

# 冷却速度对 AlCuFe 准晶组织与相结构的影响

马志军, 沈方建, 杨 伟, 夏 峰, 郭永春, 杨 忠, 李建平

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:** 准晶作为一种新兴材料, 其特殊的结构和性能具有极大的研究价值和应用潜力。通过真空非自耗电弧熔炼铜模铸造技术制备  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶合金, 采用真空单辊旋转淬技术制备不同冷速的  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  甩带薄带。通过 X 射线衍射 (XRD)、差示扫描量热仪 (DSC)、光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、透射电镜 (TEM) 等分析方法, 研究了不同冷速对准晶合金相结构和微观组织的影响。结果表明, 铜模浇铸冷速约为  $1 \times 10^2 \text{ K/s}$ , 不同转速 500, 2000, 4000 r/min 下制备的甩带薄带对应的冷速分别为  $6.37 \times 10^5$ 、 $1.77 \times 10^6$ 、 $3.98 \times 10^6 \text{ K/s}$ 。铜模浇铸试样含有  $\lambda$  相 ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}$ )、准晶 I 相 ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ )、 $\beta$  相 ( $\text{AlFe}(\text{Cu})$ ) 和  $\tau$  相 ( $\text{AlCu}(\text{Fe})$ ) 等 4 种相, 准晶 I 相主要分布在  $\lambda$  相周围。甩带薄带冷速达到  $(10^5 \sim 10^6) \text{ K/s}$ , 相结构仅由二十面体结构的准晶 I 相和少量 Cscl 简单立方结构的  $\beta$  相两相组成。

**关键词:** 准晶; 铜模铸造; 甩带; 冷却速度; 微观组织

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4180-07

1984 年, 以色列科学家 Shechtman 和法国的 Gratiat 首次通过引入二十面体结构<sup>[1]</sup>, 合理解释了急冷 Al-Mn 合金中出现的具有 10 次旋转对称的电子衍射花样, 并将这种具有长程准周期平移性和非晶体学旋转对称性的特殊有序结构<sup>[2]</sup>命名为准晶。准晶虽然长程有序, 但不具有晶体的平移对称性, 不体现周期性重复<sup>[3]</sup>。准晶打破了晶体的旋转对称性, 具有除晶体的 1、2、3、4 和 6 次以外的 5 次和 6 次以上的特殊旋转对称轴<sup>[4,5]</sup>。一些研究<sup>[6,7]</sup>指出准晶材料由于其独特的点阵结构表现出独特的物理机械性能, 诸如高强度<sup>[8]</sup>、高硬度<sup>[9]</sup>、低热膨胀系数<sup>[10]</sup>、耐腐蚀性<sup>[11]</sup>、耐磨性<sup>[12]</sup>、不粘性等特点。准晶的制备方法有很多, 其中单辊甩带法具有极快的热量传输能力, 熔体和铜辊短暂的接触就能完成凝固相变, 使得熔体获得极大过冷度, 其冷却速度可达  $10^6 \text{ K/s}$ <sup>[13]</sup>, 远高于传统的铸造凝固速度, 是研究新材料的重要手段。由于单辊甩带法金属液与铜辊的接触时间非常短且凝固过程中熔池很小, 目前无法直接测量甩带薄带的冷却速度和温度场, 虽然一些学者应用热电偶法<sup>[14]</sup>、红外热像法<sup>[15]</sup>、红外高温计法<sup>[16]</sup>等方法测量甩带薄带制备过程的温度场, 但关于准晶冷却速度和温度场的可用实验数据非常少。

李小平等<sup>[17]</sup>对  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  进行急冷雾化水冷处理, 发现雾化准晶粉末随着粉末粒度的细化准晶相的

相对含量增加, 且雾化准晶粉末中不存在铸态材料中出现的先析出  $\lambda$  相, 但存在  $\beta$  相或  $\tau$  相。李祯元<sup>[18]</sup>采用真空单辊旋转淬系统制备了 AlCuFe 甩带薄带准晶材料, 通过微观金相组织和 XRD 标定结果, 确定 AlCuFe 快速凝固甩带薄带中仅有两相组织, 分别为  $\tau$  相和准晶 I 相。针对前人对快速凝固准晶中相组成说法不一, 本研究估算了不同铸造工艺的冷却速度值, 并通过多种物相分析手段结合准晶甩带薄带的微观形貌明确了不同冷速的 AlCuFe 准晶材料中相的组成。

