

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 (ikozaedrični 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 ikozaedrična 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.

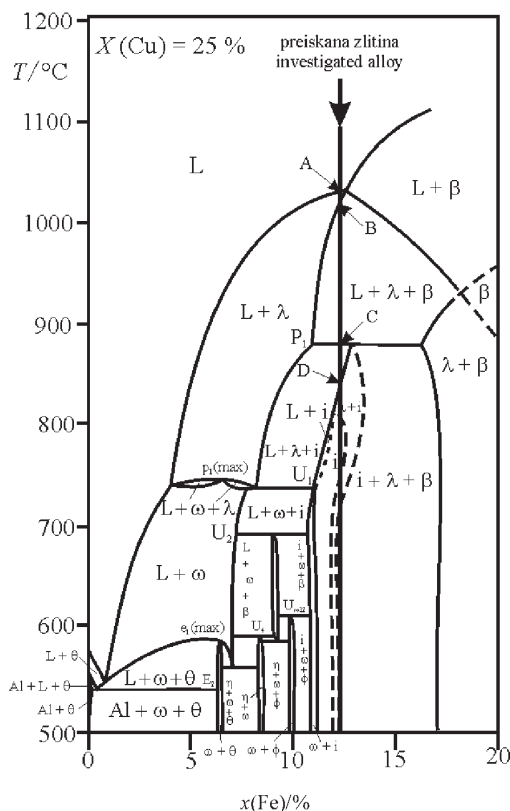
Iz izotermnega prereza aluminijevega kota ternarnega sistema Al-Cu-Fe pri 700 °C (**slika 2**) je razviden obstoj več heterogenih ravnotežij in intermetalnih spojin, ki v njih sodelujejo.

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

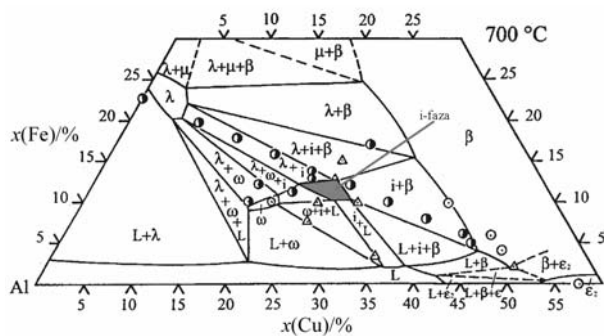
Table 1: The most important binary and ternary phases in system Al-Cu-Fe in the vicinity of i -phase ⁸

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
η – AlCu	49,8 – 52,4 Cu	$a = 0,4015 \text{ nm}$ $b = 1,202 \text{ nm}$ $c = 0,8652$	Ortorombični Orthorombic	oP16
ξ – Al ₃ Cu ₄ 590–530 °C	55,2 – 59,8 Cu	$a = 0,81 \text{ nm}$ $c = 1,000 \text{ nm}$	Heksagonalni Hexagonal	hP42
ξ – Al ₃ Cu ₄ <570 °C	55,2 – 56,3 Cu	$a = 0,707 \text{ nm}$ $b = 0,408 \text{ nm}$ $c = 1,002 \text{ nm}$ $\beta = 90,63^\circ$	Monoklinski Monoclinic	m*21
θ – Al ₂ Cu	31,9 – 33 Cu	$a = 0,6063 \text{ nm}$ $c = 0,487 \text{ nm}$	Tetragonalni Tetragonal	tI12
λ – Al ₁₃ Fe ₄	od Al ₇₈ Fe ₂₂ do Al ₇₃ Cu ₅ Fe ₂₂	$a = 1,5489 \text{ nm}$ $b = 0,8083 \text{ nm}$ $c = 1,247 \text{ nm}$ $\beta = 107,72^\circ$	Monoklinski Monoclinic	mC102
β - Al(FeCu)	22,0 – 54,5 Al	$a = 0,2909 \text{ nm}$	Kubična telesno centrirana Cubic body centered	cP2
ω – Al ₇ Cu ₂ Fe	70 Al	$a = 0,6336 \text{ nm}$ $c = 1,487 \text{ nm}$	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 kokilo 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

