомогенное распределение компонентов по всему объему (рисунок 46).



50мкм

Электронное изображение 1



Al Ka1

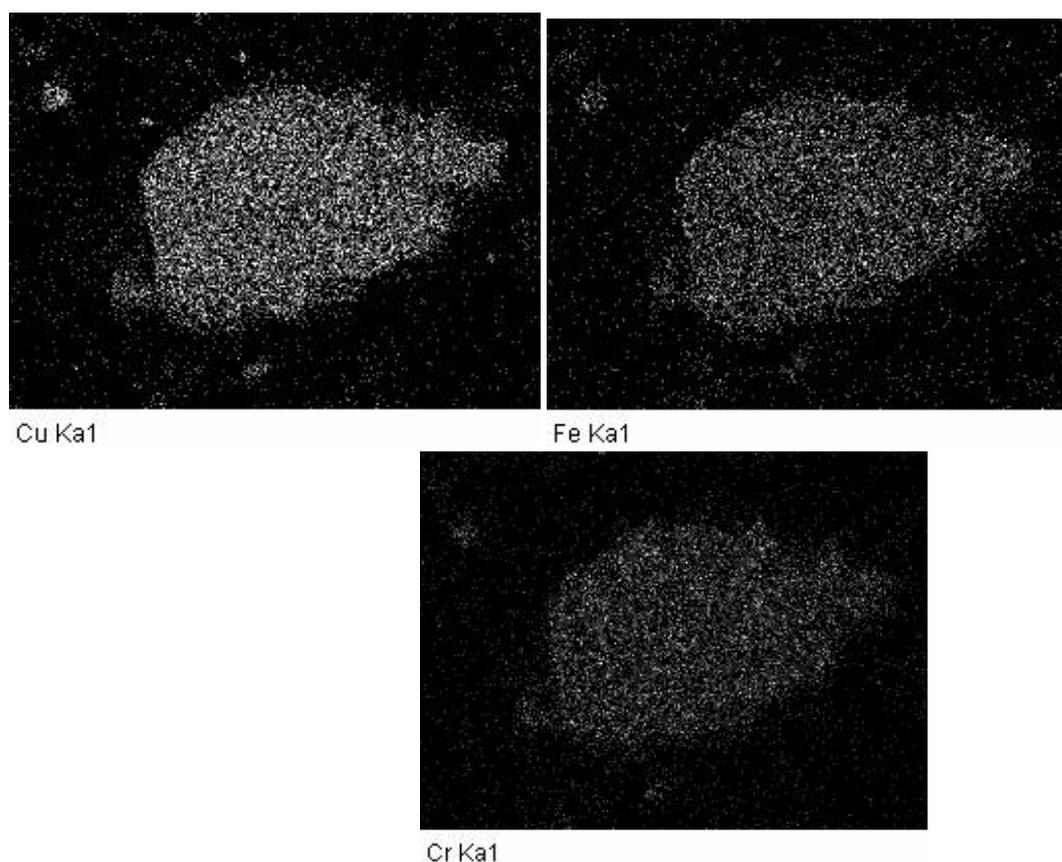


Рисунок 46. Микрофотографии шлифа частицы образца $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после 12 часов механической обработки в характеристических лучах Al, Cu, Fe и Cr.

Как показало данное исследование, МА приводит к последовательному образованию гомогенной смеси компонентов. На всех этапах обработки размер частиц образца $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ был больше практически в 2 раза, что, несомненно, связано с разным соотношением Al и Cu в образцах. Сравнение литературных данных МА для тройного состава Al-Cu-Fe [89] показало аналогию с образцом $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ по данным РХД анализа. С той лишь разницей, что из-за увеличения исходной массы смеси время МА требуется увеличить пропорционально в 1,5 раза. Так же следует отметить, что в образце $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ кристаллы Al сохраняются на протяжении изученного времени МА. Аналогичные результаты получены в работе [61]. Кратковременный процесс МА не приводит к образованию КК фаз и тройных интерметаллидов, а только к образованию четырехкомпонентного β твердого раствора $\text{Al}(\text{CuFeCr})$.

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

На калориметрической кривой состава $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, представленной на рисунок 47, наблюдается два (последовательных) экзотермических пика. Первый величиной 16,5 Дж/г, в интервале порядка $100^\circ C$ и максимумом при 450° связан с образованием тройной ω -фазы Al_7Cu_2Fe с параметрами решетки $a = 6,35 \text{ \AA}$, $c = 14,85 \text{ \AA}$, что подтверждается и литературными данными, представленными в работах [8, 89, 94]. Второй широкий сдвоенный, соответствует образованию КК d-фазе, как видно из РФА данных, приведенных на рисунке 47. Отметим, что до температуры 920° на рентгенограмме сохраняются также линии β - $Al(CuFeCr)$.

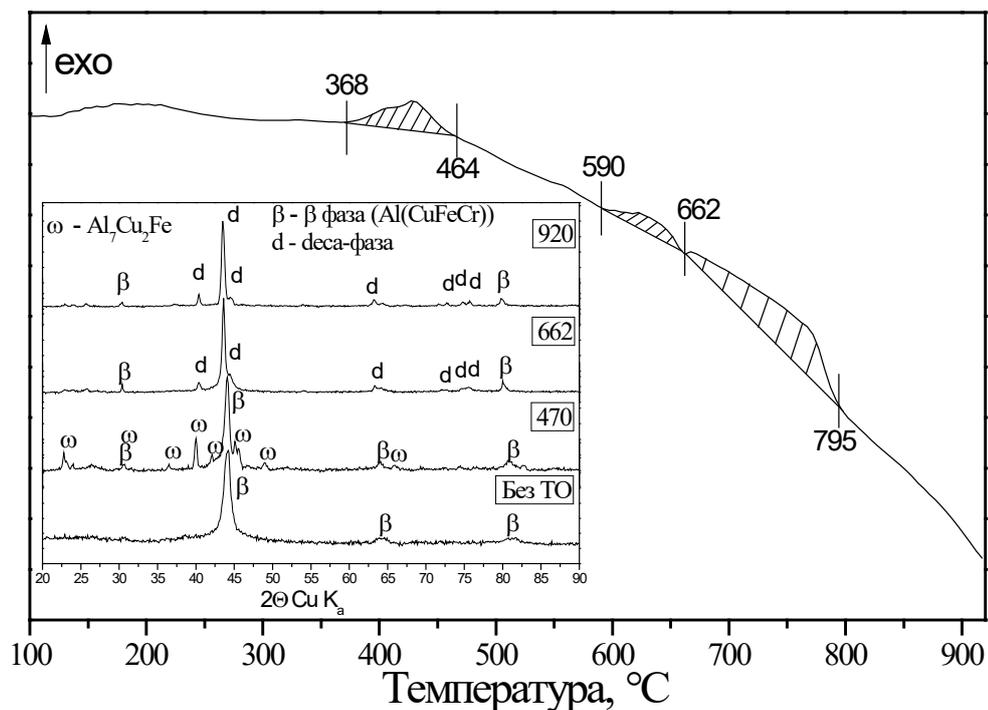


Рисунок 47. Кривая ДСК (тепловыделения) образца $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$.

Кривая ДСК образца $Al_{70}Cu_{20}Fe_5Cr_5$ содержит как экзотермические, так и эндотермические пики. Экзотермический пик в интервале температур $315-384^\circ C$ соответствует образованию тетрагональной θ -фазе (Al_2Cu) в количестве 29,5% (таблица 17), второй экзотермический пик при температуре $385-484^\circ C$ следует отнести к формированию ω -фазы, он схож с эффектом на составе $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$.

Эндотермический пик при $\sim 660^\circ\text{C}$ соответствует плавлению алюминия, на что указывает присутствие линий не прореагировавшего Al МА образца (рисунок 43 (б)). 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 (вставка рисунок 48).

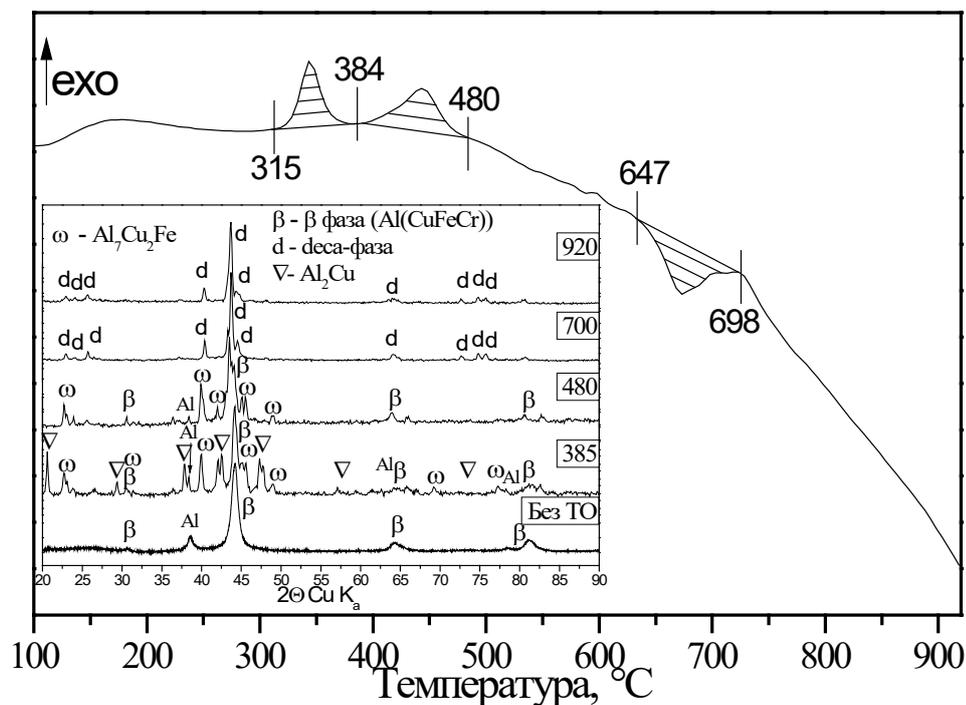


Рисунок 48. Кривая ДСК (тепловыделения) образца $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$.

