

PACSnumbers: 61.44.Br, 61.72.Ff, 61.80.Ba, 62.20.Qr, 81.16.Mk, 81.30.Bx, 81.40.Wx

## **Влияние различных видов термического воздействия на структуру сплава системы Al–Cu–Fe, содержащего квазикристаллическую фазу**

В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Гайворонский

*Запорожский национальный университет,  
ул. Жуковского, 66,  
69600 Запорожье, Украина*

Методами рентгенографического и металлографического анализов исследовано структурно-фазовое состояние поверхностных слоёв литого сплава  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{11}$ , содержащего икосаэдрическую квазикристаллическую  $\psi$ -фазу, после низкотемпературного термоциклирования, изотермических отжигов и импульсной лазерной обработки в режиме оплавления поверхности. Показано, что при термоциклировании микротвёрдость исходной структуры значительно возрастает. Максимальные значения микротвёрдости внутри зоны лазерного воздействия связаны со снижением скорости охлаждения расплава на этих участках.

**Ключевые слова:** икосаэдрическая квазикристаллическая фаза, термоциклирование, отжиг, импульсная лазерная обработка, микроструктура.

Методами рентгенографічної та металографічної аналіз досліджено структурно-фазовий стан поверхневих шарів литого стопу  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{11}$ , що містить ікосаедричну квазикристалічну  $\psi$ -фазу, після низькотемпературного термоциклування, ізотермічних відпалів та імпульсного лазерного оброблення в режимі отоплення поверхні. Показано, що при термоциклуванні микротвердість вихідної структури значно зростає. Максимальні

---

Corresponding author: Vasyl' Vasylyovych Girzhon  
E-mail: vgirzhon@gmail.com

*Zaporizhzhya National University,  
66 Zhukovsky Str.,  
69600 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and I. V. Gayvoronsky, Influence of Various Types of Thermal Action on Structure of an Alloy of the Al–Cu–Fe System Containing a Quasi-Crystalline Phase, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 7: 909–918 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.07.0909.

значення мікротвердості всередині зони лазерної дії пов'язані з пониженням швидкості охолодження розтопу на цих ділянках.

**Ключові слова:** ікосаедрична квазикристалічна фаза, термоцикування, відпал, імпульсне лазерне оброблення, мікроструктура.

The structural-phase state of the surface layers of  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{11}$  alloy containing icosahedral quasi-crystalline  $\psi$ -phase after low-temperature thermal cycling, isothermal annealing and pulse-laser treatment in the surface-melting mode is investigated by the XRD and metallographic analyses. As shown, the microhardness of the initial structure significantly increases after thermocycling. The maxima of microhardness inside the laser-action zone are associated with decreasing in the cooling rate of the melt in these areas.

**Key words:** icosahedral quasi-crystalline phase, thermocycling, annealing, pulse-laser treatment, microstructure.

*(Получено 15 февраля 2018 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Квазикристаллические (QC) сплавы, вследствие своей особой кристаллографической структуры обладают комплексом необычных свойств, что сделало их привлекательными для практического использования в качестве заменителей существующих материалов.

Сплавы с QC структурой обладают уникальными физическими свойствами: высокими значениями твердости и модуля упругости, удельного сопротивления, низкими значениями коэффициента трения, коэффициента смачивания, теплопроводности, высокой коррозионной стойкостью и др.

В настоящее время получено и исследовано большое количество различных QC сплавов на основе алюминия, магния, циркония, кадмия и титана. Но наибольший интерес представляют сплавы системы Al–Cu–Fe, поскольку при достижении необходимых температурно-кинетических условий в них может формироваться икосаэдрическая квазикристаллическая  $\psi$ -фаза [1], обладающая низкой плотностью и относительной дешевизной компонентов, но имеющая довольно узкую область гомогенности по составу [2, 3].

