

静高压熔态淬火 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金中 十次准晶的相关晶体相 C_4 和 C_5 *

禹日成^a 许大鹏^a 苏文辉^{a,b,c} 庞艳新^a

(a. 吉林大学物理系, 长春 130023)

(b. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(c. 中国高等科学技术中心(世界实验室)凝聚态和辐射物理分中心, 北京8730信箱)

摘要 使用静高压熔态淬火方法, 在 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金中截获到两个新的十次准晶相关相 C_4 和 C_5 。其晶胞参数分别为: 底心正交晶体 (C_4), $a=1.38\text{nm}$, $b=1.60\text{nm}$, $c=2.0\text{nm}$; 简单正交晶体 (C_5), $a=1.20\text{nm}$, $b=1.60\text{nm}$, $c=2.30\text{nm}$ 。对二者的高分辨象进行了分析和研究, 发现他们有着密切的关系, 且可以认为是 Penrose 拼图有序化的结果。

关键词 准晶相关相 AlCoNiTb 合金 静高压 熔态淬火

中图法分类号 O521.2 O792-34

1 引言

Shechtman 等人^[1]于1984年首次在急冷的 $\text{Al-14at. \%Mn}$ 合金中发现了二十面体准晶, 并发现, 在 400°C 加热1小时, 准晶转变成正交的 Al_6Mn 相; 在 AlMn 合金中掺入少量的 Si 可以提高二十面体准晶的稳定性及完整性, 同时还会出现 $\alpha\text{-AlMnSi}$ 的立方晶体相^[2]。当时人们提出 AlMn 二十面体准晶与 $\alpha\text{-AlMnSi}$ 具有相同的结构亚单元, 且具有一定的取向关系; 后来人们把具有这种结构特征的晶体相称为准晶的相关晶体相。

准晶的结构特征是具有旋转对称性, 但没有晶体的平移周期性。用传统的固体理论无法进行解释, 但作为纯粹的几何问题, 早已引起了人们的重视。准晶被发现后, 人们又从理论上进行了深入细致的研究, 目前最常用到的理论模型是把准晶看作是高维空间的晶体向真实空间的投影。三维二十面体准晶可以认为是六维晶体向三维超平面的无理投影^[3,4], 这个无理数就是黄金分割值 $\tau=(1+\sqrt{5})/2=1.61803\cdots$ 。如果在三个互相垂直的二次轴方向上, 这个无理数由两个连续的 Fibonacci 数的比值代替, 如: $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, \cdots (F_{n+1}=F_n+F_{n-1})$, 就可得到准晶的相关晶体相。与此类似, 如果十次准晶的两个非周期方向也由 F_{n+1}/F_n 的有理数代替, 则得到正交的十次准晶的相关相^[5]; F_n 越大, 则相关相的晶胞也越大, 相关相的结构越接近十次准晶。近来, 在缓冷的 Al-Cu-Co 和 Al-Co-Ni ^[6~10] 合金中观察到了一些十次准晶相关相, 我们用静高压熔态淬火方法^[11,12]对 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金做了研究, 也得到了一些相关晶体相^[13,14]。在本文中, 我们报道了新近

* 本工作得到国家自然科学基金委和中国科学院北京电子显微镜实验室的资助。

1994年2月23日收到原稿, 同年8月15日收到修改稿。

发现的两个新的十次准晶相关相 C_4 和 C_5 。

2 实 验

将单质金属按原子比 $Al_{70}Co_{15}Ni_{10}Tb_5$ 称量后混合,放在真空电弧炉中反复熔炼多次以使液态合金均匀化,得到母合金。将此母合金研磨成粉末装入高压组装件中,先升压至 7.0 GPa,再升温至 1700 °C,保温保压 5 分钟,然后保压断电淬火,卸压后获得高压淬火样品。将此样品先经人工减薄至 40~60 μm ,然后进行离子减薄,直至出现薄区,供电镜观察。实验中所用的高压设备为 20MN(2000 吨)两面顶压机,电镜分析是在 Philips EM420 和 JEOL 2010 上进行的。

