

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 536.425: 538.911: 538.975

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ И $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ ¹

П.П.Турчин, А.И.Зайцев, А.Д.Васильев, Н.А.Четвергов, А.А.Парфенов*

Методами твердофазного синтеза получены квазикристаллические соединения $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$. Исследованы морфологические особенности формирования этих фаз при различных режимах синтеза и отжига. Приводятся результаты рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа фазовых превращений при синтезе квазикристаллических соединений.

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению квазикристаллического состояния в твердых телах [1-6]. Исследователями рассматриваются вопросы технологий синтеза квазикристаллов (q-кристаллов) и сплавов на их основе [2], изучения их структуры [4-6], физических микро- и макроскопических свойств [2,3]. Достигнутый прогресс в этой области исследований уже сейчас позволяет отнести целый ряд квазикристаллических соединений к термодинамически устойчивым [7], что заставляет по-новому ставить вопросы об условиях существования и структуре квазикристаллических фаз (q-фаз).

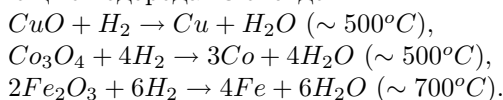
Если в изучении свойств квазикристаллов (электрических, магнитных, упругих и др.), исследователи пришли к определенному пониманию полученных результатов, то в вопросах синтеза этих соединений и изучения их структуры однозначных ответов до сих пор не получено. Так, для синтеза q-фаз могут применяться методы быстрого перехода из жидкого или газообразного состояния в твердое с большими скоростями охлаждения ($10^4 - 10^6$ К/с) [2], в результате размола частиц сплава в шаровой мельнице [8] и др. Но лишь сравнительно недавно некоторые из этих фаз были получены наиболее технологичными методами твердофазного синтеза [9-11]. Последние результаты, в свою очередь, позволили вырастить и макроскопические образцы моноквазикристаллов миллиметровых [9-10] и сантиметровых [11] размеров.

Получение однородных моноквазикристаллов больших размеров, с одной стороны, представляет значительный интерес для изучения структуры этих соединений, с другой — позволяет проводить полноценные исследования их макроскопических свойств. До настоящего времени известные оценки макроскопических характеристик выполнялись на образцах, линейные размеры которых, как правило, не превышают миллиметровых размеров [2,7].

Синтез моноквазикристаллов может быть разделен на три технологических стадии. На первой стадии получают q-фазу требуемого квазикристаллического соединения. Затем необходимо разрастить "зародыши" до размеров, приемлемых к применению в стандартных методиках по выращиванию объемных моноквазикристаллов (например, методом Чохральского [11]), которые применяются на третьем этапе синтеза. Ниже мы рассматриваем первые две стадии синтеза квазикристаллических икосаэдрического $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и декагонального $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ соединений, для которых известны примеры выращивания моноквазикристаллов [9,10]. Рентгенофазовый анализ квазикристаллического сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, полученного ранее методом диффузного распыления, выполнялся в работах [12,13].

Технологии приготовления образцов

Для твердофазного синтеза рассматриваемых q-фаз были использованы особо чистые Al, Cu, Fe, Co и Si. Si брался монокристаллический, Al — элементарный, остальные были получены восстановлением с помощью водорода из оксидов:



Затем приготавливалась шихта составов $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$. Для этого исходные элементы предварительно измельчались, производилось смешивание в требуемых пропорциях и перетирание. Из шихты каждого состава путем прессования готовились образцы в виде цилиндров (диаметр 5–10 мм, высота 10–20 мм).

Отжиг и твердофазный синтез обеих q-кристаллических фаз производился как на воздухе, так и в вакууме, для чего один из образцов запаивался в откачанную кварцевую ампулу (давление в ампуле составляло $\approx 10^{-4}$ атм). Сразу отметим, что в обоих случаях при выполнении режимов отжига оказалось

¹Выполнена при поддержке гранта РФФИ №НШ-939.2003.2.

*© П.П.Турчин, Красноярский государственный университет. E-mail: pavelpturchin@lan.krasu.ru; А.И.Зайцев, Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН; А.Д.Васильев, Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Красноярский государственный университет; Н.А.Четвергов, А.А.Парфенов, Красноярский государственный университет, 2006.