С помощью стандартных методик выращивания монокристаллов были получены сплавы с  $\psi$ -фазой и исследованы её физические свойства. Вместе с тем, при выплавке литых сплавов и нанесении покрытий на металлическую подложку могут формироваться кристаллические аппроксимантные фазы [1, 2], близкие по химическому составу к  $\psi$ -фазе. При этом фазовый состав полученных таким образом сплавов является чувствительным не только к исходному химическому составу, но и к кинетическим условиям кристаллизации, характерным для конкретных методов получения [1–7].

Известно [1], что  $\psi$ -фаза в системе Al–Cu–Fe является термодинамически стабильной. Однако структурно-фазовое состояние QC сплавов существенно зависит от скорости охлаждения расплава [5–7]. Это связано с малыми (несколько атомных процентов) размерами области гомогенности икосаэдрической фазы: при кристаллизации расплава в разных его участках могут несколько отличаться как скорости охлаждения, так и химический состав, что часто приводит к формированию ряда интерметаллических фаз [5–8].

На сегодняшний день структурное состояние сплавов системы Al–Cu–Fe, содержащих QC фазы, после различных видов термического воздействия изучены недостаточно. И если ещё структура этих сплавов после отжига и медленных нагревов исследована довольно подробно [1, 2, 8–11], то влияние, например, низкотемпературных термоциклических воздействий или сверхбыстрых импульсных лазерных нагревов на формирование структуры сплавов, содержащих икосаэдрическую  $\psi$ -фазу, практически не изучено.

Поэтому целью работы является исследование стабильности структуры сплава на основе Al–Cu–Fe, содержащего квазикристаллическую фазу, при различных видах термического воздействия — низкотемпературном термоциклировании, лазерной обработке и изотермических отжигах.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследований выбирались образцы литого сплава  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$ , полученного методом зонно-тигельной плавки. Химический состав шихты соответствовал центральной части области гомогенности икосаэдрической  $\psi$ -фазы [8]. Образцы имели форму параллелепипедов с размерами  $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ .

Лазерная обработка поверхности образцов выполнялась с помощью импульсного YAG-лазера ( $\lambda = 1,064 \text{ мкм}$ ,  $\tau = 4 \text{ мс}$ ). Многократное низкотемпературное термоциклирование (100 термоциклов) осуществлялось путём погружения образцов в ванну с жидким азотом. Изотермические отжиги проводились в резистивной печи в защитной среде пирофиллита. Фазовый состав сплавов после различных видов теплового воздействия контролировался рентгенографически ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и металлографически.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно равновесным диаграммам состояния [8], первая фаза, которая должна была формироваться при охлаждении расплава указанного выше химического состава, — это обогащённая железом фаза Al(Cu, Fe) ( $\beta$ -фаза) с решёткой типа CsCl. QC-фаза, в дальней-

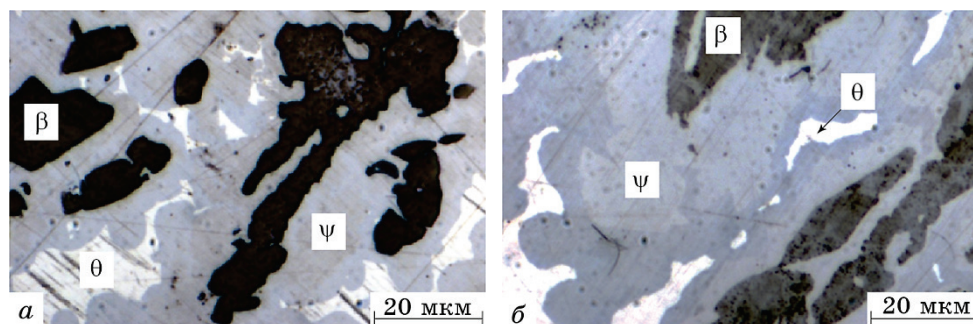


чивалась температурой плавления матрицы (алюминия), который присутствовал в гетерофазном составе зоны лазерного легирования. Поэтому в данной работе, для последующего корректного сравнения результатов исследований с результатами работы [12], температура отжига образцов литого сплава ограничивалась 500°C.

