

УДК 546.05:54-19:[546.62+546.56+546.72]

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al–Cu–Fe

Д.Б. Чугунов¹, А.К. Осипов¹, К.Б. Калмыков², Л.Л. Мешков²

¹Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева; ²химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра общей химии (e-mail: lmesh@mail.ru)

Методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовые превращения в литых сплавах системы Al–Cu–Fe в области существования *ico*-фазы. Установлено, что получение многофазных структур, состоящих из смеси квазикристаллической и аппроксимантных фаз, количество и морфология которых зависят как от состава шихты, так от и режима кристаллизации. Определено оптимальное время отжига литых образцов при 800°C, в результате которого аппроксимантные кристаллические фазы полностью трансформируются в квазикристаллическую *ico*-фазу.

Ключевые слова: сплавы Al–Cu–Fe, квазикристаллическая *ico*-фаза, физико-химический анализ, изотермический отжиг.

В 1984 г. Д. Шехтманом [1] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии в быстрозакаленном сплаве $Al_{86}Mn_{14}$ была открыта икосаэдрическая квазипериодическая структура. Квазикристаллы (КК) представляют собой в основном металлические фазы, характеризующиеся аперриодическим дальним порядком при отсутствии трансляционной симметрии и наличии поворотной симметрии с осями 5-, 8-, 10- или 12-го порядков, запрещенными в кристаллических материалах [2]. В настоящее время известно более 200 метастабильных КК. КК часто рассматривают как промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным состояниями. Таким образом, КК являются особым классом веществ, существенно отличающихся от кристаллов и материалов в аморфном состоянии [3]. Вместе с тем для этих материалов до сих пор малоизученным остается вопрос о механизме и кинетике взаимных фазовых превращений квазикристалл \leftrightarrow кристалл [4].

Квазикристаллы имеют сравнительно низкую поверхностную энергию и высокую твердость, в связи с чем они проявляют высокие антифрикционные свойства [5]. Высокая хрупкость и достаточно низкая деформируемость являются основными недостатками квазикристаллов, препятствующими их применению в качестве материала при изготовлении деталей. Однако хрупкость позволяет легко преобразовать КК в наночастицы механическим способом, а затем использовать их в композицион-

ных материалах [6]. Основная область применения КК – использование в качестве покрытий для придания изделиям антифрикционных свойств [7].

Особый интерес представляет система Al–Cu–Fe, в которой икосаэдрическая КК-фаза (*i*-фаза) формируется в результате твердофазных процессов при изотермических отжигах сплавов с составом, близким к области существования тройного интерметаллического соединения Al_7Cu_2Fe .

Для системы Al–Cu–Fe, в которой *ico*-фаза сохраняется стабильной в узком концентрационном и ограниченном температурном интервалах [8], не установлена последовательность фазовых переходов λ (или β) $\leftrightarrow i$ в литых сплавах, состав которых близок к области существования квазикристаллической фазы [9, 10]. Изучение последовательности фазовых превращений в сплавах системы Al–Cu–Fe определяется необходимостью установления взаимосвязи получаемой микроструктуры КК-сплавов и их физико-химических свойств [11].

Цель настоящей работы – отработка воспроизводимого метода получения сплавов системы Al–Cu–Fe с икосаэдрической кристаллической структурой после термической обработки для дальнейшего использования их в алюминиевых композитах.

Методика эксперимента

В качестве модельных выбраны литые многофазные квазикристаллообразующие сплавы Al–Cu–Fe ($\omega + I$, $\beta + i$, $\lambda + i$), которые при изотермических от-

жигам трансформируются в икосаэдрическую структуру. Кристаллические ω -, β - и λ -фазы, обладающие локальной атомной структурой, близкой к локальной атомной структуре квазикристаллов, относятся к структурным аппроксимантным кристаллическим фазам. С точки зрения механизма превращения квазикристалл \leftrightarrow кристалл это наиболее интересная группа объектов.