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.

Таблица 17. Состав фаз (рассчитан с помощью метода Ритвельда по рентгеновским дифрактограммам порошков).

Состав	Температура а ТО, °С	Фаза	Содержание, % (± 0,7 %)	Параметры решетки		
				a, Å	b, Å	c, Å
Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₅ Cr ₅	Без ТО	β-Al(CuFeCr)	100	2,90		
	470	β-Al(CuFeCr)	77,4	2,91		
		ω	22,6	6,35		14,85
	662	d	88,5			
		β-Al(CuFeCr)	11,5	2,94		
	920	d	94,7			
β-Al(CuFeCr)		5,3	2,94			
Al ₇₀ Cu ₂₀ Fe ₅ Cr ₅	Без ТО	Al	21,4	4,04		
		β-Al(CuFeCr)	78,6	2,90		
	385	Al	12,2	4,05		
		β-Al(CuFeCr)	37,2	2,89		
		ω	21,1	6,35		14,83
		Al ₂ Cu	29,5	6,07		4,89
	480	β-Al(CuFeCr)	59,8	2,93		
		ω	30,4	6,35		14,87
		Al	9,8	4,05		
	700	d	100			
	920	d	100			

РФА анализом в МА в течении 12-х часов смеси Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅, после термических обработок при температуре 470°С и выдержке 10 минут были обнаружены ω-фаза (Al₇Cu₂Fe) в количестве 23%, β-фаза в количестве 77% , из которых после выдержки в течение 10 минут при температуре 670°С данного образца образуется порошковая смесь в d-состоянии с небольшим (порядка 10%) содержанием Al(CuFeCr) (таблица 17, рисунок 47). На составе Al₇₀Cu₂₀Fe₅Cr₅ при температуре 700°С d-фаза, как видно из рисунка 48 и таблица 17, 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 [63, 89].

Резюме по порошкам. Порошки (i- и d- квазикристаллических фаз) позволили просто изготовить электрод для электрохимических исследований. и таблетки для прочностных механических испытаний.

3.5. Коррозионные свойства сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в кислой и нейтральной средах

Подготовке поверхности электродов для исследования, их составу и морфологии уделялось особое внимание, так как незначительное изменение химического состава КК образцов приводит к изменению как их морфологии, так фазового состава. [73, 95]

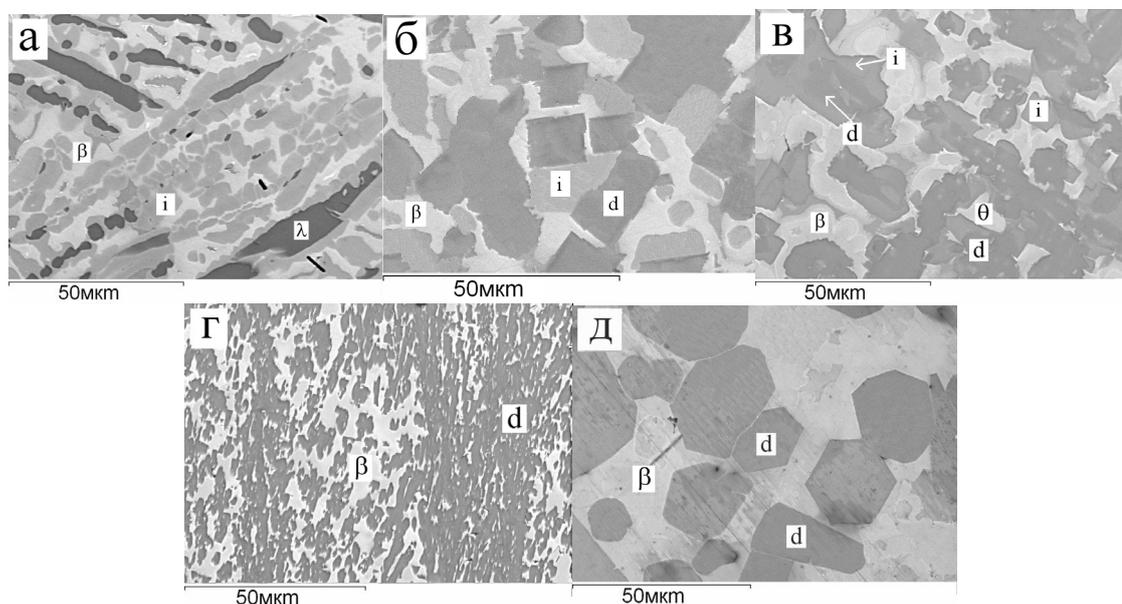


Рисунок 49. Микроструктуры литых сплавов: а - $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$, б - $Al_{65}Cu_{25}Fe_7Cr_3$, в - $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, г - $Al_{65}Cu_{25}Fe_3Cr_7$, д - $Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$.

Микроструктурный анализ показал, что во всех сплавах после кристаллизации формируется многофазная структура, количество фаз и состав приведены в таблице 18. В литом образце №1, помимо КК i-фазы, образуются в

результате перитектической кристаллизации λ и β фазы. Замена всего 3 ат. % железа на хром существенно меняет микроструктуру (рисунок 49). По данным РФА кроме i -фазы в сплаве присутствует также d -фаза в количестве 56 масс.%. С ростом содержания Cr до 5 ат. % после кристаллизации количество d – фазы возрастает до 74 масс.%, а при 7 ат. % Cr – до 84 масс.%. Легированные хромом сплавы Al-Cu-Fe, как видно, при быстрой закалке образуют КК d -фазу, а в медленно затвердевающих образцах - вырастает ромбический АПР с параметрами решетки $a=2,36$ нм, $b=1,24$ нм, $c=3,24$ нм. КК и АПР фазы, как показано в литературе, трудно различимы методом РФА [96, 97]. Детальный анализ микроструктур позволил выявить морфологическую особенность литых сплавов i - и d - КК фазы образуют смесь кристаллов (рисунок 49 б, в). Подобное фазовое состояние наблюдали и объяснили работе [95] локальным изоморфизмом родственных КК структур и/или особенностями неравновесной кристаллизации расплавов. Данные микроструктурного и рентгенофазового анализа (СЭМ и РФА) настоящего исследования хорошо согласуются и дополняют друг друга.

Таблица 18. Фазовый и химический состав сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr.

№ сплава	Состав сплава	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Концентрация, ат. % ($\pm 0,6\%$)			
				Al	Cu	Fe	Cr
№1	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	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	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	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

Для получения равновесного состояния КК образцов был проведен отжиг сплавов при температуре 800°C в течение 50 часов. После термообработки по данным электронной микроскопии морфология образцов, в целом, сохранилась, но поменялся их фазовый состав. Содержание КК фаз в сплавах увеличилось на 5-7%. В $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ фаза Al_2Cu (2%) полностью растворилась. Поэтому для анодной поляризации использовались, в основном, отожженные образцы.

Замена атомов железа на хром сопровождается резким уменьшением количества i -фазы в литых сплавах с одновременным ростом d -составляющей. Отметим, что количество АПР, а именно β фазы, в образцах различается значительно. При этом с ростом концентрации хрома состав β -твердых растворов меняется своеобразно: количество Al уменьшается, а Cr – растет.

При АП сплавов 1М растворе H_2SO_4 (рисунок 50а) в интервале потенциалов -0,5 до +0,2 В регистрируется пики анодного растворения с наибольшей плотностью тока ($i=10^{-2}$ А/см²) у $Al_{65}Cu_{25}Fe_7Cr_3$ и $Al_{65}Cu_{25}Fe_3Cr_7$. 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 рН =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 $\varphi=+0,30$ В, формируется значительная область пассивного состояния в интервале значений (+0,2 ~ +1,0 В) с последующим плавным увеличением токов пассивации при потенциалах > 1,5 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 $5 \cdot 10^{-5}$ А/см², содержащий наибольшее количество d -фазы. Содержание КК фаз в $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$ достигает 90% (таблица 18). По данным

РФА содержание β -фазы в нём минимально (7%), а по данным СЭМ именно эта фаза подвергается наибольшему растворению.