Изотермические отжиги образцов, проведённые в течение часа при температурах 300, 400 и 500°C, не привели к заметным изменениям в дифракционных картинах. Наблюдалось лишь некоторое увеличение интенсивности дифракционных максимумов от решётки  $\psi$ -фазы, что говорило о возрастании её доли в исследуемом объёме сплава. Отжиги при более высоких температурах не проводились, так как могли привести к плавлению одной из составляющих. Это дало право считать, что фазовый состав полученного методом зонно-тигельной плавки сплава  $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$  до температуры 500°C остаётся стабильным.

Таким образом, сравнивая результаты, полученные в [12] с нашими, можно утверждать, что фазовый состав и стабильность гетерофазной структуры в значительной степени определяются кинетическими факторами её получения. Эти факторы определяют степень стабильности структуры — полученная закалкой из жидкого состояния при лазерном легировании структура оказалась менее стабильной, поскольку наблюдалось формирование ещё одной фазы  $Al_7Cu_2Fe$  ( $\omega$ -фаза), близкой по составу к QC фазе [8].

Данные рентгеновских исследований подтверждались металлографически. Идентификация фаз на снимках микроструктуры была произведена по значениям микротвёрдости в каждой из них. Травящаяся серым цветом фаза имела наибольшие значения микротвёрдости и была отождествлена с  $\psi$ -фазой, слабо травящаяся — с  $\theta$ -фазой, фаза тёмного цвета — с  $\beta$ -фазой (рис. 2, а, б), что не проти-



**Рис. 2.** Микроструктура сплава  $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$  в исходном состоянии (а) и после отжига при 500°C (б).

**Fig. 2.** Microstructure of  $Al_{64}Cu_{25}Fe_{11}$  alloy in initial state (а) and after annealing at 500°C (б).

воречит [9, 11].

Дифракционная картина от поверхностных слоёв образцов, подвергнутых интенсивному низкотемпературному термоциклированию (100 термоциклов в интервале температур  $-196^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20^{\circ}\text{C}$ ), не претерпела существенных изменений по сравнению с исходной (рис. 1). Однако наблюдалось некоторое уширение дифракционных максимумов от всех фаз.

Очевидно, что все три фазы имеют разные значения коэффициента термического расширения. Поэтому в результате термоциклирования должны возникать значительные когерентные механические напряжения, которые, релаксируя, могут вызывать появление структурных дефектов в фазах, что и приводило, по-видимому, к уширению дифракционных максимумов на дифрактограммах и обуславливало повышение микротвёрдости имеющихся в сплаве фаз.

Измерение микротвёрдости образцов в исходном состоянии и после термоциклической обработки (ТЦО) показало значительное повышение этой величины после ТЦО во всех фазах (табл. 1) и косвенно подтвердило высказанное выше предположение.

После проведения импульсной лазерной обработки в режиме оплавления поверхности ( $q = 500 \text{ МВт/м}^2$ ) фазовый состав в зоне лазерной обработки (ЗЛО) изменился (рис. 1, б): на дифрактограммах, кроме отражений от решёток  $\psi$ -,  $\beta$ -, и  $\theta$ -фаз, фиксировались дифракционные максимумы с невысокой относительной интенсивностью, которые были идентифицированы как следы ромбоэдрической фазы  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . Кроме того, наблюдалось общее снижение интенсивности дифракционных максимумов от решётки  $\psi$ -фазы и увеличение от решётки  $\theta$ -фазы. В связи с этим можно предположить, что при импульсной лазерной обработке в некоторых участках зоны лазерного воздействия произошло смещение химического состава от области гомогенности  $\psi$ -фазы. Это можно объяснить следующим образом. Неравномерное распределение энергии по диаметру лазерного пятна и действие капиллярного эффекта Марангони–Гиббса [13] обуславливали разные условия кристаллизации в различных участках ЗЛО (как по скорости охлаждения расплава, так и по химическому составу). Вследствие этого, в некоторых местах зо-

