САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

М. А. Корчагин, Б. Б. Бохонов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

На примере двух составов системы Al–Ni–Co показана возможность получения стабильных декагональных квазикристаллов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Определены скорость и температура горения. Приведены результаты электронномикроскопического и рентгенофазового изучения полученных квазикристаллов.

Ключевые слова: СВС, квазикристаллы, электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В 1984 г. Д. Шехтманом с соавторами было опубликовано сообщение о получении фазы состава Al₆Mn, обладающей осью симметрии 5го порядка, что подтверждалось данными электронной микродифракции [1]. Это сообщение буквально вызвало революцию в кристаллографии. До сих пор основным постулатом классической кристаллографии было утверждение, что кристаллы могут иметь оси симметрии только 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков, что связывалось с невозможностью, с точки зрения обычной геометрии, упаковывать трехмерное пространство полиэдрами с осями симметрии 5-го, 7-го и более высоких порядков [2].

Открытая Шехтманом новая фаза не могла быть отнесена к аморфным веществам, у которых наблюдается только ближнее упорядочение атомов и нет трансляционной симметрии. Рентгенограммы и электронограммы аморфных веществ представляют собой размытые галло. На электронограммах же полученной новой фазы имелись четкие рефлексы, и их расположение подтверждало икосаэдрическую точечную группу симметрии, не совместимую с трансляционной симметрией. Расположение рефлексов было квазипериодичным с расстоянием $d_n = d_{n-1}\tau$, где τ — иррациональное число, равное $(1 + \sqrt{5})/2$, n = 1, 2, 3, ...Таким образом, новая фаза по степени упорядочения занимала промежуточное положение между кристаллическими и аморфными фазами. Поэтому в теоретическом плане проблема описания структуры таких фаз, получивших название икосаэдрических фаз или квазикристаллов, связана с ревизией фундаментальных положений классической кристаллографии и, прежде всего, с отказом от требований строгой периодичности как необходимого условия для наличия в кристалле осей симметрии дальнего порядка. Само существование квазикристаллов и установление их структуры свидетельствуют, что можно построить многочастичные объекты, обладающие дальним порядком и произвольной симметрией. В этом состоит обобщение классической кристаллографии [3]. Дифрактограммы квазикристаллов могут отвечать симметрии, не соответствующей ни одной решетке Браве, хотя и имеют четкие брегговские пики.

Последовавшие за открытием Шехтмана многочисленные исследования привели к расширению класса соединений, обладающих такой необычной апериодической структурой. Достигнут существенный прогресс в области разработки новых методов их получения, изучении свойств, структуры и возможного практического применения [4–10]. Были синтезированы квазикристаллы, обладающие периодичностью только в одном из трех кристаллографических направлений и получившие название декагональных квазикристаллов [11]. В первые годы после открытия были синтезированы только метастабильные квазикристаллы. В 1987 г. обнаружены первые стабильные квазикристаллы в сплаве Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ [12]. К настоящему времени исследование тройных и бинарных интерметаллических соединений привело к обнаружению квазикристаллических фаз (как икосаэдрических, так и декагональных), обладающих термической устойчивостью в широком интервале температуры [13, 14].

Одним из наиболее распространенных методов получения метастабильных и стабильных квазикристаллических фаз является быстрая закалка жидких расплавов при скоростях охлаждения порядка 10⁶ К/с. Успешно применяются и более традиционные методы. Так, стабильные декагональные квазикристаллы состава Al₇₀Ni₁₅Co₁₅ были выращены из расплава по методу Чохральского [15]. Декагональные квазикристаллы состава Al_{72 5}Co₂₀Ni_{7 5} получены после длительного отжига (20 дней при 950 °C) и обычной закалки сплава [16]. Монофазные декагональные квазикристаллы Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ выращены как с применением специальной левитационной установки при кристаллизации переохлажденных расплавов [17], так и при обработке сплавов лазером [18]. Квазикристаллическая фаза Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ высокого качества получена при помощи метода плавающей зоны [19]. Возможность выращивания квазикристаллов довольно больших размеров показана в работах [20, 21].

Для получения метастабильных и стабильных квазикристаллических фаз применяется и метод механического сплавления. Так, в [22–26] впервые с использованием этого метода из элементарных порошков получены квазикристаллические фазы в системах Mg–Zn– Al и Mg–Cu–Al. В настоящее время механическое сплавление применяется для получения как метастабильных, так и стабильных квазикристаллов [27–29].

