

FAZE V KVAZIKRISTALNI ZLITINI $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ PHASES IN A QUASICRYSTALLINE ALLOY $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$

Tonica Bončina¹, Boštjan Markoli², Ivan Anžel¹, Franc Zupanič¹

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, SI-1000 Ljubljana, Slovenija
tonica.boncina@uni-mb.si

Prejem rokopisa – received: 2007-09-24; sprejem za objavo – accepted for publication: 2007-10-18

V ternarnem sistemu Al-Cu-Fe se pojavlja t. i. *i*-faza (ikosaedrični kvazikristal), ki je termodinamsko ravnotežna faza in s tem sestavni del ravnotežnega faznega diagrama. Na enofazno področje *i*-faze meji veliko število intermetalnih faz, ki so lahko glede na sestavo zlitine, razmere pri strjevanju in toplotni obdelavi v stabilnem ali metastabilnem ravnotežju z *i*-fazo. Sinteza enofazne kvazikristalne zlitine je mogoča samo v ozkem koncentracijskem območju in pri primernem načinu toplotne obdelave, zato je poznanje in ugotavljanje faz ključnega pomena. V raziskavi smo izdelali zlitino $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ in vzorce toplotno obdelali na različne načine. Posamezne faze in druge mikrostrukturne značilnosti smo ugotovili z ustrezno metalografsko pripravo vzorcev in metodami svetlobne mikroskopije (SM), vrstične elektronske mikroskopije (SEM), mikrokemične analize (EDS), rentgenske fazne analize (XRD), presevalne elektronske mikroskopije (TEM) ter z merjenjem mikrotrdote. Faze smo ločevali tudi glede na njihovo morfologijo in mikrotrdoto (nanoidentifikacija). Prisotnost *i*-faze smo potrdili z metodama XRD in TEM.

Ključne besede: Al-Cu-Fe, kvazikristal, metalografija

In the ternary system Al-Cu-Fe an *i*-phase (icosahedral quasicrystal) is present. It is thermodynamically stable and a part of the equilibrium phase diagram. However, according to the chemical composition and conditions during the solidification and heat treatment, a considerable number of intermetallic phases can be in stable or metastable equilibrium with the *i*-phase. Consequently, synthesis of onephase quasicrystalline alloy is possible only in a narrow concentration range and after appropriate heat treatment.

In the investigation, alloy $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ was synthesized and heat treated to increase the fraction of the *i*-phase. The presence of phases and other microstructural characteristics were determined using appropriate metallographic preparation methods, light microscopy (LM), scanning electron microscopy (SEM), microchemical analyses (EDS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and microhardness measurements. The presence of quasicrystalline phase *i* was clearly confirmed using XRD and TEM.

Key words: Al-Cu-Fe, quasicrystal, metallography

1 UVOD

Leta 1984 so Shechtman in sodelavci ¹ objavili članek o novi snovi, ki ima poseben elektronski uklonski vzorec – red dolgega dosega, vendar brez periodičnosti. To snov so kasneje poimenovali kvazikristalna snov. H. R. Trebin v knjigi Quasicrystals ² trdi, da je kvazikristalno stanje tretje stanje trdnih snovi poleg kristalnega in amorfnega. Atomi so urejeno razporejeni, toda z rotacijskimi simetrijami, ki imajo pet-, osem-, deset- ali dvanajstštevne osi, ki jih nimajo snovi v kristalnem stanju.

Številne raziskave kvazikristalnih faz temeljijo na poglobljenem študiju tvorbe teh faz v zlitinah Al-Cu-Fe, saj so elementi, ki jih sestavljajo lahko dostopni, poceni in niso strupeni. Poleg tega spada zlitina Al-Cu-Fe med najbolj primerne za preučevanje nastanka kvazikristalnih faz, s tem pa tudi možnosti za uporabo kvazikristalnih zlitin. Velika verjetnost nastanka kompleksnih ternarnih spojin v zlitinah Al-Cu-Fe namreč izhaja že iz konstitucije robnih binarnih zlitinskih sistemov z večjim številom binarnih intermetalnih spojin.

Kristalografske značilnosti spojin v sistemu Al-Cu-Fe v območju *i*-faze so navedene v **tabeli 1**. Ugotovljeno je, da v ternarnem sistemu nastopa poleg kristalnih

intermetalnih spojin tudi kvazikristalna *i*-faza, za katero je značilna ploskovno centrirana ikosaedrična kvazikristalna zgradba (FCI) ³. Ta faza nastaja v skladu s ternarno peritektično reakcijo $L + \lambda + \beta \rightarrow i$ pri temperaturi 882 °C, kjer ima talina sestavo v točki P₁, kar je razvidno iz vertikalnega prereza ternarnega sistema zlitine Al-Cu-Fe pri $x(\text{Cu}) = 25\%$ Cu (**slika 1**). Konstitucija vertikalnega prereza ternarnega sistema Al-Cu-Fe pri konstantni koncentraciji bakra ($x(\text{Cu}) = 25\%$) nazorno prikazuje razmere pri ternarni peritektični reakciji in potrjuje ugotovitve raziskovalcev ³, da ima kvazikristalna *i*-faza ozko koncentracijsko območje obstojnosti (blizu $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$), ki se spreminja s temperaturo in je prikazano na **sliki 1** s črtkano črto.