**ТАБЛИЦА 1.** Значения микротвёрдости фаз в сплаве  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$ .

**TABLE 1.** Microhardness values of phases in  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$  alloy.

Фаза	Исходное состояние $H_{\mu}$ , ГПа	После ТЦО $H_{\mu}$ , ГПа
$\psi$ (QC)	6,4	8,6
$\theta$ ( $\text{CuAl}_2$ )	4,6	5,1
$\beta$ $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Fe})$	3,6	5,8

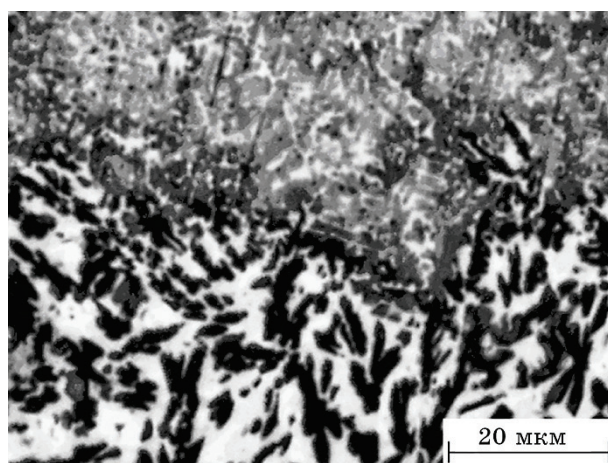
ны могли сложиться условия, благоприятные для формирования фазы  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ . А поскольку рентгенографически фиксируется интегральная картина фазового состава ЗЛО глубиной 20–25 мкм, то на дифрактограммах отмечались максимумы от решёток четырёх фаз.

Необходимо отметить, что после лазерной обработки наблюдалось перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов вследствие текстурированности структуры, вызванной направленным отводом тепла в матрицу.

Структура ЗЛО исследовалась также металлографически. Было установлено, что вся зона лазерного воздействия состояла из двух областей: зоны оплавления (ЗО) и зоны термического влияния (ЗТВ) (рис. 3). Структура ЗО характеризовалась высокой дисперсностью — размер структурных составляющих не превышал 1–2 мкм. В связи с этим корректно идентифицировать фазовый состав зоны оказалось невозможным.

ЗТВ также характеризовалась дисперсной структурой, хотя размеры структурных составляющих были на порядок выше, чем в ЗО. При этом ЗТВ характеризовалась наличием зёрен преимущественно вытянутой формы с направлением роста в сторону максимального отвода тепла.

Согласно металлографическим данным глубина ЗЛО составляла примерно 500–600 мкм. Измерение микротвёрдости по глубине зоны показало, что значения  $H_\mu$  менялись немонотонно, достигая в приповерхностных слоях ЗО 4,1–7,2 ГПа. Большой разброс средних

