

Al-Cu-Ni-Fe 四元体系中的准晶*

姜楠¹⁾ 王清¹⁾ 董闯^{1,2)}

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024

2) 中国科学院金属研究所国际材料物理中心, 沈阳 110016

摘要 铝基稳定准晶存在于三元体系中, 利用团簇线判据分析可知, 准晶的基础结构只需三个组元, 为了进一步确认是否存在四元准晶, 以等电子浓度和等原子尺寸判据作为指导, 分析了 Al-Cu-Ni-Fe 四元系中的合金相成分规律, 发现三元准晶并没有向四元过渡的倾向, 从而验证了团簇线判据的判断, 即在该体系不存在真正意义上的四元准晶。

关键词 准晶, 四元体系, 团簇线, 等电子浓度, 等原子尺寸

中图分类号 TG115.22

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)04-0374-05

QUASICRYSTALS IN Al-Cu-Ni-Fe QUATERNARY SYSTEM

JIANG Nan¹⁾, WANG Qing¹⁾, DONG Chuang^{1,2)}

1) State Key Laboratory of Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024

2) International Center for Materials Physics, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: DONG Chuang, professor, Tel: (0411)84708389, E-mail: dong@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50401020 and 50671018)

Manuscript received 2006-10-30

ABSTRACT Al-based stable quasicrystals exist only in ternary alloy systems. According to the cluster line rule, these quasicrystals require three constituent elements. For the objective of determining if there is any quaternary quasicrystal, the electron concentration and atomic size constant criteria were used to analyze the alloy phase evolution in the Al-Cu-Ni-Fe quaternary system. It is found that there is no evidence of any quaternary quasicrystal, which confirmed the conclusions of the cluster line rule, i.e., three elements are sufficient to form a stable Al-based quasicrystal.

KEY WORDS quasicrystal, quaternary system, cluster line, constant electron concentration, constant atomic size

至今已发现数百种准晶成分, 主要存在于二元和三元系^[1-3], 尤其在铝基三元系中存在大量的稳定准晶, 其成分区域很狭窄. 也有四元体系准晶的报道, 见表 1. 从表 1 可以看到, 四元体系中的准晶相可以分为 3 种类型: (1) 以急冷薄带或薄膜形式存在的亚稳态; (2) 第四组元含量很少, 可认为是第四组元掺杂; (3) 第四组元替代原三元中的某一组元. 因此这些准晶都不是真正意义上的四元稳定准晶相. 是否存在四元稳定准晶相是准晶领域的基本问题之一.

Qiang 等^[4] 报道, 三元准晶、二元准晶和第三组元位于三元相图上的一条成分直线 (即团簇线) 上, 体现在三元相图上为特殊二元团簇成分与第三组元的成分连线. 三

元稳定准晶成分均位于团簇线上, 两条团簇线的交点就是准晶成分^[5]. 它反映出三元准晶的基础结构构架是二元团簇加第三组元, 即三个组元足以构成准晶结构. 以 Al-Cu-Fe 三元体系为例, 该体系中含有的 Al-Cu 团簇为 Al₈Cu₃, 来自唯一富 Al 的二元 Al₂Cu 晶体相的 Cu 的近邻结构, 是以 Cu 为心的 Archimedes 反四棱柱结构; Al-Fe 团簇为 Al_{10.7}Fe₂ 二十面体, 来自于 Al₁₃Fe₄ 相的一个 Fe 的近邻配位结构, 两种团簇均满足拓扑密堆. 在 Al-Cu-Fe 三元相图中 (图 1), Al_{10.7}Fe₂-Cu 和 Al₈Cu₃-Fe 两条团簇线相交于 Al₆₄Cu₂₄Fe₁₂, 与实验值误差在 1% (原子分数) 以内, 其平均电子浓度 $e/a=1.92$. 因此该三元准晶既可理解为 Al-Cu 团簇加上 Fe 的连接, 也可理解成 Al-Fe 团簇加上 Cu 的连接, 即三个元素就能够形成该准晶的基础结构, 并不需要第四个组元.