Исходные материалы: Al чистоты 99,9%, электролитическая медь и карбонильное железо. Образцы сплавов готовили трехкратным переплавлением навески металлов (2 г) в электродуговой печи в атмосфере аргона, время плавки 30 с при напряжении 75 В.

Полученные слитки отжигали в фарфоровых тиглях под флюсом, состоящим из расплава соли NaCl, в лабораторной электропечи «SNOL 7,2/1100». Температура отжига составляла 800°C. После отжига образцы отмывали большим количеством дистиллированной воды и измельчали в алундовой ступке для дальнейшего анализа.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре «Empyrean» («Panalytical») на CuK_α -излучении с автоматической щелью 16 мм, затем приводили к постоянной щели в 1°; спектры анализировали с помощью программы «HighScorePlus».

Тепловые эффекты и температурные интервалы превращений при нагреве образцов определяли на термогравиметрическом анализаторе «Mettler-Toledo TGA/DSC1» в атмосфере аргона при скорости нагрева 10°C/мин, температурный интервал 25–1000°C.

Полученные образцы исследовали также на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO–50 XVP» («Karl Zeiss») с приставкой для энергодисперсионного анализа «INCA energy 450» («Oxford Instruments») при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL Perform X 4200» (Rh-трубка).

Результаты и их обсуждение

Валовый состав образцов после плавки определяли методом энергодисперсионного микроанализа (EDS) (микроструктуры представлены на рис. 1. На каждом образце съемку проводили в трех местах, выделены области, в которых определяли состав (средний результат представлен в табл. 1). Дополнительно валовой состав слитков после плавки проверяли рентгенофлуоресцентным анализом. Из табл. 1 видно, что после плавки образцы сохранили заданный

состав (небольшой угар образцов сплавов № 3 и № 4 не повлиял на соотношение компонентов в слитках). Значения параллельных опытов совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

Микрофотографии литых образцов представлены на рис. 2 (цифрами отмечены области, в которых проводили энергодисперсионный микроанализ). Во всех пяти образцах наблюдается наличие нескольких фаз: интерметаллической, твердого раствора и квазикристаллической (состав фаз представлен в табл. 2). Следует сразу отметить, что полученные результаты не противоречат данным рентгенофазового анализа.

Результаты микроструктурного анализа показывают, что после кристаллизации на охлаждаемом водой медном поддоне (скорость охлаждения 200°C/с) в литых сплавах образуется смесь нескольких разных фаз (рис. 2): первичная дендритная (темный цвет) моноклинная λ -10 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, вторичная (светло-серая) кубическая β -Al(FeCu), перитектическая (темно-серая), окружающая первичную λ -фазу i - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, а также другие фазы эвтектического типа сложного состава. Микроструктура образцов отжига, представленная на рис. 2, 3, включает частицы разной формы и размера (от 5 до 50 мкм). В зависимости от состава сплава меняются не только размер частиц и их морфология, но существенно увеличивается доля КК-составляющей, достигая 30–40% в сплаве № 1. Наряду с крупными частицами присутствуют и более мелкие (диаметром менее 1 мкм). Состав мелких частиц, оставшихся после завершения перитектического процесса, соответствует составу эвтектик системы фаз Al–Cu.

Несмотря на отсутствие трансляционной симметрии, в КК наблюдается дальний порядок, на что указывают острые максимумы на дифрактограммах. В ряде квазикристаллических систем (Al–Cu–Fe и Al–Cu–Ru) не установлено образования фазонных деформаций, о чем свидетельствуют отсутствие смещений дифракционных максимумов и на порядок меньшее их уширение. Это позволяет получать достоверную информацию о превращениях в сплавах непосредственно из анализа дифрактограмм.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) литых образцов (рис. 3) свидетельствуют о значительной доле *ico*-фазы в образцах № 1 и № 2, образующейся непосредственно при кристаллизации слитков. Наименьшая концентрация квазикристаллической фазы найдена в образце № 3. Однако

