

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Института электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук,
доктор физико-математических наук,
чл. - корр. РАН
Чайковский Станислав Анатольевич



« 27 » _____ 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Чердынцева Виктора Викторовича «Твердофазное формирование квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Структура и объём диссертации

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, четырёх глав, общих выводов и списка использованных источников из 589 наименований. Работа изложена на 424 страницах, содержит 31 таблицу и 188 рисунков. На отзыв также представлен автореферат на 44 страницах.

Актуальность темы диссертационного исследования

Начиная с 80-х годов XX века в мире наблюдается интерес исследователей к материалам с квазикристаллической структурой – интерметаллическим соединениям, атомная структура которых характеризуется «запрещенными» классической кристаллографией осей симметрии. К настоящему времени как стабильные, так и метастабильные квазикристаллические фазы обнаружены в значительном числе двойных и многокомпонентных металлических систем. Принадлежность квазикристалла к какому-либо типу симметрии определяется не только системой, но и технологией получения.

К практически важным свойствам квазикристаллов, относятся низкий коэффициент трения и низкая «смачиваемость», высокая твердость, износостойкость, значительная радиационная стойкость структуры, низкие электро- и теплопроводность, и необычные оптические свойства. Однако, перспективы использования квазикристаллов ограничены их высокой хрупкостью и низкой пластичностью. Возможным путем реализации полезных свойств квазикристаллов является их использование в качестве наполнителей для

композиционных материалов. Разработка композиционных материалов в настоящее время является одним из перспективных и быстро развивающихся направлений создания новых материалов. Разработка подходов и способов создания новых композиционных материалов является и будет являться в среднесрочной перспективе одним из наиболее актуальных направлений развития науки и техники. Это обуславливает актуальность исследования процессов формирования порошковых квазикристаллических материалов и структурно-физических аспектов их взаимодействия с матричными материалами. В качестве перспективных композиционных материалов, упрочненных квазикристаллами, рассматриваются материалы на основе алюминия и на полимерной основе.

Важным является выбор подхода к получению квазикристаллических порошковых материалов. В последние десятилетия широкое распространение получили экстремальные методы формирования метастабильных состояний путем твердофазного деформационного воздействия на исходные вещества. Использование метода механического сплавления для получения сплавов в неравновесном состоянии дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Механическое сплавление не требует специальной подготовки образцов и имеет относительно небольшие энергетические затраты. Твердофазная деформационная обработка приводит к значительному расширению концентрационных интервалов существования фаз, что особенно важно для получения химических соединений. Одним из наиболее важных преимуществ механосплавления является возможность контролировать и менять в широких пределах степень воздействия на вещество, что позволяет изучать кинетику фазо- и структурообразования. Таким образом, исследования процессов формирования квазикристаллических порошковых сплавов на основе алюминия при механическом сплавлении и последующей термической обработке, исследования процессов структурообразования и эволюции фазового строения в таких сплавах и выявления движущих сил таких процессов, изучение особенностей взаимодействия квазикристаллических структур с матричными материалами, являются актуальными задачами современного физического материаловедения.

Оценка содержания диссертации

Во **введении** показана актуальность темы, определены основные задачи и цель работы, отражены научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1** диссертационной работы рассмотрены особенности взаимодействия компонентов в тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr, а также в образующих их краевых системах. Приведены данные о фазообразовании в исследуемых системах как в равновесных условиях, так и при экстремальных воздействиях, включая твердофазную деформационную обработку. Проведены исследования по экспериментальному определению энтальпий образования квазикристаллической и близких по составу кристаллических фаз системы Al-

Cu-Fe. Методом высокотемпературной калориметрии растворения экспериментально получены стандартные энтальпии образования двойных и тройных сплавов системы Al-Cu-Fe, в том числе квазикристаллических. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными литературными данными. Впервые выполнено экспериментальное определение энтальпий образования упорядоченного по типу В2 твердого раствора системы Al-Cu-Fe, построена тройная диаграмма энтальпий исследуемой системы.

Для системы Al-Cu-Cr анализ литературных данных показал, что с большой степенью достоверности можно утверждать, что квазикристаллические фазы в этой системе являются метастабильными. Сплавы системы Al-Cu-Cr с икосаэдрической квазикристаллической структурой, в том числе однофазные, были получены в основном закалкой из жидкого состояния. Помимо икосаэдрической фазы, в этой системе также было обнаружено образование декагональной квазикристаллической фазы. На основании анализа литературных данных определена область образования квазикристаллических фаз системы Al-Cu-Cr.