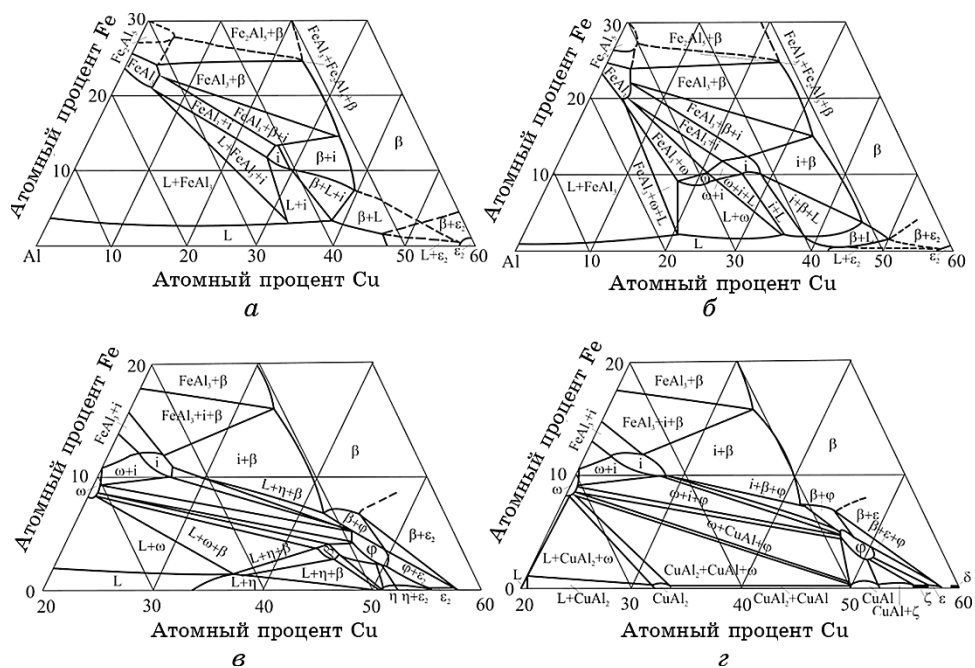


**Рис. 3.** Микроструктура сплава  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$  после импульсной лазерной обработки с плотностью мощности  $q = 500 \text{ МВт/м}^2$ .

**Fig. 3.** Microstructure of  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$  alloy after pulse laser treatment with power density  $q = 500 \text{ MW/m}^2$ .

значений  $H_{\mu}$  не дал возможности корректно построить кривую распределения микротвёрдости по глубине зоны, хотя имела место тенденция к постепенному её росту по глубине зоны, достигая максимума вблизи границы ЗО и ЗТВ на глубине около 250–400 мкм (8,3–9,2 ГПа). С увеличением глубины ЗТВ значения микротвёрдости постепенно снижались по мере приближения к матрице.

Рост микротвёрдости в средней части ЗЛО можно объяснить одновременным действием двух факторов: увеличением степени дисперсности структуры сплава и присутствия в зоне интерметаллидных фаз (в том числе  $\psi$ -фазы), характеризующихся высокими значениями микротвёрдости. Согласно [8] (рис. 4) области существования  $\psi$ -фазы непрерывно расширяются по химическому составу при снижении температуры. Лазерная обработка приводила к перекристаллизации структуры исходного сплава. Можно предположить, что количество  $\psi$ -фазы в средней части ЗТВ увеличивалось за счёт того, что скорости охлаждения расплава в средней части ЗЛО были несколько ниже, чем в верхней или придонной. Вследствие этого происходила фиксация структуры, которая на диаграмме состоя-



**Рис. 4.** Изотермические срезы диаграммы фазовых равновесий системы Al–Cu–Fe при температурах 800°C (а), 700°C (б), 600°C (в), 560°C (г) [8].

**Fig. 4.** Isothermal sections of phase equilibria diagrams in Al–Cu–Fe alloy system at the temperatures of 800°C (a), 700°C (b), 600°C (c), 560°C (d) [8].



ния системы Al–Cu–Fe отвечала участкам с более низкими температурами изотермического среза, где область существования  $\psi$ -фазы была более широкой.

Таким образом, импульсная лазерная обработка сплава  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$  в режиме оплавления поверхности приводила к перекристаллизации исходной структуры, следствиями которой были изменения в фазовом составе и увеличение степени дисперсности структурных составляющих. Измерение микротвёрдости косвенно указало на то, что в результате концентрационных неоднородностей компонентов сплава и разницы кинетических параметров кристаллизации в различных участках ЗЛО в средней части зоны могли сложиться условия, благоприятные для формирования большего количества икосаэдрической  $\psi$ -фазы.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Интенсивное термоциклирование в интервале температур  $-196^\circ\text{C} \leftrightarrow 20^\circ\text{C}$  приводит к существенному повышению микротвёрдости сплава  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$ , что обусловлено разными значениями коэффициентов термического расширения фаз, присутствующих в структуре сплава.

