

文章编号: 1005-2712(2009)03-0034-04

铸造法制备 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶

韩宝军, 彭光怀, 张小联

(赣南师范学院化学与生命科学学院, 江西 赣州 341000)

摘要:通过常规铸造法制备了 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶合金, 并对其热处理工艺进行了初步探索, 采用显微镜和扫描电镜观察了金相组织, 采用 XRD 衍射分析了其中的准晶相及类似晶体相。研究表明, 铸造法制备的 AlCuFe 准晶材料中主要由二十面体 I 相、立方结构 β 相和单斜结构 λ 相 3 种物相组成。常熔铸制备的 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶合金在接近 I 相熔点长时间退火, 可以显著提高 I 相的含量。

关键词: $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金; 准晶; 铸造; 热处理

中图分类号: TG29

文献标识码: A

0 前言

准晶材料具有高的强度、硬度、低的摩擦系数、良好的耐蚀性、耐热性、耐磨性、湿润性、又可重熔回收利用等优点, 作为表面改性材料和复合材料中的增强颗粒获得了广泛应用。自 1984 年发现准晶以来, 对准晶及其应用的研究十分活跃, 各种研究成果也不断见诸报道^[1-5], 特别是对稳定的准晶材料进行了大量的研究^[6-7], 其中 AlCuFe 准晶作为一种典型的稳定准晶材料获得了极大发展。文献[8-9]报道了通过快速旋转的铜盘甩带法获得快速凝固条件下的非平衡组织, 再通过一定的热处理工艺得到比较单一组织准晶的方法; 文献[10]通过雾化制粉的方法获得了比较理想的准晶材料。然而上述方法工艺复杂, 制备条件苛刻, 本文试图通过常规铸造的方法制备准晶合金。本研究通过铸造法制备了 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶合金, 并分析确定了其中的准晶相及类似晶体相, 对其热处理工艺进行了初步探索。

1 实验方法

将工业纯铝、电工纯铁和 1# 电解铜按 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 的原子比进行配料, 在 ZGJ-0.01 型真空中频感应炉中熔炼, 采用耐高温的粘土材料制成的多孔模具浇铸, 浇铸时充 7×10^4 MPa 的氩气。浇铸铸锭的尺寸为 $\Phi 150$ mm \times 600 mm, 然后对铸锭进行热处理。

采用阿基米德测密度法测得所制备合金的平均密度为 3.85 g/cm³, 并分别在铸锭不同部位取样进行组织、物相分析。采用 Neophot- II 光学显微镜和 Hitachi-2700 扫描电镜进行组织分析; 采用 RigakuTMD/MAX-3A 衍射仪确定合金的物相组成, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压为 40 kV, 采用六维 Cahn 指数对准晶 I 相进行分析标定。

2 实验结果与分析

观察真空感应熔炼铸锭外表发现: 铸锭顶部最后凝固处有缩孔, 将铸锭纵向剖开发现铸锭的宏观形貌为典型凝固组织, 底部以及靠近模壁处, 凝固组织较致密, 心部和缩孔处有明显的疏松。

2.1 铸造合金分析

2.1.1 物相分析

图 1(a)、(b) 分别为 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金原始铸态模壁处取样和心部取样的 X 射线粉末衍射图。由图 1(a) 可以发现模壁处 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金主要包含的物相有: 二十面体准晶 I 相、立方结构 β 相 (AlFe 结构) 和单斜结构 λ 相 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$)。值得注意的是, 出现了衍射峰重叠现象, 标定时主要参考 2θ 角在 20° - 30° 的小角度峰。由原始铸锭心部物相分析图 1(b) 可以发现, 其物相组成与模壁处类似, 但衍射峰的强度和模壁处物相分析图 1(a) 有明显差异, 说明心部晶体相的含量要比铸锭边缘处高。物相分析结果表明, 由于 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶单相区成分较窄, 其周围的相区

较复杂,虽然原始成分比是精确的,但在非平衡凝固条件下,得到的是多相组织,由于凝固过程中冷却速率的差异,边缘冷却速率较快,心部则冷却较慢,造成了相变发生的时间与进行程度的差异。