为了回答四元稳定准晶相是否存在, 需要利用成分判据指导四元准晶成分设计.

* 国家自然科学基金资助项目 50401020 和 50671018

收稿日期: 2006-10-30

作者简介: 姜楠, 女, 1982 年生, 硕士生

表 1 已报道的四元体系中准晶成分列表
Table 1 Quasicrystals in quaternary systems

Composition atomic fraction, %	State	Remark
Al _{89.5} Mn ₈ Si ₂ Be _{0.5} ¹⁾	Metastable	Alloying
Al ₉₃ Fe ₃ Cr ₂ Ti ₂	Stable	Alloying
Al ₉₃ Fe ₃ Cr ₂ V ₂	Stable	Alloying
Al ₉₃ Fe ₃ Cr ₂ Nb ₂	Stable	Alloying
Al ₉₃ Fe ₃ Cr ₂ Ta ₂	Stable	Alloying
Al ₄₀ Ge ₂₅ Cu ₁₀ Mn ₂₅	Stable	(Al, Ge)CuMn
Ti ₄₀ Zr ₂₀ Hf ₂₀ Ni ₂₀	Stable	Ti(Zr, Hf)Ni
Ti ₂₀ Zr ₄₀ Hf ₂₀ Ni ₂₀	Stable	(Ti, Hf)ZrNi
Al ₆₇ Ga ₄ Pd ₂₁ Mn ₈	Stable	Alloying
Al ₆₂ Cu ₂₀ Co ₁₅ Si ₃	Thin film	Alloying
Zr _{69.5} Cu ₁₂ Ni ₁₁ Al _{7.5}	Metastable	
Zn _{67.6} Mg _{19.4} Y _{8.1} Zr _{4.9}	Stable	Alloying
Al ₆₇ Ga ₄ Pd ₂₁ Mn ₈	Stable	(Al, Ga)PdMn

1) mass fraction, %

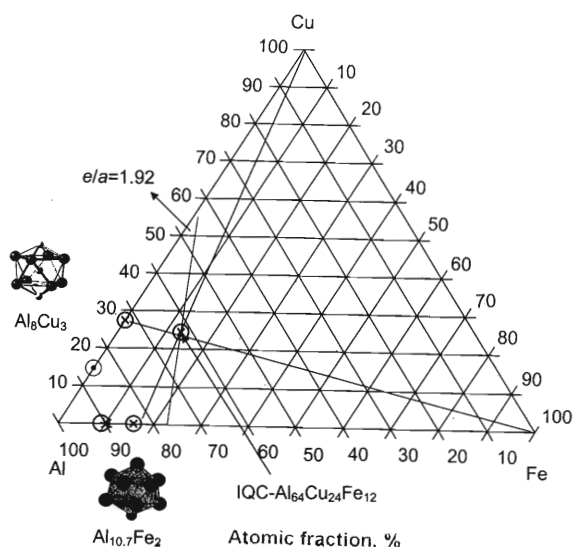


图 1 Al-Cu-Fe 三元系中团簇线及准晶位置

Fig.1 Cluster lines and quasicrystals in Al-Cu-Fe ternary phase diagram

上面提到的团簇线是一个有效的成分判据。但是,通过对大量铝基三元准晶的研究,发现满足团簇线的合金成分不一定能形成准晶,团簇线判据只是一个必要条件。例如,在 AlCuNi 三元体系中有 2 个满足团簇线规律的成分点 Al₁₀Cu_{3.75}Ni₃ 和 Al_{11.1}Cu_{1.9}Ni_{3.33},分别是 Al_{11.1}Cu_{1.9}-Ni 和 Al₈Cu₃-Ni 团簇线与 Al₁₀Ni₃-Cu 团簇线的交点,其中 Al_{11.1}Cu_{1.9} 为假想二十面体团簇,是仅考虑拓扑密堆条件计算得到的。但是在这两个成分均无准晶形成,因此准晶的形成还与其它条件相关。