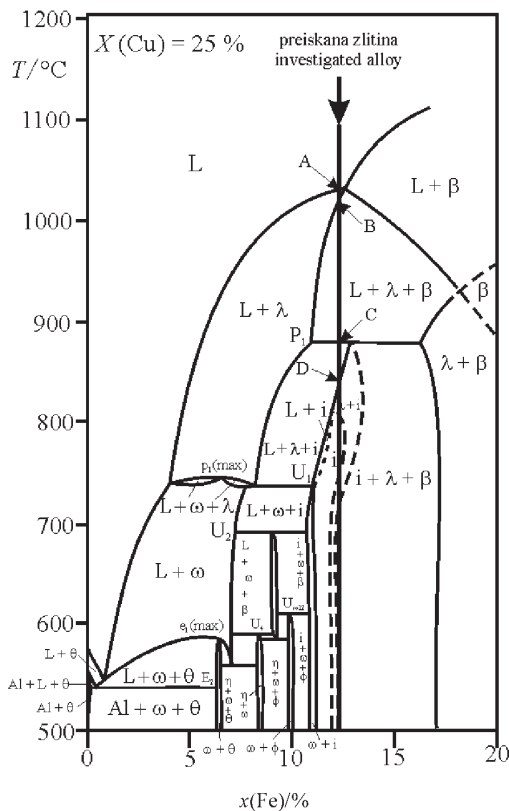
Iz izotermnega prereza aluminijevega kota ternarnega sistema Al-Cu-Fe pri 700 °C (**slika 2**) je razviden obstoj več heterogenih ravnotežij in intermetalnih spojin, ki v njih sodelujejo.

Iz izotermnega prereza pri 700 °C (**slika 2**) je razvidno, da so lahko v ravnotežjem stanju z *i*-fazo štiri faze: ω , λ , β in talina (L), v metastabilnih stanjih pa se pojavijo še dodatne faze. Cilj našega dela je bil raziskati faze, ki se pojavljajo v zlitini $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ po litju in toplotni obdelavi.

Tabela 1: Najpomembnejše binarne in ternarne faze v sistemu Al-Cu-Fe v soseščini i -faze ⁸

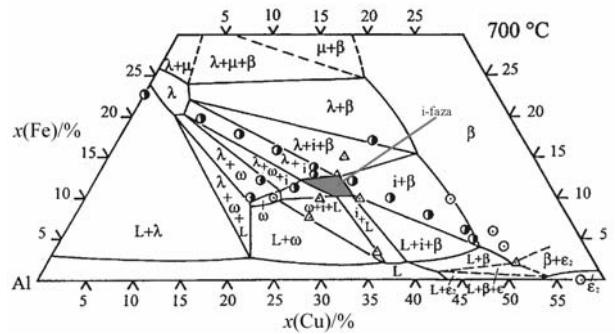
Table 1: The most important binary and ternary phases in system Al-Cu-Fe in the vicinity of i -phase ⁸

Stehiometrična formula spojine Stoichiometric formula of the compound	Kemična sestava Chemical composition <i>x</i> /%	Mrežni parametri Lattice parameters	Kristalni sistem Crystal system	Pearsonov simbol Pearson's symbol
$\eta - AlCu$	49,8 – 52,4 Cu	$a = 0,4015$ nm $b = 1,202$ nm $c = 0,8652$	Ortorombični Orthorombic	oP16
$\xi - Al_3Cu_4$ 590–530 °C	55,2 – 59,8 Cu	$a = 0,81$ nm $c = 1,000$ nm	Heksagonalni Hexagonal	hP42
$\xi - Al_3Cu_4$ <570 °C	55,2 – 56,3 Cu	$a = 0,707$ nm $b = 0,408$ nm $c = 1,002$ nm $\beta = 90,63^\circ$	Monoklinski Monoclinic	m*21
$\theta - Al_2Cu$	31,9 – 33 Cu	$a = 0,6063$ nm $c = 0,487$ nm	Tetragonalni Tetragonal	tI12
$\lambda - Al_{13}Fe_4$	od $Al_{78}Fe_{22}$ do $Al_{73}Cu_5Fe_{22}$	$a = 1,5489$ nm $b = 0,8083$ nm $c = 1,247$ nm $\beta = 107,72^\circ$	Monoklinski Monoclinic	mC102
$\beta - Al(FeCu)$	22,0 – 54,5 Al	$a = 0,2909$ nm	Kubična telesno centrirana Cubic body centered	cP2
$\omega - Al_7Cu_2Fe$	70 Al	$a = 0,6336$ nm $c = 1,487$ nm	Urejeni tetragonalni Ordered tetragonal	tP40
$i - Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$		$a = 0,63346$	Ikozaedrični ploskovno centrirani Icosahedral phase centred	-35m