## 1 实 验

本实验采用真空非自耗电弧熔炼炉进行合金熔炼, 原料为分析纯 (analytical reagent, AR) 铝、AR 铜、AR 铁, 原料纯度及尺寸规格如表 1 所示, 严格按照  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  原子比进行配料。将配好的金属原料置于电弧熔炼炉的水冷铜坩埚中, 当炉腔内的真空度达到  $3.0 \times 10^{-3} \text{ MPa}$  后通入高纯 Ar 气至  $0.05 \text{ MPa}$  进行气体保护。熔炼前, 先用电弧熔化高纯 Ti, 进一步去除炉腔中残留的  $\text{O}_2$ , 再熔炼金属原料, 为保证合金液充分均匀混合, 纽扣锭母合金需反复熔炼 5 次以上。最后将纽扣锭熔化后翻转浇注到  $\Phi 8 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  的铜模中冷却, 铜模及试样照片如图 1 所示。

收稿日期: 2021-11-25

基金项目: 陕西省重点产业链创新链 (群) 项目 (2020ZDLGY13-01); 陕西省重点产业链项目 (2018ZDCXLYG0908)

作者简介: 马志军, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, E-mail: mazhijun@xatu.edu.cn

表 1 实验原材料纯度及尺寸

Table 1 Purity and size of experimental raw materials		
Material	Purity/%	Size/mm×mm
Al	≥99.99	Φ6×6
Cu	≥99.9	Φ3×5
Fe	≥99.9	Φ3×5

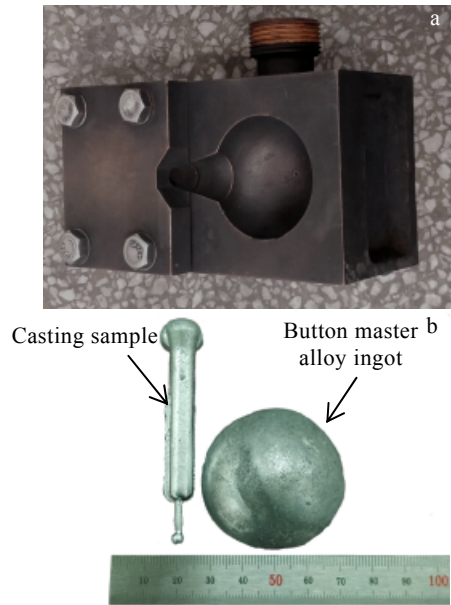


图 1 电弧炉铜模及试样  
Fig.1 Copper molds and specimens of arc furnaces: (a) copper mold and (b) casting sample

采用真空单辊旋淬系统制备不同冷速的准晶甩带薄带试样。将真空电弧熔炼铜模浇铸试样用砂纸除去氧化皮并用乙醇超声清洗后，置于底端开口的石英管中抽真空，当炉腔内的真空度达到  $3.0\times10^{-3}$  MPa 后充入一定的 Ar 气进行气体保护。采用高频感应熔炼，通过电流感应线圈加热石英管中的母合金并使其迅速熔化。最后在一定 Ar 气压力下，把熔融的准晶合金喷射到高速旋转的铜辊上。铜辊的转速为 500, 2000, 4000 r/min。

将铜模浇铸试样线切割成  $\Phi 8\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，甩带薄带试样用镶样粉镶嵌，用不同目数的砂纸进行粗磨，采用人造金刚石研磨膏进行抛光。利用光学显微镜（OM，卡尔蔡司，Axio observer 7 m）、扫描电镜（SEM，TESCAN，VEGA II XMU）、透射电子显微镜（TEM，JEOL，JEM-2010）对各试样进行组织观察和成分分析。采用 X 射线衍射仪（XRD，D8 DISCOVER A25）对试样进行相组成分析。利用差示

扫描量热分析仪（DSC，TGA/DSC1）对试样各相熔化及析出温度的相变过程进行测试分析，升温/降温速率  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 冷速估算

图 2 为电弧熔炼铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶试样的温度场模拟，图 2a 为几何模型及对应凝固顺序图，图 2b 为网络划分及有限元计算后给出的试棒中心位置处的冷却曲线。利用 ProCAST 软件对电弧熔炼铜模翻转浇注中  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  铸态准晶合金凝固阶段温度场进行数值模拟。可以看出，金属液从初始浇铸温度  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷却到  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，冷却曲线可以分为 2 个阶段，阶段 I（0~3.1 s），金属液进入到水冷铜模中，受铜模激冷影响，金属液温度迅速降低；阶段 II（3.1~12 s），金属液受铜模激冷影响，熔体温度迅速下降。随后由于凝固过程的发生，相变潜热被释放出来，这在一定程度上减弱了铜模对合金试样的外部冷却效果，导致冷却速度变化趋于平缓，温度曲线在 3.1~6.1 s 出现“再辉”平台。随后以  $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的冷速继续下降直至冷却至室温。根据图 2b 综合考虑上述各阶段，可估算  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  铜模浇铸准晶试样冷却过程平均冷却速率为  $1\times10^2\text{ K/s}$ 。