前人已经确定准晶是电子相,根据准晶的 Hume-Rothery 规则,准晶的平均价电子浓度 e/a 有一定取值范围,由 Fermi 面与由强衍射所定义的 Brillouin 区相

切来确定。对于过渡族金属的价电子浓度,只能取用经验值^[6,7],对 Al-Li-Cu 和 Al-Cu-Fe 等二十面体准晶进行计算后,可以确定其 Fermi 球面的半径和强衍射峰的倒易矢量很接近,满足电子相要求。实际上电子浓度只是表象,它体现的是准晶形成的能带因素,它包含了电子浓度和 Fermi 能级附近的能带对称性,等电子浓度规律因而构成准晶形成的另一个必要条件。参照文献^[6,7]数据,取 Al, Ni 和 Cu 的电子浓度分别为 +3, 0, +1, 得到团簇线定义的 2 个成分点的平均电子浓度分别为 2.015 和 2.156,明显高于铝基准晶的平均电子浓度(约为 1.9),这是没有准晶形成的根本原因。

在三元体系中,等电子浓度的规律体现为一条成分直线^[8,9],扩展到四元体系就得到等电子浓度面,因此如果存在四元准晶,其电子浓度应与亚组元三元准晶的电子浓度相近,即位于四元相图中的等电子浓度面上,这构成寻找四元准晶的第一个成分限制条件。

对于 Al-Cu-Ni 三元体系中的 2 个满足团簇线规律的成分点 Al₁₀Cu_{3.75}Ni₃ 和 Al_{11.1}Cu_{1.9}Ni_{3.33},本文作者的实验表明:加入第四组元的方式来降低电子浓度未获得准晶,由此可见一定还有其它必要影响因素。

准晶形成几何因素还需考虑等原子尺寸规律。合金相的稳定存在都要考虑到组元原子尺寸以及原子的拓扑密堆^[10]。在考虑局部密堆结构时,常常以中心原子和第一壳层平均原子半径比为参考标准,比如在确定了中心原子尺寸 R_0 后,密堆二十面体需要满足外层平均原子尺寸 $R_1=1.1086R_0$ 。由此可以看到,准晶相中各原子的平均原子尺寸(即所有组元的成分含量与其原子半径之积的加和)对于结构是有影响的,因此在研究准晶的形成时,也应该考虑到等原子尺寸这个重要因素,它是准晶形成的另外一个与结构有关的必要判据。与等电子浓度类似,在四元体系中,等原子尺寸构成一个成分平面,在这个平面上,所有成分的平均原子尺寸都是相等的。

本文从团簇线成分设计出发,以等电子浓度和等原子尺寸作为成分限制条件,以 Al-Cu-Ni-Fe 为例,研究准晶由三元体系发展到四元体系的可能性。

1 实验方法

选择含有 2 个三元准晶的 Al-Cu-Fe-Ni 四元体系,研究满足等电子浓度和等原子尺寸的合金相结构的变化规律。

样品在纯氩气保护下用电弧熔炼方法制备,原料为纯度为 99.9% 的 Al, Ni, Cu 和 Fe。母合金在铜坩锅中至少经过 3 次熔炼,使成分均匀化。在整个制备过程中,合金的质量损失不超过 0.1%。物相鉴定用 X 射线衍射仪(XRD, CuK α 辐射, $\lambda=0.15406$ nm)以及透射电镜(TEM)(Technai 20)进行。成分定量分析通过电子探针(EPMA)进行; Al 的加速电压取 15 kV; Cu, Ni 和 Fe

的加速电压取 18 kV.