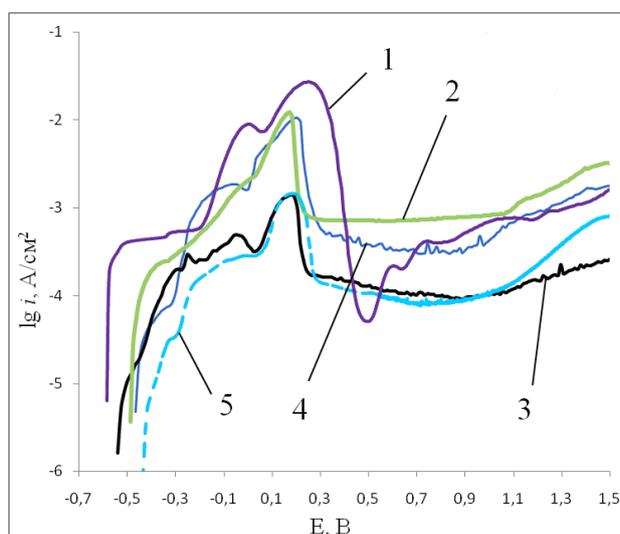


Рисунок 50. Анодные поляризационные кривые сплавов в 1М растворе H_2SO_4 , (pH=0), 1 – $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$, 2 – $Al_{65}Cu_{25}Fe_7Cr_3$, 3 – $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, 4 – $Al_{65}Cu_{25}Fe_3Cr_7$, 5 – $Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$.

На рисунке 51 представлена микроструктура сплава $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$ после поляризации в растворе H_2SO_4 . В АП процессе наиболее активно растворяется β - $Al(CuFe)$ твердый раствор, в меньшей степени λ - $Al_{13}Fe_4$ фаза, а i - Al_6Cu_2Fe практически не подвергается коррозии. По данным ЭДМА в местах селективного растворения сплава регистрируется повышенное количество меди и железа. Следует отметить, что существенное изменение концентрации железа отмечено и в местах растворения λ -фазы. На большей части поверхности электрода находится незначительное количество кислорода, как правило, на участках занятых КК фазами с большим содержанием алюминия.

Поверхность образца $Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$, на котором получена наименьшая плотность токов коррозии, детально исследовалась после поляризации комплексом методов ФХА. Микроструктурный анализ образца №3 показал, что

участки с d- и i-фазами практически не подвергаются коррозии. Их состав после анодной поляризации не изменился и представлен в таблице 19.

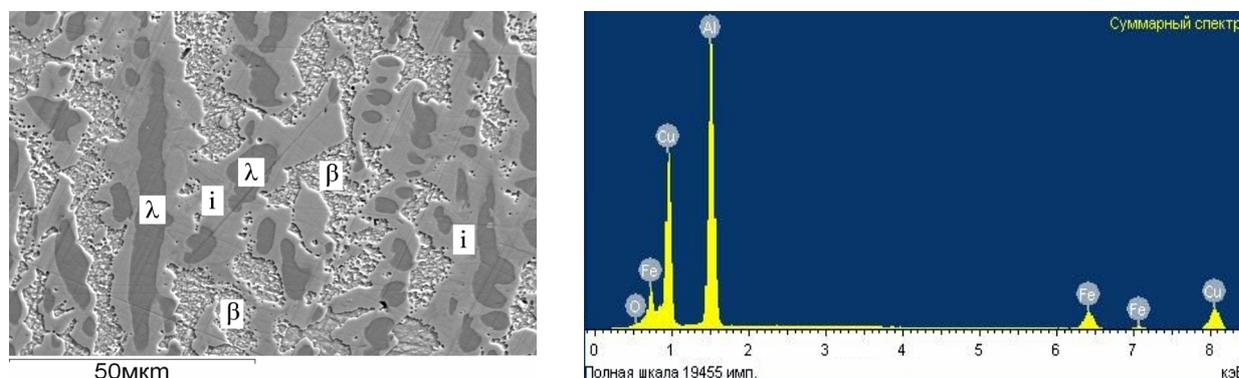


Рисунок 51. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ после АП в растворе H_2SO_4 .

Протравленные области приходятся также на β -фазу состава $\text{Al}_{51}\text{Cu}_{45}\text{Fe}_3\text{Cr}$. Распределение элементов на поверхности показало, что в возникших углублениях повышается концентрация меди и кислорода (рисунок 52).

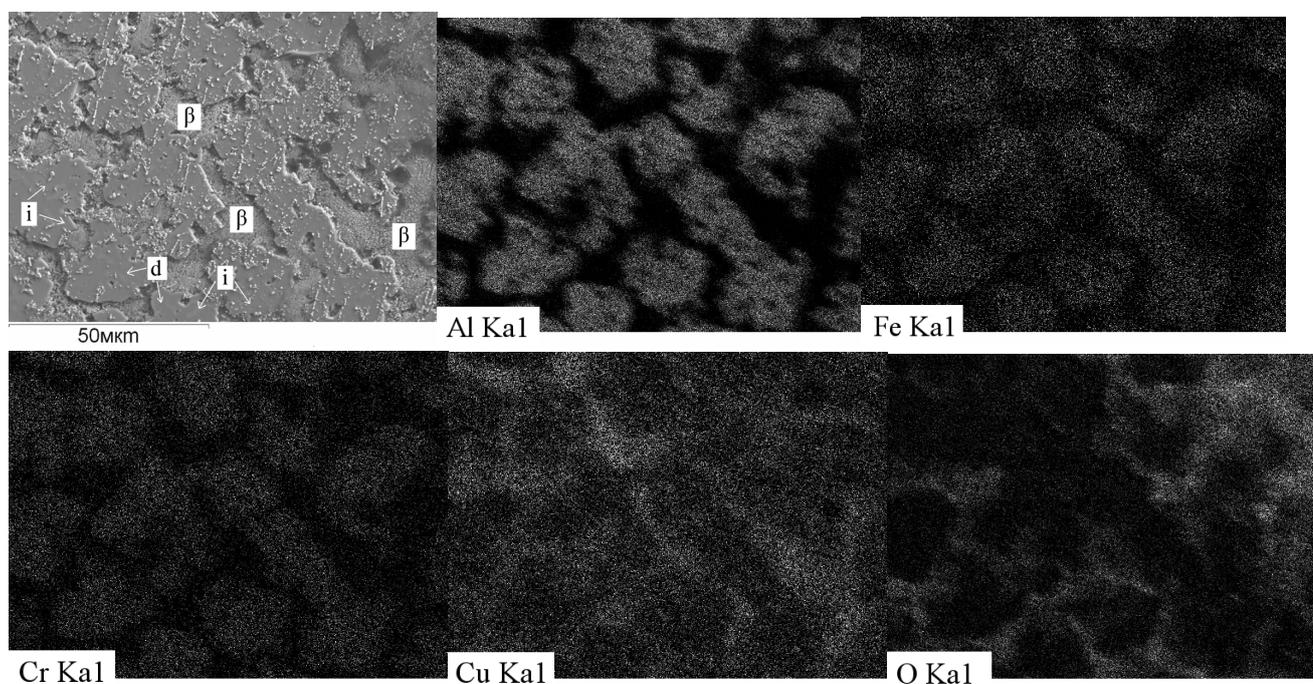


Рисунок 52. Распределение в характеристическом излучении Al, Fe, Cr, Cu и O на поверхности $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после анодной поляризации в растворе H_2SO_4 .

По данным микроструктурного анализа после поляризации на поверхности образца $Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$ (рисунок 53) так же образуются области активного растворения, где присутствовала β -фаза. Эти участки приобретают характерный желтый цвет металлической меди. Большую долю поверхности занимает КК d -фаза, которая в данных условиях не подверглась селективной коррозии.

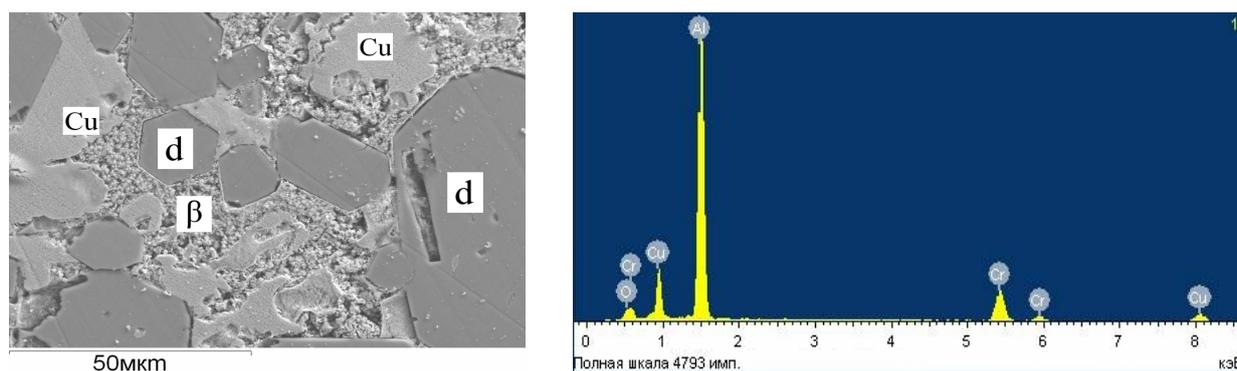


Рисунок 53. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$ после АП в растворе H_2SO_4 .

Из литературы известно [98, 99], что с ростом содержания Cr в Al сплавах, их химическое поведение изменяется. 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. Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов изучалось в работах [96, 97], где 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 переменна, при этом сильно меняется не только морфология, но и фазовый состав.

Таблица 19. Химический состав сплавов после АП в растворе H_2SO_4 .

№ сплава	Состав сплава	Фаза	Концентрация, ат. % ($\pm 0,6\%$)			
			Al	Cu	Fe	Cr
№1	$Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$	β	52,4	43,8	3,8	–
		i	62,4	26,1	11,5	–
		λ	66,8	4,3	28,9	–
№3	$Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$	β	51,2	45,3	2,9	0,6
		i	64,7	20,1	8,6	6,6
		d	68,4	15,4	7,9	8,3
№5	$Al_{65}Cu_{25}Cr_{10}$	Cu	1,5	98,2	–	0,3
		d	70,2	11,6	–	18,2
		β	47,2	43,7		9,1

Анализ данных таблицы 19 показывает, что после АП практически не изменяются составы КК фаз. На поверхности, образующейся после растворения твердого β раствора, соотношение компонентов меняется за счет растворения Al и Fe этой фазы. При этом происходит рост концентрации меди в областях травления.