2. Увеличение микротвёрдости на границе зон оплавления и термического влияния при импульсном лазерном оплавлении сплава  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11}$  связано со снижением скорости охлаждения расплава в этой области, что способствовало формированию большего количества квазикристаллической фазы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, No. 9: L1505 (1987).
2. J. Q. Guo and A. P. Tsai, *J. Mater. Res.*, **16**, No. 11: 3038 (2001).
3. L. P. Feng, T. M. Shao, Y. J. Jin, E. Fleury, D. H. Kim, and D. R. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**: 280 (2005).
4. А. И. Устинов, Б. А. Мовчан, С. С. Полищук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 3: 365 (2002).
5. K. Biswas, R. Galun, B. L. Mordike, and K. Chattopadhyay, *J. Non-Cryst. Solids*, **334–335**: 517 (2004).
6. В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, И. В. Танцюра, *Физ. мет. металловед.*, **106**, № 4: 398 (2008).
7. K. Biswas, R. Galun, B. L. Mordike and K. Chattopadhyay, *Metall. Mater. Trans. A*, **36**, Iss. 7: 1947 (2005).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **26**, No. 1: 59 (2005).
9. L. Zhang and R. Lück, *J. Alloy Compd.*, **342**: 53 (2002).
10. D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy, and P. A. Bancel, *J. Non-Cryst. Solids*, **153–154**: 482 (1993).

11. B. Grushko, R. Wittenberg, and D. Holland-Moritz, *J. Mater. Res.*, **11**, No. 9: 2177 (1996).
12. И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 697 (2012).
13. C. X. Zhao, C. Kwakernaak, Y. Pan, I. M. Richardson, Z. Saldi, S. Kenjeres, and C. R. Kleijn, *Acta Mater.*, **58**: 6345 (2010).

## REFERENCES

1. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, No. 9: L1505 (1987).
2. J. Q. Guo and A. P. Tsai, *J. Mater. Res.*, **16**, No. 11: 3038 (2001).
3. L. P. Feng, T. M. Shao, Y. J. Jin, E. Fleury, D. H. Kim, and D. R. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**: 280 (2005).
4. A. I. Ustinov, B. A. Movchan, and S. S. Polischuk, *Металлофиз. Новейшие Технол.*, **24**, No. 3: 365 (2002) (in Russian).
5. K. Biswas, R. Galun, B. L. Mordike, and K. Chattopadhyay, *J. Non-Cryst. Solids*, **334–335**: 517 (2004).
6. V. V. Girzhon, A. V. Smolyakov, and I. V. Tantsyura, *Fiz. Met. Metalloved.*, **106**, No. 4: 398 (2008) (in Russian).
7. K. Biswas, R. Galun, B. L. Mordike and K. Chattopadhyay, *Metall. Mater. Trans. A*, **36**, Iss. 7: 1947 (2005).
8. V. Raghavan, *J. Phase Equilib.*, **26**, No. 1: 59 (2005).
9. L. Zhang and R. Lück, *J. Alloy Compd.*, **342**: 53 (2002).
10. D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy, and P. A. Bancel, *J. Non-Cryst. Solids*, **153–154**: 482 (1993).
11. B. Grushko, R. Wittenberg, and D. Holland-Moritz, *J. Mater. Res.*, **11**, No. 9: 2177 (1996).
12. I. V. Gayvoronskiy, V. V. Girzhon, and O. V. Smolyakov, *Металлофиз. Новейшие Технол.*, **34**, No. 5: 697 (2012) (in Russian).
13. C. X. Zhao, C. Kwakernaak, Y. Pan, I. M. Richardson, Z. Saldi, S. Kenjeres, and C. R. Kleijn, *Acta Mater.*, **58**: 6345 (2010).