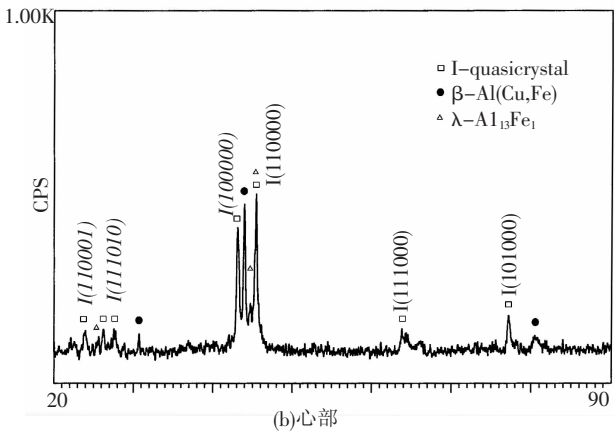
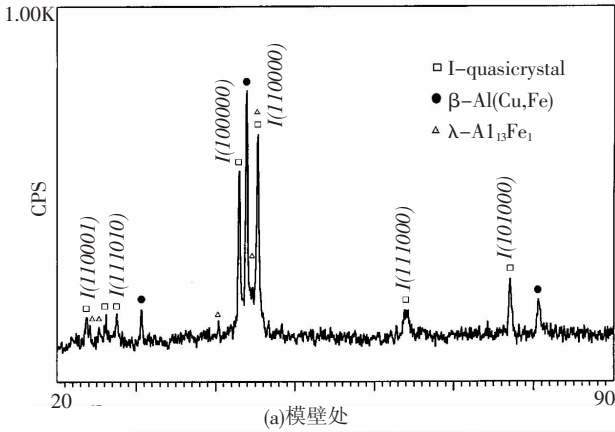


图1 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 的铸态粉末 X 射线衍射谱

2.1.2 组织分析

图2为 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 铸态组织的光学显微组织观察。由图2可见,合金凝固时形成的是枝晶状组织,结合 Al-Cu-Fe 相图分析认为 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 液相凝固过程为:λ相为先析出相,其构成枝晶的主干,准晶 I 相通过 λ 相与液相的包晶反应生成,其附着在枝晶的周围,最后剩余的液相凝固成为 β(γ)相。通过图2还可以发现,金相组织中存在有孔洞,这主要是由于 λ 相形成枝晶造成液相的割裂,冷却时收缩不均形成微小的缩孔,因此可以说,λ 相的形成直接影响到准晶样品的质量,是准晶合金疏松的根本来源,加剧准晶材料的脆性^[1]。

为了确定 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 铸态组织中各相的成分,对其进行了扫描电镜 SEM 以及能谱 EDAX 分析。图3为 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 模壁处铸锭的二次电子扫描像及其 EDAX 能谱分析结果,图3中各点能谱分析结果如表1所示。

铸态 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 准晶材料的扫描电镜 (SEM) 形

貌与光学显微镜下观察到的结果类似, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 准晶材料具有明显的粗大枝晶,主要存在3种颜色衬度,由颜色较亮的块状组织(1区域)及周围的颜色较深的区域(3区域)和灰色区域(2区域)所组成。

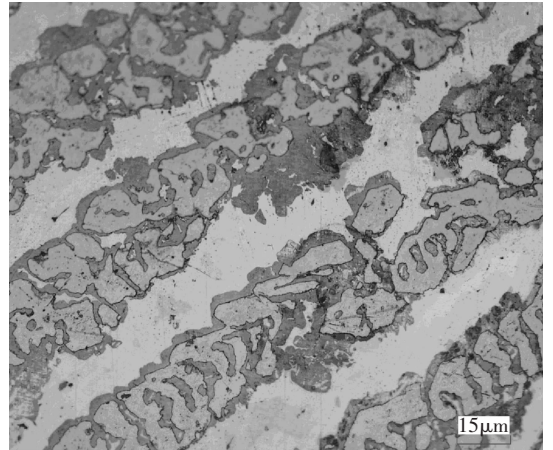


图2 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 原始铸态的微结构 (在 10% HF 中腐蚀 15s)