2 实验结果

选取含有三元准晶的 Al-Cu-Fe 和 Al-Ni-Fe 2 个三元体系, 将其统一到 1 个四元 Al-Ni-Cu-Fe 体系中, 见图 2. 在该四元体系中计算出对应于二十面体准晶 (IQC) $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ 的等电子浓度面和等原子尺寸面, 并在图 2 中标出, 两个面的交线在 Al-Ni-Fe 面的交点与该三元体系中的一个十次准晶 (DQC1—— $Al_{71.4}Ni_{21.4}Fe_{7.2}$) 位置很接近, 考虑到本文所选取的电子浓度值受四元系成分的影响会有一些的偏差, 近似认为两个三元准晶位于该四元系内等电子浓度面和等原子尺寸面交线的两端, 也就是说在平均电子浓度和平均原子尺寸不变的基础上, 随着成分的改变, 主要是 Ni 替代 Fe 量的增加, 合金相的结构从 Al-Cu-Fe 准晶变化到 Al-Ni-Fe 准晶 DQC1. 在 Al-Ni-Fe 系还存在另外一个十次准晶 DQC2—— $Al_{73.9}Ni_{12.3}Fe_{13.8}$ [11,12]. 在连线上取 3 个四元成分样品: 1 号 $Al_{67.43}Ni_{18.43}Cu_6Fe_{8.14}$, 2 号 $Al_{66.28}Ni_{12.29}Cu_{12}Fe_{9.43}$, 3 号 $Al_{65.15}Ni_{6.14}Cu_{18}Fe_{10.71}$ (见图 2), 并对其结构进行分析.

图 3 给出了 1—3 号样品的 XRD 谱. 1 号样品主要含有十次准晶、 $Al_{13}Fe_4$ 相和一种 B2 或其超结构合金相; 2 号样品能确定 Al_7Cu_2Fe 相和 $Al_{13}Fe_4$ 相, 另外还有不能确定的峰; 3 号样品只能确定存在 $Al_{13}Fe_4$ 和 Al_7Cu_2Fe 相.

通过 EPMA 进一步进行成分定量分析, 以鉴定相结构. 图 4 给出了 1—3 号样品的 EPMA 背散射像. 由图可以看到每个样品都含有 3 个相, 表 2 给出了各个相的

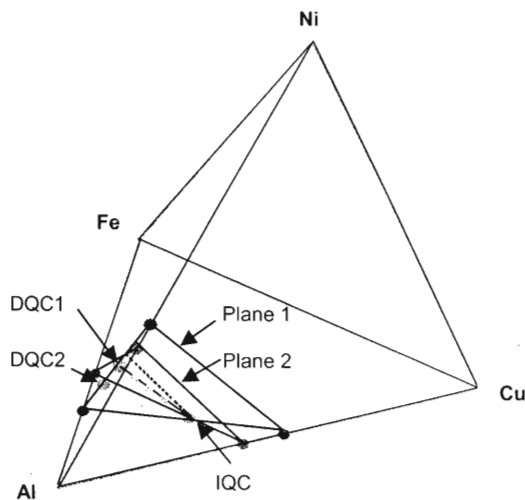


图 2 Al-Ni-Cu-Fe 四元系中等电子浓度面和等原子尺寸面及其交线(虚线)(四元样品成分点取在连接三元 Al-Cu-Fe 准晶 IQC 与三元 Al-Ni-Fe 准晶 DQC1 的连线上)

Fig.2 Atomic size constant plane (Plane 1) and e/a constant plane (Plane 2) and their intersecting line (dotted line) (sample compositions are taken from the line linking IQC-AlCuFe and DQC1-AlNiFe)

定量成分.

参考 XRD 结果, 可以看到样品中所含的相只有二元和三元相, 因此认为各相均有固溶现象. 考虑到各元素之间的混合焓 [13]: Al 和 Cu 的混合焓为 -7.75 kJ/mol, Ni 和 Fe 的混合焓为 -1.5 kJ/mol, 即在合金形成的过程中, Al 和 Cu, Fe 和 Ni 倾向于相互取代, 因此 Al-Cu 和 Fe-Ni 有可能共同占据合金相的某一原子占位. 据此推测, 对 EPMA 各相定量分析的结果进行如下分析:

1 号样品: 从图 4 背散射像中可以看到样品中只有 3 个相, 分别是白色相、灰色相和黑色相. 在白色相的定量分析的结果中, 将 Al, Cu 和 Ni, Fe 合并起来, 成分 $(Al/Cu)_{60}(Fe/Ni)_{40}$ 正是对应于 Al_3Ni_2 相; 同样的, 灰色相成分近似为 $(Al/Cu)_{73}(Fe/Ni)_{27}$, 对应于 $Al_{13}Fe_4$

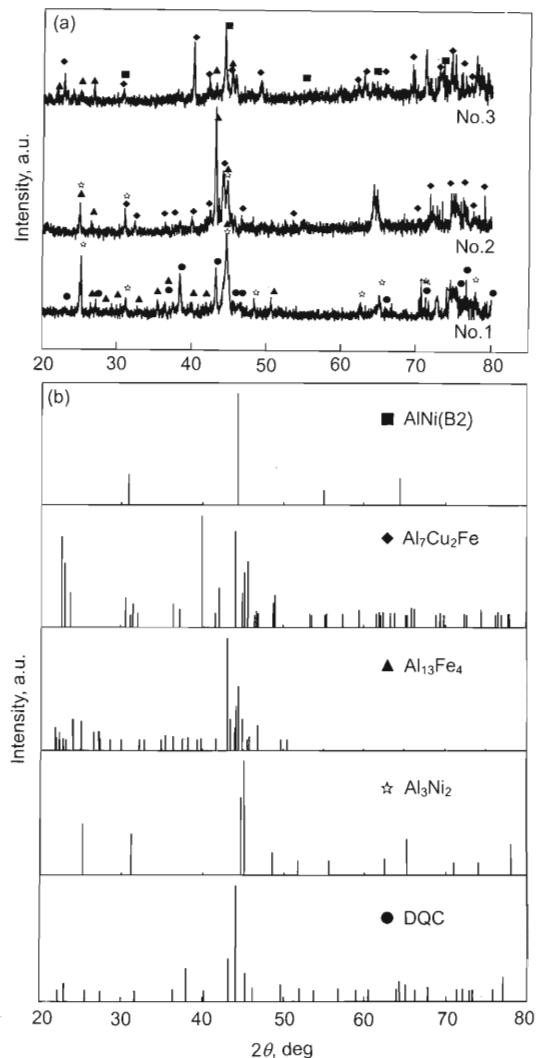


图 3 1—3 号样品的 XRD 图以及 AlNi, Al_7Cu_2Fe , $Al_{13}Fe_4$, Al_3Ni_2 和十次准晶 (DQC) 的标准 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of samples $Al_{67.43}Ni_{18.43}Cu_6Fe_{8.14}$ (No.1), $Al_{66.28}Ni_{12.29}Cu_{12}Fe_{9.43}$ (No.2), $Al_{65.15}Ni_{6.14}Cu_{18}Fe_{10.71}$ (No.3) (a) and standard XRD patterns (b) of AlNi (B2), Al_7Cu_2Fe , $Al_{13}Fe_4$, Al_3Ni_2 and decagonal quasicrystal (DQC)

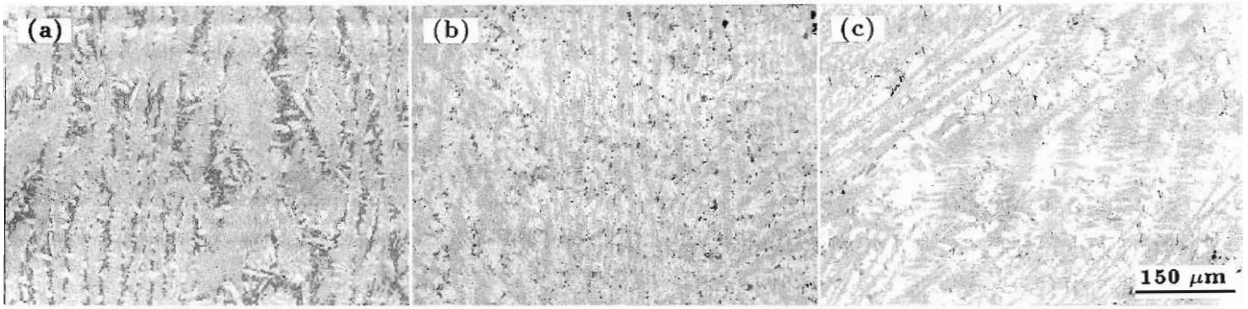


图 4 三个试样的电子探针背散射电子像

Fig.4 EPMA back scattering electron images of the sample No.1 (a), No.2 (b) and No.3 (c), Table 2 listed the compositions of black, gray and white phases in each figure