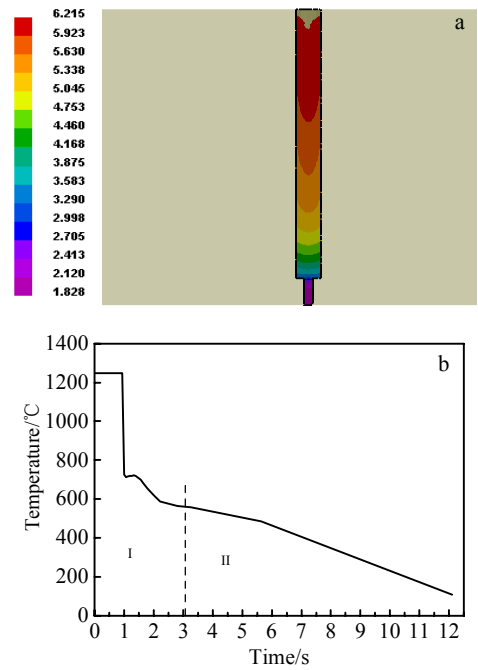


图 2 铜模浇铸试样的温度场模拟  
Fig.2 Temperature field simulation of the copper die cast specimen: (a) solidified order diagram and (b) cooling curve at center of test rod

由于急冷薄带宽度为 4~6 mm, 厚度仅有 20~50  $\mu\text{m}$ , 长、宽方向尺寸远大于厚度尺寸, 故厚度方向的温度梯度、热辐射和热对流对温度场的影响可忽略不计。根据文献[19], 甩带薄带的制备过程可以视为一维热传导过程, 其温度分布可以用一维傅里叶热传导计算, 其热传导公式如下:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{C\rho} \quad (2)$$

其中  $t$  为时间 (s);  $T$  为  $t$  时刻任意一点的温度 (K);  $x$  为距离接触面的距离 (m);  $\lambda$  为导热系数;  $\alpha$  为热扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $C$  为材料的比热容 ( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ );  $\rho$  为材料的密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )。

方程初始条件和材料的热物理性能见表 2, 其中,  $T_0$  为初始温度,  $L$  为凝固潜热 ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )。

一维傅里叶热传导方程的通解为:

$$T = A + B\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (3)$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta \quad (4)$$

其中,  $A$ 、 $B$  为不定积分常数; 对于  $x < 0$  甩带薄带一侧, 公式 (1) 的通解为:

$$T_1 = A_1 + B_1\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}}\right) \quad (5)$$

边界条件:

$x=0$  ( $t>0$ ),  $T_1=T_2=T_i$  ( $T_i$  是甩带薄带与铜棍界面处的温度), 由此可以得到  $A_1=T_i$ 。

$T=0$  ( $x<0$ ),  $T_1=T_{10}$ , 由此可以得到  $B_1=T_i-T_{10}$ 。

将  $A_1$ 、 $B_1$  代入式 (5) 得:

$$T_1 = T_i + (T_i - T_{10})\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}}\right) \quad (6)$$

对于  $x>0$  铜棍一侧, 公式 (1) 的通解为:

$$T_2 = A_2 + B_2\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right) \quad (7)$$

边界条件:

$x=0$  ( $t>0$ ),  $T_1=T_2=T_i$  ( $T_i$  是甩带薄带与铜棍界面处的温度), 由此可以得到  $A_2=T_i$ 。

$T=0$  ( $x>0$ ),  $T_2=T_{20}$ , 由此可以得到  $B_2=T_{20}-T_i$ 。

将  $A_2$ 、 $B_2$  代入公式 (5) 得:

$$T_2 = T_i + (T_{20} - T_i)\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right) \quad (8)$$

利用热流连续性 (即薄带放出的热量全部被铜棍吸收) 可得:

$$\lambda_1 \left[ \frac{\partial T_1}{\partial x} \right]_{x=0} = \lambda_2 \left[ \frac{\partial T_2}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (9)$$

对公式 (5)、公式 (7) 在  $x=0$  处求导, 并代入公式 (9) 求解得:

$$T_i = \frac{b_1 T_{10} + b_2 T_{20}}{b_1 + b_2} \quad (10)$$

式中  $b_1 = \sqrt{c_1 \rho_1 \lambda_1} = 13416.4 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ,  $b_2 = \sqrt{c_2 \rho_2 \lambda_2} = 37039.1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 为铜棍的蓄热系数。