Slika 1: Vertikalni prerez ternarnega sistema Al-Cu-Fe pri 25 % Cu ⁶

Figure 1: Vertical cross-section of the ternary system Al-Cu-Fe at 25 % Cu ⁶



Slika 2: Izotermni prerez ternarnega faznega diagrama Al-Cu-Fe pri 700 °C v aluminijevem kotu ⁷

Figure 2: Isothermal section of the ternary Al-Cu-Fe system in the Al-rich corner at 700 °C ⁷

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Zlitino Al-Cu-Fe smo izdelali v vakuumski peči LEYBOLD-HEREAUS IS pri tlaku 10^{-2} bar. Kot vložek smo uporabili aluminij ($w = 99,99$ %) in baker ($w = 99,99$ %) ter predzlitino AlFe45. Lili smo v jekleno kobilico v zaščitni atmosferi argona. Izdelana zlitina je bila krhka, zato smo jo lahko zdrobili na majhne koščke, ki smo jih toplotno obdelali. Zlitino smo kemično analizirali z metodo ICP-AES (optična emisijska spektrometrija z indukcijsko sklopljeno plazmo), sestava zlitine je navedena v **tabeli 2**. Kemijska sestava je vedno navedena v množinskih deležih.

Tabela 2: Kemijska sestava preiskane zlitine Al-Cu-Fe**Table 2:** Chemical composition of the investigated Al-Cu-Fe alloy

	w/% / x(Al) %	w/% / x(Cu) %	w/% / x(Fe) %
ZLITINA 2 Al-Cu-Fe	42,9 / 64,4	37 / 22,5	20 / 13,1

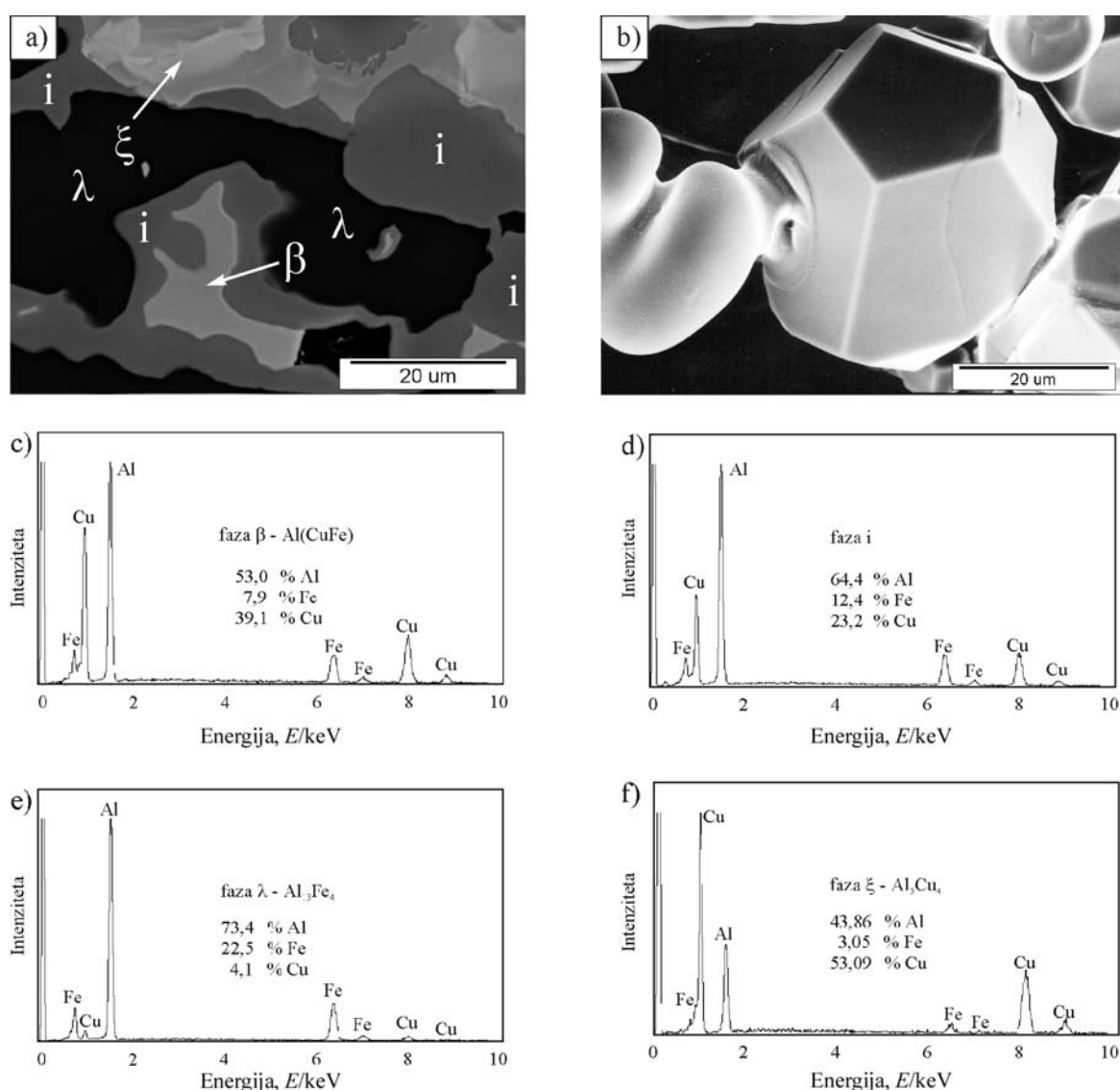
Vzorci zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ smo toplotno obdelali v cevni peči v zaščitni argonski atmosferi. Žarjenje je potekalo 24 h pri 750 °C (nato hitro ohlajanje) in 100 h pri 780 °C (vzorec je bil zataljen v kremenovo cevko v argonski atmosferi in v njej tudi toplotno obdelan, ohlajanje je bilo počasno).