Найденные зависимости коррозионного поведения, очевидно, связаны с положительным влиянием КК фаз, количество которых по данным РФА растет в отожженных образцах. Так, в сплаве №3 ($Al_{65}Cu_{25}Fe_5Cr_5$), 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. В статье [96] также отмечалось, что КК структуры в кислотных средах обладают повышенными антикоррозионными свойствами.

Коррозионное поведение КК $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10-x}Cr_x$ сплавов связано, в большей степени, с фазовыми и морфологическими особенностями легированных сплавов. Характер анодных поляризационных кривых образцов 2-4, в сернокислом растворе согласуется с данными работы [100], а значит и спецификой растворения

в сернокислой среде поверхностной защитной оксидной пленки КК фаз, содержащей атомы хрома.

Следующим этапом работы были исследования анодного поведения сплавов в нейтральной среде. В целом в растворе Na_2SO_4 с $\text{pH} = 7$ (рисунок 54) ход кривых анодного поведения сплавов не изменяется. Потенциал свободной коррозии всех образцов близок и составляет $\varphi = -0,4\text{В}$. Наиболее сильно меняется вид АП кривой в области активно-пассивного перехода, что, видимо, связано с уменьшением агрессивности среды, а также и изменением электрохимических характеристик структурных составляющих, присутствующих на поверхности. Область пассивного состояния у $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$ начинается с $\varphi_{\text{пасс}} = + 0,2\text{ В}$ и составляет $0,9\text{ В}$, у она $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ сохраняется даже при $\varphi > + 1,5\text{В}$.

Наблюдаемое последовательное снижение токов растворения с ($i_{\text{пасс}} = 4,6 \cdot 10^{-4}\text{ А/см}^2$) у образца №5 до ($i_{\text{пасс}} = 3,5 \cdot 10^{-4}\text{ А/см}^2$) образца №3 во всем интервале потенциалов пассивации свидетельствуют о стабилизации анодного процесса у всех изученных сплавов в нейтральной среде.

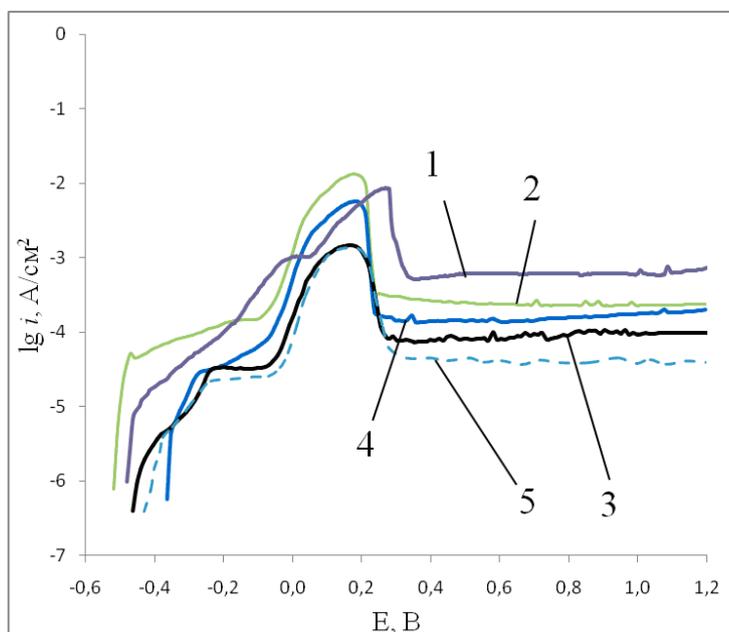


Рисунок 54. Анодные поляризационные кривые сплавов: в 1М растворе Na_2SO_4 , ($\text{pH}=7$), 1 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, 2 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_7\text{Cr}_3$, 3 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, 4 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_3\text{Cr}_7$, 5 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

Сопротивление общей и/или селективной коррозии в нейтральных средах, как видно, мало зависит от фазового состава образцов. Очевидно, добавки Cr повышают при $\text{pH} = 7$ коррозионную стойкость, тогда как влияние меди незначительно. Низкая плотность пассивного тока, очевидно, отражает образование на поверхности КК материалов устойчивого пассивного оксидного слоя сульфатных растворах.

Как известно из литературы [96, 98], образцы с хромом более коррозионностойкие и имеют значительные области пассивации. В нашем случае результаты подтверждают закономерность. Образованию широкой пассивной области в нейтральной среде способствует сохранение стабильной пленки Al_2O_3 на поверхности КК фаз. Гомогенное растворение активных элементов изменяет химический состав поверхности, изменяя долю алюминия и, как следствие, поверхностную концентрацию хрома. Приведенные результаты указывают, что химический состав сплавов, точнее количество хрома, в нейтральных средах, а не их фазовое и структурное состояние являются ключевыми параметрами, определяющими химическое поведение КК алюминиевых сплавов.

3.6. Коррозионные свойства сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в щелочной среде

Для коррозионных исследований КК соединений в щелочной среде использовали литые сплавы $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$. Исследования анодного поведения сплавов в щелочной среде проводились с целью выяснения влияния добавки Cr на стойкость многофазных КК материалов. Микроструктура и фазовый состав после кристаллизации представлен на рисунке 55. Анализ данных СЭМ свидетельствует, что во всех сплавах формируется многофазная структура. Состав и содержание фаз представлен в таблице 20.

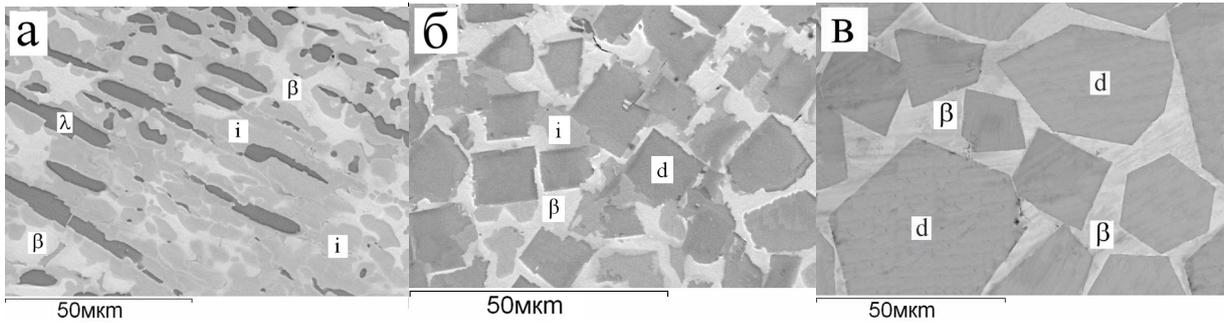


Рисунок 55. Микроструктура литых сплавов: а - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, б - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, в - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

В литом образце №1 (таблица 20) КК i-фаза образуются в результате перитектической реакции: $L + \lambda + \beta \rightleftharpoons i$ [39]. Замена железа на хром существенно меняет микроструктуру. По данным РФА после кристаллизации кроме i-фазы в сплаве с 5% хрома присутствует d-фаза в количестве 74 масс. %. Легированный хромом сплав Al-Cu-Fe, как видно, при быстром охлаждении образует КК d-фазу, а в медленно твердеющих образцах, по литературным данным, вырастает ромбический аппроксимант с параметрами решетки $a=2,36$ нм, $b=1,24$ нм, $c=3,24$ нм, который трудно различим методом РФА [96, 97].

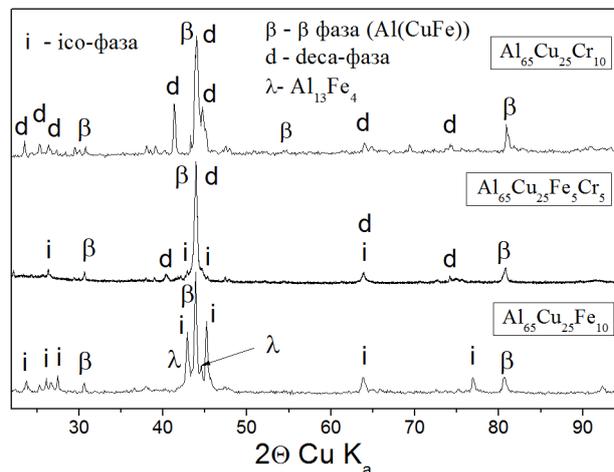


Рисунок 56. Рентгеновские диффрактограммы литых сплавов: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

Детальный анализ микроструктур позволил выявить морфологическую особенность литых сплавов i- и d- КК фаз, которые образуют смесь кристаллов (рисунок 55, б). Подобное фазовое состояние наблюдали и объяснили в работе [95]

локальным изоморфизмом родственных КК структур и особенностями, связанными с неравновесной кристаллизацией расплавов. Замена атомов железа на хром сопровождается уменьшением количества *i*-фазы в литых сплавах с одновременным появлением большого количества *d*-составляющей. Данные микроструктурного и рентгенофазового анализа (СЭМ и РФА) настоящего исследования хорошо согласуются и дополняют друг друга.