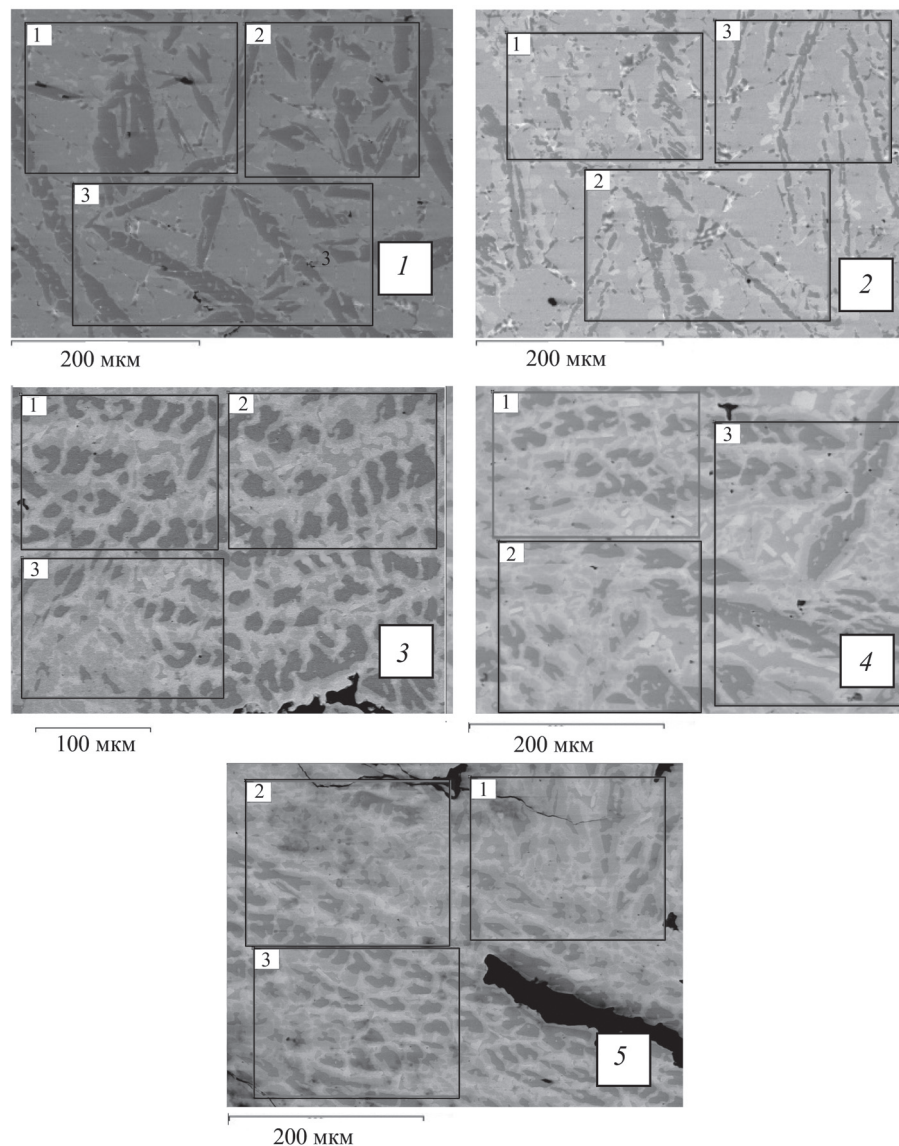


Рис. 1. Микроструктуры сплавов (прямоугольниками показаны области, в которых проводили анализ): 1 – $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 – $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 – $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 – $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 – $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$

помимо квазикристаллической фазы на дифрактограммах присутствуют также отражения тройного β -твердого раствора $\text{Al}(\text{CuFe})$ с кубической решеткой типа CsCl (пространственная группа Pm-3m) и моноклинной фазы $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ (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 незначительно, могут не регистрироваться данным методом. Это может быть связано с особенностями перитек-

тического процесса кристаллизации слитков после электродугового плавки.

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 и от скорости кристаллизации расплава. Значительное переохлаждение, которое необходимо для нуклеации первичных аппроксимантных кристаллических фаз, достигается на первой стадии электродугового переплава.