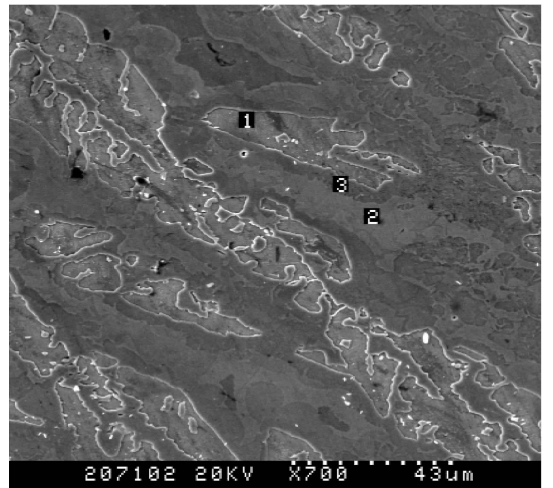


图3 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 模壁处铸锭的二次电子扫描像及其能谱 EDAX 分析

表1 图3中各点的能谱分析结果

编号	Al		Cu		Fe	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
1	47.62	65.99	13.12	7.72	39.27	26.29
2	27.33	46.89	71.19	51.88	1.49	1.23
3	41.60	61.78	42.35	26.71	16.05	11.52

结合几位研究者所测定的 Al-Cu-Fe 系中的物相成分^[12-14](表2),由图3成分分析结果可知,颜色较亮的块状组织 1 区域物相为 $(AlCu)_{13}Fe_4$,在铸态中呈粗大的枝晶相,为先析出的初生相 λ 相,分散的颜色较深的块状组织与 3 区域的物相完全相同,为液相与初生相共同作用形成,皆为准晶 I 相;

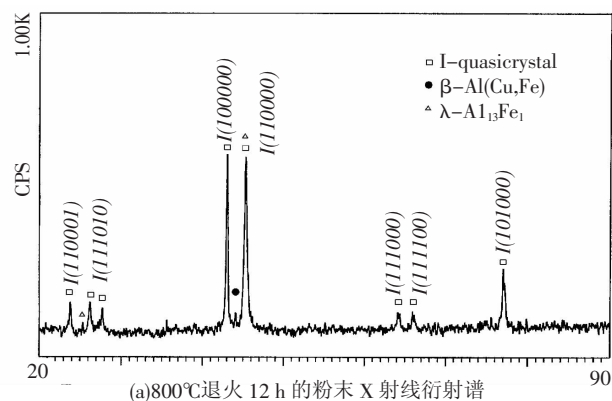
2 区域为 AlCu(Fe)相,是最后残留液相凝固得到的,称其为 β 相。另外,在先析出 λ 相的周围,还会出现与准晶不同的相,推断为 β 相,照片中的黑色为凝固过程中形成的孔隙。 λ 相和 β 相分别来自于 Al-Fe 二元系的 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 AlFe, 由于 Cu 置换了 Fe, 占据了 Fe 在点阵中的位置,使成分向 AlCu 线方向移动。

表 2 文献中有关 Al-Cu-Fe 系中的相成分数据 /at%

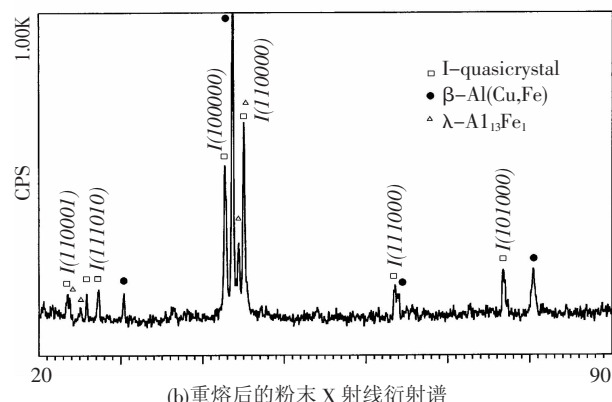
研究者姓名	准晶 I 相	λ 相 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$)	β 相 Al(Cu,Fe)
W.Liu et al ^[12]	65-20-15	73.6-5.4-21.0	51.2-40.7-8.1
C.Voltz et al ^[13]	63-25-12	72.6.22	51-45-4
B.Grushko ^[14]	62-25.5-12.5	74-5-21	53-33-14
			τ 相 54-42-4