Таблица 20. Фазовый и химический состав сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr.

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

Для получения равновесного состояния КК образцов был проведен отжиг сплавов при температуре 800°C в течение 50 часов. После термообработки по данным электронной микроскопии морфология образцов, в целом, сохранилась, но поменялся их фазовый состав. Содержание КК фаз в сплавах увеличилось на 5-7%. В Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅ фаза Al₂Cu (2%) полностью растворилась. Поэтому для анодной поляризации использовались, в основном, отожженные образцы.

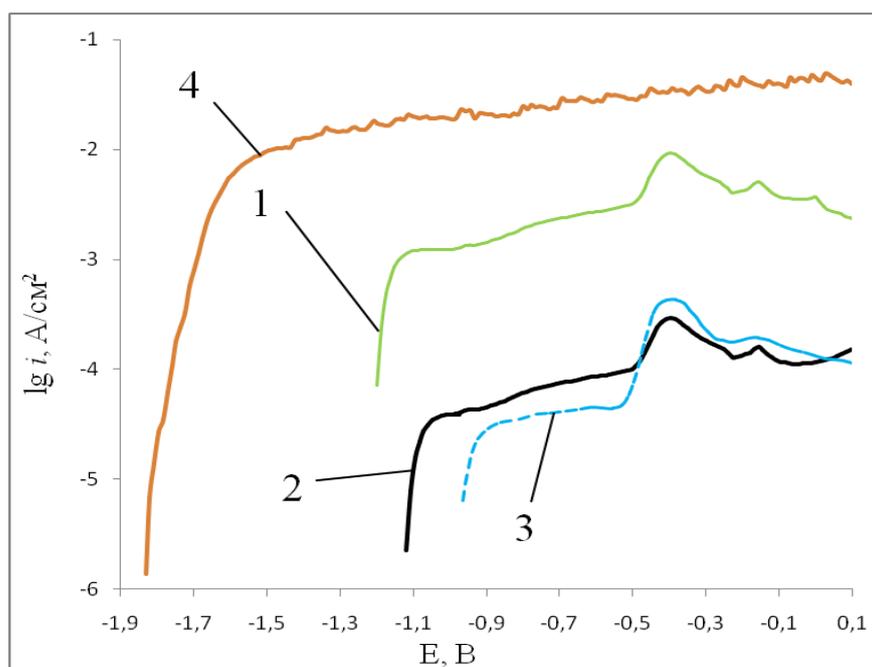


Рисунок 57. Анодные поляризационные кривые сплавов в 1 М растворе NaOH: 1 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, 2 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, 3 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$, 4 – Al.

На рисунке 57 представлены АПК сплавов в растворе 1М NaOH. В сильнощелочной среде потенциалы свободной коррозии у сплавов значительно различаются. Сдвиг $\varphi_{\text{корр}}$ i-фазы, в отрицательную область, связан с большей активностью Al в щелочной среде, чем в нейтральной [101]. Видно, что рост величины рН активизирует анодное растворение сплавов и сдвигает АП зависимости к отрицательным потенциалам. Плотность токов коррозии сплавов при рН 14 на порядок, а при рН 7 на два порядка меньше, чем в кислой среде [98]. 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, является сплавы легированные хромом.

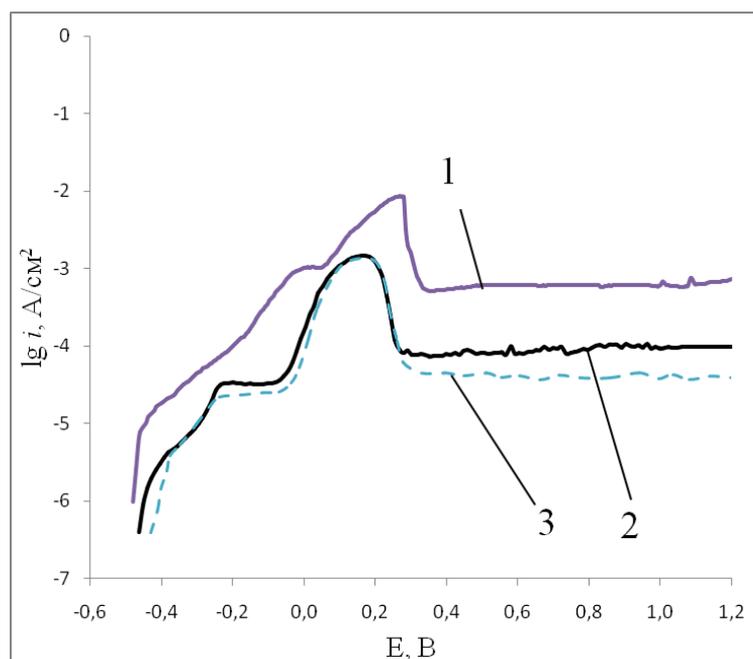


Рисунок 58. Анодные поляризационные кривые сплавов в 1 М растворе Na_2SO_4 : 1 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, 2 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, 3 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

В нейтральной среде (рисунок 58) процессы локальной коррозии проявляются незначительно. Выщелачивание алюминия по данным СЭМ из первичных АПР фаз не наблюдается. Потенциалы свободной коррозии отличаются мало, области пассивного состояния широкие, а токи пассивации различаются меньше, чем на порядок. Потенциалы свободной коррозии сплавов, содержащих β -фазу в количестве более 10 масс. % менее благородные, чем сплавы, содержащие КК структуры. Другими словами, сплавы Al-Cu-Fe-Cr устойчивее к коррозии, чем сплавы системы Al-Cu-Fe.

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.

Ток растворения алюминия больше на 2 порядка, чем у i -сплава, и на 3 порядка, чем у сплавов легированных Cr. По данным СЭМ и ЭДМА (рисунок 59)

после АП наблюдается активное растворение алюминия с последующим образованием нового состава поверхности и продуктов коррозии. На рисунке 59 видно, что после поляризации на поверхности электрода значительно увеличилась концентрация меди и железа, а кислород равномерно распределен по всей площади.

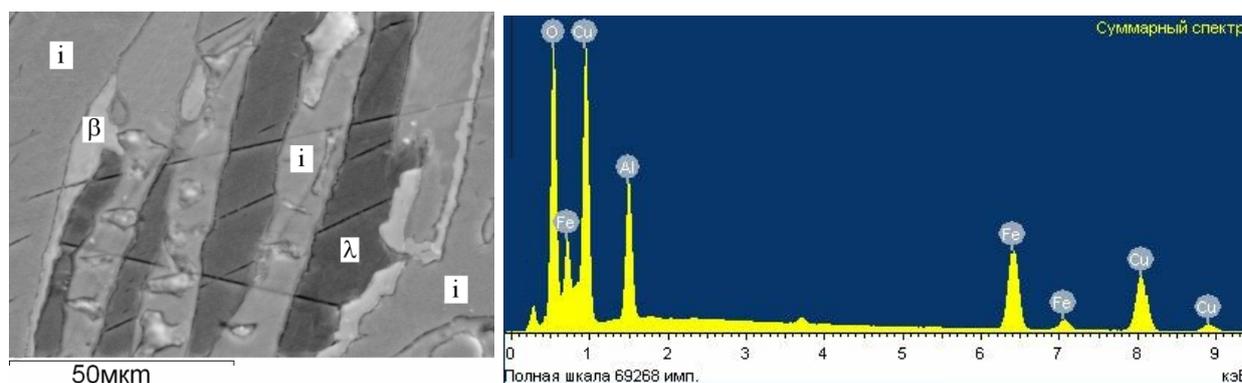


Рисунок 59. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ после АП в 1 М растворе NaOH.

На кривой №1 (рисунок 57) при $\varphi = -0,4\text{В}$ появляется пик активного растворения. Аналогичный результат получен также в работе [97], который авторы отнесли к специфическому влиянию меди в щелочном растворе, связанному с образованием Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на поверхности, что подтверждается наличием на энергодисперсионном спектре образца после поляризации интенсивных пиков меди и кислорода (рисунок 59).

Сплав $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ при потенциале свободной коррозии имеет самые низкие токи ($5 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$) анодного растворения. Замена железа на хром в сплавах заметно снижает плотность тока растворения и сдвигает $\varphi_{\text{корр}}$ в положительном направлении, а также несколько расширяется ($\sim 200 \text{ мВ}$) область пассивации.

По данным электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа в результате АП наблюдается активное растворение основного металла (алюминия) с последующим образованием защитной пленки из продуктов коррозии (рисунок 60). Состав КК фаз после эксперимента в образцах не изменился. Некоторые

изменения произошли на образце №2 с составом β - фазы: количество Al уменьшилось на 5 ат. %, а Cr увеличилось на 7 ат. %. Видно, что в β -фазе (образец №3) составом: Al 40 ат. %, Cu 55 ат. %, Cr 5 ат. % количество Cr увеличилось на 5%, Cu на 3% , по сравнению со сплавом до коррозионных испытаний, а содержание алюминия уменьшилось на 6% (рисунок 61). Отметим, что поведение сплава № 3 аналогично как при pH 14 (рисунок 57), так и при pH 7 (рисунок 58). После эксперимента на поверхности возрастает концентрация Cu, Fe и Cr, а алюминия уменьшается. При этом хром, который повышает стабильность сплава при pH 14, присутствует в виде оксигидроксида ($\text{CrO}(\text{OH})$) во внешнем слое, а гидроокись железа, как показано в [100], может дополнительно способствовать стабилизации пассивной пленки Al-Cu-Fe-Cr 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 $\beta\text{-AlFe}(\text{Cu})$ и меньше $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, приводит не только к изменению морфологии поверхности, но определенно влияет на состав поверхностного пассивного слоя.