3 实验结果及分析

图 1 是一个新十次对称准晶相关晶体相(记为 C_4 相)的电子衍射谱,图 1(a)为 $[010]$, (b)为 $[001]$ 衍射谱。图 1(a)中衍射斑点呈周期排列,且只有 $h+l$ =偶数的 hol 斑点出现,衍射斑点构成有心矩形,可以看出最外边的强斑点近似呈十次旋转对称。 $[001]$ 衍射谱与十次准晶的 D 型二次轴衍射谱相似,六个强斑点构成六角形,且衍射花样中只有 h =偶数的 hko 斑点出现。这些都表明 C_4 相是底心正交晶体。图 1(a)中透射斑点到 600 点 P(对应正空间距离为 0.23nm)和 0010 点(约 0.20nm)分别有 3 个和 5 个衍射斑点。图 1(b)中从透射斑点到箭头所示的 080 点(距离约 0.20nm)有 8 个斑点,故该相关晶体相的晶胞参数为 $a=1.38nm$, $b=1.60nm$, $c=2.0nm$ 。值得说明的是在图 1(a)中衍射斑点附近有模糊的小拉线,表明这个相关晶体相晶化得还不够完整。

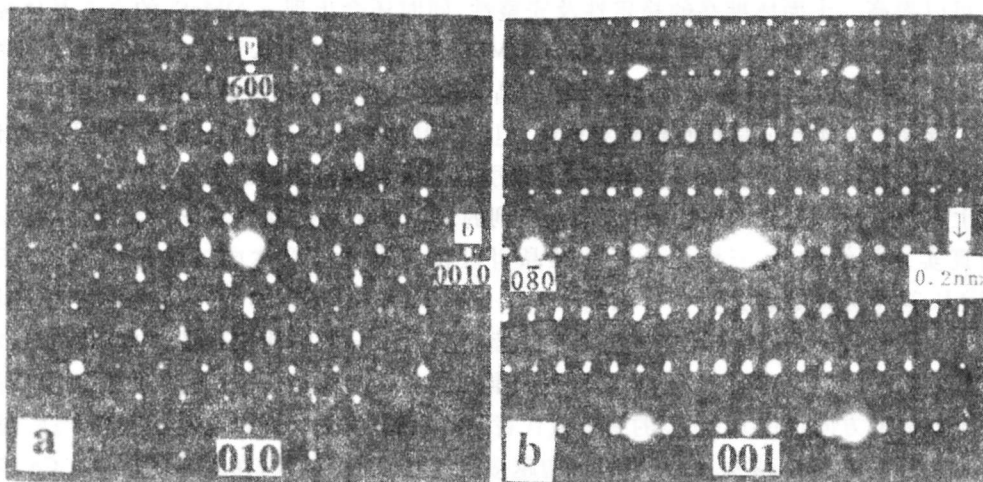


图 1 相关晶体相 C_4 的电子衍射谱, (a) $[010]$ 衍射谱; (b) $[001]$ 衍射谱

Fig. 1 The EDPs of the approximant C_4 , (a) The $[010]$ EDP; (b) The $[001]$ EDP

图 2 是十次对称准晶的另一个新相关晶体相(记为 C_5 相)。图 2(a)为 C_5 相的 $[010]$ 衍射谱,强斑点亦近似呈十次旋转对称,相应于十次准晶的十次轴。在 $[010]$ 衍射谱(图 2(a))中衍射斑点构成简单矩形,故 C_5 相是简单正交晶体。从透射斑点到 P 点(0010)点和 D

