

准晶材料

Quasicrystalline Materials

董四 著

国防工业出版社

准晶材料

Quasicrystalline Materials

董 陶 著



国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

准晶材料/董闯著. —北京:国防工业出版社,1998.7
ISBN 7-118-01915-1

I. 准… II. 董… III. 准晶体-工程材料:无机材料
IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 08445 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

开本 850×1168 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 171 千字

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000 册 定价:20.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。

4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第二届评审委员会组成人员

名誉主任委员

主任委员

副主任委员

秘书长

委员

(按姓氏笔划为序)

怀国模

黄 宁

殷鹤龄

曾 铎

刘琯德

尤子平

刘 仁

何新贵

范学虹

侯 迁

崔尔杰

高景德 陈芳允

朱森元 朵英贤

何庆芝 何国伟

宋家树 张汝果

胡万忱 柯有安

侯正明 莫梧生

前 言

一个学者的最大心愿莫过于出版自己的学术专著,而对于许多青年学者来说,出书更是遥远的事情。因此当国防科技图书出版基金评审委员会同意全额资助本书的出版时,我感到万分荣幸和感激,这反映了全社会对科技事业的支持和对青年学者的重视。

本书介绍一种新型金属材料:准晶材料。这种材料以非周期而有序的原子结构为特征,具有五次、十次等特殊对称性。准晶的历史可追溯到 1974 年,当时英国数学家彭罗斯(Penrose)发现了用两种拼块堆砌的非周期五次对称拼图。随后英国晶体学家麦凯(Mackay)将它引入晶体学,获得具有明锐衍射斑的五次对称傅里叶变换图谱。80 年代初,美国学者斯坦哈特(Steinhardt)就已经讨论了这类有序结构的晶体学特征。几乎与此同时,以色列材料科学家谢切曼(Shechtman)于 1982 年在 Al-Mn 急冷合金中观察到真正的五次对称电子衍射图,在美国物理学家凯恩(Cahn)和法国晶体学家格拉其亚(Gratias)的帮助下,他们终于认识到这是一种新的固体结构,在首次投稿被拒绝后,他们的论文于 1984 年末在国际权威杂志《物理评论快报》上发表,引起世界范围的关注,准晶研究从此得到迅速发展。

准晶同超导体一道被列为 80 年代凝聚态物理两大重大进展,至今仍然被认为是该领域的科学前沿,它们不仅带来了传统晶体学的一场革命,而且对材料科学的各个领域产生深远的影响。经过十余年的研究,人们已经基本了解该材料的结构、制备和性能,初步认识到其应用潜力。如法国学者研制出准晶不粘锅,近期的研究成果又揭示出准晶作为隔热、储氢和吸收太阳能材料的前景。

国内准晶研究开展较早,几乎与国外同步。中科院沈阳金属研

研究所郭可信先生所领导的研究组于 1984 年发现了 $\text{Ti}_2(\text{Ni}, \text{V})$ 急冷合金中的二十面体准晶, 这是首例非 Al 基准晶相。随后, 又发现了一系列新准晶种类, 包括 Ti_2Fe 二十面体准晶、硅化物准晶、稳定十次准晶和八次准晶。准晶研究被列为国家自然科学基金重大项目而得到迅速发展, 中科院北京电镜室、中科院沈阳金属研究所、大连理工大学、中科院物理研究所、武汉大学、华南理工大学、湘潭大学、中南大学等单位的工作在国际上颇有影响, 国内的准晶研究是能够在国际上占有领先地位的少数基础研究领域之一。

不能不指出, 准晶在国内仅限于少数晶体物理学者的研究, 尚未为广大材料科研人员所熟悉, 因而造成准晶的基础研究和应用开发严重脱节, 与国外发展很不相适。目前国内尚无内容全面的准晶专著, 希望本书能够让从事材料研究的科研人员较全面地了解这门新领域, 以此来推广准晶研究。为此, 本书选择了微观结构、形成机制、性能及应用等方面的内容, 涉及领域较广。我从事了十余年的准晶研究, 这些工作为本书提供了写作基础和具体素材, 同时本书大量引用了有关研究的国际最新结果, 使读者除了对准晶这种新材料有个概况的了解外, 还能够得到研究动态信息。

本书的完成得益于许多方面的大力支持。借此机会, 我首先要感谢尊师郭可信院士和杜博瓦教授, 本书的出版是我能给予他们的最好回报。我感谢国防科技图书出版基金评审委员会给予本书的基金资助。我还要感谢国家自然科学基金委员会和国家教育委员会, 本书的一些内容是近年来在它们的资助下所获得的科研成果。大连海事大学黑祖昆教授审阅了全书, 提出了许多详细意见和宝贵指导, 我向他表示感谢。