2.2 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金的退火工艺分析

图 4(a)、(b)分别为 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金退火处理及电炉炉重熔的粉末 X 射线衍射图。图 4(a)中的样品进行了退火处理,由于 AlCuFe 准晶 I 相的熔点在 880°C 左右,因此确定退火工艺为 $800^\circ\text{C}\times 12\text{h}$ 。退火后样品已经膨胀,呈明显的疏松状,变得扭曲且有裂缝,说明该退火温度下存在液相,从其粉末 X 射线衍射图可见,退火后的相组成以准晶 I 相为主,还存在有少量的 β 相和 λ 相,该实验结果与 AlCuFe 准晶发现后的一系列研究相比,退火时间明显要短^[15-17]。



(a) 800°C 退火 12 h 的粉末 X 射线衍射谱



(b) 重熔后的粉末 X 射线衍射谱

图 4 铸态 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

重熔后铸锭的宏观形貌与原始铸态相比,组织比较致密,但也存在肉眼可分辨的孔洞,从其粉末 X 射线衍射图可见,但熔后的相组成仍为二十面体准晶 I 相、B2 立方结构 β 相 (AlFe 结构) 和单斜结构 λ 相 ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$),但晶体相衍射强度明显增高,说明其准晶相相对含量增加。

$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金原始铸态样品经热处理后以准晶单相为主,这说明了原始成分分配比的准确性和退火处理的有效性,重熔之后的样品,冷却时也为非平衡凝固,所以仍然保持多相组织,但其组织比较致密,没有明显的偏析。

3 结 论

(1) 通过常规熔铸的方法制备了准晶合金,制备的 AlCuFe 准晶材料中主要有 3 种物相:二十面体 I 相、立方结构 β 相和单斜结构 λ 相,其中 I 相是准晶相,通过包晶反应 $L+\lambda$ 生成, β 相和 λ 相是其晶体类似相。

(2) 将常规熔炼的准晶材料在接近 I 相点长时间退火,可以显著提高 I 相的含量。

参考文献:

- [1] Lee M, Jung J H, Feury E, et al. Metal Matrix Composites Reinforced by Gas-atmised Al-Cu-Fe Powders[J]. Mater. Sci. and Eng A., 2000,294-296(1-2):99-103.
- [2] Dubois M, Marie J. New Prospects From Potential Applications of Quasicrystalline Materials [J]. Materials Sci. and Eng, 2000 (A), 294-296(1-2):4-9.
- [3] Shechtman D, Blech I, Gratias D. et al. Metallic Phase with Long-range Orientational Order and No Translational Symmetry [J]. Phys Rev Lett, 1984, 53: 1951-1953.
- [4] Grushko B, Writtenberg R. Solidification of Al-Cu-Fe Alloys Forming Icosahedral Phase[J]. J. Mater. Res., 1996,11:2177-2185.
- [5] Rosas G, Perez R. On the Relationships Between Icosahedral Phase Diagrams and Quasicrystalline Phase Transformation in Al-Cu-Fe alloys[J]. Mater. Sci. and Eng. A, 2001,298(1-2): 79-83.
- [6] Tasi P A, Inoue A, Masumoto T. A Stable Quasicrystal in AlCuFe System[J]. Jpn J Appl Phys, 1987, 26: L1587-1590.
- [7] Yokoyama Y, Fukaura K, Sunuda H. Preparation of Large Grained $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ Icosahedral Quasicrystal Directly From the Melt [J]. Materials Transactions, 2000, 41:668-674.
- [8] Jenks C J, Thiel P A. Surface Properties of Quasicrystals[J].MRS Bulletin,1997, 22(11):55-58.
- [9] Qi H K, Zhang Z P, Hei Z K, Dong C. The Microstructure Analysis of Al-Cu-Cr Phases in $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ Quasicrystalline Particles/Al Base Composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285: 221-228.
- [10] Jung H, Lee M, Feury E, et al. Metal Matrix Composites Reinforced