Zlitino Al-Cu-Fe smo preiskali v izhodnem litem stanju in v toplotno obdelanem. Za karakterizacijo zlitine

smo uporabili sodobne raziskovalne metode, kot so: svetlobna mikroskopija (SM), elektronska vrstična mikroskopija (SEM), elektronska presevalna mikroskopija (TEM), mikrokemična spektroskopska analiza (EDS) in rentgenska fazna analiza (XRD). Pri nekaterih vzorcih smo tudi merili mikrotrdoto po Vickersu HV 0,05.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Zlitina Al-Cu-Fe v začetnem litem stanju ima kemijsko sestavo v množinskih deležih 64,4 % Al, 22,5 % Cu in 13,1 % Fe. S svetlobno in vrstično elektronsko mikroskopijo smo ugotovili štiri faze: i , λ , β in ξ (slika 3



Slika 3: Mikrostruktura in EDS-spektri faz v zlitini $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ v začetnem litem stanju: a) SEM-posnetek mikrostrukture zlitine, b) SEM-posnetek monokvazikristala, ki je nastal z neovirano rastjo, c) EDS-spekter faze β , d) EDS-spekter faze i , e) EDS-spekter faze λ , f) EDS-spekter faze ξ

Figure 3: Microstructure and EDS-spectra of phases present in the alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ in the as-cast condition: a) SEM-micrograph, b) SEM-micrograph of a quasicrystal with pentagonal octahedral morphology. c) EDS-spectrum of phase β , d) EDS-spectrum of i -phase, e) EDS-spectrum of phase λ , f) EDS-spectrum of phase ξ