возможным синтезировать и ту и другую фазы. Отличие состояло только в размерах получаемых зерен (иголок) квазикристаллитов, которые при отжиге в вакууме разрастаются до больших размеров в сравнении с отжигом на воздухе.

Синтез икосаэдрической фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Экспериментально установленный режим твердофазного синтеза икосаэдрической фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ включает в себя три этапа:

- 2-часовой отжиг при $\sim 600\text{ }^{\circ}C$;
- 2-часовой отжиг при $\sim 700\text{ }^{\circ}C$;
- 1 час при $\sim 800\text{ }^{\circ}C$.

Время выхода печи на каждый из рабочих режимов не учитывается. После отжига образец подвергается резкому воздушному охлаждению.

Об образовании q-фазы свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа и морфология получаемых зерен, которые наблюдались под микроскопом после измельчения отожженных цилиндрических образцов. Дебаеграммы q-кристаллов $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, полученных твердофазным синтезом, приведены на рис.1,2. Они по положению структурных рефлексов не отличаются от исследованных в [12,13] для аналогичного состава, синтезированного методом диффузного распыления. Средний пик (рис.1) также отвечает кристаллической фазе, которая исчезает при проведении последующего отжига (рис.2).

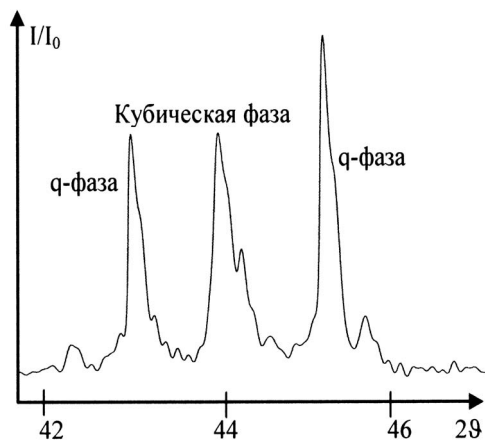


Рис. 1: Рентгенограмма квазикристаллического сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, полученного методом твердофазного синтеза

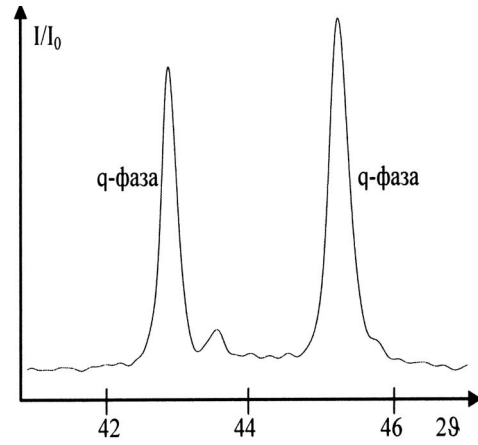


Рис. 2: Рентгенограмма квазикристаллического сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ после дополнительного отжига

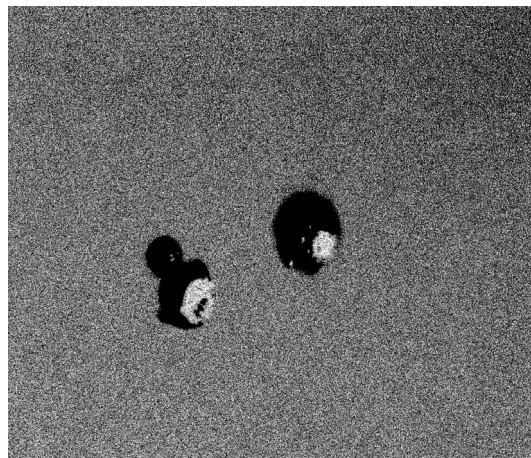


Рис. 3: Морфология зерен q-фазы образца $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

Морфология зерен q-фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ демонстрируется на рис.3. Размеры зерен после твердофазного синтеза составляют 10-30 мк и могут быть увеличены до 100-120 мк при проведении специальных