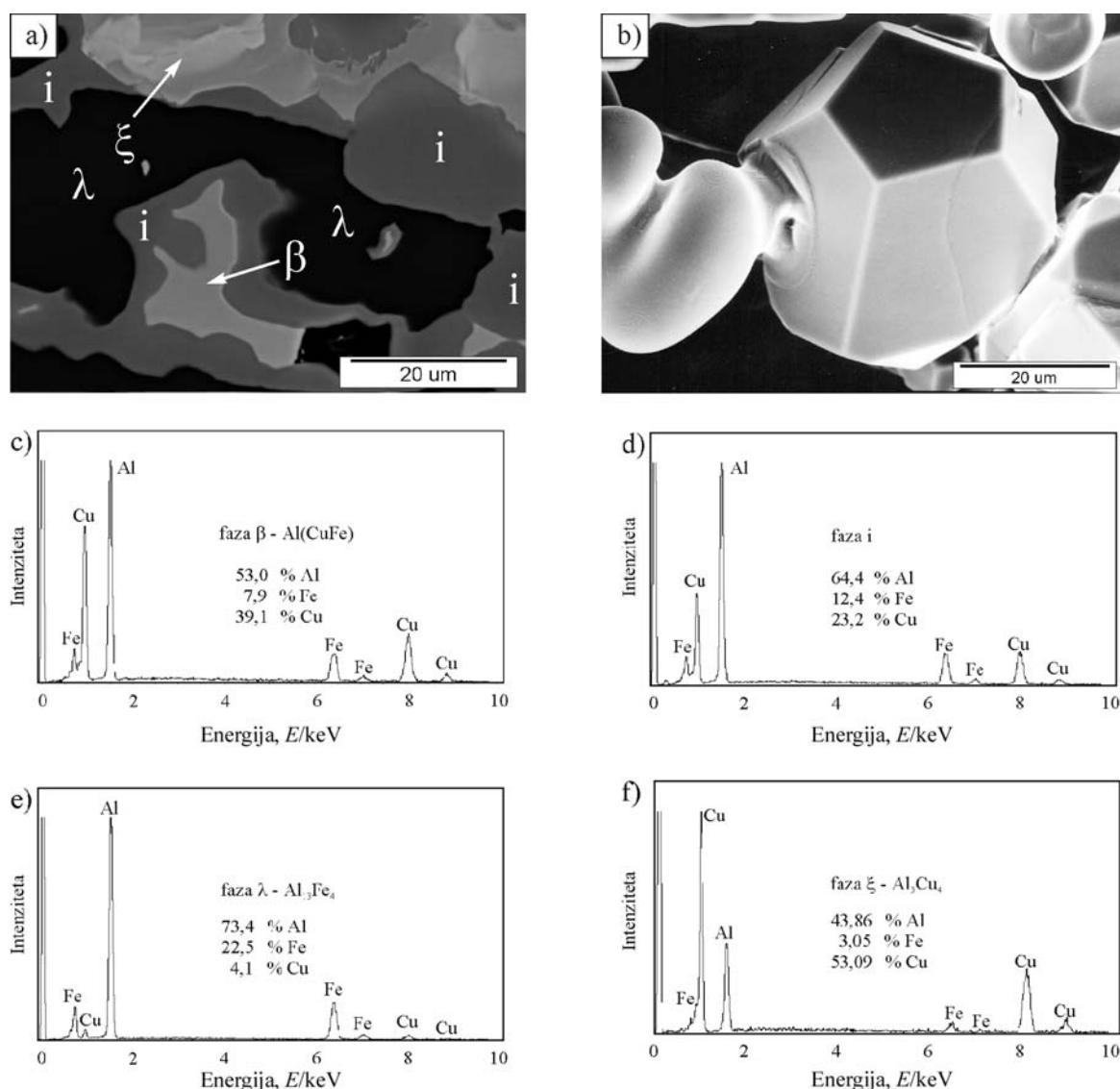
Vzorci zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ smo toplotno obdelali v cevni peči v zaščitni argonski atmosferi. Žarjenje je potekalo 24 h pri 750 °C (nato hitro ohlajanje) in 100 h pri 780 °C (vzorec je bil zataljen v kremenovo cevko v argonski atmosferi in v njej tudi toplotno obdelan, 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 presevna 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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