Проведен анализ литературных данных по фазообразованию в двойных краевых системах. В системах Al-Fe, Al-Cu и Al-Cr при механосплавлении образуются пересыщенные твердые растворы и интерметаллиды, при этом идет преимущественное образование определенной интерметаллической фазы. В системах Cu-Fe и Cu-Cr при механосплавлении образуются пересыщенные твердые растворы, при этом для системы Cu-Cr существуют концентрационные ограничения формирования твердых растворов.

Предложена термодинамическая модель, рассматривающая механическое сплавление как результат деформации кристаллической структуры межфазной границы и последующей релаксации. Модель позволяет объяснить двухстадийный характер эволюции фазового состава для системы Fe-Cu и концентрационные ограничения растворимости компонентов при механосплавлении, показано, что ограничения существуют для системы Cu-Cr, а для системы Cu-Fe они отсутствуют.

Предложен механизм образования пересыщенных твердых растворов при механическом сплавлении, рассмотрены термодинамические ограничения взаимной растворимости компонентов при механическом сплавлении, предложенные представления хорошо согласуются с экспериментом и объясняют наблюдаемые особенности механического сплавления.

В главе 2 автором представлены результаты работ, направленных на определение методов и режимов получения квазикристаллических фаз в исследуемых тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении и последующих термических обработках. Исследования процессов фазообразования для системы Al-Cu-Fe как при механическом

сплавлении, так и при отжиге механосплавленного порошка показали, что формированию квазикристаллической структуры предшествуют процессы упорядочения в трехкомпонентном твердом растворе $A2/B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow D8_3$, а также образование интерметаллида Al_7Cu_2Fe , при этом непосредственным предшественником квазикристаллической фазы при нагреве является твердый раствор, упорядоченный по структурному типу $D8_3$ и (в значительно меньшей степени) фаза Al_7Cu_2Fe . Механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$. Показано, что структурные элементы и атомные конфигурации, присутствующие в кристаллических интерметаллидах, также существуют в икосаэдрическом квазикристалле $Al-Cu-Fe$. Для описания экспериментально наблюдаемого процесса упорядочения предложен механизм формирования квазикристаллической фазы путем атомного упорядочения в тройных интерметаллидах, обеспечивающийся топологически сходными структурными элементами и атомными конфигурациями в квазикристалле и его кристаллических предшественниках. Электронно-микроскопические исследования показали существование в квазикристаллическом сплаве структурных неоднородностей в виде пакетов линейных цепей или длинных частиц с размерами до 150 нм. Показано, что наблюдаемые особенности структуры отвечают образованию проявляющихся в виде квазипериодической модулированной структуры доменов упорядочения в икосаэдрической квазикристаллической фазе.

Исследовалось влияние химического состава и условий обработки на формирование квазикристаллической фазы в системе $Al-Cu-Cr$. Квазикристаллические фазы в этой системе обнаруживались в достаточно широком концентрационном интервале, для исследований были выбраны, с учетом литературных данных, сплавы в достаточно широком интервале концентраций. Показано, что при механическом сплавлении в этой системе происходит формирование механокомпозитов со слоистой структурой. Отжиг механосплавленных образцов этой системы показал формирование значительного количества двойных и тройных фаз. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что при отжиге механосплавленных порошков системы $Al-Cu-Cr$ образуется декагональная квазикристаллическая фаза с периодом трансляции вдоль оси десятого порядка 1,26 нм, то есть относящаяся к семейству декагональных квазикристаллов D_3 . Для выявления состава сплава, обеспечивающего формирование однофазной квазикристаллической структуры при механическом сплавлении и последующем отжиге, были получены и исследованы литые сплавы нескольких составов. На основании этих исследований в качестве оптимального для исследований по формированию однофазного декагонального квазикристаллического сплава был выбран состав $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Механическим сплавлением с последующим отжигом получен однофазный квазикристаллический сплав состава $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Установлено, что

декагональный квазикристалл стабилен до 923 °С, выше этой температуры он претерпевает инконгруэнтное двухстадийное плавление, завершающееся при 1100 °С.

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

Выполнен анализ закономерностей формирования интерметаллических соединений в исследуемых тройных системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr и двойных краевых системах при механическом сплавлении и последующих отжигах. Показано, что при механическом сплавлении и последующем отжиге наблюдается преимущественное образование фаз с кристаллической решеткой, относящейся к классу симметрии более высокого порядка и обладающих большим равновесным концентрационным интервалом существования.

Определены общие закономерности, определяющие последовательность протекающих при механическом сплавлении и нагреве механоактивированных сплавов Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr фазовых превращений. Приведены схемы перераспределения элементов между образующимися фазами. Показано, что последовательность фазовых превращений при механическом сплавлении и при последующей термической обработке в тройных системах определяется термодинамическими параметрами взаимодействия в двойных краевых системах.