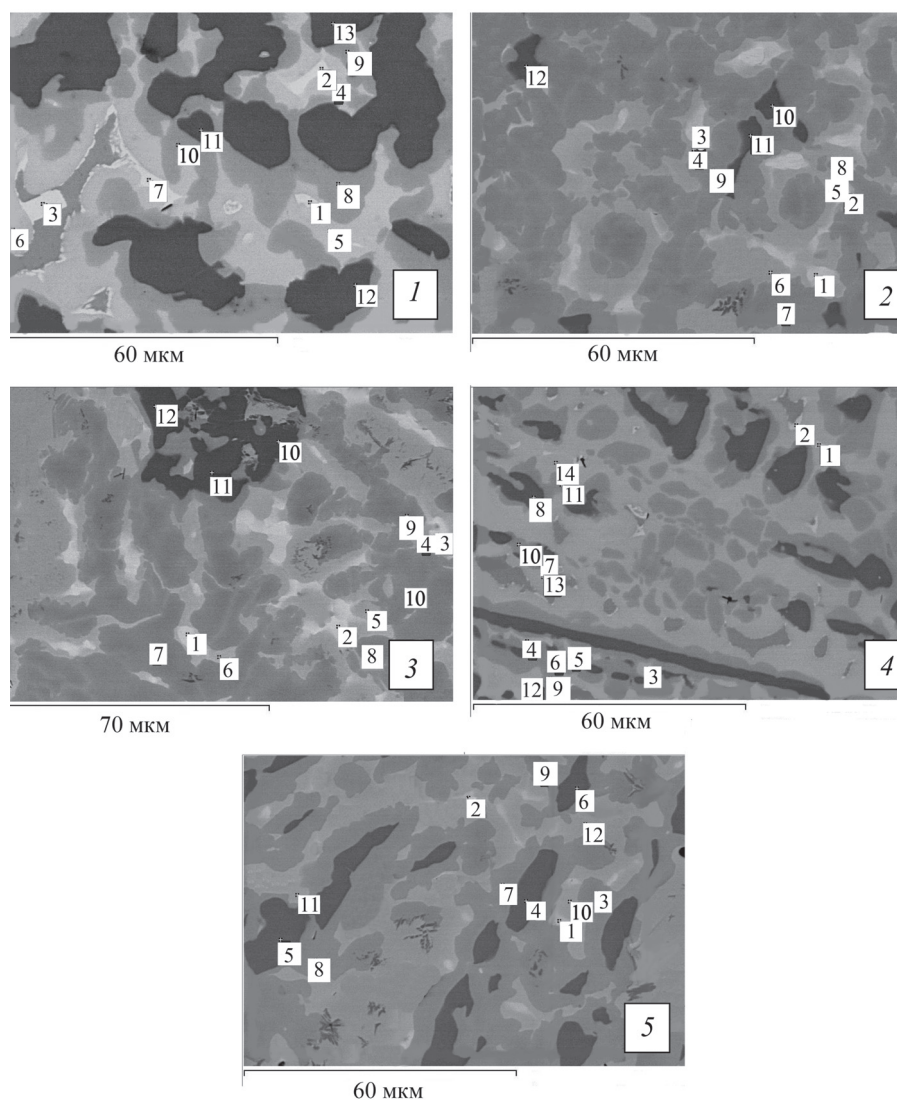


Рис. 2. Микроструктуры сплавов (точками показаны области, в которых проводили анализ): 1 – $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, 2 – $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$, 3 – $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, 4 – $Al_{62}Cu_{29}Fe_9$, 5 – $Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$

Таблица 1

Результаты энергодисперсионного, рентгенофлуоресцентного анализов и массы слитков после плавки системы Al-Cu-Fe