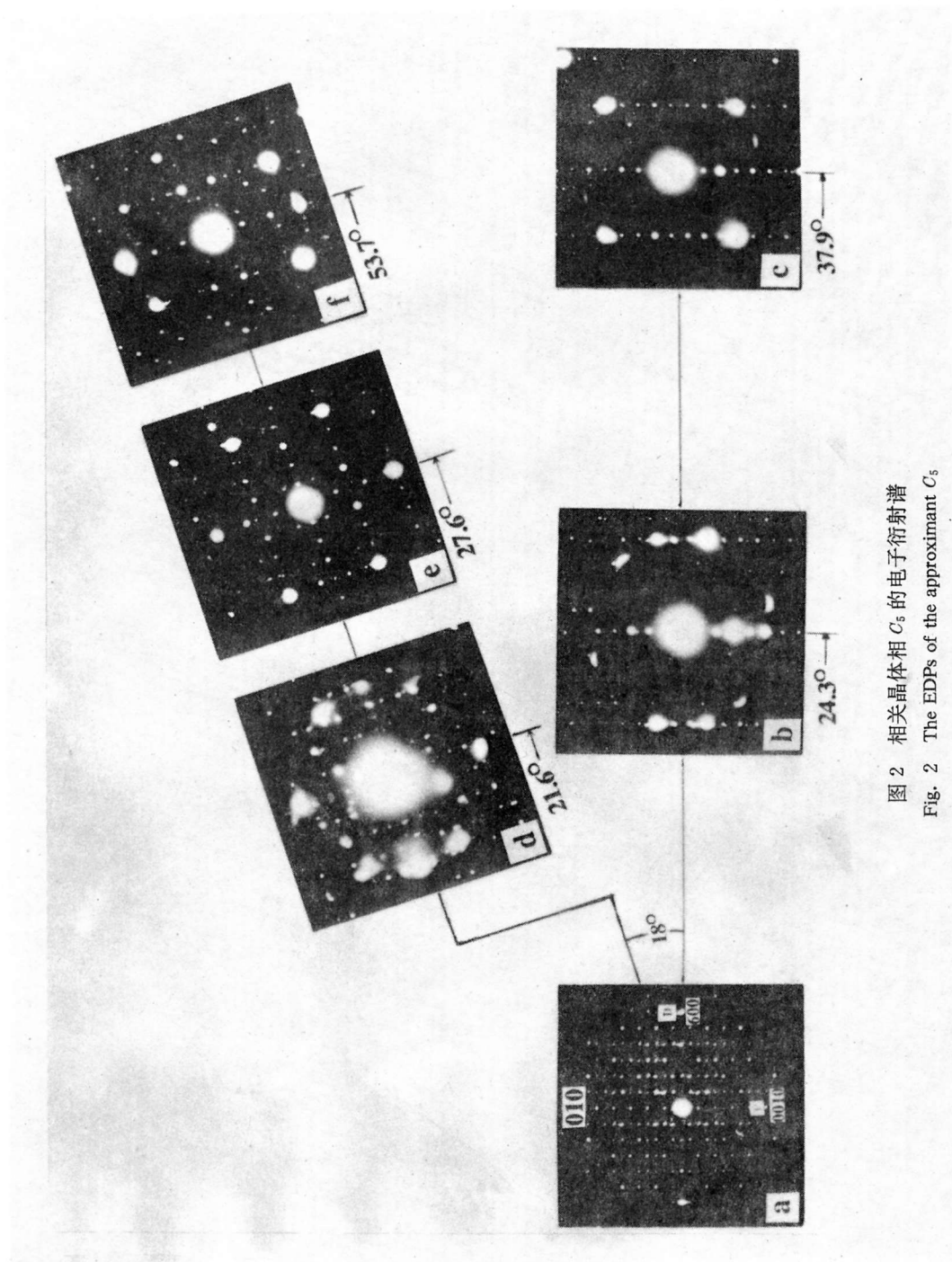


图 2 相关晶体相 C_5 的电子衍射谱

Fig. 2 The EDFs of the approximant C_5

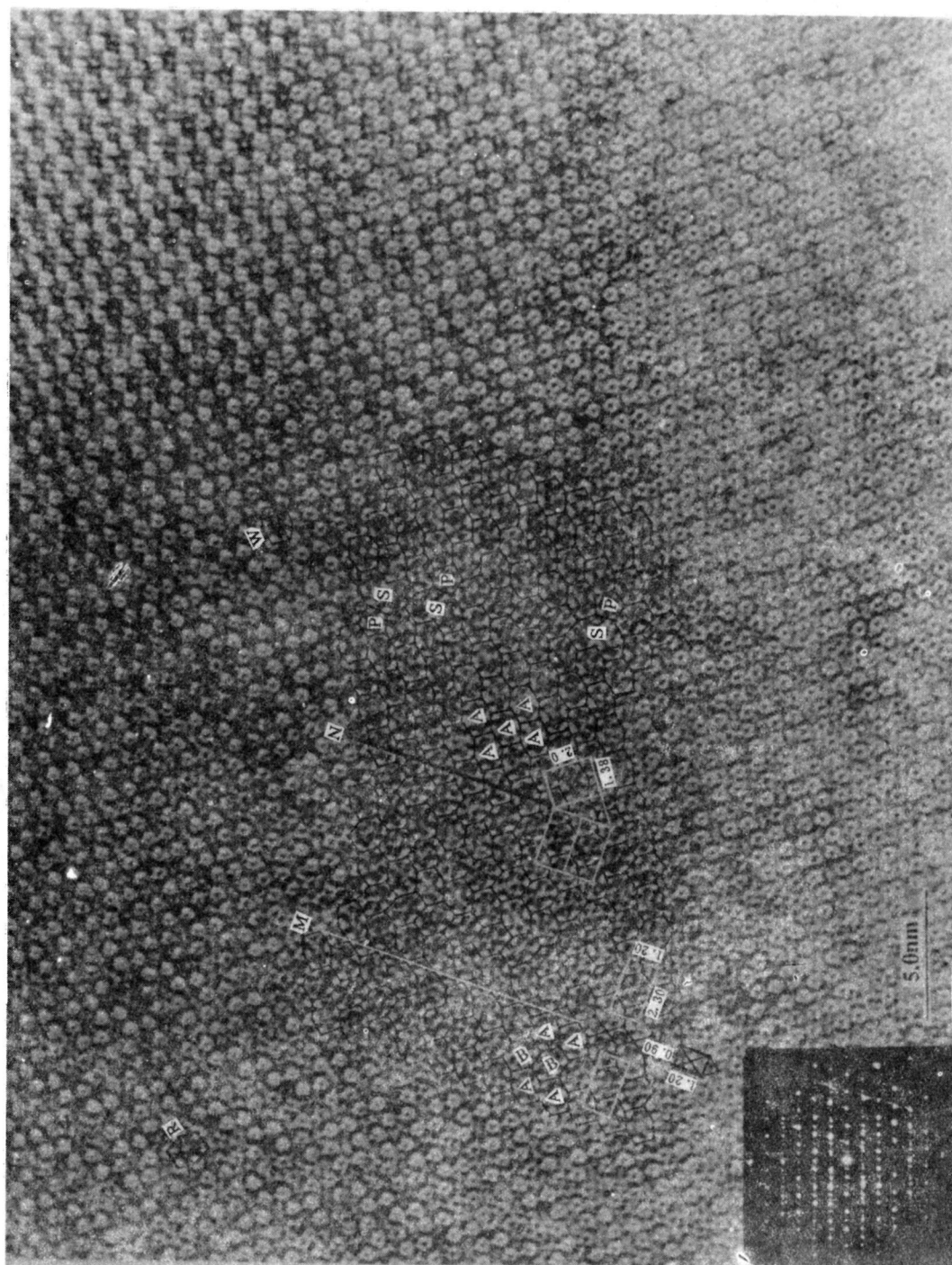


图 3 相关晶体相 C_4 和 C_5 共存的高分辨象

Fig. 3 The HREM pattern of the approximants C_4 and C_5

点((600)点)分别有 10 个和 6 个衍射斑点, 计算得 C_5 相的晶胞参数 $a = 1.20\text{nm}$, $c = 2.30\text{nm}$; 通过(b)~(f)图可以计算出 b 轴方向的周期为 1.6nm 。在图 2(b)和(c)中可以看到周期排列的衍射点阵。但在(d)~(f)中衍射点在一个方向上呈非周期排列, 这是因为有高阶劳埃斑点的缘故, 即高阶的倒易杆拉长至零层相截所致; 但沿另一个方向, 衍射点列之间呈周期间隔。