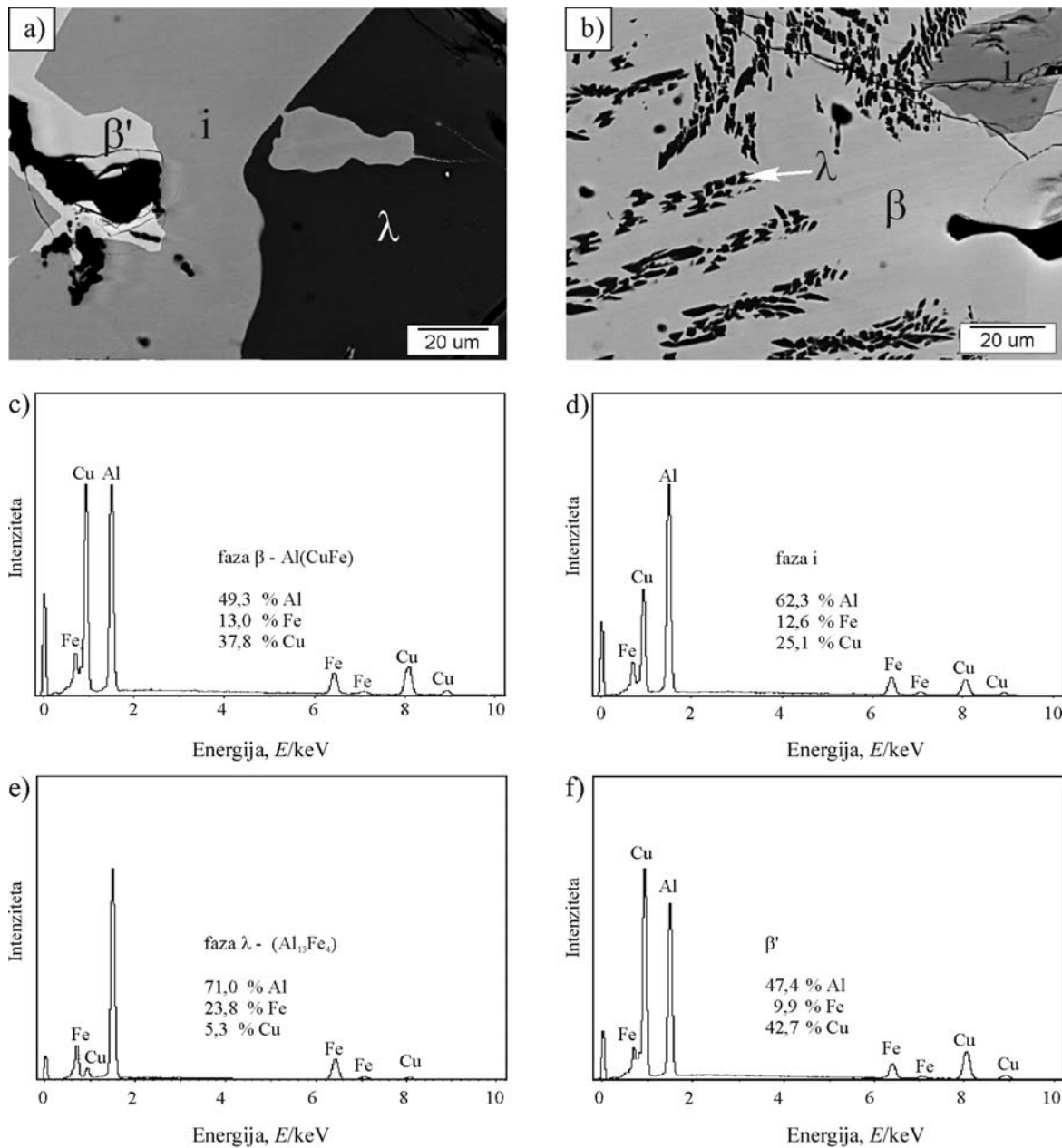
a). Kemijsko sestavo posameznih faz smo ugotovili z analizo EDS (slike 3 c do f).

Na prelomni površini so vidni monokvazikristali (slika 3 b), ki so nastali s prosto rastjo *i*-faze s kemijsko sestavo 64,4 % Al, 12,4 % Fe in 23,2 % Cu (slika 4 d). Navzoče so še faze β (Al(Cu,Fe)) (slika 4 c), λ ($Al_{13}Fe_4$) (slika 4 e) in ξ -(Al_3Cu_4) (slika 3 f). Primarno se je izločala faza λ , vendar je bila njena količina majhna, ker je sestava zlitine zelo blizu eutektičnemu žlebu, zato kmalu poteče binarna eutektična reakcija $L \rightarrow \lambda + \beta$ (vertikalni prerez, slika 1). Preostala talina se porabi pri

ternarni peritektični reakciji, ko nastane *i*-faza. Najsvetlejša faza ξ je bogata z bakrom in se nahaja v meddendritnem prostoru.

3.1 Mikrostruktura zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ po DTA

Vzorec zlitine smo kontrolirano segrevali do 1100 °C in ohlajali do sobne temperature s hitrostjo 10 K/min. S svetlobno in vrstično elektronsko mikroskopijo smo ugotovili, da so v mikrostrukturi vzorca po DTA štiri faze: *i*, β , λ in β' (sliki 4 a, b).



Slika 4: Mikrostruktura in EDS-spektri faz v zlitini $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ po DTA: a, b) SEM posnetka mikrostrukture, c) EDS-spekter faze β , d) EDS-spekter faze *i*, e) EDS-spekter faze λ , f) EDS-spekter faze β'

Figure 4: Microstructure and EDS-spectra of phases present in the alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ after DTA: a, b) SEM-micrographs, c) EDS-spectrum of phase β , d) EDS-spectrum of *i*-phase, e) EDS-spectrum of phase λ , f) EDS-spectrum of phase β'