Номер образца	Состав	Масса навески для плавки, г			Масса слитка после плавки, г	Результаты энергодисперсионного микроанализа, ат.%			Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, ат.%		
		Fe	Cu	Al		Al	Fe	Cu	Al	Fe	Cu
1	$Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$	0,34	0,78	0,88	2,00	63,9	11,9	24,2	63,9	12,2	23,9
2	$Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$	0,33	0,85	0,82	2,00	60,7	11,8	27,5	61,1	11,8	27,1
3	$Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$	0,34	0,95	0,71	1,97	58,2	11,7	30,1	58,1	11,6	30,3
4	$Al_{62}Cu_{29}Fe_9$	0,25	0,92	0,83	1,98	61,5	8,9	29,6	61,4	8,5	30,1
5	$Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$	0,39	0,79	0,82	2,00	61,2	13,9	24,9	61,1	13,8	25,1

Т а б л и ц а 2

Состав фаз образцов Al–Cu–Fe системы, полученный методом энергодисперсионного микроанализа

Номер 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

Полученные результаты РФА литых образцов (рис. 3) 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 определяли температуру отжига, оптимальную для приведения сплавов в равновесие. Калориметрические кривые представлены на рис. 4. На всех зависимостях наблюдаются тепловые эффекты в диапазоне 710–870° С. Наибольшие эффекты проявляются на калориметрических кривых 1, 2 и 4. На кривой 3 наблюдается наименьший эндотермический эффект при 721°С, по сравнению с другими калориметрическими кривыми, а в районе

870°С теплового эффекта не зафиксировано. Сопоставляя полученные результаты с литературными данными [4, 11–13], можно отметить, что они в целом хорошо согласуются. По-видимому, эффект на калориметрической кривой в районе 710°С следует отнести к началу перитектического процесса образования *i*-фазы, а второй эффект – к распаду квазикристаллической фазы. На основе этих данных для отжига была выбрана средняя температура 800°С.

После отжига при 800° в течение 1 ч дифрактограмма образца состава Al₆₄Cu₂₄Fe₁₂ заметно изменяется. Это происходит вследствие протекания твердофазной реакции $(\beta + \lambda) + L_{TB} \rightarrow i$, и аппроксимантные фазы литого сплава окончательно преобразуются в квазикристаллическую фазу, о чем свидетельству-

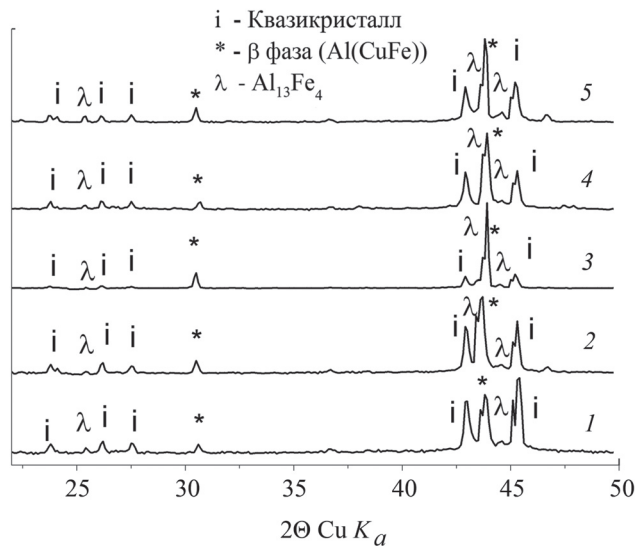


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы литых образцов: 1 – $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, 2 – $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$, 3 – $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, 4 – $Al_{62}Cu_{29}Fe_9$, 5 – $Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$

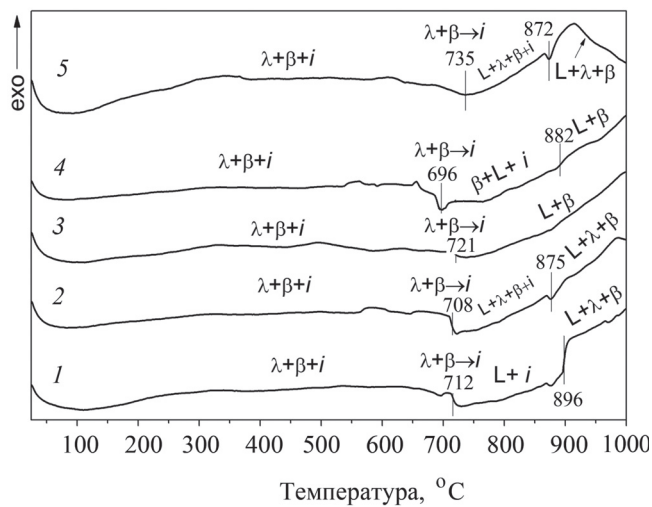


Рис. 4. Калориметрические кривые тепловыделения образцов: 1 – $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, 2 – $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$, 3 – $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, 4 – $Al_{62}Cu_{29}Fe_9$, 5 – $Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$.

