УДК 680.18:669.71

DOI: http://dx.doi.org/10.20535/0203-377131201687214

Устинова Е. В.¹, инженер 1 категории, Суховая Е. В.², профессор

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Si И В НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Al-Cu-Fe

En Alloying with Si and B shows promise as a way to increase a content and mechanical properties of quasicrystalline y-phase. However, no information is found about structural changes caused by simultaneous alloying of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys with Si and B. Therefore, the influence of complex alloying with Si and B on the structure and properties of the Al–Cu–Fe alloys has been studied in this work in order to control their properties effectively.

The Al–Cu–Fe–Si–B alloys were produced by melting chemically pure components (99.99 %) in a graphite crucible in Tamman furnace. The cooling rates of the alloys were 10 and 100 K/s. Their chemical composition was as follows: 11-12 at. % Fe; 24–25 at. % Cu; 4–7 at. % Si and 1–3 at. % B, Al – balance. The structure of the alloys was investigated by the methods of atomic absorptive, X-ray fluorescent, quantitative metallographic, X-ray, differential thermal, and micro durometric analyses.

The conducted investigations confirm that the stable quasicrystalline ψ -phase is present in the structure of the Al–Cu–Fe–Si–B alloys. At the cooling rate of 10 K/s,

¹ Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, кафедра экспериментальной физики и физики металов

² Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

 β -phase crystals are shown to crystallize first from the melt for Al58Cu25Fe12Si4B1, Al57Cu25Fe12Si4B2 and Al56Cu25Fe12Si4B3 alloys. Around the β-phase, the shells of the quasicrystalline icosahedral y-phase are observed. This phase peritectic reaction $L+\beta \mathbb{R}y.$ Al58Cu25Fe12Si4B1, crystallizes under For Al57Cu25Fe12Si4B2 and Al56Cu25Fe12Si4B3 alloys the reaction begins at 870°C, 865°C or 850°C respectively. The average shells width varies from 30.25 to 39.25 mm. τ -, η - and θ -phases occupy the remaining volume. With boron concentration increased from 1 to 3 at. %, the relative content of ψ -phase increases from 47.8 to 75.2 vol. % as the content of the other phases decreases. When cooling rate increases up to 100 K/s the crystallization sequence does not change. The average shell width of the ψ -phase ranges from 16.5 to 23.75 mm. The relative amount of the ψ -phase increases from 60.5 to 70.5 vol. % as against that for the Al-Cu-Fe alloy.

With silicon content increased up to 7 at. % for Al55Cu25Fe12Si7B1, Al54Cu25Fe12Si7B2 and Al53Cu25Fe12Si7B3 alloys are cooled at the rate of 10 K/s, the crystallization proceeds in the same way. The y-phase crystallizes at 860°C, 850°C or 845°C correspondingly. The average shell width for the ψ -phase decreases from 15.0 mm to 18.25 mm. This means that the completion degree of the peritectic reaction decreases. Besides, the ψ -phase content of the structure decreases from 52.0 to 38.0 vol. %. For Al55Cu25Fe12Si7B1, Al54Cu25Fe12Si7B2 and Al53Cu25Fe12Si7B3 alloys are cooled at 100 K/s, the average shell width for ψ -phase amounts to 21.5 mm, 23.0 mm and 12.5 mm respectively. The content of the ψ -phase decreases from 73.9 to 40.3 vol. %.

For the alloys containing up to 4 at. % of silicon, the crystallization temperature of the ψ -phase is on the average higher up to 2°C compared to that for the non-alloyed sample, but for the alloys containing up to 7 at. % of silicon the crystallization temperature is 8°C lower on the average. It is concluded that the melting and crystallization temperatures of the ψ -phase are slightly lower for the alloys containing 7 at. % of silicon compared to those for the alloys containing 4 at. % of silicon. Additionally, with boron content increased from 1 to 3 at. %, the melting temperature of the ψ -phase is 62±5°C lower on the average.

When boron content increases from 1 to 3 at. %, the porosity of the alloys containing 4 at. % of silicon decreases, and that of the alloys containing 7 at. % of silicon increases. The microhardness of the ψ -phase of the Al58Cu25Fe12Si4B1 alloy cooled at 100 K/s is of the highest value.