实验发现 C_4 和 C_5 相是与十次准晶相共存的, 同时它们彼此也是共存的。为了找出它们结构之间的关系, 进行了高分辨象观察。图 3 是 C_4 相和 C_5 相共存时的高分辨象, 对应的衍射谱如左下角所示, 是 C_4 相的 $[010]$ 和 C_5 相的 $[010]$ 衍射谱的叠加谱。从图 3 可以看出, 构成 C_4 相和 C_5 相的晶胞拼块只有一种, 即六边形, 但六边形的取向不同。图 3 中六边形有两种取向, 分别称 A 型六边形和 B 型六边形(如图所示)。当 A 型六边形和 B 型六边形交叉排列时, 构成简单正交相, 如图 3 中由四个 A 一个 B 构成的一个晶胞所示, 这个晶体相就是 C_5 相。如果只有 A 型六边形一个接一个排列, 则构成底心正交相, 如图 3 中由五个 A 构成的有心矩形所示, 这个晶体相就是 C_4 相。从高分辨象计算出的这两个相关相的晶胞参数与从衍射谱计算出的晶胞参数吻合得很好。从高分辨象中可以看出 C_4 相和 C_5 相的交界处是一排 A 型六边形(图中 N 标示的一排)。这排六边形在左侧参与构成简单正交相, 在右侧参与构成底心正交相, 故这排 A 型六边形为两相所共有。由图 3 可知, 这两个相关相之间的晶胞参数之间有一定的联系, 即有心矩形的对角线长等于简单正交相短边的 2 倍, 在对应的衍射谱中也反映了这种关系。从图 3 中还可看出左侧两排 A 型六边形之间应该是 B 型六边形, 而构成简单正交相; 然而由一排内角为 72° 的菱形取代了, 如图中 M 标示的一排所示。这个菱形就是 Penrose 拼砌(Penrose tiling)中的拼块之一——胖菱形(Penrose 拼图是十次对称准晶准周期平面的二维模型)。这样导致了这排菱形两侧的简单正交相在 M 方向有一个小滑移。这排菱形实际上构成底心正交相, 晶胞参数为 $a = 0.90\text{nm}$, $c = 1.20\text{nm}$, 这也是十次准晶的相关晶体相, 如图中所示。图 3 中又有两个六边形一部分相重合的区域, 且这个区域的出现伴随着一个五边形与之相邻, 如图中 S 和 P 所示, 这显然是由于晶体不够完整局部存在缺陷的结果。由于 C_4 与 C_5 相之间的区别只是六

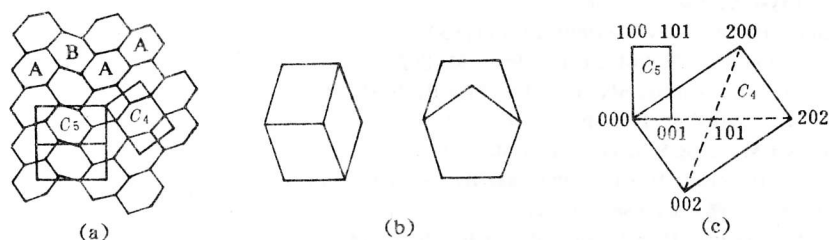


图 4 (a) 相关晶体相 C_4 、 C_5 在二维平面上的晶胞及二者关系示意图; (b) 六边形分解的示意图; (c) C_4 相的 $[010]$ 电子衍射谱和 C_5 相的 $[010]$ 电子衍射谱的叠加谱示意图

Fig. 4 (a) The unit cell drawings of the approximants C_4 and C_5 in two-dimensional plane and the relationship between them. (b) The decompositions of the elongated hexagon. (c) The $[010]$

EDP of the approximant C_4 coexisting with that of the approximant C_5

边形排列方式的不同,故有的区域以 C_4 相存在,有的区域以 C_5 相存在。如果把六边形进行分解,我们可以将它们分解成两个内角为 72° 的菱形和一个内角为 36° 的菱形,在高分辨象中如 W 所示。大家知道 Penrose 拼图有多种表现形式, Penrose 拼图也可以表示为含五边形和帽子的图形。在图 3 中亦出现了五边形和帽子的图形,如图中 R 所示。这样,对所观察到的高分辨象,我们可以把它理解成,高分辨象的二维点阵构成的拼图是由 Penrose 拼图有序化而得到的,因此两者之间有一定的联系。这与 C_4 和 C_5 都是十次对称准晶的相关晶体相,它们与十次准晶有一定联系的情况是相符合的。图 4(a)为 C_4 相和 C_5 相在二维平面上的晶胞及二者关系的示意图。图 4(b)为六边形分解为两个内角为 72° 的菱形和一个内角为 36° 的菱形,以及六边形分解为一个五边形和一个帽子的示意图。图 4(c)为 C_4 相的 $[010]$ 衍射谱与 C_5 相的 $[010]$ 衍射谱的叠加谱示意图。