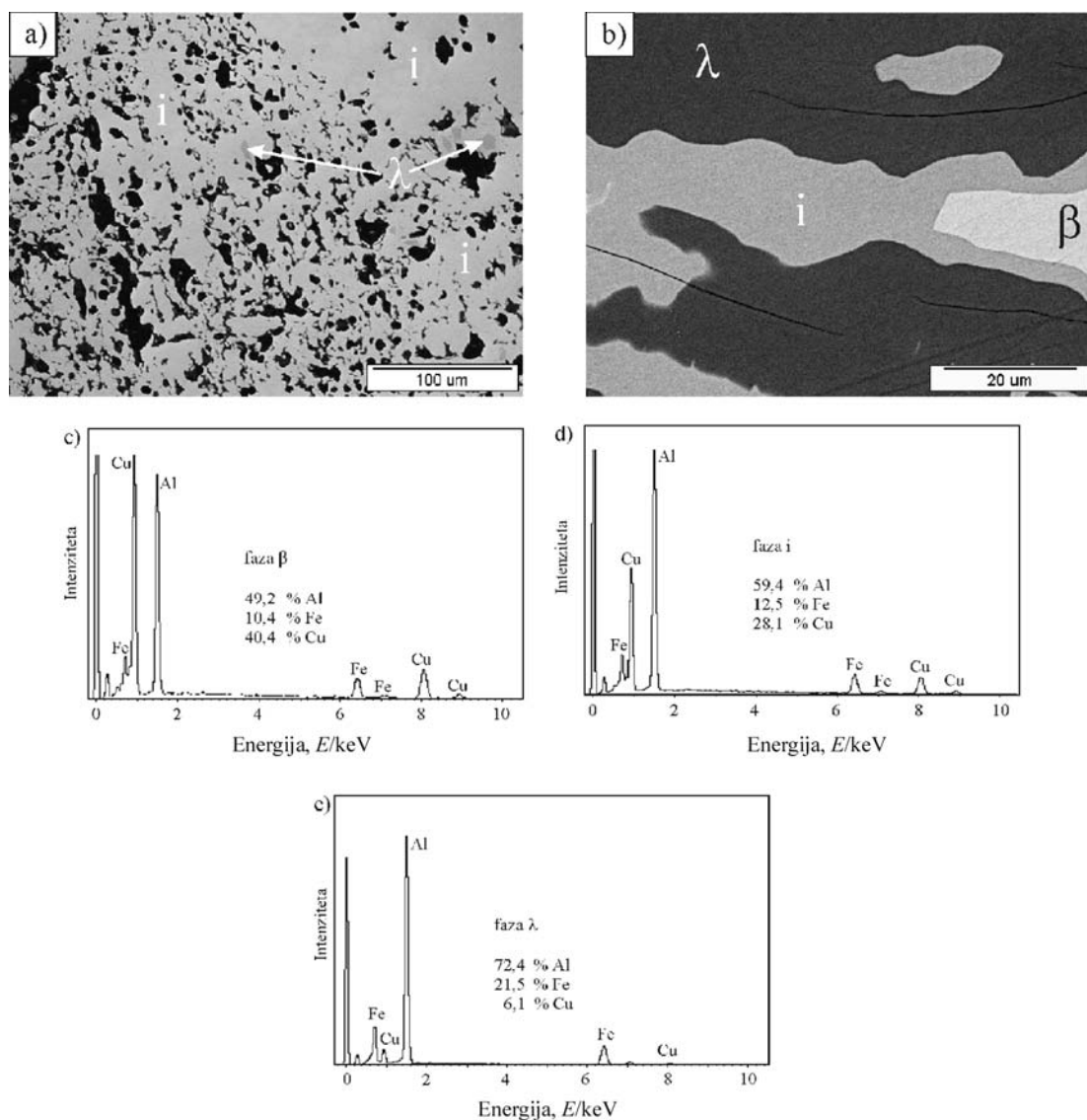
Pri strjevanju je primarno nastajala faza λ , kasneje je potekla še binarna eutektična reakcija, kjer sta se iz taline hkrati izločali fazi λ in β . Glede na verikalni prerez ternarnega faznega diagrama (slika 1) poteče pri ravnotežnem strjevanju peritektična reakcija, kjer se tvori i -faza po reakciji: $\lambda + \beta + L \rightarrow i$. Pri nižjih temperaturah i -faza eutektoidno razpade v fazi λ in β . Na sliki 4 a je λ prikazana v dendritni obliki, ki je obdana z i -fazo. Na sliki 4 b je λ prikazana v obliki peresastih delcev, ki je obdana s fazo β . Prisotna je še faza β' (najsvetlejša faza na sliki 4 a), ki ima glede na EDS-analizo (slika 4 f) od vseh analiziranih faz v tem vzorcu največji množinski delež bakra (42,7%).

Strjevanje zlitine v začetnem stanju in pri DTA je bilo neravnotežno, le da je bilo pri DTA počasnejše.

Razlika se pokaže pri strjevanju preostale taline pri nižjih temperaturah. V začetnem litem stanju nastane faza ξ -(Al_3Cu_4), ki ima okoli 3 % Fe in okoli 53 % Cu. Po drugi strani nastane v DTA-vzorcu, ki se je kontrolirano ohlajal s hitrostjo 10 K/min, nazadnje faza β' s sestavo okoli 10 % Fe in 43 % Cu. Nastanek faze β' je povezan s pomikom sestave zlitine k manjšim deležem železa in z oteženim nastankom ω -faze ⁴.