Ua У роботі досліджено структуру та фазовий склад квазікристалічних сплавів Al-Cu-Fe, комплексно легованих 4–7 ат. % кремнію та 1–3 ат. % бору. Підтверджено утворення стабільної квазікристалічної ψ -фази. Вивчено вплив кремнію та бору на мікротвердість фаз. Зроблено рекомендації щодо підвищення вмісту та властивостей ψ -фази

Введение

Стабильная у-фаза, которая обладает квазикристаллическая коррозионными свойствами, была уникальными физическими И обнаружена в системе Al-Cu-Fe [4]. Известно, что фазовая диаграмма системы Al-Cu-Fe при легировании Si и B в области существования квазикристаллической *w*-фазы не достаточно определена. А, значит, влияние легирующих элементов на структуру сплавов Al-Cu-Fe остается спорным [2], [6]. В работе [1] показано, что при введении от 4 до 7 ат. % Si

 ψ -фаза образуется в результате перитектической реакции первичных кристаллов с жидкостью. В сплавах Al-Cu-Fe, легированных 1–3 ат. % В, ψ -фаза может кристаллизоваться из жидкости. Легирование Si и B увеличивает содержание ψ -фазы, особенно при повышении скорости охлаждения сплавов. Введение кремния в сплав Al-Cu-Fe снижает пористость образцов, а введение бора – повышает. Легирование Si и B [1] способствует снижению микротвердости ψ -фазы. Рост скорости охлаждения сплавов повышает микротвердость ψ -фазы.

Постановка задачи

В работах [2], [3], [5] – [11] показано, что введение отдельно *Si* или *B* положительно влияет на увеличение объемного содержания и механических характеристик ψ -фазы. Однако, в литературе отсутствуют сведения об изменениях в структуре сплавов, вызванных одновременным введением легирующих элементов, таких как *Si* и *B*. Поэтому в работе исследовали влияние комплексного легирования *Si* и *B* на структуру и свойства квазикристаллических сплавов *Al*–*Cu*–*Fe* с целью наиболее эффективного управления их свойствами.

Методы и способы исследований

Сплавы Al-Cu-Fe-Si-B получали сплавлением химически чистых элементов (99,99 %) в графитовых тиглях в печи Таммана. Содержание компонентов составляло (в ат. %): 11–12 % *Fe*; 24–25 % *Cu*; 4–7 % *Si* и 1-3 % *B*, Al – остальное. Сплавы охлаждали со скоростью 10 и 100 К/с. Содержание химических элементов определяли методами атомноабсорбционной спектроскопии и рентгенофлюоресцентного анализа на установке СЕФ-01-М «Спрут». Микроскопы «*Neophot*» и «*Epiquant*» использовали для изучения микроструктуры сплавов. Идентификацию фаз проводили методом рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН-УМ с использованием излучения *CuK*_α. Количественную металлографию выполняли на структурном анализаторе «*Epiquant*». Температуры фазовых превращений определяли методом дифференциального термического анализа. Микротвердость фаз измеряли на приборе ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

Изменение концентрации бора с 1 до 3 ат. % в сплавах Al-Cu-Fe-Si-B, содержащих 4 ат. % Si и охлажденных со скоростью 10 К/с, приводит к следующим структурным изменениям. В структуре сплава $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$ первыми из жидкости выделяются дендриты β -фазы (рис. 1, *a*). Кристаллы β -фазы окружены ободками квазикристаллической

икосаэдрической ψ -фазы, которая образуется по перитектической реакции Ж+β→ψ при температуре 870 °С (табл. 2). Ширина ободков ψ-фазы составляет 30,25 мкм. Оставшийся объем сплава занимает т-фаза с включениями η- и θ-фаз. Эти фазы начинают кристаллизоваться при температурах 710 °C, 550 °C и 515 °C соответственно. При введении 1 ат. % бора относительное содержание у-фазы достигает 47,8 об. % (табл. 1). Результаты рентгеноструктурного анализа данного сплава представлены на (рис. 2, *a*).