将  $b_1$ 、 $b_2$  代入公式 (10) 求得  $T_i=623.7^\circ\text{C}$ 。

所以将  $T_i$  代入公式 (5) 得甩带薄带的温度场为:

$$T_1 = 623.7 - 899.9\text{erf}\left(\frac{353.6x}{\sqrt{t}}\right) \quad (11)$$

将  $T_i$  代入公式 (7) 铜棍的温度场为:

$$T_2 = 623.7 - 325.7\text{erf}\left(\frac{46.8x}{\sqrt{t}}\right) \quad (12)$$

甩带薄带的制备可视为铸造过程, 因此其凝固过程可由平方根定律求解:

$$t = \frac{Z^2}{K^2} \quad (13)$$

其中,  $Z$  为甩带薄带的厚度 ( $\mu\text{m}$ );  $t$  为凝固时间;  $K$  为凝固常数,  $K$  计算公式为:

$$K = \frac{2b_2(T_i - T_{20})}{\sqrt{\pi}\rho_1[L + A_1(T_{10} - T_m)]} = 0.0031(\text{m}/\sqrt{\text{s}}) \quad (14)$$

甩带薄带自由侧  $x=-z$  的冷却速度  $R$  为:

$$R = \left[ \frac{\partial T}{\partial t} \right]_x = \frac{449.95x}{\sqrt{\pi}\alpha_1} \cdot e^{-\frac{x^2}{4\alpha_1 t}} \cdot \frac{1}{t\sqrt{t}} \quad (15)$$

将  $Z$  和  $K$  代入公式 (13), 可得铜棍转速与甩带薄带凝固时间关系, 将凝固时间  $t$  与对应准晶薄带厚度代入公式 (15), 可得不同转速下准晶薄带的冷却速度  $R$  值, 数据结果见表 3。

综上可得, 单辊甩带法比铜模浇铸工艺冷却速度提高了 3~4 个数量级, 单辊甩带法随着铜棍转速的提高, 甩带获得的冷却速率大大增加, 达到  $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ , 该计算结果与 Dong 等<sup>[20]</sup>数据吻合。4 种工艺冷速关系为:  $R_{\text{铜模浇铸}} < R_{\text{甩带 500 r/min}} < R_{\text{甩带 2000 r/min}} < R_{\text{甩带 4000 r/min}}$  不同转速 500, 2000, 4000 r/min 下制备的甩带薄带对应的冷速分别为  $6.37 \times 10^5$ 、 $1.77 \times 10^6$ 、 $3.98 \times 10^6 \text{ K/s}$ 。

表 2 初始条件及准晶材料的物理性能

Table 2 Initial conditions and physical properties of quasicrystals

Material	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_0/\text{K}$	$C/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$L/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
Quasicrystals	6	1523	400	$2 \times 10^{-6}$	399.6
Copper rollers	398	298	386	$1.14 \times 10^{-4}$	-

表 3 铜辊转速与凝固时间和冷却速度的关系

Table 3 Relationship between copper roll speed and solidification time and cooling speed

Material	$R_{\text{pm}}/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	$Z/\mu\text{m}$	$t/\text{s}$	$R/\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$
	500	50	$2.68 \times 10^{-4}$	$6.37 \times 10^5$
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	2000	30	$9.65 \times 10^{-5}$	$1.77 \times 10^6$
	4000	20	$4.29 \times 10^{-5}$	$3.98 \times 10^6$

## 2.2 热分析

图 3 为真空电弧熔炼铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶试样的差示扫描量热分析 DSC 曲线, 升温降温速率均为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从 DSC 数据可以看出, 在升温过程中出现了 3 个吸热峰, 第 1 个吸热峰 ( $681.7^\circ\text{C}$ ) 对应  $\tau$  相的熔化峰, 第 2 个吸热峰 ( $876.9^\circ\text{C}$ ) 对应 I 相的熔化峰, 第 3 个吸热峰 ( $989.2^\circ\text{C}$ ) 对应  $\beta$  相的熔化峰。温度继续升高到  $1009.1^\circ\text{C}$  时, 温度尚未达到  $\lambda$  相的熔化温度, 试样就开始熔化, 所以不会出现熔点最高的富铁  $\lambda$  相熔化峰。降温过程中, 出现了 3 个放热峰, 分别对应  $\lambda$  相的析出峰 ( $997.5^\circ\text{C}$ )、 $\beta$  相的析出峰 ( $961.7^\circ\text{C}$ )、I 相的析出峰 ( $834.5^\circ\text{C}$ )。由此可得, 铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶试样中主要由  $\lambda$  相、 $\beta$  相、准晶 I 相、 $\tau$  相 4 种相组成, 各相的熔点按照  $\lambda$  相、 $\beta$  相、准晶 I 相、 $\tau$  相依次降低。