Одними из наиболее популярных и широко исследуемых систем, в которых наблюдается образование квазикристаллических структур, являются композиции, в которых доминирует алюминий (сплавы Al–TM, где TM (переходные металлы)=Ni, Co, Fe, Cu).

В этой связи следует отметить, что двойные составы данных тройных композиций, благодаря высоким значениям теплоты образования конечных продуктов, являются типичными представителями систем, в которых возможно осуществление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Поэтому, основываясь на имеющихся в литературе данных по СВС интерметаллических соединений в двойных системах алюминий — никель и алюминий — кобальт [30], можно было бы предположить, что существует возможность осуществления СВС и в тройной системе, при соотношении компонентов, отвечающем составу фаз стабильных квазикристаллов.

В настоящей работе предпринята попытка получения стабильных декагональных квазикристаллов с использованием метода CBC и исследования структурных и морфологических характеристик полученных образцов. В качестве объектов исследования выбраны составы хорошо известных стабильных декагональных квазикристаллических фаз Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ и Al₇₂Ni₂₀Co₈.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтез стабильных квазикристаллических фаз осуществлялся в две стадии. На первой стадии смесь порошков алюминия (марки ПА-4), карбонильного никеля (ПНК-1Л5) и карбонильного кобальта (ПК-1) была подвергнута предварительной механической активации в течение 30 с в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [31] в среде аргона. Объем каждого из двух барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 600 м/с².

Так как основная часть продуктов механической активации представляет собой плотные пластинчатые агломераты с размерами вплоть до нескольких миллиметров, их не удается спрессовать. Поэтому СВС проводили на образцах насыпной плотности в среде аргона. Инициирование СВС осуществляли нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током.

Для измерения скорости (U_b) и температуры горения (T_b) использовались расположенные на определенном расстоянии вольфрамрениевые термопары диаметром 100 мкм. Сигналы термопар записывались шлейфовым осциллографом H-117/1.

Реакционные смеси после механической активации и продукты CBC исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием Си K_{α} -излучения. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопах JSM-T20 и JEM-2000 FX-II фирмы «JEOL».

Квазикристаллы обоих составов довольно хрупкие, поэтому образцы для РФА готовились растиранием продуктов СВС в агатовой ступке. Самая мелкая фракция полученного порошка использовалась и для исследования на просвечивающем электронном микроскопе. Частицы порошков методом сухого препарирования наносились на специально приготовлен-



Рис. 1. Микрофотография оплавленной частицы в продуктах горения состава 75Al–12Ni–16Co



Рис. 2. Микрофотография декагональных квазикристаллов состава $\rm Al_{72}Ni_{20}Co_8$

ные поддерживающие углеродные пленки с отверстиями. Для изучения выбирались наиболее тонкие участки частиц.

Для исследования особенностей строения внутренних областей и пор на сканирующем электронном микроскопе самые крупные частицы продуктов CBC (диаметром 1 ÷ 2 мм) раскалывались на две-три части.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во-первых, следует отметить, что в смесях исходных порошков металлов без предварительной механической активации не удается осуществить СВС. Однако уже после 30-секундной механической активации локальное инициирование процесса кратковременным тепловым импульсом от нихромовой спирали приводит к возникновению фронта реакции, самопроизвольно распространяющегося по образцу. Измеренные скорости продвижения фронта реакции и максимальные температуры процесса составляют $U_b = 0.95$ мм/с и $T_b = 820$ К для состава ${\rm Al}_{72}{
m Ni}_{20}{
m Co}_8$ и U_b = 0,95 мм/с и $T_b = 860 \text{ K}$ для состава $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$. Режим горения стационарный, но фронт горения очень неровный, что, безусловно, связано с большими размерами агломератов.

Во фронте горения происходит плавление пластинчатых агломератов. Продукты CBC состоят из слабоспеченных, почти сферических частиц диаметром до 1 ÷ 2 мм. На рис. 1 показан внешний вид одной из таких частиц.

