

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Чугунова Дениса Борисовича «Синтез и свойства порошковых квазикристаллических фаз в четырехкомпонентной системе Al-Cu-Fe-Cr» по специальности

02.00.01 – неорганическая химия.

Работа Д.Б. Чугунова посвящена разработке метода воспроизводимого механоактивационного синтеза порошковых квазикристаллических (КК) икосаэдрических и декагональных состояний в сплавах четверной системы Al-Cu-Fe-Cr.

Квазикристаллы являются особым классом веществ со свойствами, существенно отличающимся от кристаллов и материалов в аморфном состоянии, с исключительной фазовой и структурной чувствительностью теплофизических и магнитных свойств. Квазикристаллические материалы, в частности пленки систем Al-Pd-Re, Al-Fe-Cu, благодаря своим уникальным высоким технологическим свойствам - электропроводностью, теплопроводностью и твердостью, могут использоваться для повышения износостойкости и снижения трения в подшипниках, применяться в качестве защитных покрытий в различных отраслях машиностроения, авиапромышленности и реакторостроения. В качестве элементов, наносимых совместно с алюминием, могут быть Cu, Fe, Cr, Co, V, Ni, Ti, Mn, Pd, Ru, Re, Rh, Ir, Mn, Mo, Os, Si, Mg, Li. Квазикристаллы обладают твердостью, превышающей твердость стали, а по своим антифрикционным свойствам сравнимы с фторопластами. Наиболее перспективными для применения являются квазикристаллические пленки, массивные образцы обладают высокой хрупкостью, что ограничивает возможность их применения. Наноразмерные порошковые квазикристаллы используются в качестве армирующих наполнителей к полимерам, улучшая их технологические характеристики. Сочетание выше перечисленных необычных свойств определяет перспективу использования квазикристаллов в технике.

Данная диссертационная работа Чугунова Д.Б. по получению и исследованию КК сплавов четверной системы Al-Cu-Fe-Cr является содержательной и актуальной. Работа представляет большой технологический интерес, так как метод механического сплавления позволяет эффективно консолидировать любые количества порошковых сплавов, сохраняя их структурную стабильность. Определение роли химического состава в стабилизации структурного состояния квазикристаллического материала является важной практической задачей.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 101 наименований, содержит 125 страниц машинописного текста, 61 рисунок и 20 таблиц.

Во введении представлена актуальность темы, сформулирована цель, задачи и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава - это литературный обзор, где рассмотрены результаты опубликованных данных о строении двухкомпонентных: Al-Fe, Al-Cu, Al-Cr, трех-Al-Cu-Fe и четырех компонентные системы Al-Cu-Fe-Cr. Проанализированы работы по механизмам и процессам формирования квазикристаллических фаз методами плавки и механосплавления. Информация по методам получения КК материалов разнообразна и отмечено, что в большинстве случаев она противоречива. Обзор написан грамотно и свидетельствует о хорошем профессиональном уровне диссертанта.

Во второй главе описаны использованные приборы, разобраны методики синтеза, а так же описаны методы исследования образцов. Подробно охарактеризованы образцы, на которых проводились опыты. В любом случае, ясно, что образцы - высокого качества, и с ними имеет смысл проводить выполняемые измерения. Диссертант делал определение химического состава образцов сплавов двумя методами: энергодисперсионным микроанализом (ЭДМА) и рентгенофазовым анализом (РФА) методом порошка, данный подход позволяет судить о высокой достоверности представленных результатов. Произведен расчет количества

фаз по данным РФА анализа несколькими программами. Подробно рассмотрена сходимость модели с экспериментальной дифрактограммой.

Третья глава посвящена описанию экспериментального исследования, выполненного автором. Это самая важная часть диссертации. По ней я оцениваю качество работы и квалификацию её автора. Чугунов провел весьма обширное и трудоемкое исследование.

Исследование квазикристаллов начиналось с литых многофазных квазикристаллообразующих сплавов тройной системы Al-Cu-Fe в области, где состав стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы известен и хорошо изучен. Это позволило диссертанту отработать способы синтеза литых, а затем и механоактивированных квазикристаллических материалов.

Следующим этапом было легирование трехкомпонентного сплава 5 ат.% хрома. Комплексом методов ФХА (РФА, СЭМ, ДТА) определен качественный и количественный состав фаз и показано образование многофазной структуры образцов. Изучено влияние температуры на фазовые $i \leftrightarrow d$ переходы.