图 4 为不同转速甩带薄带 DSC 升温热分析曲线, 冷速为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。从 DSC 曲线结果可以看出, 甩带薄带试样中主要含有  $\beta$  相和准晶 I 相两相, 几乎不含  $\tau$  相。解决了李小平<sup>[17]</sup>在文章中提到的不确定急冷雾化准晶粉末中含有的是  $\beta$  相还是  $\tau$  相的问题, 确定了李小平制备的准晶粉末中几乎不含  $\tau$  相。本实验结果表明当冷速足够大达到  $10^5 \text{ K/s}$  时, 熔体具有足够的过冷度,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料将不再析出  $\lambda$  相, 准晶 I 相直接从液相析出, 并且由于冷却速度较快,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料中几乎不生成  $\tau$  相。

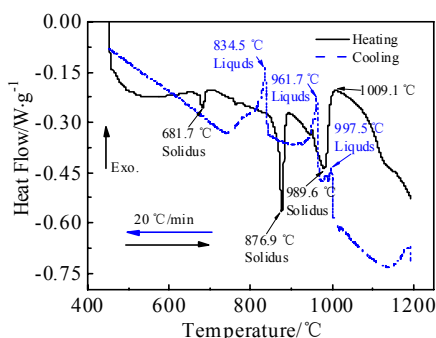


图 3 铜模浇铸试样的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of the copper die cast specimen

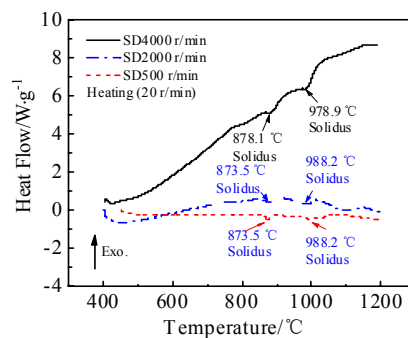


图 4 不同转速甩带的 DSC 升温曲线

Fig.4 DSC heating curve for different speed bands

## 2.3 相分析

### 2.3.1 TEM 分析

图 5 为  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料快速凝固甩带试样的 TEM 显微形貌及对应的选区电子衍射花样, 其中图 5a 为检测区域的明场像。已知准晶具有不同于晶体的旋转对称轴, 为确切地反应  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  材料中准晶相的存在, 离子减薄后样品及时在透射电子显微镜下进行观测分析。观察发现,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  甩带薄带近乎为单一准晶相, 观察到黑白灰不同衬度的各晶体几乎由准晶组成的, 这是由于样品相应的不同部位有取向差异导致的。在图 5a 区域检测到具有典型 5 次对称的二十面体准晶结构的选区电子衍射如图 5d 所示。旋转不同角度可以分别观察到具有 2 次、3 次旋转对称的电子衍射花样, 如图 5b、5c 所示。

### 2.3.2 X 射线衍射分析

图 6 为不同冷速准晶试样 XRD 图谱。通过 X 射线衍射分析物相组成, 结果表明: 铜模浇铸准晶试样中由 4 种相组成, 分别为单斜晶体结构的  $\lambda$  相、二十面体结构的准晶 I 相以及具 Cscl 简单立方结构的  $\beta$  和  $\tau$  相; 而甩带薄带试样中仅仅只由准晶 I 相和  $\beta$  相 2 种相组成; 可以发现, XRD 的结果和 DSC 的实验结果相对应, 相互印证。通过对比各试样的 X 射线衍射结果中各相的相对含量发现, 在铜模浇铸准晶试样中,  $\beta$  和  $\tau$  相比准晶 I 相具有较高的衍射峰强度, 而甩带薄带中对应  $2\theta$  处只有  $\beta$  相且相对衍射峰强度明显降低, 这是由于甩带中不含  $\tau$  相或  $\beta$  相相对含量减少导致的。

通过对比 500, 2000, 4000 r/min 甩带薄带试样 X 射线衍射结果发现, 当冷速达到  $10^5 \text{ K/s}$ , 不再发生  $L+\lambda \rightarrow \beta$  的包晶反应, 准晶 I 相直接通过过冷熔体形核并长大, 即急冷甩带薄带中几乎不含  $\tau$  相。对比铜模