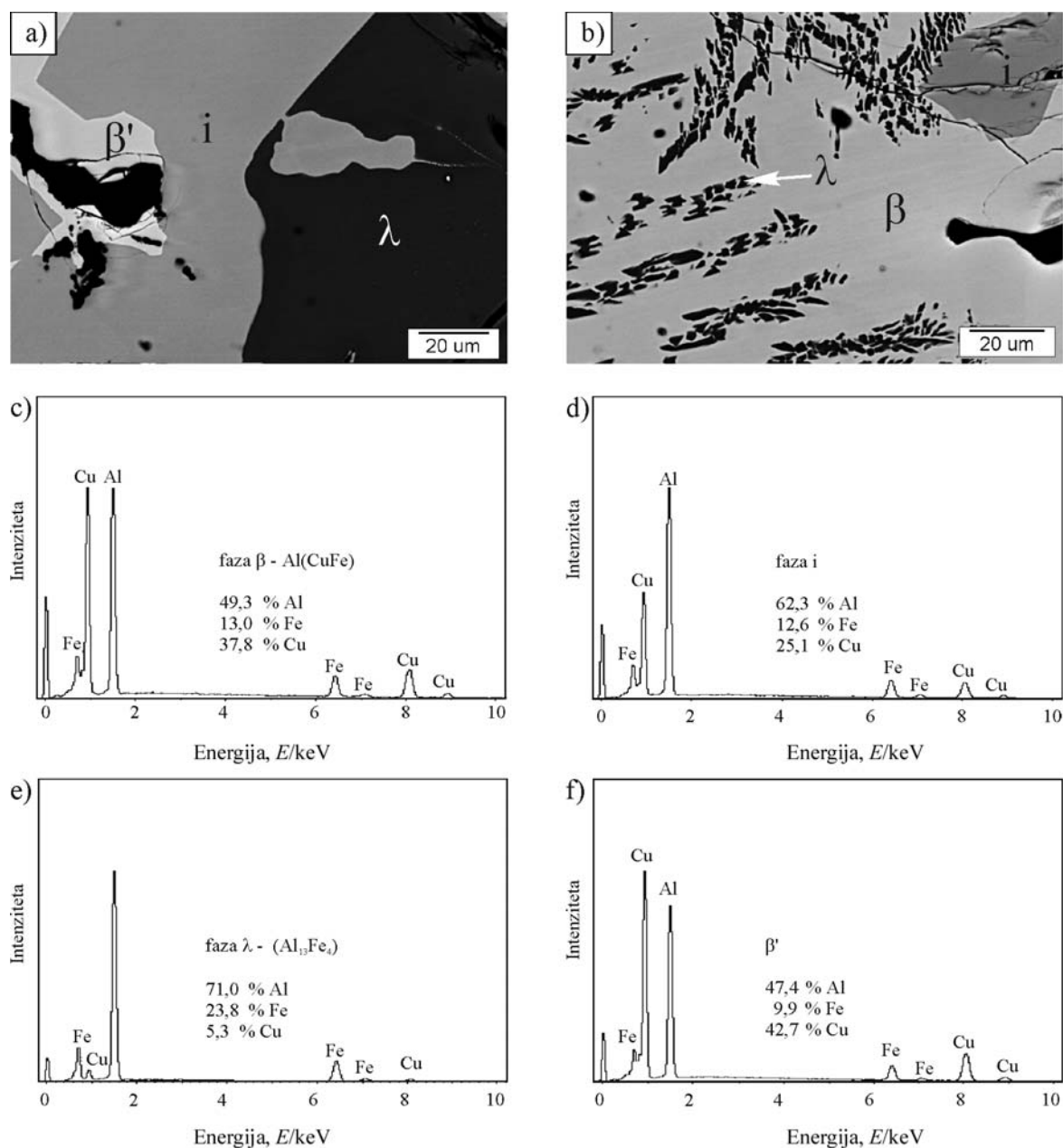
a). Kemijsko sestavo posameznih faz smo ugotovili z analizo EDS (slika 3 c do f).