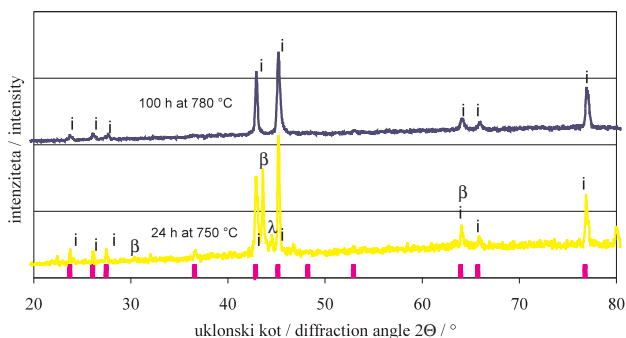
3.2 Toplotno obdelano stanje 24 h pri 750 °C

Vzorec zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ je bil 24 h žarjen pri 750 °C in hitro ohlajen. Na sliki 5a je prikazan vzorec v poliranem stanju. Zaradi toplotno aktiviranih procesov v



Slika 5: Mikrostruktura in EDS-spektri faz v zlitini $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ v toplotno obdelanem stanju (24 h pri 750 °C): a) pregledni SEM-posnetek, b) SEM-posnetek, c) EDS-spekter faze β , d) EDS-spekter faze i in e) EDS-spekter faze λ

Figure 5: Microstructure and EDS-spectra of phases present in the alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ after heat treatment (24 h at 750 °C): a, b) SEM-micrographs, c) EDS-spectrum of phase β , d) EDS-spectrum of i -phase, e) EDS-spectrum of phase λ

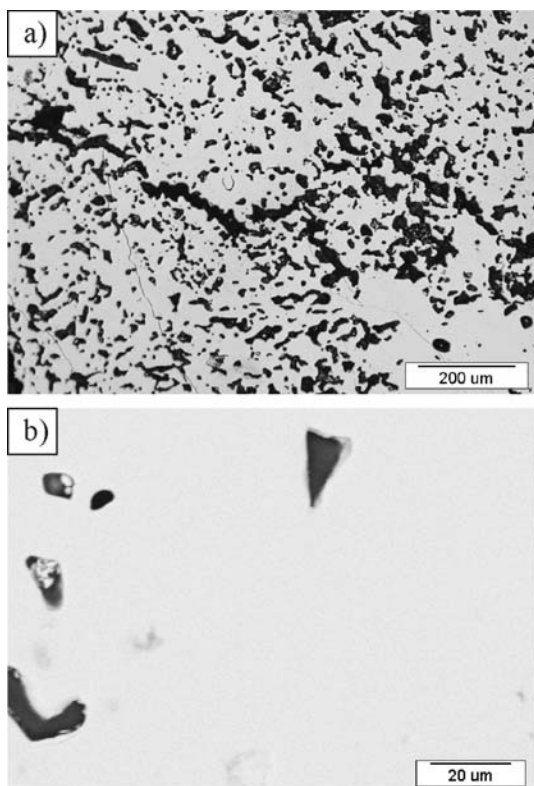


Slika 6: Rentgenska fazna analiza (XRD) toplotnoobdelane zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$

Figure 6: X-ray diffraction of the heat-treated alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$

trdnem je celoten vzorec močno porozen, pojavi pa se tudi sprememba fazne sestave.

Mikrostruktura je sestavljena iz najsvetlejšee faze β ($Al(Cu,Fe)$) (slika 5 c), i -faze (slika 5 d) in faze λ ($Al_{13}Fe_4$) (slika 5 e). Glede na vertikalni prerez ternarnega faznega diagrama Al-Cu-Fe (slika 1) je bila temperatura 750 °C za zlitino $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ prenizka in čas žarjenja prekratek, da bi dosegli enofazno področje i -faze ali dvofazno področje ($\lambda + i$). Prisotnost faz smo potrdili z EDS-analizo in rentgenska fazno analizo (XRD) (slika 6).



Slika 7: Mikrostruktura zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ v toplotno obdelanem stanju (100 h pri 780 °C): a) pregledni SM posnetek, b) SEM posnetek

Figure 7: a) Optical micrograph and b) SEM-micrograph of the alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ in heat-treated condition (100 h at 780 °C)