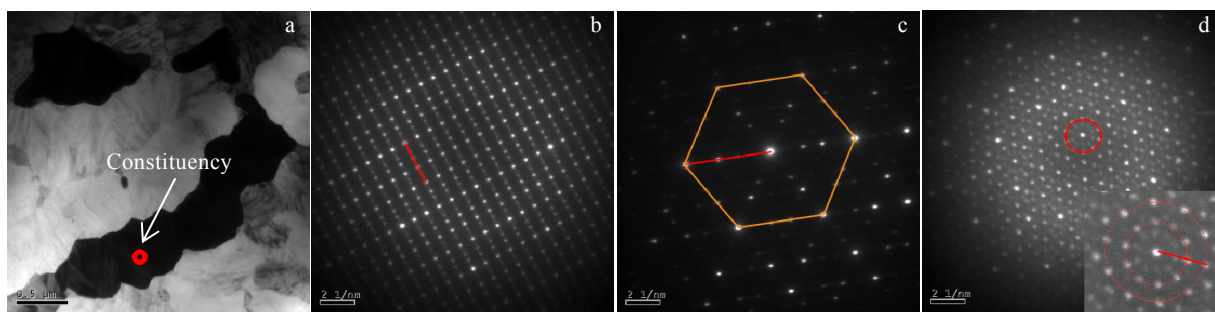


图 5 甩带薄带的 TEM 微观形貌及选区电子衍射花样

Fig.5 TEM micromorphology and SAED patterns of thin bands: (a) bright field image; (b) 2 symmetry, (c) 3 symmetry, and (d) 5 symmetry

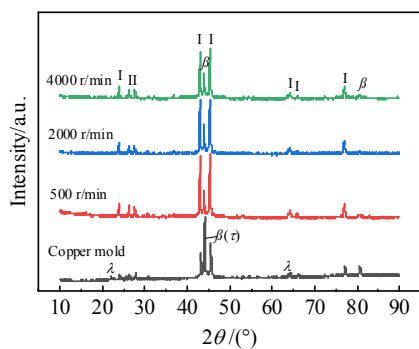


图 6 不同冷速准晶试样 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of different cold-speed quasicrystalline specimens

浇铸和甩带薄带试样发现,随着冷速增加,准晶 I 的相对含量增加,但当冷速达到一定范围,准晶 I 的相对含量趋于定值。

## 2.4 微观形貌

图 7、图 8 为不同冷速准晶材料的微观组织照片。在图 7b、7c、7d 甩带金相中,由于准晶组织较为细小,放大倍数相对较低难以观察到 I 相周围的细小  $\beta$  相。观察图 8a 可以发现,铜模浇铸试样主要由 4 种衬度的相组成,深灰色粗大枝晶为先析出的富铁  $\lambda$  相 (spot 1),其周围分布的中灰色相为准晶 I 相 (spot 2),浅灰色相为富铜  $\beta$  相 (spot 3),亮白色相为富铜  $\tau$  相 (spot 4)。铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料由于冷速较慢,准晶 I 相是由先析出  $\lambda$  相和液相发生包晶反应得到的,所以准晶 I 相主要分布在  $\lambda$  相周围,位于  $\lambda$  相和  $\beta$  相之间。

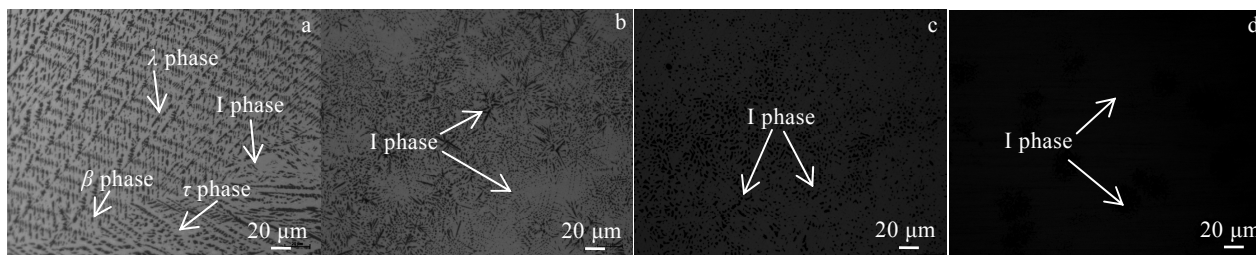


图 7 不同冷速的准晶试样金相组织照片

Fig.7 OM images of quasi-crystal specimens at different cold speeds: (a) copper mold casting, (b) 500 r/min, (c) 2000 r/min, and (d) 4000 r/min

结合图 8 和表 4 的能谱结果分析发现,甩带组织中主要含有准晶 I 相和  $\beta$  相,这与 DSC 热分析结果以及 XRD 结果相对应。当转速达到 500 r/min 时,冷速约  $6.37 \times 10^5 \text{ K/s}$ ,熔体过冷度大大增加,同时伴随着形核驱动力的提高, $\lambda$  相形核受到抑制。甩带凝固过程中,由于冷速较快不再析出粗大枝晶状的  $\lambda$  相