В сплаве состава Al₅₇Cu₂₅Fe₁₂Si₄B₂ первыми из расплава также выделяются дендриты β-фазы (рис. 1,б). Квазикристаллическая ψ-фаза образуется по перитектической реакции при температуре 865 °С (табл. 2). Средняя ширина ободков у-фазы составляет 39,25 мкм. Остальной объем сплава занимают τ-, η- и θ-фазы (рис. 2,б). В табл. 2 представлены температуры кристаллизации этих фаз. При концентрации бора 2 ат. % содержание квазикристаллической усфазы увеличивается до 53,5 об. %, а содержание β -, τ -, θ - и η-фаз уменьшается (табл. 1).



Рис. 1. Микроструктура сплавов (х 400): $a - Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$; $\delta - Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$; $\beta - Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$, охлажденных со скоростью 10 К/с

Таблица 1.

в

Результаты определения относительного содержания фаз (в об. %)*

Сплав	V _{охл} =10 К/с			V _{охл} =100 К/с			
	Ψ	β	$\tau + \theta + \eta$	Ψ	β	$\tau + \theta + \eta$	
$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$	47,8±0,6	27,6±0,1	3,8±0,4	60,5±0,9	11,1±0,2	0,4±0,3	
$Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$	53,5±0,2	15,9±0,8	$1,2\pm0,1$	56,6±0,6	19,8±0,1	$0,4\pm0,4$	
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$	75,2±0,4	8,8±0,6	0,3±0,5	70,5±0,1	20,0±0,5	0,2±0,1	

Механіка гіроскопічних систем

 $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ 52,0±0,717,6±0,28,8±0,373,9±0,313,9±0,70,2±0,2 $Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$ 44,5±0,314,3±0,312,4±0,264,0±0,414,0±0,40,1±0,1 $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$ 38,0±0,515,5±0,43,4±0,440,3±0,518,7±0,10,1±0,3•– остальной объем занимают поры



Рис. 2. Рентгенограммы сплавов (V_{0xn} =10 K/c): *a* - $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$; *б* - $Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$; *в* - $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$

В структуре сплава $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$ относительное содержание ψ -фазы продолжает увеличиваться и составляет 75,2 об. % (рис. 1, *в*, табл. 1). Квазикристаллическая ψ -фаза образуется при температуре 850 °C (табл. 2). Средняя ширина ободков составляет 36,0 мкм. Последовательность образования остальных фаз также не изменяется. Фазовый состав сплава подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2, *в*). С увеличением концентрации бора с 1 до 3 ат. % при содержании кремния 4 ат. % температуры фазовых превращений снижаются в среднем на 58 ± 2 °C по сравнению со сплавом $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ (табл. 2).

В сплавах $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$, $Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$ и $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$ с увеличением скорости охлаждения до 100 К/с, последовательность кристаллизации не изменяется (рис. 3, *a* – рис. 3, *в*, рис. 4, *a* – рис. 4, *в*, табл. 2). Средняя ширина ободков ψ -фазы составляет 21,7 мкм, 16,5 мкм и 23,75 мкм соответственно. Относительное содержание ψ -фазы увеличивается с 60,5 об. % до 70,5 об. % по сравнению с базовым сплавом (табл. 1).



Рис. 3. Микроструктура сплавов (х 400): *a* – *Al*₅₈*Cu*₂₅*Fe*₁₂*Si*₄*B*₁; *б* - *Al*₅₇*Cu*₂₅*Fe*₁₂*Si*₄*B*₂; *в* – *Al*₅₆*Cu*₂₅*Fe*₁₂*Si*₄*B*₃, охлажденных со скоростью 100 К/с

При содержании 4 ат. % *Si* и 1–3 ат. % В пористость образцов уменьшается с 29,4 % до 15,7 %, а с увеличением скорости охлаждения до 100 К/с – с 28,0 % до 9,3 %. По сравнению со сплавом $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ относительное содержание ψ -фазы в сплавах с 4 ат. % Si и 1–3 ат. % В увеличивается с 1,4 до 2,1 раза, а при повышении скорости охлаждения до 100 К/с – с 1,6 до 2 раз (табл. 1).