Здесь следует отметить, что измеренные значения T_b оказываются ниже температур

плавления даже самых легкоплавких эвтектик в системах Ni–Al (913 K) и Co–Al (930 K) [32]. Скорее всего, это расхождение также объясняется строением исходных образцов. Контакт термопар в образце насыпной плотности, состоящем из крупных пластинчатых агломератов, недостаточно хороший, и термопарами измеряются не истинные значения T_b , а некоторая фоновая температура внутри образца.

Основными особенностями термограмм волны горения в исследованных составах после предварительной механической активации являются невысокая скорость подъема температуры в ведущей зоне и очень протяженная зона догорания. На участке основного тепловыделения наблюдается несколько плавных перегибов, свидетельствующих о многостадийности взаимодействия реагентов в ведущей зоне. Средняя скорость повышения температуры на этом участке термограммы составляет всего 120 К/с. За зоной основного тепловыделения наблюдается очень протяженная зона дополнительного тепловыделения, в которой в течение 12÷13 с температура повышается еще примерно на 100 К. Затем следует длительная стадия остывания продуктов СВС. От максимального значения T_b температура уменьшается на 100 К за 20÷22 с.

Такой характер термограмм и измеренные значения T_b позволяют предположить, что максимальные температуры в волне горения лимитируются температурами плавления самых легкоплавких эвтектик в исследуемых составах. Основное тепловыделение, по-видимому,



Рис. 3. Рентгенограммы исходной смеси реагентов состава 72Al–12Ni–16Co после 30-секундной механической активации в планетарной шаровой мельнице (a) и продуктов горения этого состава (δ)

происходит за счет растворения и взаимодействия реагентов в жидкой эвтектике. Очень протяженная зона догорания и остывания продуктов горения обусловлена дополнительным тепловыделением за счет кристаллизации конечных продуктов.

Внутри частицы продуктов CBC содержится большое количество крупных пор, в которых наблюдаются ограненные вытянутые кристаллы (рис. 2). Участки продуктов между порами состоят из таких же столбчатых кристаллов, но более плотноупакованных и спекшихся под различными углами. Образование отдельных ограненных кристаллов внутри крупных пор, по-видимому, связано с хорошо известным в металлургии явлением роста равновесных кристаллов и дендритов в усадочных раковинах при медленном затвердевании отливок.

На рентгенограммах образцов после 30секундной механической активации смесей исходных порошков рефлексы металлов несколько уширены, но их положение и относительные интенсивности хорошо согласуются с табличными рентгеновскими данными. Из анализа рентгенограмм продуктов горения и сравнения полученных данных с результатами, приведенными в [19], следует, что после проведения CBC в составах 72Al–12Ni–16Co и 72Al– 20Ni–8Co образуются стабильные декагональные квазикристаллические фазы. Причем для первого состава на рентгенограммах присутствуют только рефлексы фазы Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ (рис. 3), а для второго состава наряду с рефлексами квазикристаллической фазы Al₇₂Ni₂₀Co₈ присутствуют и небольшие по интенсивности рефлексы интерметаллида NiAl₃ (рис. 4).

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что декагональные кристаллы в продуктах горения имеют вид вытянутых декапризм, длина которых составляет 300÷400 мкм, а диаметр 30÷40 мкм (см. рис. 2). Известно, что декагональные квазикристаллы в системе Al–Ni–Co растут преимущественно вдоль оси симметрии 10-го порядка [13]. На рис. 5 приведена микрофотография отдельного квазикристалла фазы Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ с десятью гранями.

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе подтвердили, что продук-



Рис. 4. Рентгенограммы исходной смеси реагентов состава 72Al–20Ni–8Co после 30-секундной механической активации в планетарной шаровой мельнице (a) и продуктов горения этого состава (δ)

ному пучку



<u>10 нм</u>

Рис. 5. Микрофотография декагонального квазикристалла состава $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ с десятью гранями

Рис. 6. Микрофотография внутреннего строения квазикристалла состава Al₇₂Ni₁₂Co₁₆: ось симметрии 2-го порядка параллельна электрон-

ты CBC состоят из стабильных декагональных квазикристаллов. На рис. 6 приведено изображение высокого разрешения тонкой структуры образующихся квазикристаллов. Микродифракционные картины подобных участков характеризуются наличием оси симметрии 2-го порядка (рис. 7,a). Для сравнения различий вида дифракционных картин в зависимости от ориентации квазикристалла на рис. 7, 6приведена картина микродифракции, полученная при ориентации параллельно электронному пучку оси симметрии 10-го порядка. Сле-