和  $\tau$  相,熔体直接进入  $\text{I}+\beta$  两相区,此时, I 相局部表现为枝晶状花瓣形貌,如图 8b。当转速达到 2000 r/min 时冷速增加, I 相为均匀细小类似于皮革状形貌, I 相周围分布着亮白色的  $\beta$  相,图 8c。当转速达到 4000 r/min 时,  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  主要由准晶 I 相和周围分布的均匀细小的亮白色  $\beta$  相组成,图 8d。

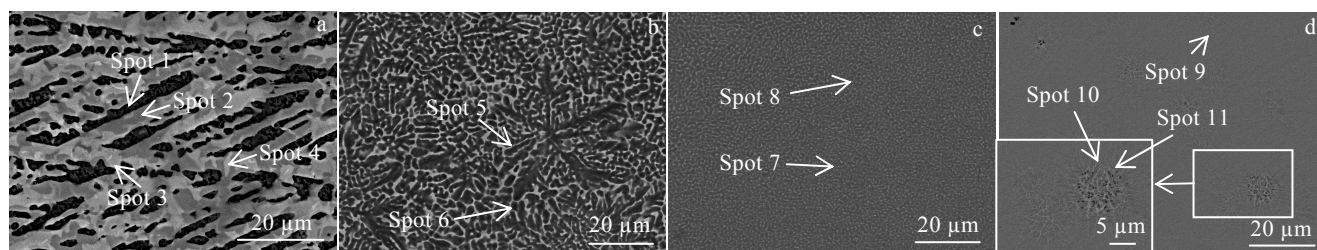


图 8 不同冷速准晶试样的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of different cold-speed quasicrystalline specimens: (a) copper mold casting, (b) 500 r/min, (c) 2000 r/min, and (d) 4000 r/min

表 4 图 8 中各点对应的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of spots 1-11 in Fig.8 (at%)

Spot	Al	Fe	Cu	Phase
1	71.33	23.74	4.93	$\lambda$ phase( $\text{Al}_{13}\text{Fe}$ )
2, 5, 7, 9	63.57	12.74	23.69	I phase-
11	57.44	13.57	28.99	( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ )
3, 6, 8, 10	55.86	4.92	39.22	$\beta$ phase( $\text{AlFe}(\text{Cu})$ )
4	47.96	1.79	50.24	$\tau$ phase( $\text{AlCu}(\text{Fe})$ )

在图 8 甩带金相中观察到有深灰和中灰 2 种相, 通过扫描电镜和能谱进一步分析, 如图 8d 所示。结合能谱分析发现, 图 8d 中深灰色相 (spot 11) 与中灰色相 (spot 9) 相比较, Al 元素略低, 而 Cu 和 Fe 元素略高。由于 Cu 和 Fe 元素易被腐蚀, 因此在 5% 硝酸乙醇腐蚀后准晶甩带试样金相表现出衬度差别, 但能谱结果表明图 8 甩带金相中深灰色和中灰色相仍为准晶 I 相。

### 3 结 论

1) 经计算, 铜模浇铸冷速达到  $1 \times 10^2 \text{ K/s}$ , 而单辊甩带冷速达到  $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ , 4 种工艺冷速关系为:

$$R_{\text{铜模浇铸}} < R_{\text{甩带 500 r/min}} < R_{\text{甩带 2000 r/min}} < R_{\text{甩带 4000 r/min}}$$

2)  $\lambda$  相、 $\beta$  相、准晶 I 相、 $\tau$  相的熔点依次降低, 分别约 1038、980、878、680  $^{\circ}\text{C}$ , 即析出顺序为  $\lambda$  相、 $\beta$  相、准晶 I 相和  $\tau$  相。

3) 甩带试样由于冷速较快, 使得  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  金属溶液获得较大过冷度, 凝固时直接进入  $\beta(\text{AlFe}(\text{Cu})) + \text{I}(\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12})$  的两相区域, 发生  $\text{L} \rightarrow \beta + \text{I}$  的共晶反应, 故甩带试样中准晶 I 相是直接从过冷熔体中形成的, 没有形成初生  $\lambda$  相。

4) 铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料由 4 种相组成, 分别为单斜晶体结构的  $\lambda$  相、二十面体结构的准晶 I 相以及同为 Cscl 简单立方结构的  $\beta$  和  $\tau$  相。而甩