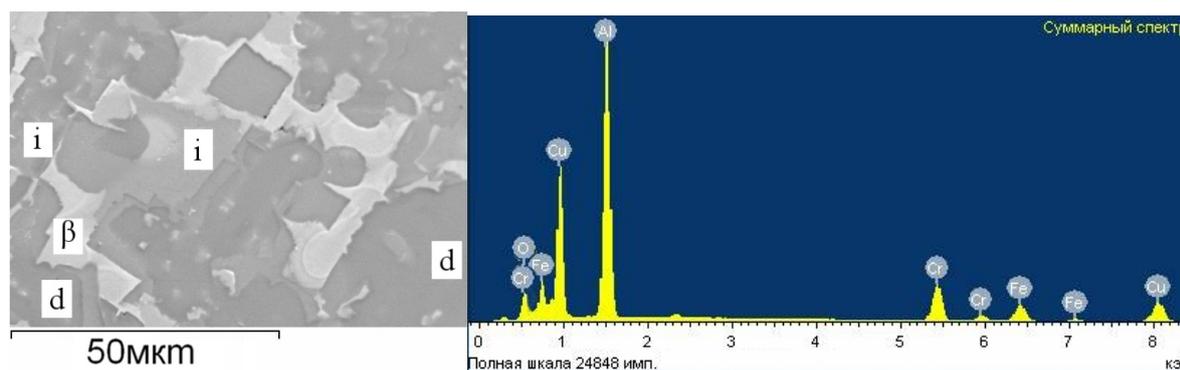


Рисунок 60. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после АП в 1 М растворе NaOH.

Результаты анодной поляризации в сильнощелочном растворе показали, что полное замещение железа на хром не приводит к смещению открытого

коррозионного потенциала в положительную сторону, но сопровождается заметным снижением скорости растворения. Так, плотность тока пассивации снижается, как видно, примерно на два порядка по сравнению с КК ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$) сплавом №1. Сплавы содержащие квазикристаллические фазы имеют примерно на 1,0 В более благородные потенциалы свободной коррозии, чем чистый Al.

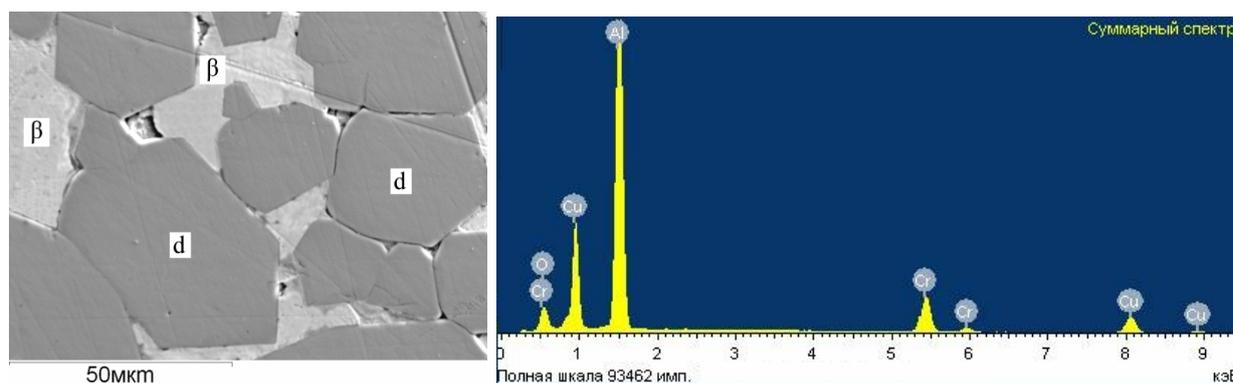


Рисунок 61. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$ после АП в 1 М растворе NaOH.

Близкие величины потенциалов свободной коррозии для сплавов $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$, в которых основной структурной составляющей является декагональная фаза, позволяют утверждать, что аperiodические структуры вносят дополнительный вклад в коррозионную стабильность КК материалов. Значительные различия плотности пассивного тока дают новую информацию о влиянии КК структур на коррозию многокомпонентных алюминиевых сплавов. Из проведенных АП экспериментов и анализа литературных результатов Massiani [97] трудно четко отделить наблюдаемое положительное влияние КК структуры на образование стабильного оксидного слоя от вклада, связанного с различием скорости диффузии компонентов в КК и АПР фазах, что несомненно приводит к различной кинетике растворения компонентов и специфике их электрохимического окисления.

Таким образом, РФА и СЭМ методами 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°C 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°C . 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 Fe(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°C 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°C 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°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 $Al_{65}-Cu_{25}-(Fe_{10-x}-Cr_x)$ в квазикристаллическом состоянии в зависимости от pH агрессивных сред. Анодное поведение КК сплавов связано в большей степени с морфологическими особенностями легированных сплавов, а также со спецификой формирования защитной оксидной пленки. Коррозионная стойкость легированных хромом сплавов повышается, если КК фаза присутствует на поверхности в достаточном (~90%) количестве. По данным микроанализа рост стабильности связан с формированием на поверхности электрода пленки Al_2O_3 .

— В кислой среде (1 М H_2SO_4) все образцы, образуя пики активного растворения, переходят в пассивное состояние (протяженность области порядка 0,3- 1,1В с плотностью тока пассивации в интервале $10^{-3} - 10^{-4}$ А/см²). Улучшение коррозионной стойкости Al-Cu-Cr-Fe связано влиянием добавок Cr на фазовый состав литых сплавов. С ростом содержания хрома снижается доля наиболее активной структурной составляющей, которой является селективно растворяющаяся β -фаза.

— Анодная поляризация квазикристаллических алюминиевых сплавов показала, что в щелочной среде их коррозионное поведение определяется металлом основой. Образцы активно растворяются от отрицательных потенциалов свободной коррозии и не образуют переходной активно-пассивной области. Снижение плотности пассивного тока на два порядка относительно чистого алюминия, определенно, отражает стабилизирующее влияние

легирующего компонента на устойчивость поверхностного пассивного оксидного слоя.

— По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии основными структурными составляющими сплавов системы Al-Cu-Fe-Sr являются аperiodические икосаэдрические и декагональные структуры, которые также вносят дополнительный вклад в коррозионную стабильность квазикристаллических материалов. После поляризации в щелочной среде видно, что КК фазы, (как икосаэдрические так и декагональные) не подверглись растворению и их состав не изменился. Незначительные различия в коррозионном поведении КК связано с существованием на их поверхности сложных оксидных пленок определенного состава, замедляющих диффузию компонентов и растворение сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubois J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials / Dubois J.-M. // Mater. Sci. and Eng. – 2000. – Vol. 294-296. – P. 4–9.
2. Tsai A.-P. Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification / Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T. // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – Vol. 6. – P. 1403–1405.
3. Grushko B. Stable and metastable quasicrystals in Al-based alloy systems with transition metals / Grushko B., Velikanova Ya T. // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 367. – P. 58–63.
4. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы / Векилов Ю.Х., Черников М.А. // Успехи физических наук. – 2010. – Том 80. – № 6. – С. 561–586.
5. Zhang L. Phase transformations and phase stability of the AlCuFe alloys with low-Fe content / Zhang L., Schneider J., Luck R. // Intermetallics. – 2005. – Vol. 13. – P. 1195–1206.
6. Huttunen-Saarivirta E. Preparation and characterisation of melt-spun Al–Cu–Fe quasicrystals / Huttunen-Saarivirta E., Vuorinen J // Intermetallics. – 2005. – Vol. 13. – P. 885–895.
7. Steurer W. Structural phase transitions from and to the quasicrystalline state / Steurer W. // Acta Crystallographica. A. – 2005. – Vol. 61. – P. 28–38.
8. Чердынцев В.В. Закономерности и движущие силы формирования квазикристаллической фазы в Al-Cu-Fe порошках после механоактивации / Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А., Принсипи Дж. // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 105. – № 6. – С. 647–658.
9. Yin S. Effect of composition on the formability of quasicrystalline phase in mechanically alloyed Al–Cu–Fe powders / Yin S., Li C., Blan Q., Lu M. // Materials Science and Engineering A. – 2008. – Vol. 496. – P. 362–365.
10. Мильман Ю.В. Квазикристаллы — новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами / Мильман Ю.В., Ефимов Н.А., Гончарова, И.В. // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научн. тр. – К.: ИПМ НАН Украины. – 2012. – Вып. 18. – С. 3–15.