由于本书内容繁杂, 而且准晶研究还在不断地发展中, 因此肯定会有不足之处, 恳请读者给予指正。

著 者

一九九八年二月四日

目 录

第一章 准晶基础知识	1
第一节 准晶理论	1
一、准晶概念	1
二、准晶几何模型	4
第二节 准晶材料	28
一、准晶合金系与分类	28
二、准晶的制备与分析	31
三、准晶原子结构模型	34
第二章 准晶的形成机制与相图	37
第一节 准晶形成的休谟-饶赛里规律	37
一、合金相形成机制	37
二、准晶的休谟-饶赛里规律	42
第二节 准晶相图特征:三元准晶相图上的等电子浓度线	45
一、三元准晶相图上的等电子浓度线	46
二、类似相的价电子浓度新判据	62
第三章 准晶的相变与生长	65
第一节 亚稳准晶的生长	65
第二节 稳定准晶的相变与生长	66
一、Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅ 常规铸造合金中的相变	67
二、Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀ 常规铸造合金中的相变	79
三、Al ₆₅ Cu _{17.5} Co _{17.5} 合金中的相变过程	91
四、准晶相变特征小结	97
第四章 准晶和类似相的结构联系	98
第一节 急冷 Ti ₂ Fe 二十面体准晶及其类似相	98

一、透射电镜实验观察	98
二、Ti-Fe 系中的类似相	102
第二节 急冷 Al ₆ Co 十次准晶	105
第三节 Al-Cu-过渡金属合金系中的类似相	106
一、Al-过渡金属二元类似相 Y-Al ₃ Mn	106
二、准晶成分附近的类似相	109
三、以 Al-Cu 二元系为基的 B2 超结构类似相	123
第四节 类似相的高维空间描述	153
一、准晶及类似相的高维空间投影	153
二、B ₂ 和 τ 2 结构与基本二十面体的结构关系	155
第五章 准晶的性能和应用	158
第一节 准晶性能	158
一、电性能	158
二、热传导特性	161
三、磁性能	164
四、力学性能	161
五、其它性能	170
第二节 准晶应用	171
一、不粘锅涂层	171
二、热障膜	172
三、选择吸收太阳光膜	173
四、储氢材料	174
五、准晶复合材料	174
六、小结	175
附录	176
附录 1 二十面体准晶的指数表	176
附录 2 十次准晶的指数表	187
主要参考文献	200

Contents

Chapter 1 Basis of quasicrystals	1
Section 1 Theory	1
1 Concept of quasicrystals	1
2 Geometrical models	4
Section 2 Quasicrystalline Materials	28
1 Quasicrystalline alloy systems and classifications	28
2 Elaboration and analysis	31
3 Atomic models of quasicrystals	34
Chapter 2 Formation mechanism and phase diagrams of quasicrystals	37
Section 1 Hume-Rothery rule governing quasicrystal formation	37
1 Formation mechanism of alloy phases	37
2 Hume-Rothery rule in quasicrystals	42
Section 2 Phase diagram characteristics: the e/a - constant lines in ternary quasicrystalline phase diagrams	45
1 The e/a -constant lines in ternary quasicrystalline phase diagrams	46
2 New criterion for approximants based upon valence electron concentration	62
Chapter 3 Phase transitions and growth of quasicrystals ...	65
Section 1 Growth of metastable quasicrystals	65
Section 2 Phase transitions and growth of stable quasicrystals	66

1	Phase transitions in the Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅ alloy	67
2	Phase transitions in the Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀ alloy	79
3	Phase transitions in Al ₆₅ Cu _{17.5} Co _{17.5} alloy	91
4	Summary on phase transitions in quasicrystals	97
Chapter 4 Structural relationship between quasicrystals and approximants		98
Section 1	Quasicrystal and approximants in a rapidly solidified Ti ₂ Fe icosahedral alloy	98
1	TEM observation	98
2	Approximants in Ti-Fe system	102
Section 2	Decagonal quasicrystal in a rapidly solidified Al ₆ Co alloy	105
Section 3	Approximants in Al-Cu-TM systems	106
1	Binary Al-TM approximant: Y-Al ₃ Mn	106
2	Approximants near the composition of quasicrystals	109
3	B ₂ -superstructure approximants comprising mainly of Al and Cu	123
Section 4	High dimensional description of approximants	153
1	Projection from hyper-dimensional space for quasicrystals and approximants	153
2	Structural relationship between B ₂ , τ_2 and the basic icosahedron	155
Chapter 5 Properties and Applications of Quasicrystals		158
Section 1	Properties	158
1	Electronic properties	158
2	Thermal transport properties	161
3	Magnetic properties	161
4	Mechanical Properties	164
5	Other properties	170
Section 2	Applications of Quasicrystals	171