Исследована эволюция морфологии и гранулометрического состава порошковых смесей $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ и $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$. Установлены закономерности эволюции макроструктуры и гранулометрического состава порошков систем Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr при механическом сплавлении, обусловленные конкуренцией процессов холодной сварки и хрупкого разрушения. Для классификации квазикристаллов использовали метод машинного обучения с применением модели сверточной сети, результаты моделирования указывают на метастабильную природу декагональной квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Cr и позволяют предсказывать преимущественное формирование декагональной фазы в четырехкомпонентной системе Al-Cu-Fe-Cr.

Выполнен анализ фазовых превращений при нагреве механосплавленных порошков исследуемых систем. Анализ эндотермических тепловых эффектов на кривых дифференциального термического анализа позволил экспериментально установить механизм фазовых превращений при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов, заключающийся в плавлении микрообъемов в соответствии с равновесными нонвариантными превращениями в тройных системах, этот механизм реализуется параллельно с твердофазными фазовыми превращениями, сопровождающимися

экзотермическими тепловыми эффектами.

Исследованы связанные с полным или частичным плавлением процессы роста и рекристаллизации квазикристаллических зерен в механосплавленных порошках, реализован механизм формирования крупных квазикристаллических зерен путем их роста за счет жидкой фазы из сохранившихся при частичном плавлении материала одиночных квазикристаллических зёрен.

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

Объёмные образцы металломатричных композиционных материалов получали методами статического и динамического компактирования. Выявлен эффект повышения термической стабильности структуры композиционных материалов при переходе от порошковых композитов к объёмным. Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации при формировании композиционных материалов способствует повышению физико-механических характеристик объёмных композитов за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой матрице.

Проведены исследования полимерных композитов, наполненных квазикристаллическими порошками. Установлен эффект стабилизирующего воздействия квазикристаллов на реологическое поведение полимерных расплавов, обеспечивающий сохранение хорошей текучести расплава вплоть до содержания квазикристаллического наполнителя 40 масс. %. Показано, что введение квазикристаллических порошков в полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости композитов. Получены износостойкие композиты на основе фторированного этиленпропилена, упрочненного квазикристаллическими частицами, обладающие высокими физико-механическими и трибологическими характеристиками, предложен и экспериментально подтвержден механизм, обеспечивающий повышение износостойкости полимера при введении в него квазикристаллов. Как для металлической, так и для полимерной матриц установлен эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения за счет введения квазикристаллических наполнителей.

Научная новизна результатов исследований

Впервые проведено комплексное систематическое исследование процесса твердофазного формирования квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr, установлены особенности и последовательность фазовых превращений, включая плавление в микрообъемах. В частности, впервые получены следующие результаты:

– установлено, что последовательность фазовых превращений как при твердофазной деформационной обработке, так и при последующей термической обработке в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr определяются параметрами термодинамического взаимодействия в краевых двухкомпонентных системах;

– обнаружено, что фазовые превращения при нагреве подвергнутых твердофазной деформационной обработке сплавов исследуемых систем протекают в том числе через плавление в микрообъемах, установлено, что наблюдаемые эффекты строго соответствуют нонвариантным равновесиям в тройных системах;

– для системы Al-Cu-Fe экспериментально получены значения стандартных энтальпий образования упорядоченных по структурному типу B2 трехкомпонентных твердых растворов на основе α -Fe;

– для системы Al-Cu-Cr механическим сплавлением и последующим отжигом получена декагональная квазикристаллическая фаза;

– исследован рост одиночных квазикристаллических зерен в свободных условиях, установлена возможность формирования моноквазикристаллов как путём роста из жидкой фазы, так и по механизму вторичной рекристаллизации;

– исследовано влияние квазикристаллических наполнителей на реологическое поведение композитов на основе инженерных термопластов, дано объяснение наблюдаемым особенностям поведения.

Практическая значимость результатов исследования

Показано, что порошковые квазикристаллические сплавы обладают хорошим потенциалом для применения в качестве наполнителей для создания композиционных материалов. Для металломатричных композитов выявлен эффект повышения термической стабильности структуры композиционных материалов при переходе от порошковых композитов к объёмным. Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации при формировании композиционных материалов способствует повышению физико-механических характеристик получаемых статическим компактированием порошков объёмных композитов за счет улучшения адгезии квазикристаллического наполнителя к алюминиевой матрице. Получены образцы материалов, обладающие антифрикционными характеристиками, превосходящими традиционные материалы на алюминиевой основе, за счет упрочнения квазикристаллическим наполнителем достигнуто существенное увеличение износостойкости пар трения, изготовленных из композиционных материалов.