ет наличие на дифрактограмме только линий *i*-фазы (рис. 5). В образцах № 3, № 4 и № 5 наблюдается иная ситуация. Так, интенсивность пиков квазикристаллической фазы уменьшается, а максимумы пиков β -фазы увеличиваются.

Увеличение времени отжига до 3 ч (рис. 6) приводит к образованию кубической фазы Al(CuFe) в образце № 1 и последующему уменьшению количества квазикристаллической фазы в образцах № 3, № 4 и № 5. Также следует отметить, что более длительное время отжига (3, 5 ч) приводит к уменьшению интен-

сивности дифракционных пиков *ico*-фазы на образце № 3, что указывает на фазовый переход в сплаве $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, в результате которого образуется термодинамически стабильная β -фаза, которая при дальнейших отжигах сохраняется.

Резюмируя полученные результаты, можно отметить, что содержание *ico*-фазы при кратковременных отжигах максимально в первом образце, остальные сплавы сохраняют многофазную структуру. В завершение с этим составом был проведен контрольный эксперимент для определения оптимального времени отжига, которое приводит к образованию однофазного КК-материала.

Результаты рентгеновского анализа приведены на рис. 7. Как видно, после отжига при 800°C и кратковременной выдержке (20–60 мин) наблюдается практически 100%-е преобразование литого сплава в квазикристаллическую фазу с икосаэдрической структурой. Дальнейшее увеличение времени отжига (2–5 ч) приводит к появлению линий β -фазы (рис. 6) на дифрактограммах и уменьшению интенсивности пиков *ico*-фазы.

В настоящей работе микроструктурным анализом литых сплавов после трехкратного электродугового переплава установлено получение многофазных структур, состоящих из смеси квазикристаллической и аппроксимантных фаз, количество и морфология которых зависят как от состава шиты, так и от режима кристаллизации. Рентгенофазовым анализом определено, что в результате кратковременных изотермиче-

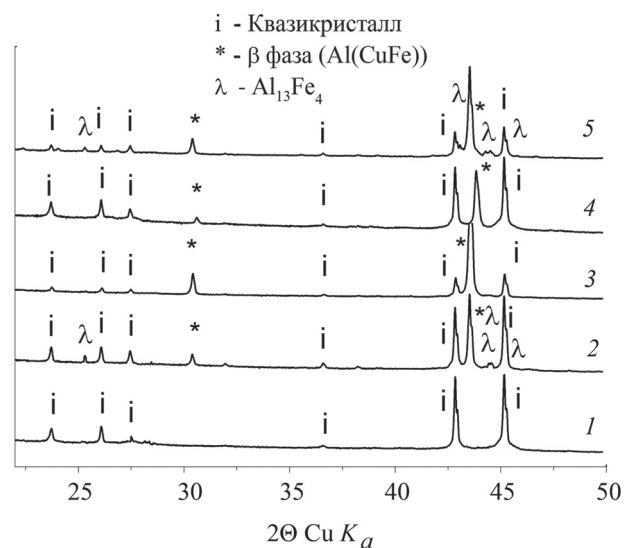


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов после 1 ч отжига: 1 – $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, 2 – $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$, 3 – $Al_{59}Cu_{29}Fe_{12}$, 4 – $Al_{62}Cu_{29}Fe_9$, 5 – $Al_{61}Cu_{25}Fe_{14}$ (температура отжига 800°C)

ских отжигов при 800°C механически измельченного сплава $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ аппроксимантные кристаллические фазы полностью трансформируются в квазикристаллическую *ico*-фазу.