Рис. 7. Картины микродифракции декагональных квазикристаллов при ориентации параллельно электронному пучку оси симметрии 2-го порядка (*a*) и оси симметрии 10-го порядка (*б*)

дует отметить, что для дифракционных картин с осью симметрии 2-го порядка характерно наличие размытых рефлексов. Такая особенность на дифракционных картинах декагональных квазикристаллов с осью симметрии 2-го порядка наблюдается достаточно часто [33]. В работе [34] образование подобных диффузных рефлексов связывают с наличием периодичности 0,8 нм и нарушением упаковки кластеров, формирующих периодическую структуру в направлении оси 2-го порядка.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что с помощью CBC в тройных металлических системах можно получать стабильные квазикристаллы.

К особенностям CBC квазикристаллических фаз в исследованных составах следует отнести обнаруженный эффект инициирования горения только после предварительной механической активации. Как показано в работе [35], возможность проведения CBC после предварительной активации в низкокалорийных смесях обусловлена рядом факторов, создающих более благоприятные условия для взаимодействия реагентов в режиме горения: это и диспергирование реагентов с образованием плотных межфазных границ между ними в формирующихся пластинчатых агломератах, и создание высокой концентрации неравновесных дефектов различного сорта, и разрушение оксидных слоев, покрывающих поверхность исходных металлов, и высокие значения запасенной в результате механической активации энергии. Все эти процессы способствуют взаимной диффузии реагентов и приводят к возможности осуществления СВС в данных составах без предварительного подогрева реакционной смеси.

Присутствие в продуктах CBC состава 72Al–20Ni–8Co (кроме квазикристаллической фазы) небольшого количества интерметаллида NiAl₃, вероятно, связано с негомогенностью порошковой смеси после кратковременной механической активации. Поскольку для данного состава характерно небольшое количество кобальта, стабилизирующего образование декагональной фазы, то, по-видимому, 30-секундная активация не приводит к равномерному распределению кобальта по всему объему образца. Это и обусловливает возможность образования NiAl₃ в некоторых участках образца наряду с квазикристаллической фазой.

Увеличение продолжительности механической активации для данного состава нежелательно, так как из-за высокого содержания пластичного алюминия в образцах это приводит к сильному налипанию смеси на шары и стенки барабанов мельницы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в данной работе результаты показывают принципиальную возможность использования метода CBC для получения стабильных декагональных квазикристаллов в двух исследованных составах системы Al–Ni– Co. Очевидно, что данный способ может быть использован и в некоторых других системах, где возможно образование стабильных квазикристаллических фаз. Основным условием для выбора перспективной системы являются достаточно высокие отрицательные значения энтальпий образования конечных продуктов взаимодействия в двойной системе или в двойных «подсистемах» тройной системы. Исходя из этого наиболее перспективными для получения квазикристаллов методом CBC представляются системы, например, Al–Ni–Fe, Al–Pd– Mn, Al–Cu–TM (TM — переходные металлы) и т. п. [14].

Использование предварительной механической активации смесей реагентов не является строго обязательным. Очевидно, что при использовании предварительного подогрева или «химической печки» можно осуществить СВС и в неактивированных образцах исследованных составов. Например, в составе 72Al–16Co–12Ni нам удалось получить квазикристаллический продукт при использовании «химической печки» состава Ni + Al.

ЛИТЕРАТУРА

- Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W. Metallic phase with longrange orientational order and no translational symmetry // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951–1953.
- 2. **Физический** энциклопедический словарь. М.: Сов. энцикл., 1983.
- 3. Полухин В. А., Ватолин Н. А. Композиционные мотивы, ближний и дальний порядок в структуре металлических расплавов, стекол и квазикристаллов // Расплавы. 1987. Т. 1, вып. 5. С. 29–65.
- Shechtman D., Lang C. I. Quasiperiodic materials: discovery and recent developments // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 40–42.
- Tsai A. P. Metallurgy of quasicrystals: alloys and preparation // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 43–47.
- Archambault P., Janot C. Thermal conductivity of quasicrystals and associated prosses // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 48–53.
- Jenks C. J., Thiel P. A. Surface properties of quasicrystals // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 55–58.
- Besser M. F., Eisenhammer T. Deposition and applications of quasicrystalline coatings // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 59–63.
- Urban K., Feuerbacher M., Wollgaren M. Mechanical behavior of quasicrystals // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 65–68.
- Kelton K. F., Gibbons P. C. Hydrogen storage in quasicrystals // MRS Bull. 1997. V. 22, N 11. P. 69–72.
- Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T. New decagonal Al–Ni–Fe and Al–Ni–Co alloys prepared by liquid quenching // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30, P. 150–154.
- Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T. A stable quasicrystal in Al–Cu–Fe system // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 1505–1507.

- Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T. Stable decagonal Al–Co–Ni and Al–Co–Cu quasicrystals // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. P. 463–473.
- Tsai A. P. «Back to the Future» an account discovery of stable quasicrystals // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 31–38.
- Jeong H. T., Kim S. H., Kim W. T., et al. Growth of a decagonal Al₇₀Ni₁₅Co₁₅ single quasicrystal by the Czochralski method // J. Crystal Growth. 2000. V. 217. P. 217–221.
- Sugiyama K., Nishimura S., Hiraga K. Structure of a W-(AlCoNi) crystalline phase related to Al–Co–Ni decagonal quasicrystals, studied by single crystal X-ray diffraction // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 342. P. 65–71.
- Liu Y. C., Guo X. F., Yang J. H., et al. Decagonal quasicrystal growth in the undercooled A₁₇₂Ni₁₂Co₁₆ alloy // J. Crystal Growth. 2000. V. 209. P. 963–969.
- Liu Y. C., Yang G. C., Xu D. S., et al. Growth morphology of decagonal quasicrystal in laser resolidified Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 1095–1097.
- Sato T. J., Hirano T., Tsai A. P. Single-crystal growth of the decagonal Al/Ni/Co quasicrystal // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 545–552.
- Tsai A. P., Sato T. J., Guo J. Q., Hirano T. Growing perfect quasicrystals // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 250–252. P. 833–838.
- Canfiel P. C., Fisher Ian R. High-temperature solution growth of intermetallic single crystals an quasicrystals // J. Crystal Growth. 2001. V. 225. P. 155–161.
- Ivanov E., Konstanchuk I., Bokhonov B., Boldyrev V. Mechanochemical sinthesis of icosahedral phases in Mg–Al–Zn and Mg–Al–Cu alloys // React. Solids. 1989. V. 7. P. 167–172.
- Ivanov E., Bokhonov B., Konstanchuk I. Synthethis and process characterization of mechanically alloyed icosahedral phase Mg-Al– Zn // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 1409–1411.
- Bokhonov B., Konstanchuk I., Boldyrev V., Ivanov E. Stage formation of quasicrystals during mechanical treatment of Frank — Kasper phase Mg₃₂(Zn, Al)₄₉ // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 187. P. 207–214.
- Bokhonov B., Konstanchuk I., Boldyrev V., Ivanov E. HRTEM study of milling induced phase transition and quasicrystalline formation in Mg₃₂(Zn, Al)₄₉ cubic Frank — Kasper phase // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 153&154. P. 606–610.
- 26. Bokhonov B. B., Ivanov E. Y., Tolochko B. P., Sharafutdinov M. P. In situ study of structural transformations of Mg₁₄Al₁₅Zn₄₁ quasicrystals under heating // Mater. Sci.& Eng. 2000. V. A278. P. 236–241.
- 27. Takasaki A., Kelton K. F. High-pressure hydrogen loading in Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ amorphous and

quasicrystal powders synthesized by mechanical alloying // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 347. P. 295–300.

- Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Salimon A. I., et al. Quasicrystalline phase formation by heating a mechanically alloyed Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ powder mixture // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 312–314. P. 522–526.
- Salimon A. I., Korsunsky A. M., Shelekhov E. V., et al. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al–Cu–Fe quasicrystalline powders // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 1821–1833.
- Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
- 31. А. с. 975068 СССР. Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. 1982. № 43.

- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000.
- 33. Abe E., Tsai A. P. Structure of a metastable Al₃Ni decagonal quasicrystal: comparison with a highly perfect Al₇₂Ni₂₀Co₈ // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 342. P. 96–100.
- Saitoh K., Tanaka M. Stacking sequence of atom-cluster in decagonal quasicrystals and their approximants // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 342. P. 130–133.
- 35. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. І. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–69.

Поступила в редакцию 17/VI 2003 г.