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 ($\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$) (slika 4 c), λ ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) (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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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'

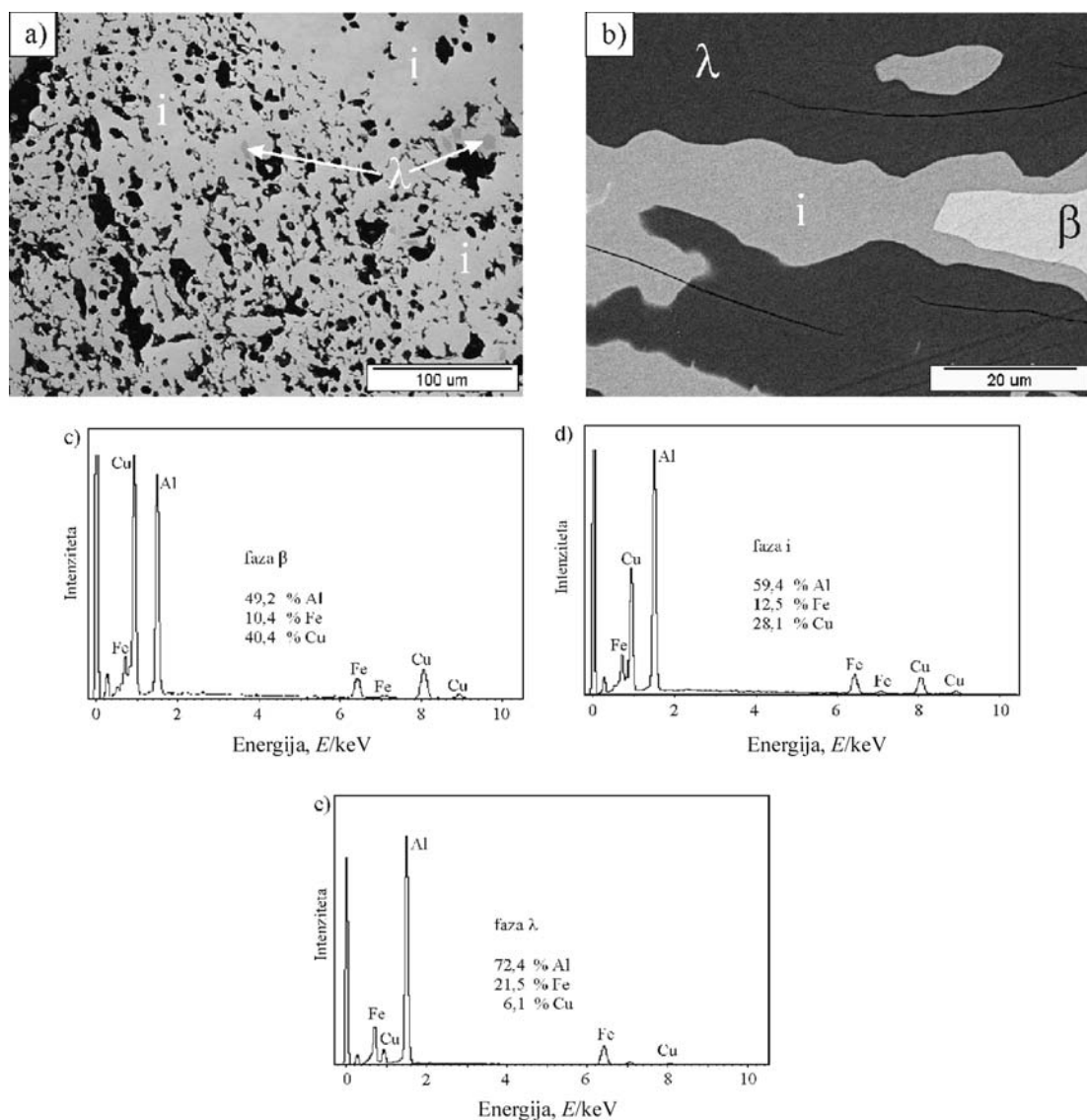
Pri strjevanju je primarno nastajala faza λ , kasneje je potekla še binarna eutektična reakcija, kjer sta se iz taline hkrati izločali fazi λ in β . Glede na verikalni prerez ternarnega faznega diagrama (slika 1) poteče pri ravnotežnem strjevanju peritektična reakcija, kjer se tvori i -faza po reakciji: $\lambda + \beta + L \rightarrow i$. 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.