11. Han K. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system / Han K., Ohnuma I., Kainuma R. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 668. – P. 97–106.
12. Stein F. Determination of the crystal structure of the e-phase in the Fe–Al system by high-temperature neutron diffraction / Stein F., Vogel S.C., Eumann M., Palm M. // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – P. 150–156.
13. Kattner U.R. Al-Fe (Aluminum-Iron) / Kattner U.R. // *Binary Alloy Phase Diagrams*, sec. ed. Massalski T.B. ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 1. – P. 147–149.
14. Li X. The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram / Li X., Scherf A., Heilmaier M., Stein F. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2016. – Vol. 37. – №. 2. – P. 162–173.
15. Dong C. Cluster-based composition rule for stable ternary quasicrystals in Al-(Cu, Pd, Ni)-TM systems / Dong C., Qiang J. B., Wang Y. M., Jiang N., Wu J., Thiel P. // *Philosophical Magazine*. – 2006. – Vol. 86. – №3-5. – P. 263–274.
16. Jartych E. Mössbauer and X-ray diffraction studies of mechanically alloyed Fe-Al / Jartych E., Zurawicz J.K., Oleszak D. // *Hyperfine Interact.* – 1996. – Vol. 99. – P. 389–399.
17. Sheng H.W. Lattice instability in the solid-state amorphization of Fe(Al) solid solutions by mechanical alloying / Sheng H.W., Zhao Y.H., Hu Z.Q., Lu K. // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 56. – № 5. – P. 2302–2305.
18. Третьяков К.В. Взаимодействие в системе Fe-Al при механохимическом синтезе / Третьяков К.В., Леонов А.В., Портной В.К., Федотов С.А. // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46. – №9. – С. 1041–1051.
19. Murray J. L. The aluminium-copper system / Murray J. L. // *International Metals Reviews*. – 1985. – Vol. 30. – №. 5. – P. 211–233.
20. Liu X.J. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu- Al binary system / Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. // *J. Alloys Comp.* – 1998. – Vol. 264. – P. 201-208.

21. Dmitrienko V.E. Growth, melting, and clustering of icosahedral quasicrystals: Monte Carlo simulations / Dmitrienko V.E., Astaf'ev S.B., Kléman M. // *Mater. Sci. Eng.:A.* – 2000. – Vol. 294–296. – P. 413–417.
22. Joseph D. The growth of entropically stabilized quasicrystals / Joseph D., Elser V. // *Mater. Sci. Eng.:A.* – 2000. – Vol. 294–296. – P. 254–257.
23. Chattopadhyay K. Shapes of quasicrystals / Chattopadhyay K., Ravishankar N., Goswami R. // *Prog. Crystal Growth Characterization.* – 1997. – Vol. 34. – P.237–249.
24. Григорьева Т.Ф. Механохимический синтез интерметаллических соединений / Григорьева Т.Ф., Баринова А. П., Ляхов Н.З. // *Успехи химии.* – 2001. – Том 70. – №1. – С. 52–71.
25. Grushko B. Investigation of the Al–Cr γ -range / Grushko B., Kowalska-Strzeczniak E., Przepi'orzy'nski B., Surowiec M. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2005. – Vol. 402. – № 1–2. – P. 98–104.
26. Grushko B. Complex intermetallics in Al–Cu–Cr system / Grushko B., Przepiorzynski B., Pavlyuchkov D., Mi S., Kowalska-Strzeczniak E., Surowiec M. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2007. –Vol. 442. – P. 114–116.
27. Zhang H. Quasicrystals, crystalline phases, and multiple twins in rapidly solidified Al-Cr alloys / Zhang H., Wang D. H., Kuo K. H. // *Physical Review B.* – 1988. – Vol. 37. – № 11. – P. 6220–6225.
28. Audier M. Phase equilibria in the Al-Cr system / Audier M., Durand-Charre M., Laclau E., Klein H. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1995. – Vol. 220. – P. 225–230.
29. Wen K.Y. Crystallographic relationships of the / Wen K.Y., Chen Y.L., Kuo K.H. // *Met. Trans. A.* – 1992. – Vol. 23. – № 9. – P. 2437–2445.
30. Levi I. Formation of icosahedral phase by solid-state diffusion of alternating thin layers / Levi I., Shechtman D. // *J. Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – № 20. – P. 5553–5557.

31. Tsai A. P. Icosahedral, decagonal and amorphous phases in Al-Cu-M (M=transition metal) systems / Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T. // *Materials Transactions, JIM.* – 1989. – Vol. 30. – No. 9. – 1989. – P. 666–676.
32. Faudot F. About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation / Faudot F., Quivy A., Caivayrac Y., Gratias D., Harmelin M. // *Materials Sci. and Engineering.* – 1991. – Vol. 133. – P. 383–387.
33. Калмыков К.Б. Фазовые равновесия в системе Al-Cu-Fe при температуре 853 К в области, богатой алюминием / Калмыков К.Б., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф., Казеннов Н.В., Татьяна Е.В., Семернин Г.В., Дмитриева Н.Е., Балыкова Ю.В. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия.* – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 122–128.
34. Zhang L. M. Phase diagram of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming alloy system: Part I / Zhang L. M., Luck R. // *Z. Metallkd.* – 2003. – Vol. 94. – P. 91–97.
35. Zhang L. M. Phase diagram of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming alloy system: Part II / Zhang L. M., Luck R. // *Z. Metallkd.* – 2003. – Vol. 94. – P. 98–107.
36. Zhang L. M. Phase diagram of the Al –Cu – Fe quasicrystal-forming alloy system, Part III / Zhang L. M., Luck R. // *Z. Metallkd.* – 2003. – Vol. 94 – № 2 – P. 108–115.
37. Zhang L. M. Phase diagram of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming alloy system: Part IV / Zhang L. M., Luck R. // *Z. Metallkd.* – 2003. – Vol. 94. – P. 341–344.
38. Zhang L. M. Phase diagram of the Al-Cu-Fe quasicrystal-forming alloy system: Part V / Zhang L. M., Luck R. // *Z. Metallkd.* – 2003. – Vol. 94. – P. 774–781.
39. Raghavan V. Al-Cu-Fe (Aluminum-Copper-Iron) / Raghavan V. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2010. – Vol. 31 – № 5. – P. 449–452.
40. Zhang L.M. Phase boundaries of the φ -Al₁₀Cu₁₀Fe₁ phase / Zhang L.M., Luck R. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – Vol. 334&335. – P. 210–213.
41. Chen H.L. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ternary Al–Cu–Fe system / Chen H.L., Du Y., Xu H., W. Xiong // *J. Mater. Res.* – 2009. – Vol. 24. – № 10. – P. 3154–3164.

42. Singh A. Quasicrystal–crystal interfaces in bulk materials / Singh A., Tsai A.P. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – № 31. P. 1–12.
43. He L. X. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ (M=Mn, Fe, Co or Ni) / He L. X., Wu Y. K., Kuo K. H. // *Journal of Materials Science Letters.* – 1988. – Vol. 7. – № 12. – P. 1284–1286.
44. Eckert J. Quasicrystal Formation and Phase Transition by Milling / Eckert J., Schultz L., Urban K. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1991. – Vol. 133. – P. 393–397.
45. Patino-Carachure C. XRD and HREM studies from the decomposition of icosahedral AlCuFe single-phase by high-energy ball milling / Patino-Carachure C., Téllez-Vázquez O., Rosas G. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – Vol. 509, P. 10036–10039.
46. Pavlyuchkov D. Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at % Al / Pavlyuchkov D., Przepiórzyński B., Kowalski W., Velikanova T.Ya., Grushko B. // *CALPHAD.* – 2014. – Vol. 45. – P. 194–203.
47. Pavlyuchkov D. On the constitution of $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ / Pavlyuchkov D., Bauer B., Kowalski W., Surowiec M., Grushko B. // *Intermetallics.* – 2010. – Vol. 18. – P. 22–26.
48. Palm M. The Al–Cr–Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner / Palm M. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1997. – Vol. 252. – P. 192–200.
49. Pavlyuchkov D. Stable decagonal quasicrystals in the Al–Fe–Cr and Al–Fe–Mn alloy systems / Pavlyuchkov D., Balanetsky S., Kowalski W., Surowiecc M., Grushko B. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 477. – P. 41–44.
50. Grushko B. An investigation of the Al–Cu–Cr phase diagram: Phase equilibria at 800–1000°C / Grushko B., Kowalska-Strzeciwiłk E., Przepiorzynski B., Surowiec M. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2006. – Vol. 417. – P. 121–126.
51. Sugiyama K. On the crystal structures of the Al–Cu–Cr alloy system / Sugiyama K., Saito H., Hiraga K. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. Vol. 342. – P. 148–152.

52. Raghavan V. Al-Cr-Cu (Aluminum-Chromium-Copper) / Raghavan V. // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2012. – Vol. 33. – № 1. – P. 53–54.
53. Tsai A.-P. New quasicrystals in $Al_{85}Cu_{20}M$ is (M = Cr, Mn or Fe) systems prepared by rapid solidification / Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T. // *J. of Materials Science Letters.* – 1988. – Vol. 7. – P. 322–326.
54. Ebalard S. Approximants to the icosahedral and decagonal phases in the Al-Cu-Cr system / Ebalard S., Spaepen F. // *Journal of Materials Research.* – 1991. – Vol. 6. – № 8. – P. 1641–1649.
55. Liu W. Eutectoid decomposition of the icosahedral quasicrystals in melt-spun $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ alloys / Liu W., Köster U. // *Materials Science and Engineering: A.* – 1992. – Vol. 154. – № 2. – P. 193–196.
56. Qi Y.H. The microstructure analysis of Al–Cu–Cr phases in $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ quasicrystalline particles / Al base composites / Qi Y.H., Zhang Z.P., Hei Z.K., Dong C. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1999. – Vol. 285. – P. 221–228
57. Okabe T. Decagonal phase and pseudo-decagonal phase in the Al-Cu-Cr system / Okabe T., Furihata J-I., Morishita K., Fujimori H. // *Philosophical Magazine Letters.* – 1992. – Vol. 66. – № 5. – P. 259–264
58. Wu J.S. Decagonal quasicrystals (periodicity of 1.24 nm and 3.72 nm) and their orthorhombic approximants in $Al_{67}Cr_{15}Cu_{18}$ / Wu J.S., Ma X.L., Kuo K.H. // *Philos. Mag. Lett.* – 1996. – Vol.73. – P. 163–171.
59. Cherdyntsev V.V. Formation of decagonal quasicrystals in mechanically alloyed Al–Cu–Cr powders / Cherdyntsev V.V., Sviridova T. A., Shevchukov A. P., Kaloshkin S.D. // *Z. Kristallogr.* – 2008. – Vol. 223. – P. 751–755
60. Sviridova T.A. The quasicrystalline phase formation in Al–Cu–Cr alloys produced by mechanical alloying / Sviridova T.A., Shevchukov A.P., Shelekhov E.V., Diakonov D.L., Tcherdyntsev V.V., Kaloshkin S.D. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – Vol. 509S. – P. 299–303.
61. Shevchukov A.P. Decagonal quasicrystalline phase in as-cast and mechanically alloyed Al–Cu–Cr alloys / Shevchukov A.P., Sviridova T.A., Kaloshkin

S.D., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Churyukanova M.N., Zhang D., Li Z. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 586. – P. 391–394.