Установлены оптимальные режимы температурно-механической обработки литых сплавов системы Al–Cu–Fe для получения квазикристаллических порошков.

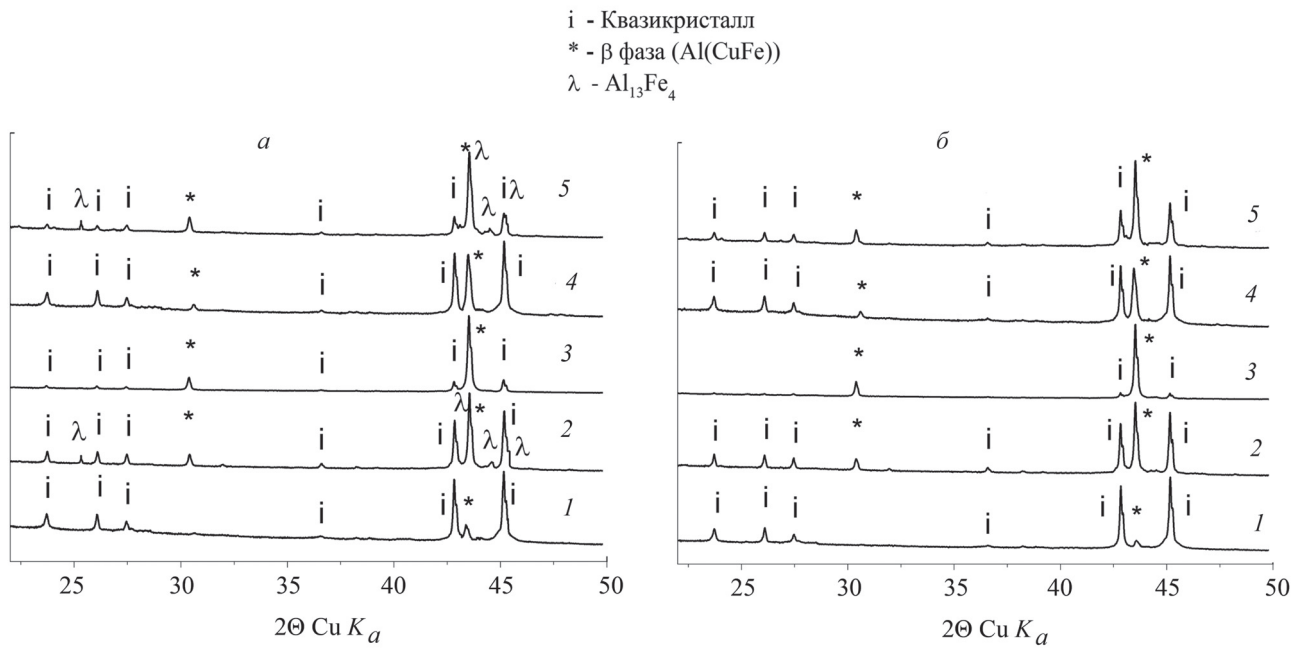


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов после отжига в течение 3 (а) и 5 (б) ч: 1 – $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$, 2 – $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$, 3 – $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{12}$, 4 – $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{29}\text{Fe}_9$, 5 – $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{14}$