режимов отжига или методом газофазной эпитаксии. Отдельные зерна при наблюдении под микроскопом имеют характерную для икосаэдра огранку.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) синтеза сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ приводятся на рис.4. При температуре $\sim 650\text{ }^{\circ}C$ наблюдается выраженный эндотермический пик, который может быть связан с температурой плавления алюминия ($T_{пл} = 660\text{ }^{\circ}C$). Двойной пик при высоких температурах соответствует реакции синтеза сплава, которая, возможно, протекает в две стадии. ДТА исследуемых составов выполнялся на дериватографе Q-1000 в запаянных эвакуированных кварцевых ампулах. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

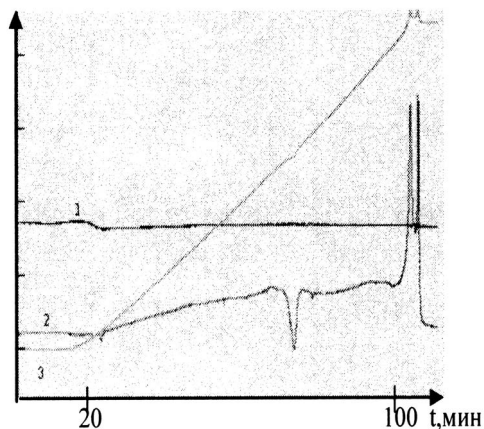


Рис. 4: Результаты ДТА сплава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: 1 - изменение веса вещества в запаянном тигле, 2 - сигнал с дифференциальной термопары, 3 - сигнал с термопары образца

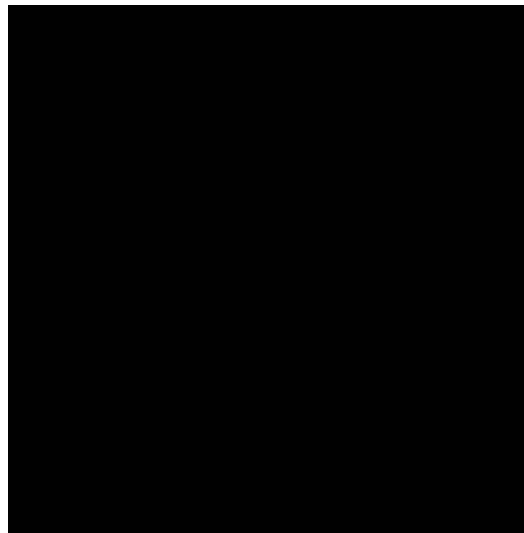


Рис. 5: Дендритная игольчатая структура образцов $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$

Синтез декагональной фазы $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$

Твердофазный синтез декагональной квазикристаллической фазы $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$ проводился в последовательности, изложенной в [9], а также без предварительного применения индукционного отжига.

Индукционный отжиг исходного спрессованного образца выполнялся на установке "ПАРАЛЛЕЛЬ ИПТ 10-22,0". Визуально наблюдались все проявления, отвечающие самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС): после выдерживания образца внутри включенного индуктора в течение 4-5 минут вдоль оси цилиндра (от более горячего конца к более холодному, который находился ближе к центру индуктора) последовательно пробегали волны оранжевого, белого и красного цветов. Распространение "цветовых" волн происходило в течение 1-2 секунд. Последующее выдерживание образца в индукторе не приводило к его дополнительному разогреву (образец темнел), что может свидетельствовать о его переходе в другое фазовое состояние.

Микроскопические исследования полученных образцов после индукционного отжига демонстрируют дендритную игольчатую структуру на поверхности цилиндрических образцов и внутри них (после размывания). Ее пример приведен на рис.5. Такая же игольчатая структура наблюдалась и после отжига в печи (без предварительного индукционного отжига), но размеры иголок в этом случае ($\sim 100 - 500\text{ мк}$ в длину и $\sim 50\text{ мк}$ в диаметре) были намного меньше (при СВС — $\sim 500 - 1000\text{ мк}$ в длину и $\sim 100\text{ мк}$ в диаметре). Индукционный отжиг в вакууме приводит к образованию иголок с наиболее ярко выраженной огранкой (рис.6,7). Отдельные иглы имеют огранку в виде правильного десятиугольника. Синтез на воздухе либо без применения индукционного отжига дает менее выраженную огранку иголок.