В структуре сплавов $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$, $Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$ и $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$, содержащих 7 ат. % *Si* и охлажденных со скоростью 10 К/с, последовательность кристаллизации такая же, как и в сплавах с 4 ат. % кремния (рис. 5, *a* – рис. 5, *e*, рис. 6, *a* – рис. 6, *e*). Средняя ширина ободков ψ – фазы в этих сплавах составляет 18,25 мкм, 15,0 мкм, 16,25 мкм





Рис. 4. Рентгенограммы сплавов (V_{0xn} =100 K/c): *a* - $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$; *б* - $Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$; *в* - $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$

Таблица 2.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА)

Сплавы	Нагрев, Т _{пл.} , °С			Охлаждение, Т _{кр.} , °С				
	θ, η– фаза	т– фаза	ψ− фаза	β– фаза	ψ− фаза	т– фаза	Ө— фаза	η– фаза
$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$	_	785	850	930	870	710	550	515
$Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$	_	775	835	925	865	680	550	510
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$	660	_	810	905	850	690	550	510
$Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$	655	745	825	905	860	680	540	500
$Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$	_	_	825	895	850	685	540	510
$Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$	655	740	820	885	845	640	540	500

соответственно. При этом дополнительно снижаются температуры фазовых превращений на 67 ± 5 °C по сравнению со сплавом $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ (табл. 2). Таким образом с ростом концентрации кремния с 4 до 7 ат. % уменьшается степень завершенности перитектической реакции. В результате, относительное содержание квазикристаллической ψ -фазы в структуре уменьшается с 52,0 до 38,0 об. % (табл. 1).

Механіка елементів конструкцій



Рис. 5. Микроструктура сплавов (х 400): $a - Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; $\delta - Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$; $e - Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$, охлажденных со скоростью 10 К/с



Рис. 6. Рентгенограммы сплавов ($V_{0xn}=10$ K/c): $a - Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; $\delta - Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$; $e - Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$

Структура сплавов $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$, $Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$ и $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$, охлажденных со скоростью 100 К/с, представлена на рис. 7, *a* – рис. 7, *в*. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 8, *a* – рис. 8, . Средняя ширина ободков ψ –фазы в этих сплавах

составляет 21,5 мкм, 23,0 мкм и 12,5 мкм соответственно. Объемное содержание ψ -фазы в структуре уменьшается с 73,9 до 40,3 об. % (табл. 1).



а б в Рис. 7. Микроструктура сплавов (х 400): $a - Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; $\delta - Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$; $b - Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$, охлажденных со скоростью 100 К/с



a - $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; δ - $Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$; $e - Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$

Механіка елементів конструкцій

При содержании 7 ат. % Si и 1–3 ат. % В пористость сплавов увеличивается с 21,6 % до 43,1 %, а с повышением скорости охлаждения до 100 К/с – с 12,0 % до 40,9 %.

Таблица 3.

Cases	,	V _{охл} =10 К/с	V _{охл} =100 К/с		
Сплав	Ψ	β	τ+θ+η	Ψ	β
$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$	9,3±0,67	8,7±0,65	5,6±0,26	15,6±4,14	10,5±1,43
$Al_{57}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_2$	8,5±0,96	7,3±1,10	6,2±0,63	10,4±0,30	9,3±0,07
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$	9,0±0,36	8,2±0,81	7,4±0,77	9,7±0,37	9,0±0,28
$Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$	11,6±1,10	9,4±0,65	6,2±0,43	9,2±0,46	_
$Al_{54}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_2$	12,1±0,39	9,7±0,50	6,0±0,17	9,6±0,55	8,8±0,85
$Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$	13,1±0,77	8,8±0,22	6,4±0,54	9,5±1,09	8,9±0,87

Результаты определения микротвердости фаз (в ГПа)

Легирование бором сплавов с 4 ат. % кремния приводит к снижению микротвердости ψ -фазы с 9,3 до 8,5 ГПа, а легирование бором сплавов с 7 ат. % кремния приводит к повышению микротвердости ψ -фазы с 11,6 до 13,1 ГПа. При увеличении скорости охлаждения микротвердость квазикристаллической ψ -фазы для сплавов с 4 ат. % кремния повышается с 9,7 до 15,6 ГПа, причем при содержании 7 ат. % *Si* и 1–3 ат. % *B* растет незначительно (табл. 3). Установлено, что ψ -фаза в сплаве $Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$ (V_{охл}=100 К/с) имеет наибольшую микротвердость.