带试样中仅仅只由准晶 I 相和  $\beta$  相 2 种相组成。

5) 铜模浇铸  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  准晶材料由于冷速较慢, 准晶 I 相由先析出  $\lambda$  相和液相发生包晶反应生成, 所以准晶 I 相主要分布在  $\lambda$  相周围, 位于  $\lambda$  相和  $\beta$  相之间。

### 参考文献 References

- [1] Shechtman D, Blech I, Gratias D et al. *Physics Review Letters*[J], 1984, 53(20): 1951
- [2] Wang Haijuan, Lan Xiao, Hang Yao et al. *Chinese Physics Letters*[J], 2019, 36(9): 77
- [3] Noya E G, Wong C K, Llombart P et al. *Nature*[J], 2021, 596(7872): 367
- [4] Lan X, Wang H J, Sun Z H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 805(C): 942
- [5] Cahn J W. *Comptes Rendus-Physique*[J], 2014, 15(1): e1
- [6] Simon O, Esteban B, Magnus G et al. *Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(2): 232
- [7] Zhu Man(朱 满), Yang Gencang(杨根仓), Cheng Suling(程素玲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1604
- [8] Chen Hua, Luo Lingjie, Qiang Jianbing et al. *Philosophical Magazine*[J], 2014, 94(13): 1463
- [9] Amini M, Rahimipour M R, Tayebifard S A et al. *Methods X*[J], 2021, 8: 101305
- [10] Tong Lingsong(佟林松), Fan Jianzhong(樊建中), Xiao Bolv(肖伯律). *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2008(3): 375
- [11] Huang H G, Chen L, Xu Q Y. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(4): 821
- [12] Li Shubo(李淑波), Wu Hairong(吴海荣), Wang Chaohui(王朝辉) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(4): 732

- [13] Lin Yaojun, Mao Shuaiying, Yan Zhigang *et al.* *Materials Science & Engineering*[J], 2017, 692: 182
- [14] Zeng Xianghui(曾祥辉), Qi Lehua(齐乐华), Xiao Yuan(肖渊) *et al.* *Journal of Instrumentation*(仪器仪表学报)[J], 2011, 32(1): 93
- [15] Gulbrandsen-Dahl, Solberg, Grong. *Materials Science and Technology*[J], 2001, 17(12): 1556
- [16] Liu W, Wang G X, Matthys E F. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 1995, 38(8): 1387
- [17] Li Xiaoping(李小平), Xu Zhou(徐洲), Wang Shuo(王硕). *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2002, (6): 7
- [18] Li Zhenyuan(李祯元). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: University of Jinan, 2011
- [19] Wang Xiaojun(王晓军), Chen Xueding(陈学定), Yu Wei yuan(俞伟元) *et al.* *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2004, (3): 11
- [20] Dong Tianshun, Cui Chunxiang, Liu Shuangjin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(4): 686

## Effect of Cooling Speed on the Microstructure and Phase Structure of AlCuFe Quasicrystalline

Ma Zhijun, Shen Fangjian, Yang Wei, Xia Feng, Guo Yongchun, Yang Zhong, Li Jianping  
(Material and Chemical College, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Quasicrystal is a new material, and there are great research value and application potential in its special structure and property. The  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  quasi-crystal-alloy was produced by vacuum non-consumable arc smelting copper mold casting technology, and then the  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  melt-spinning with different cooling rates was prepared by vacuum single roll spin quenching technology. The effect of different cooling rates on the phase structure and micro-structure of the alloy was researched through using various analytical ways, such as X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), transmission electron microscope (TEM) and others. The results show that the cooling rate of copper mold-casting is about  $1 \times 10^2$  K/s, and the corresponding cold speeds of the ribbon strip prepared under different speeds of 500, 2000, 4000 r/min are  $6.37 \times 10^5$ ,  $1.77 \times 10^6$ ,  $3.98 \times 10^6$  K/s, respectively. Copper-mold-casting samples contain  $\lambda$  phase ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}$ ), quasi-crystal I phase ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ),  $\beta$  phase ( $\text{AlFe}(\text{Cu})$ ) and  $\tau$  phase ( $\text{AlCu}(\text{Fe})$ ). The quasicrystal I phase is mainly distributed around  $\lambda$  phase. When the cooling rate of melt-spinning reaches  $10^5$ - $10^6$  K/s, the phase structure consists of quasicrystalline I phase with icosahedron structure and  $\beta$  phase with a little Cscl simple cubic structure.

**Key words:** quasicrystal; copper mold casting; shake band; cooling speed; microstructure

---

Corresponding author: Ma Zhijun, Ph. D., Associate Professor, Material and Chemical College, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: mazhijun@xatu.edu.cn