62. Banerjee S. Structural and electrical transport properties of Al-Cu-Cr quasicrystals / Banerjee S. // *Phys. Rev. B*. – 1995. – Vol. 52. – № 5. – P. 3220–3233.

63. Kim S.H. On the phase transitions of the quasicrystalline phases in the Al-Cu-Fe-Co alloy / Kim S.H., Kim B.H., Lee S.M., Kim W.T., Kim D.H. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 342. – P. 246–250.

64. Yang W. Some new stable one-dimensional quasicrystals in an $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$ alloy / Yang W., Gui J., Wang R. // *Philosophical Magazine Letters*. – 1996. – Vol. 74. – № 5. – P. 357–366.

65. Zhenhua C. Multicomponent Al-Cu-Fe-Mn, Al-Cu-Fe-Cr and Al-Cu-Fe-Cr-Mn quasicrystals / Zhenhua C., Xiangyang J., Yun W., Duosan Z., Chongliang Q., Peiyun Xiao Jueming H., Lijun W. // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 26. – P. 291–296.

66. Liu W. Quasicrystalline and Crystalline Phases in $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}(\text{Fe}, \text{Cr})_{15}$ / Liu W., Köster U., Muller F., Rosenberg M. // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 1992. – Vol. 132. – № 17. – P. 17–34.

67. Dong, C. Quasicrystals and crystalline phases in $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ alloy / Dong, C., Dubois J. M. // *J. Mater. Sci.* – 1991. – Vol. 26. – P. 1647–1654.

68. Rosas G. Crystalline and quasicrystalline phases in AlCuFe and AlCuFeCr alloys / Rosas G., Perez R. // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 32. – P. 2403–2409.

69. Huttunen-Saarivirta E. Influence of Cr alloying on the microstructure of thermally sprayed quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings / Huttunen-Saarivirta E., Turunen E., Kallio M. // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 879–891.

70. Dong C. The orthorhombic approximant phases of the decagonal phase / Dong C., Dubois J. M., Kang S. S., Audier M. // *Philosophical Magazine Part B*. – 1992. – Vol. 65. – № 1. – P. 107–126.

71. Shechtman D. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry / Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W. // *Physical Review Letters*. – 1984. – Vol. 53. – № 20. – P. 1951–1954.

72. Li L. Large-scale synthesis of Al–Cu–Fe submicron quasicrystals / Li L., Bi Q., Yang J., Fu L., Wang L., Wang S., Liu W. // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 59. – P. 587–590.

73. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review / Huttunen-Saarivirta E. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 363. – P. 150–174.

74. Mukhopadhyay N.K. Strain-induced structural transformation of single-phase Al–Cu–Fe icosahedral quasicrystal during mechanical milling / Mukhopadhyay N.K., Ali F., Srivastava V.C., Yadav T.P., Sakaliyska M., Surreddi K.B., Scudino S., Uhlenwinkel V., Eckert J. // *Philosophical Magazine*. – 2011. – Vol. 91. – №. 19–21. – P. 2482–2490.

75. Hausner H. H. *Handbook of Powder Metallurgy* / Hausner H. H., Kumar Mal M. //, Chemical Publishing Co., New York. – 1982. P. 542 .

76. Шелехов Е.В. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов / Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // *МиТОМ*. – 2000. – № 8. – С. 16–19.

77. Anantharaman T. R. A study of orthorhombic phases in aluminium-transition metal alloys / Anantharaman T. R. // *Bull. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 22, № 6. – P. 937–945.

78. Steurer W. Structural phase transitions from and to the quasicrystalline state / Steurer W. // *Acta Cryst.* – 2005. – Vol. A61. – P. 28–38.

79. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis / Rodriguez-Carvajal J. // in abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. – 1990. – P. 127.

80. Zhang L. Phase equilibria of the icosahedral Al-Cu-Fe phase / Zhang L., Lück R. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 342. – P. 53–56.

81. Zaitsev A. I. Thermodynamic properties of Al–Mn, Al–Cu, and Al–Fe–Cu melts and their relations to liquid and quasicrystal structure / Zaitsev A. I., Zaitseva N. E., Shimko R. Yu., Arutyunyan N. A., Dunaev S. F., Kraposhin V. S., Ha Thanh Lam // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – Vol. 20. – P.114–121.

82. Чугунов Д.Б. Особенности формирования квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al–Cu–Fe. / Чугунов Д.Б., Осипов А.К., Калмыков К. Б., Мешков Л.Л. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия. – 2015. – №2. – С. 80–86.
83. Grushko B. Formation of quasiperiodic and related periodic intermetallics in alloy systems of aluminum with transition metals / Grushko B., Velikanova T. // *Calphad*. – 2007. – Vol. 31. – P. 217–222.
84. Selke H. Approximants of the icosahedral phase in as-cast $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ / Selke H., Vogg U., Ryder P.L. // *Philos. Mag. Part B*. – 1992. – Vol. 65. – P. 421–433.
85. Kang S.S. Tribological Properties of Quasicrystalline Coating / Kang S.S., Dubois J.M., von Stebut J. // *J. Mater. Res.* – 1993. – Vol. 8. – P. 2471–2481.
86. Besser M.F. Deposition and Application of Quasicrystalline Coatings / Besser M.F., Eisenhammer T. // *MRS Bulletin*. – 1997. – Vol. 22. – P. 59–63.
87. Bloom P.D. Development of Novel Polymer/Quasicrystal Composite Materials / Bloom P.D., Baikerikar K.G., Otaigbe J.U., Sheares V.V. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2000. – Vol. 294–296. – P. 156–159.
88. Quiquandon M. Quasicrystal and approximant structures in the Al Cu Fe system / Quiquandon M., Quivy A., Devaud J., Faudot F., Lefebvre S., Bessière M., Calvayrac Y. // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 1996. – Vol. 8. – P. 2487–2512.
89. Чугунов Д.Б. Механоактивационный синтез квазикристаллической исофазы в системе Al-Cu-Fe / Чугунов Д.Б., Филиппова С.Е., Портной В.К., Мешков Л.Л. // *Неорганические материалы*. – 2014. – № 11, С. 1083–1092.
90. JCPDS № 89-4037.
91. JCPDS № 85-1326.
92. JCPDS № 87-721.
93. Yong X. Formation of a quasicrystalline phase in mechanically alloyed $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}$ / Yong X., Chang I.T., Jones I.P. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 387. – P. 128–133.
94. Nicula R. Single-phase bulk Al–Cu–Fe quasicrystals by field-assisted sintering / Nicula R., Stir M., Turquier F., Burkel E // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol. 475. – P. 113–116.

95. Chugunov D.B. Synthesis of Quasi-Crystalline Phases in the Al–Cu–Fe–Cr System / Chugunov D.B., Meshkov L.L., Kalmykov K.B., Osipov A.K. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 61. – №. 1. – P. 11–17.
96. Veys D. Electrochemical behavior of approximant phases in the Al–(Cu)–Fe–Cr system / Veys D., Rapin C., Li X., Aranda L., Fourne V., Dubois J.M. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 347. – P. 1–10.
97. Massiani Y. Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions / Massiani Y., Ait Yaazza S., Crousier J.P. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1993. – Vol. 159. – P. 92–100.
98. Ura-Binczyk E. Passivation of Al–Cr–Fe and Al–Cu–Fe–Cr complex metallic alloys in 1 M H₂SO₄ and 1 M NaOH solutions / Ura-Binczyk E., Homazava N., Ulrich A., Hauert R., Lewandowska M., Kurzydowski K. J., Schmutz P. // *Corrosion Science*. – 2011. – Vol. 53. – P. 1825–1837.
99. Ura-Binczyk E. Passive oxide film characterisation on Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in neutral to alkaline electrolytes by photo- and electrochemical methods / Ura-Binczyk E., Beni A., Lewandowska M., Schmutz P. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 139. – P. 289–301.
100. Rüdiger A. Corrosion of Al-Cu-Fe quasicrystals and related crystalline phases / Rüdiger A., Köster U. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1999. – Vol. 250–252. – P. 898–902.
101. Huttunen-Saarivirta E. Corrosion behaviour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase / Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – Vol. 85. – P. 383–395.