4 结 论

在用静高压熔态淬火方法获得的 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金中,首次观察到十次准晶的两个新相关相 C_4 和 C_5 ,其电子衍射谱中强斑点呈现出十次准晶相的衍射谱特征;其高分辨象表明, C_4 与 C_5 有着密切的关系,且具有 Penrose 拼图的一些特征,可以认为相关相 C_4 和 C_5 的高分辨象是 Penrose 拼图有序化的结果。这两个准晶相关晶体相在以往的实验中没有被观察到过,这表明静高压熔态淬火方法在截获中间亚稳相方面是非常有利的。利用静高压熔态淬火方法的低冷却速率和压力可调的优势,结合电子衍射等结构分析手段继续深入研究准晶相关相的形成和结构转化,必将会得到更全面的准晶——晶体结构转化的信息。

感谢郭可信先生、张泽、李兴中同志的支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. Phys Rev Lett, 1984, 53:1951
- 2 Elser V, Henley C L. Phys Rev Lett, 1985, 55: 2883
- 3 Duneau M, Katz A. Phys Rev Lett, 1985, 54:2688
- 4 Elser V. Acta Cryst A, 1986, 42:36
- 5 Zhang H, Kuo K H. Phys Rev B, 1990, 42(14):8907
- 6 Daulton T L, Kelton K F. Phil Mag Lett, 1991, 63:257
- 7 Edagawa K, Suzuki K, Ichihara M, et al. Phil Mag B, 1991, 64:629
- 8 Song S, Wang L, Ryba E R. Phil Mag Lett B, 1991, 63: 335
- 9 Dong C, Dubois J M, Kang S S, et al. Phil Mag B, 1992, 65:107
- 10 Liao X Z, Kuo K H, Zhang H, et al. Phil Mag B, 1992, 66:549
- 11 张 强, 苏文辉. 高压物理学报, 1988, 2(1):58
- 12 Su Wenhui, Zhang Qiang. High Pressure Research, 1990, 4:432
- 13 禹日成, 许大鹏, 苏文辉, 等. 高压物理学报, 1993, 7(3):208
- 14 禹日成, 许大鹏, 苏文辉, 等. 高压物理学报, 1994, 8(2):141

APPROXIMANTS C_4 and C_5 OF THE DECAGONAL QUASICRYSTAL IN $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ ALLOY OBTAINED BY QUENCHING FROM MELTING STATE UNDER HIGH STATIC PRESSURE

Yu Richeng¹, Xu Dapeng¹, Su Wenhui^{1,2,3}, Pang Yanxin¹

(1. *Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*)

(2. *International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015, China*)

(3. *Centre for Condensed and Radiation Physics, CCAST(World Lab.),*

P. O. Box 8730, Beijing 100080, China)

ABSTRACT Two new approximants of the decagonal quasicrystal were found in the $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ alloy, which was prepared by quenching from melting state under high static pressure (7.0 GPa). The lattice parameters of the approximants were $a = 1.38\text{nm}$, $b = 1.6\text{nm}$, $c = 2.0\text{nm}$ (C_4 B-type orthorhombic crystalline phase); $a = 1.20\text{nm}$, $b = 1.60\text{nm}$, $c = 2.30\text{nm}$ (C_5 , P-type orthorhombic crystalline phase), respectively. They were also studied by means of high-resolution electron microscopy (HREM). It was found that there was a close relationship between them. The HREM pattern can be regarded as an ordered one of Penrose tiling.

KEY WORDS approximant of quasicrystal, AlCoNiTb alloy, high-static pressure, quenching from melting state.