表 2 EPMA 定量分析结果

Table 2 EPMA results of the phases in Fig.4

		(atomic fraction, %)			
Sample No.	Phase	Al	Ni	Cu	Fe
1	White	52.184	37.384	8.0834	2.3476
		51.168	38.249	8.1559	2.4269
		70.617	9.5713	1.9725	17.838
	Black	71.613	9.9310	1.9590	16.496
		77.544	10.540	3.1134	8.8016
		73.102	9.4182	3.1502	14.329
2	White	51.603	26.709	16.815	4.8709
		60.997	4.2170	25.384	9.4015
		65.732	4.1982	22.341	7.7279
3	White	69.630	6.6416	3.7679	19.960
		51.280	12.625	31.965	4.1280
		51.410	15.282	29.000	4.3075
	Gray	47.458	18.241	29.016	5.2835
		64.299	3.2237	19.945	12.530
		65.396	2.4265	20.921	11.256
Black	64.523	3.8009	21.422	10.252	
	69.029	4.4022	4.6652	21.903	
	69.153	4.5443	4.7893	21.513	
		68.714	4.4301	4.6594	22.196

表 3 对表 2 数据的归纳

Table 3 Classification of the data in Table 2

Sample No.	Black phase	Gray phase	White phase
1	DQC2 ¹⁾	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₃ Ni ₂
2	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₇ Cu ₂ Fe	Al ₃ Ni ₂
3	Al ₁₃ Fe ₄	Al ₇ Cu ₂ Fe	Al-Ni(B2) superstructure

1): DQC2—Al_{73.9}Ni_{12.3}Fe_{13.8}

Ni)₁₄ 对应于 Al₇Cu₂Fe 相; 黑色相成分近似为 (Al/Cu)₇₃(Fe/Ni)₂₇, 对应于 Al₁₃Fe₄ 相. 这个分析结果也与 XRD 结果相吻合 (见表 3).

三个合金中只有 1 号样品含有一个十次准晶相 DQC2——Al_{73.9}Ni_{12.3}Fe_{13.8}, 其它相都是晶体相. 1 号样品成分是最接近 DQC1——Al_{71.4}Ni_{21.4}Fe_{7.2} 的, 可以看作是在保持等电子浓度和等原子尺寸不变的条件下, 用少量的 Cu 取代 Ni 所得, 实验结果表明, 十次准晶的结构没有改变, 只是成分上偏向于 Ni 含量较少的十次准晶相. 因此认为, 1 号样品所得的十次准晶实际上只是伪三元准晶, Cu 的加入量很少, 没有改变准晶的基本结构框架, 仅仅只是取代了 Ni 和 Fe 的位置, 对原结构进行了一定的调整. 另外两个晶体相出现也表明, 加入 6% 的 Cu 已经对准晶的形成起了阻碍作用, 它使合金更易于形成 Al₁₃Fe₄ 和 Al₃Ni₂ 晶体相. 对于 2 号样品的研究更加肯定了上述分析结果, 当 Cu 含量继续增加, 准晶结构完全被破坏掉, 合金中除了形成 Al₁₃Fe₄ 和 Al₃Ni₂ 相外, 还形成另一个三元相 Al₇Cu₂Fe. 3 号样品很接近二十面体准晶 (IQC)——Al₆₄Cu₂₄Fe₁₂ 准晶成分, 可以看作是在 Al-Cu-Fe 二十面体准晶的基础上, 用少量的 Ni 来替代 Cu, 但是少量 Ni 的添加就会导致原来稳定的三元准晶失稳. 这从侧面表明, 准晶的基础结构只需要三个组元构成.