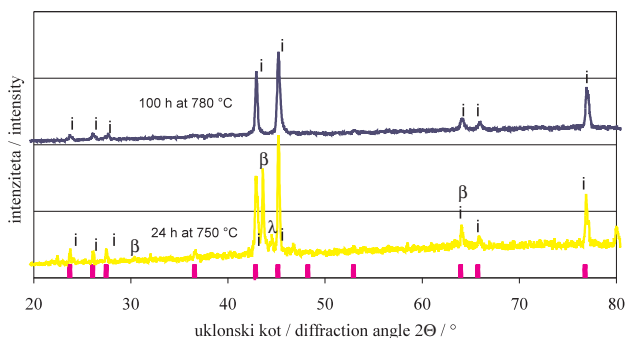
3.2 Toplotno obdelano stanje 24 h pri 750 °C

Vzorec zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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

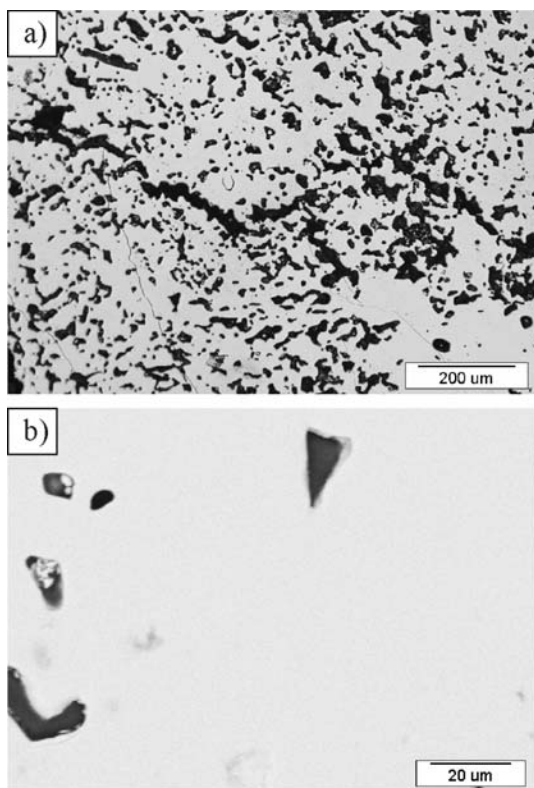


Slika 6: Rentgenska fazna analiza (XRD) toplotnoobdelane zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$

Figure 6: X-ray diffraction of the heat-treated alloy $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$

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

Mikrostruktura je sestavljena iz najsvetlejšje faze β ($\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$) (slika 5 c), i -faze (slika 5 d) in faze λ ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) (slika 5 e). Glede na vertikalni prerez ternarnega faznega diagrama Al-Cu-Fe (slika 1) je bila temperatura 750 °C za zlitino $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 rentgensko fazno analizo (XRD) (slika 6).



Slika 7: Mikrostruktura zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ in heat-treated condition (100 h at 780 °C)

3.3 Toplotno obdelano stanje 100 h pri 780 °C

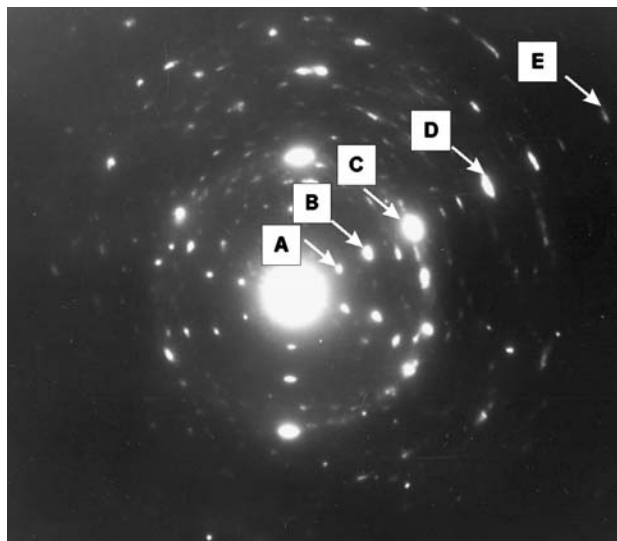
Vzorec zlitine smo žarili tudi 100 h na temperaturi 780 °C in počasi ohladili, kar je omogočilo približanje ravnotežnim razmeram ohlajanja. Majhna temperaturna razlika (30 °C) pri žarjenju in daljši čas žarjenja glede na toplotno obdelavo pri 750 °C povzročita velike razlike v mikrostrukturi. Po končanem 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ v toplotno obdelanem stanju (100 h pri 780 °C, počasi ohlajanje)

Figure 8: Selected area diffraction pattern of the alloy $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,1}$ 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 sta bili 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 $\text{L} + \lambda + \beta \rightarrow i$ 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 presevo 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