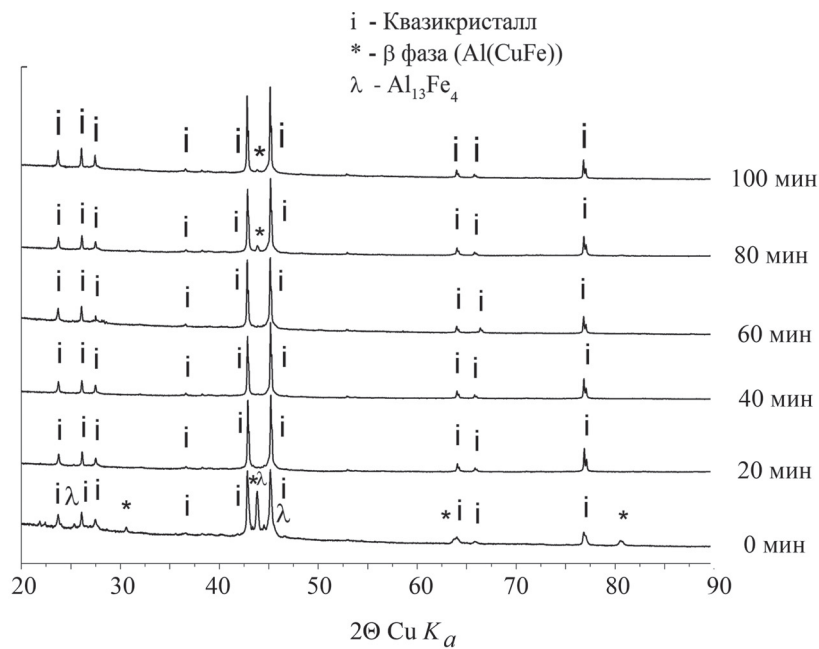


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ (справа указано время отжига)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // Phys. Rev. Letters. 1984. **53**. P. 1951.
2. Steurer W. // Acta Crystallographica: A. 2005. **61**. P. 28.
3. Kraposhin V.S., Talis A.L., Lam H.T., Dubois J.M. // J. of Physics: Condensed Matter. 2008. **20**. P. 1.
4. Zhang L., Schneider J., Lück R. // Intermetallics. 2005. **13**. P. 1195.
5. Jenks C.J., Thiel P.A. // MRS Bulletin. 1997. **22**. P. 55.
6. Адеева Л. И., Борисова А. Л. // Физика и химия твердого тела. 2002. **3**. № 3. С. 454.
7. Kang S.S., Dubois J.M., von Stebut J. // J. of Materials Research. 1993. **8**. P. 2471.
8. Dubois J.-M. // Materials Science and Engineering: A. 2000. **294**. P. 4.
9. Tanabe T., Kameoka S., Tsai A.P. // Catalysis Today. 2006. **111**. P. 53.
10. Калмыков К.Б., Зверева Н.Л., Дунаев С.Ф., Казеннов Н.В., Татьяна Е.В., Семернин Г.В., Дмитриева Н.Е., Балькова Ю.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия. 2009. **50**. № 2. С. 122.
11. Zhang L., Lück R. // J. of Alloys and Compounds. 2002. **342**. P. 53.
12. Zhang L., Lück R. // Z. Metallkd. 2003. **94**. P. 774.
13. Hutunen-Saarivirta E. // J. of Alloys and Compounds. 2004. **363**. P. 150.

Поступила в редакцию: 23.02.14

FEATURES OF FORMATION QUASICRYSTALLINE PHASE IN CAST ALLOYS OF THE SYSTEM Al–Cu–Fe

D.B. Chugunov¹, A.K. Osipov¹, K.B. Kalmykov², L.L. Meshkov²¹Mordovia State University named N. P. Ogareva; ²Chemistry Faculty of Moscow State University, chair of general chemistry)

By X-ray, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy the phase transformations in cast alloys of Al–Cu–Fe in existence *ico*-phase. It was established that the production of multi-phase structures consisting of a mixture of the quasicrystalline phases and approximant, amount and morphology which depends on the composition shields and crystallization mode. The optimal annealing cast samples at 800° C, which resulted in approximant crystalline phases are completely transformed into a quasicrystalline *ico*-phase.

Key words: alloys Al–Cu–Fe, quasicrystalline *ico*-phase, physicochemical analysis, isothermal annealing.

Сведения об авторах: Чугунов Денис Борисович – аспирант МГУ им. Н.П. Огарева (iman081@gmail.com); Осипов Анатолий Константинович – доцент кафедры аналитической химии МГУ им. Н.П. Огарева, канд. хим. наук (osipov.ak@mail.ru); Калмыков Константин Борисович – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (kalmykov@laincom.chem.msu.ru); Мешков Леонид Леонидович – профессор кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (lmesh@mail.ru).