在 Al-Ni-Cu-Fe 四元体系中, 等电子浓度面和等原子尺寸面能够更好地将 Al-Cu-Fe 和 Al-Ni-Fe 三元准晶联系起来, 这表明在等电子浓度和等原子尺寸的约束下,

相; 黑色相中 Cu 的含量非常少, 对于成分的影响不予考虑, 成分近似为 Al₇₄Ni₁₃Fe₁₀, 这与 Al-Ni-Fe 三元系中的另一个十次准晶 DQC2——Al_{73.9}Ni_{12.3}Fe_{13.8} 很接近. 这些结果与 XRD 结果非常吻合, 可以确定三个相的成分, 结果列于表 3.

2 号样品: 也包括三个相, 白色相成分近似为 (Al/Cu)₆₈(Fe/Ni)₃₂, 对应于 Al₃Ni₂ 相; 灰色相成分近似为 Al₆₅Cu₂₂(Fe/Ni)₁₃, 对应于 Al₇Cu₂Fe 相; 黑色相成分近似为 (Al/Cu)₇₄(Fe/Ni)₂₆, 对应于 Al₁₃Fe₄ 相. 与 XRD 结果相对照, 可以确定分析的正确性 (见表 3).

3 号样品: 白色相 (Al/Cu)₈₀(Fe/Ni)₂₀, 参考 XRD, 认为是 AlNi 的一个 B2 超结构相; 灰色相 Al₆₅Cu₂₁(Fe/

可以较精确地确定三元体系中准晶可能出现的位置. 从两个三元系可以看到交线两端出现的准晶结构都有二十面体团簇结构, 但是其在三维结构上却不相同, 这说明准晶的形成机制上还需要进一步细化.

3 结论

在 Al-Cu-Ni-Fe 四元体系中, 以团簇线判据为基础, 结合等电子浓度和等原子尺寸规律, 研究了由三元准晶发展到四元准晶的可能性, 结果证实没有形成四元准晶, 即准晶的结构只需要三个基本组元, 加入第四组元会导致形成晶体相.

参考文献

- [1] Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn J W. *Phys Lett*, 1984; 53: 1951
- [2] Dong C. *Quasicrystalline Materials*. Beijing: National Defence Industry Press, 1998: 29
(董 闯. 准晶材料. 北京: 国防工业出版社, 1998: 29)
- [3] Wang R H. *Physics in Quasicrystals*. Beijing: Science Press, 2004: 4, 12
(王仁卉. 准晶物理学. 北京: 科学出版社, 2004: 4, 12)
- [4] Qiang J B, Wang D H, Bao C M, Wang Y M, Xu W P, Song M L, Dong C. *J Mater Res*, 2001; 16: 2653
- [5] Dong C, Qiang J B, Wang Y M. *Philos Mag*, 2006; 86: 263
- [6] Mayou D, Cyroy-Lackmann F, de Trambly G, Klein T. *J Non-Cryst Solids*, 1993; 153-154: 412
- [7] Gratias D, Calvayrac Y, Devaud-Rzepski J, Faudot F, Harmelin M, Quivy A, Bancel P A. *Non-Cryst Solids*, 1993; 153-154: 482
- [8] Dong C, Perrot A, Dubois J M, Belin E. *Mater Sci Forum*, 1994; 150-151: 403
- [9] Dong C. *Chin J Mater Res*, 1995; 9: 89
- [10] Pearson W B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley-Interscience, 1972: 155
- [11] Qiang J B, Wang D H, Bao C M. *J Mater Res*, 2001; 16: 2653
- [12] Tsuda K, Terauchi M, Fujiwara A, Tsai A P, Inoue A, Masumoto T. *J Non-Cryst Solids*, 1993; 153: 98
- [13] Niessen A K, de Boer F R, Boom R, de Chatel P F, Matens W C M, Miedema A R. *CALPHAD*, 1983; 7: 51