Вторая часть эксперимента - это получение, определение размера частиц и изучение физико-химического состава механоактивированных образцов сначала тройной системы Al-Cu-Fe, а затем и четырех компонентной системы Al-Cu-Fe-Cr. Показано, что при механоактивации в образцах начало фазовых переходов зависит от размера и морфологии полученных после обработки порошковых смесей, а также величины запасенной поверхностной энергии. Кратковременный процесс механоактивации не приводит к образованию квазикристаллических фаз и тройных интерметаллидов. Для установления последовательности фазообразования механоактивированных образцов и структурных переходов проводились калориметрические исследования. В механоактивированных образцах тройной системы Al-Cu-Fe *ico*-фаза формируется после кратковременного (менее 1/2 часа) отжига при температуре 750°C в виде монодисперсных порошков. В механоактивированных четырехкомпонентных

сплавах Al-Cu-Fe-Cr после отжига при температуре 470°C и выдержке 10 минут образуется кристаллическая ω -префаза состава $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, после выдержки молотых образцов в течение 10-ти минут при температуре 650°C формируется смесь или декагональной и β -Al(CuFeCr) или практически 100% преобразование смеси в декагональную фазу, это зависит от соотношения компонентов образца.

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов $\text{Al}_{65}\text{-Cu}_{25}\text{-(Fe}_{10-x}\text{-Cr}_x)$ в квазикристаллическом состоянии подробно изучено в зависимости от pH агрессивных сред. В кислой среде (1M H_2SO_4), в нейтральной среде Na_2SO_4 при pH 7 и щелочной среде (0,1 M NaOH). Исследование проведено грамотно, представлены анодно-поляризационные кривые, а так же приведены микрофотографии поверхности после эксперимента и энергодисперсионные спектры образца.

Оценивая весь диссертационный эксперимент, должен сказать, что он выполнен последовательно и тщательно, с высокой аккуратностью. Измерения подобного качества сегодня встречаются нечасто.

По диссертации у меня есть несколько замечаний и вопросов.

- 1) Во введении на стр.4 говорится, что КК сплавы обладают повышенной поверхностной энергией, электропроводностью и высокой твердостью, однако в диссертации нет численных данных по этим характеристикам.
- 2) В экспериментальной части (пункт 2.2) 2,5 страницы занимает литературный обзор по методам синтеза квазикристаллических фаз, который должен быть в предыдущей обзорной части.
- 3) На странице 44 автор пишет об «установлении оптимальных режимов» при синтезе КК сплавов. Однако не указано, как были определены эти оптимальные режимы и каким требованиям должен удовлетворять КК сплав?
- 4) В Таблице 9 не указана погрешность результатов рентгенофлуоресцентного и энергодисперсионного анализов.
- 5) Не указан метод определения распределения частиц металлов по размеру.

- 6) Почему калориметрические измерения проводили при достаточно высокой скорости нагрева 20 К/мин? Были ли измерения при более низких скоростях?
- 7) Нет данных по примесному составу полученных КК соединений и влиянию примесей на образование КК фазы.
- 8) Почему в качестве легирующего элемента выбран хром и применялись ли другие металлы?
- 9) Стабильны ли квазикристаллы четверной системы Al-Cu-Fe-Cr с течением времени, т.е. через год, два и так далее?
- 10) Почему максимальное время механоактивации составляло 15 часов? Что в дальнейшем происходило с образцами?

Сделанные замечания не повлияли на мою в целом положительную оценку представляемой работы.

Диссертантом выполнено значительное по объему содержательное экспериментальное исследование. Основным достижением работы является разработка метода 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), разработка метода воспроизводимого синтеза порошковых материалов на основе сплавов системы Al-Cu-Fe-Cr в декагональном квазикристаллическом состоянии который в дальнейшем достаточно просто применим в промышленном производстве.

Работа произвела на меня хорошее впечатление. Автореферат и 10 публикаций (7 статей в журналах из перечня ВАК) полно отражают содержание работы.

По моему мнению, рассматриваемая диссертационная работа по объему и содержанию удовлетворяет требованиям пп. 9-11,13,14

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертант, Чугунов Денис Борисович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия),
Заместитель директора по научной работе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им.
Г.Г. Девярых Российской академии наук

Ширяев Владимир Семенович

30 августа 2021 г.

Контактная информация:

тел.: +7(831)4627561, e-mail: shiryaev@ihps-nnov.ru

Адрес места работы: 603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина,
д. 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

Подпись Ширяева В.С. заверяю

Ученый секретарь ИХВВ РАН



О.П. Лазукина