1	Non-stick coating for cooking ovens	171
2	Thermal barrier layer	172
3	Selective Solar absorption film	173
4	Hydrogen storage	174
5	Composite materials	174
6	Summary	175
Appendices		176
Appendix 1	Index table for the icosahedral quasicrystal	176
Appendix 2	Index table for the decagonal quasicrystal	187
Principal references		200

第一章 准晶基础知识

第一节 准晶理论

准晶研究可追溯到1974年,即准晶的实验发现之前约10年,英国数学家彭罗斯设计出一种准周期拼图。这种后来以彭罗斯命名的拼图首次用两种拼块按照严格的拼接规则构成了准周期图形,拼块是锐内角分别为 36° 和 72° 的菱形单元。这样的准周期图形对晶体学产生了深远影响。在80年代初晶体学家将彭罗斯拼图引入晶体学,获得五次对称的傅里叶变换图谱,并提出了准点阵的概念。可见,在实验发现之前,准晶的概念已经被数学家和晶体学家从彭罗斯拼图中抽象出来。

真正的实验证据被以色列科学家谢切曼等人于80年代初在Al-Mn急冷合金中观察到,这一发现带来了传统晶体学的一场革命,并对材料科学的各个领域均产生深远的影响。随后人们陆续在其它的合金体系中找到各类准晶,对称性也扩展到八次、十次和十二次,表明准晶的确代表了一种新的固态结构。

一、准晶概念

准晶的概念是相对于晶体而提出的,在准晶发现之前,人们通常认为固态物质仅有两种形态,即晶体和非晶体。前者的结构可用一个结构单元的周期性排列来描述;后者则结构无长程有序,不存在任何对称性,仅有近程有序性。晶体的周期性限制了可能的对称操作,如图1.1所示,作用于A点的对称操作将B移到 B' ,转角为 α ,再次施加该操作又生成 B'' 点。 A 、 B 、 B' 和 B'' 均为等效点,它们位于同一个周期点阵上。如以A为原点,矢量 $\overline{AB}$ 为一个基轴,即

1107934

$\overline{AB} = |\overline{AB}|(1, 0)$, 则有 $\overline{AB'} = |\overline{AB}|(\cos\alpha, \sin\alpha)$, $\overline{AB''} = |\overline{AB}|(\cos 2\alpha, \sin 2\alpha)$ 。而后者可以表述为 $\overline{AB''} = |\overline{AB}|(-1 + 2\cos^2\alpha, 2\cos\alpha\sin\alpha) = -\overline{AB} + 2\cos\alpha \cdot \overline{AB'}$, 即 $2\cos\alpha$ 为一个整数 m , $m/2$ 只能取 $-1, -1/2, 0, 1/2, 1$, 对应的 α 为 $\pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3, 0$, 因此晶体点阵可能的对称轴次为二次、三次、四次、六次和一次。五次对称和高于六次的对称性不可能在晶体点阵中存在。

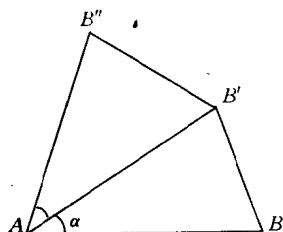


图1.1 作用于A点的对称操作将B移到B'和B''

但是,谢切曼等人观察到具有五次对称的单晶电子衍射图谱,并且衍射点呈非周期排布。我们在Ti₂Fe急冷合金中也发现了类似的合金相,图1.2是其五次、三次和二次对称的电子衍射图,这清楚地表明了这种相的空间二十面体对称性,而且斑点明锐,反映出结构的长程有序性。这些特征清楚地表明,它既不是晶体,也不是非晶体,必须用全新的概念来描述。这种结构被称为准周期晶体,译自英文Quasi-periodic Crystal,简称为准晶体(Quasicrystal)。其定义为:准晶是同时具有长程准周期性平移序和非晶体学旋转对称性的固态有序相。准周期性和非晶体学对称性构成了准晶定义的两个核心。

在准周期引起人们注意以前,在人们的通常印象中,长程有序是指无限的理想的周期平移。这种周期性的原子结构经过傅里叶变换就得到常见的明锐衍射峰,从而认为明锐衍射峰总是与周期性相联系的。60年代开始的非晶合金研究更加深了以上印象,非晶的无序结构不能产生布拉格衍射,其衍射特征是漫散的宽峰。然而