- by Gas-atmised Al-Cu-Fe Powders [J]. Mater. Sci. and Eng., 2000,294-296(1-2):199-203.
- [11] Fukaura K, Yokoyama Y, Sunada H, et al. Preparation of Large Grained $Al_{62}Cu_{23}Fe_{15}$ Icosahedral Quasicrystal Directly From the Melt [J]. Mater Trans JIM, 2000, 41: 368-374.
- [12] Liu W, Kster U. Decomposition of the Icosahedral Phase in Al-Cu-Fe Alloys [J]. Decomposition of the Icosahedral Phase in Al-Cu-Fe Alloys [J]. Mater Sci and Eng A, 1991, 133(1-2): 388-392.
- [13] Voltz C, Bletry J, Audier M. Drop Tube Solidification of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Phases [J]. Philos Mag A, 1998, A77: 1351-1366.
- [14] Grushko B, Wittenberg R, Morize D H. Solidification of Al-Cu-Fe Forming Icosahedral Phase [J]. J Mater Res, 1996, 11 (9): 2177-2185.
- [15] Zhang L M, Zhang H C, Zhou Q G, et al. Friction Measurement on Al-Cu-Fe Quasicrystalline and B2-type Material [J]. Wear, 1999, 225-229: 784-788.
- [16] Messerschmidt U, Bartsch M, Feuerbacher M, et al. Friction Mechanism of Dislocation Motion in Icosahedral Al-Pd-Mn Quasicrystals [J]. Philos. Mag. A, 1999, 79, 2123-2135.
- [17] Rivier N. Non-stick Quasicrystal Coatings [J]. J. Non-Crystalline Solids, 1993, 153-154: 458-461.

The Fabrication of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ Quasi-crystalline by Casting Method

HAN Bao-jun, PENG Guang-huai, ZHANG Xiao-lian

(School of Chemistry and Science of Gannan Normal University, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ Quasi-crystalline was fabricated by ordinary casting method and its heat-treatment technique was explored. The morphology of the alloy was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy and the composition of the alloy was analyzed by X-ray diffraction. The results indicated that the $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ alloy was composed of three phases: Phase I with twenty equilateral triangles as faces structure, phase β with cubic structure and phase λ with monoclinic structure. Phase I content could be increased obviously when annealed near the temperature of I phase melting temperature.

Key words: $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ alloy; quasi-crystalline; casting; heat-treatment

(上接第 29 页)

参考文献:

- [1] 孙玉波. 重选设备的技术现状与发展前景 [J]. 矿山机械, 1998(6): 43-45.
- [2] 彭善志. 浅谈 $\Phi 2000$ 螺旋溜槽在硅砂选矿中的应用 [J]. 中国玻璃, 2002, 27(6): 4-8.
- [3] 刘惠中. BL1500 螺旋溜槽的研制及应用 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2000, (3): 29-32.
- [4] 金仁国, 陆庆秋, 于克旭, 等. $\Phi 1200$ mm \times 720 mm 楔形刻槽螺旋溜槽研制及试验研究 [J]. 金属矿山, 2008, (1): 46-48.
- [5] 张一敏. 固体物料分选理论与工艺 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [6] 刘学海, 李 斌. 多段螺旋溜槽的研究 [J]. 矿冶, 1995, 3(4): 31-36.
- [7] 魏 成. 钢结构壁挂式螺旋溜槽在煤矿中的应用 [J]. 矿业安全与环保, 2002, (6): 118-119.
- [8] 聂其英. 外螺旋溜槽块煤防破碎技术在古汉山矿的应用 [J]. 选煤技术, 2006, (3): 36-38.
- [9] 丘德铤. 旋转螺旋溜槽及其应用 [J]. 矿冶工程, 1992, 12(3): 33-35.
- [10] 刘仁梁. 旋转螺旋溜槽选别机理与选型 [J]. 矿山机械, 1998, (10): 44-48.
- [11] 封国富. 旋转螺旋溜槽选矿试验与实践 [J]. 有色矿山, 2002, 8(4): 27-29.
- [12] 伍喜庆, 黄志华. 磁力螺旋溜槽及其对细粒磁性物料的回收 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(6): 1083-1086.

Research Actuality and Prospect of Spiral Chute

PENG Hui-qing¹, LI Guang¹, HU Hai-xiang¹, ZHOU Zhao-yu²

(1. Mineral Processing Laboratory, School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

2. Dexing Copper Mine of Jiangxi Copper Corporation, Dexing 334224, Jiangxi, China)

Abstract: With domestic mineral resources becoming increasingly more complexity, poor, small, as well as energy conservation, energy, efficiency, environmental protection policies were put forward, It is important to development of equipment for equipment re-election to the progress of the mining election. In this paper, By summing up the study of research status, the structure and the application of domestic spiral chute, combined with the basic principles of spiral chute and the direction of development of equipment re-election. The direction of development of spiral chute is analyzed.

Key words: Re-election; equipment; spiral chute; fundamental