3.3 Toplotno obdelano stanje 100 h pri 780 °C

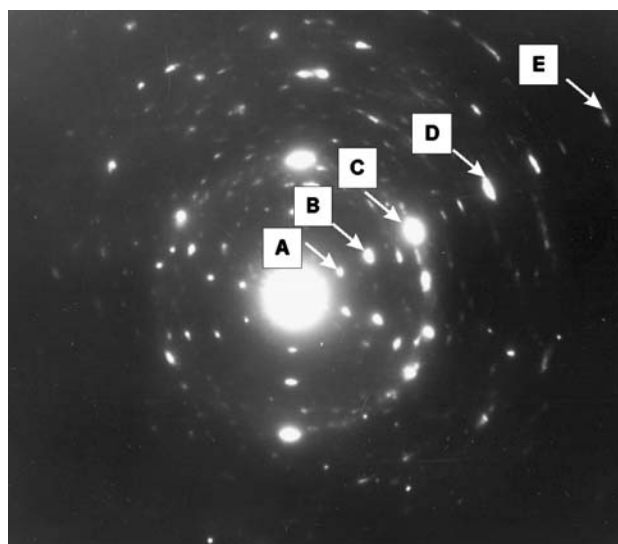
Vzorec zlitine smo žarili tudi 100 h na temperaturi 780 °C in počasi ohladili, kar je omogočilo približanje ravnotežnim razmeram ohlajanja. Majhna temperaturna razlika (30 °C) pri žarjenju in daljši čas žarjenja glede na toplotno obdelavo pri 750 °C povzročita velike razlike v mikrostrukturi. Po končanem žarjenju dobimo enofazno kvazikristalno strukturo (sliki 7 a in b).

Značilno kvazikristalno strukturo smo potrdili s presežno elektronsko mikroskopijo (TEM) (slika 8) in meritvami mikrotrdote, prisotnost kvazikristalne i -faze pa tudi z rentgensko fazno analizo (XRD) (slika 6).

Z uklonske slike 8 je razvidna značilnost kvazikristalne strukture – ni periodičnega vzorca. V šestih smereh se razdalje med uklonskimi lisami povečujejo s τ , ki je $(1 + \sqrt{5})/2$. Uklonske lise so med seboj oddaljene v razmerju $\tau \approx 1,6$. Tako razmerje velja med razdaljami BC/AB, DC/CB in DE/CD (slika 8). Z merjenjem mikrotrdote smo ugotovili, da je HV $0,05\ 942 \pm 15$, kar je skladno s podatki iz literature ⁵.

4 SKLEPI

Zlitina $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ vsebuje v začetnem litem stanju štiri faze: λ , i , β in ξ . Enako število faz je bilo tudi po nadzorovanem ohlajanju z 10 K/min, le da se je namesto faze ξ pojavila faza β' . Pri počasnem ohlajanju zlitine v začetnem litem stanju so bile ustvarjene razmere za neovirano rast kvazikristalov iz taline. Nastali monokvazikristali so imeli obliko pentagonalnega dodekaedra.



Slika 8: Uklonska slika (TEM) na zdrobljenih delcih zlitine $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ v toplotno obdelanem stanju (100 h pri 780 °C, počasi ohlajanje)

Figure 8: Selected area diffraction pattern of the alloy $Al_{64,4}Cu_{22,5}Fe_{13,1}$ in the heat-treated condition (100 h at 780 °C, slow cooling)

Z ustrezno toplotno obdelavo se je delež faze i povečal. Po 24-urnem žarjenju zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ na $750\text{ }^\circ\text{C}$ se je močno povečal delež faze i , vendar pa stali v zlitini še vedno fazi λ in β . Toda po 100-urnem žarjenju na $780\text{ }^\circ\text{C}$ in počasnem ohlajanju do sobne temperature, je ternarna peritektična reakcija $L + \lambda + \beta \rightarrow i$ potekla v celoti, tako je nastala enofazna kvazikristalna mikrostruktura. Kvazikristalna faza je imela trdoto HV okoli 1000.

Na osnovi raziskav lahko sklenemo, da lahko v zlitini $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ s primerno toplotno obdelavo dosežemo enofazno kvazikristalno mikrostrukturo. Prisotnost kvazikristalne faze i v raziskovanih zlitinah iz sistema Al-Cu-Fe smo zanesljivo potrdili s presevno elektronsko mikroskopijo in rentgensko fazno analizo.

5 LITERATURA

- ¹ D. S. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn: *Phy. Rev. Lett.*, 53 (1984), 1951–1953
- ² *Quasicrystals, Structure and Physical Properties*. Edited by Hans-Rainer Trebin: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 2–23
- ³ A. P. Tsai, A. Inoue, T. A. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987), L1505–L1507
- ⁴ L. Zhang, R. Lück, *Z. Metallkunde* 94 (2003) 2, 774–781
- ⁵ E. Giacometti, N. Baluc, J. Bonneville and J. Rabier, *Scripta Materialia*, 41 (1999) 9, 989–994
- ⁶ L. Zhang, R. Lück *Z. Metallkunde* 94 (2003)2, 98–107
- ⁷ L. Zhang, R. Lück, *Z. Metallkunde* 94 (2003)2, 108–115
- ⁸ *Ternary Alloys*. Edited by G. Petzow and G. Effenberg: VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, 475–489, 361–362