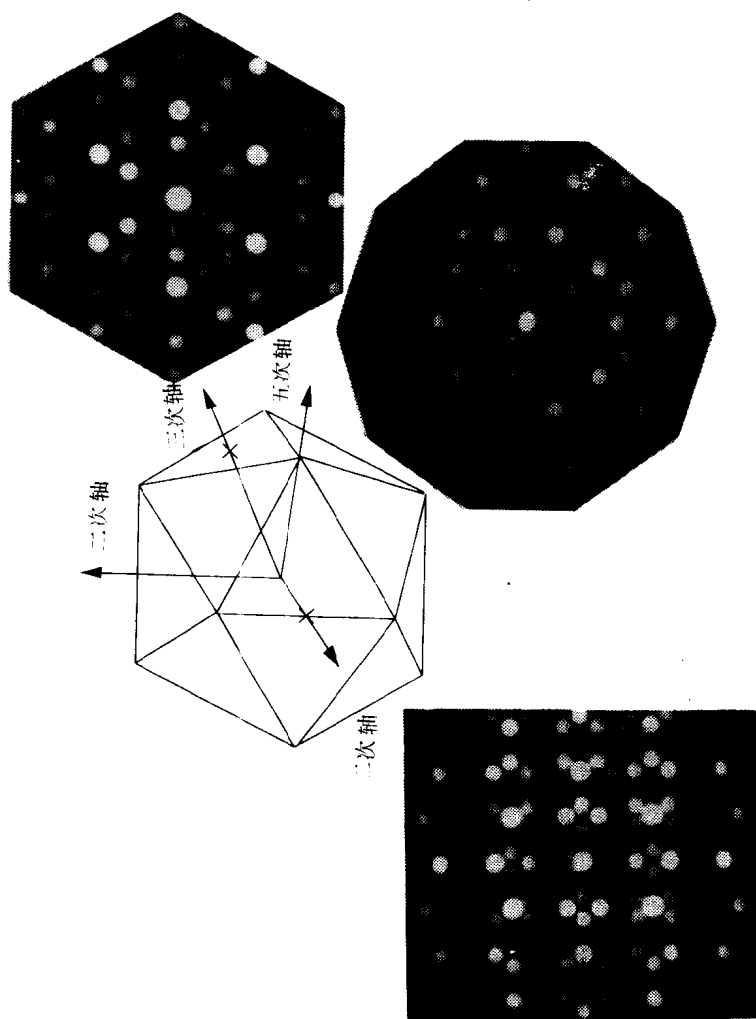


图1.2 Ti_{2}Fe 二十面体准晶电子衍射谱的空间排列

人们几乎忘记周期性并非是产生布拉格衍射的必要条件。例如, 一个一维结构由 $a \times L$ 和 $b \times L$ 两种长度的周期构成, 其傅里叶变换仍然为狄拉克函数:

$$F_{h,h'} = \sum \delta[Q_{h,h'} - 2\pi(h/a + h'/b)/L] \quad (1-1)$$

如果 a/b 比值为无理数, 须引入两个指数 (h, h') , 这使得倒易空间密布衍射峰, 但这些衍射峰保持了明锐的特点。

从式(1-1)我们可以看出, 长程有序的非周期结构也可以产生明锐衍射峰。无周期而长程有序的结构, 且其傅里叶变换谱由这样连续密集而明锐的衍射峰所组成, 被称为准周期结构。准周期格点位置可被描述为有限数目的、彼此非公度的周期函数的叠加。从这个意义上讲, 准晶也是非公度晶体之一, 只不过普通非公度晶体有一个基础的周期点阵, 因而其对称性与普通晶体一样^①。

因此, 准周期并非准晶所独有。非晶体学对称性实际上是准晶的最典型的特征。非晶体学对称性要求非周期性结构, 但非周期性结构不一定是准晶。这在本质上反映了取向序。即联系相邻原子或原子团的键有长距离的取向一致性。通常用对称性的次数(也是最高的对称性)来给准晶命名。如表1-1所列, 常见的准晶有五次(又因对称性的空间分布满足二十面体点群而常称为二十面体准晶)、八次、十次、十二次等。除了二十面体准晶是三维的外, 其余均为二维准晶, 即沿着高次转轴方向的结构呈周期排列, 而与其垂直的原子面为准周期面。

为更好地理解准晶的概念, 下面给出几个简单的准晶几何模型。尽管没有涉及到原子, 它们基本代表了准晶的结构特征。

二、准晶几何模型

1. 一维准晶模型——菲博纳奇(Fibonacci)序列

^① 严格地讲, 准晶和非公度结构还是可区分的; 如果一个结构内存在两种以上的周期, 其比值为无理数, 且该比值由结构的点群对称性所决定(例如在二十面体准晶中, 这一比值为与五次对称有关的黄金均值 $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2 \approx 1.618$, 该值又称黄金分割数), 则结构为准晶, 否则为非公度结构。