Выводы

При введении 4–7 ат. % кремния и 1–3 ат. % бора образование квазикристаллической ψ -фазы протекает в результате перитектической реакции первичных кристаллов β -фазы с жидкостью. При одновременном введении до 4 ат. % кремния и до 3 ат. % бора в состав сплава $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ содержание квазикристаллической ψ -фазы растет от 75,2 об. % и до 70,5 об. %. Дальнейшее увеличение концентрации кремния до 7 ат. % приводит к уменьшению содержания ψ -фазы от 38,0 об. % и до 40,3 об. %. С ростом концентрации кремния и бора в сплаве $Al_{65}Cu_{24}Fe_{11}$ температура кристаллизации ψ -фазы снижается в среднем на 62±5 °C. Увеличение содержания кремния обеспечивает повышение микротвердости ψ -фазы, нивелируя снижение этой характеристики, вызванное введением бора.

Легирование бором компенсирует негативное влияние кремния на рост пористости сплавов при содержании кремния, не превышающем 4 ат. %.

Список использованной литературы

- Устинова Е. В. Влияние Si и В на структурный и фазовый состав квазикристаллических сплавов Al-Cu-Fe / E. B. Устинова, E. B. Суховая // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Ракетно-космічна техніка. – 2014. – Том 22, Вип. 18 (2), No. 4. – C. 203 – 210.
- Brien V. Influence of boron content on the microstructure of sintered Al_{62,5-x}Cu_{25,3}Fe_{12,2}B_x alloys (x=0,3,5) / V. Brien, F. Herbst, P. Weisbecker etc. // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19, No. 10. P. 2974 2980.
- Huang S. Y. Effect of boron additions on Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystals / S. Y. Huang, J. E. Shield // J. Philos. Mag. B. – 2012. – Vol. 75, No. 1. – P. 157–166.
- 4. *Huttunen-Saarivirta E.* Quasicrystals. Mictostructure, fabrication and properties of quasicrystalline *Al–Cu–Fe* alloys: a review / E. Huttunen-Saarivirta // J. Alloys and Compounds. 2004. Vol. 363. P. 150 174.
- 5. *Karakose E.* Microstructural evolutions and hardness during heat treatment of $Al_{64}Cu_{20}Fe_{12}Si_4$ quasicrystal alloy / E. Karacose, M. Keskin // J. Phil. Mag. Lett. 2012. Vol. 92, No. 7. P. 314 326.
- 6. *Lee S. M.* Effect of Si addition on the formability of the icosahedral quasicrystalline phase in an $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ alloy / S. M. Lee, B. H. Kim, S. H. Kim etc. // J. Mater. Sci. Eng. 2000. Vol. 294 296. P. 93 98.
- Murty B. S. Synthesis of (Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅)_{100-x}Si_x quasicrystalline alloys by mechanical alloying / B. S. Murty, P. Barua, V. Srinivas etc. // J. Noncrystal. Solids. – 2004. – Vol. 334 – 335. – P. 44–47.
- Song G. S. Solidification paths for an icosahedral quasicrystalline phase in cast Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} and Al₅₅Cu_{25.5}Fe_{12.5}Be₇ alloys / G. S. Song, M. H. Lee, W. T. Kim, D. H. Kim // J. Non-Crystal. Solids. 2002. Vol. 297, No. 2-3. P. 254–262.
- Sordelet D. J. Effects of boron on the solidification structure of an Al–Cu– Fe alloy / D. J. Sordelet, T. A. Bloomer, M. J. Kramer etc. // J. Mater. Sci. Lett. – 1996. – Vol. 15 – P. 935 – 939.
- Zhang J. Effect of Si on as-cast microstructure in quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy / J. Zhang, Y. Xue, Y. Guo etc. // J. Mater. Sci. Forum – 2007. – Vol. 546 – 549. – P. 612 – 622.
- 11. *Zhou X*. Sliding friction of *Al–Cu–Fe–B* quasicrystals / X. Zhou, P. Li, J. Luo etc. // J. Mater. Sci. Tech. 2004. Vol. 20, No. 6. P. 709 713.