Для композитов на полимерной основе установлен эффект стабилизирующего воздействия квазикристаллов на реологическое поведение полимерных расплавов, обеспечивающий сохранение хорошей текучести расплава вплоть до содержания квазикристаллического наполнителя 40 масс. %. Показано, что введение квазикристаллов в

полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости композитов, при этом увеличение содержания квазикристаллов приводит к более высоким значениям модуля упругости композитов, как при растяжении, так и при изгибе. Введение в полимер 5 масс. % квазикристаллического порошка повышает износостойкость при сухом трении в 50 раз.

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

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

В работе получен значительный массив экспериментальных результатов, получены научные знания мирового уровня, представляющие интерес для профильных специалистов, научных и производственных организаций, специализирующихся в области металлических и композиционных материалов.

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты и выявленные закономерности структурных и фазовых превращений при механическом сплавлении и последующей термической обработке могут быть востребованы в таких научных учреждениях, как ИФТТ РАН, ИМЕТ РАН, ИФМ УрО РАН, ИХТТМ СО РАН.

Результаты диссертации перспективны при разработке конструкционных и функциональных композиционных материалов с применением механоактивационных методов обработки, в частности результаты работы могут быть внедрены в таких научно-производственных центрах, как ВИАМ НИЦ КИ, АО «Композит», АО НПО ЦНИИТМАШ и др.

Результаты и выводы диссертационной работы также рекомендуются к внедрению в образовательные программы специальных курсов по композиционным конструкционным и функциональным материалам.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается их воспроизводимостью, использованием современного исследовательского оборудования, применением проверенных и общепризнанных методов анализа материалов, согласованностью результатов при анализе структурно-фазового состояния вещества, выполняемом с помощью нескольких независимых методик, непротиворечивостью полученных результатов и выводов положениям современного физического материаловедения.

Материал диссертации в полной мере отражен в более чем 30 статьях, опубликованных автором в ведущих российских и международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus.

Работа прошла достаточную апробацию, представлено значительное количество докладов на российских и международных конференциях, отвечающих тематике исследования.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

В автореферате изложено основное содержание, идеи и выводы диссертационной работы, указана степень новизны и практическая значимость полученных результатов. Содержание автореферата отражает основные положения диссертации.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В работе не отражена роль диффузионных механизмов в процессе механического сплавления, которые, очевидно, должны присутствовать.
2. На каком основании была предложена схема фазовых превращений (уравнение 23) в процессе отжига механосплавленного порошка $Al_{73}Cu_{11}Cr_{16}$.
3. Не совсем понятна роль исследований роста и огранки зерен квазикристаллов в общей структуре работы. Могут ли изложенные в разделе 3.5 результаты иметь практическое значение.

Указанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации Чердынцева В.В., являющейся завершенной научно-квалификационной работой, совокупность полученных в ней результатов следует рассматривать как научное достижение в области экспериментальных исследований структурообразования при твердофазном формировании квазикристаллических фаз в системах Al–Cu–Fe и Al–Cu–Cr. Установленные Чердынцевым В.В. закономерности при механосплавлении и формировании квазикристаллов, выполненное в рамках работы исследование их структуры и свойств вносит весомый вклад в решение научной проблемы разработки новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами и имеет важное практическое значение.

Заключение

Диссертационная работа Чердынцева В.В. «Твердофазное формирование квазикристаллических фаз в системах Al-Cu-Fe и Al-Cu-Cr» по актуальности, обоснованности и достоверности полученных результатов, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. По научной направленности, содержанию и выводам работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Автор работы – Чердынцев Виктор Викторович – заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на расширенном объединённом семинаре лаборатории теоретической физики, лаборатории пучковых воздействий и лаборатории комплексных электрофизических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук 26 марта 2025 года, протокол № 1 от 26.03.2025 г.

Отзыв составили:


ведущий научный сотрудник,

заведующий лабораторией теоретической физики ИЭФ УрО РАН,

доктор физико-математических наук

(01.04.07 – Физика конденсированного


состояния)

 Э. З. Кучинский

ведущий научный сотрудник лаборатории

комплексных электрофизических исследований,

доктор химических наук (1.4.4. – Физическая химия)

 Е. Г. Калинина

Подписи Кучинского Эдуарда Зямовича и Калининой Елены Григорьевны заверяю

Ученый секретарь,

кандидат физико-математических наук



 Е. Е. Кокорина

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН). Адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106. Тел.: 8 (343) 267-87-96. E-mail: admin@iep.uran.ru