Последовательный синтез в индукционной печи в вакууме и затем поэтапный отжиг в обычной печи [9] (нагрев до $1100\text{ }^{\circ}C$, охлаждение до $900\text{ }^{\circ}C$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$ и последующее воздушное охлаждение до комнатной температуры) приводит к получению иголок максимальных размеров: $\sim 4000\text{ мк}$ в длину и $\sim 500\text{ мк}$ в диаметре.

Проведенные исследования методом ДТА исходных образцов состава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$ (рис.8) демонстрируют сильный экзотермический пик при температуре $\sim 600\text{ }^{\circ}C$. Этому пику предположительно соответствует реакция синтеза сплава, причем больше в этой системе до $1000\text{ }^{\circ}C$ никаких термозффектов не обнаруживается.

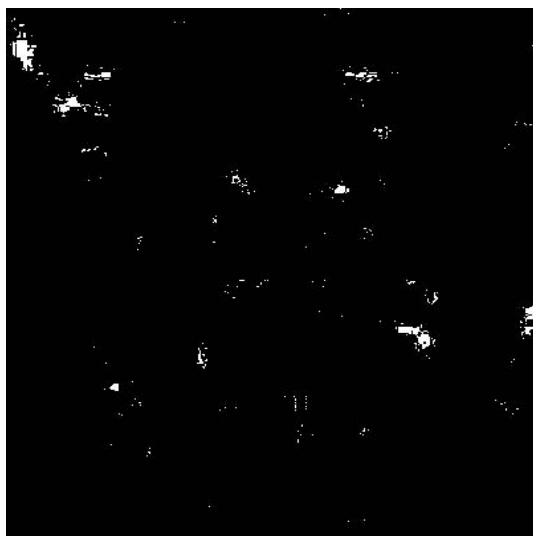


Рис. 6: Образец квазикристаллического сплава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$, полученный методом твердофазного синтеза



Рис. 7: Образец квазикристаллического сплава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$, полученный методом твердофазного синтеза, после дополнительного отжига

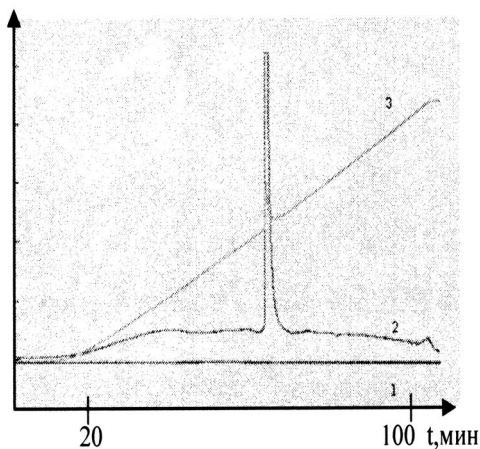


Рис. 8: Результаты ДТА сплава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$: 1 - изменение веса вещества в запаянном тигле, 2 - сигнал с дифференциальной термопары, 3 - сигнал с термопары образца

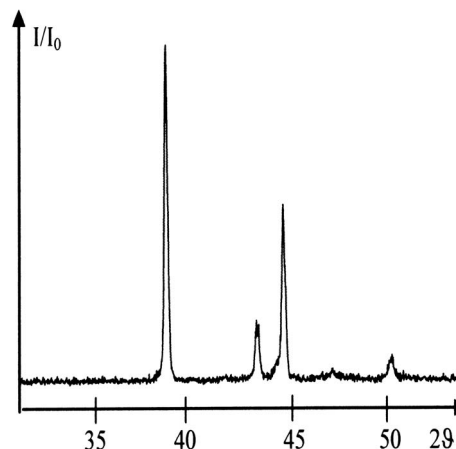


Рис. 9: Рентгенограмма квазикристаллического сплава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$

Данные рентгеноструктурного анализа полученных квазикристаллических образцов состава $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$ имеют предварительный характер и требуют дополнительного анализа структурных рефлексов. Но во всех случаях дебаграммы (пример приведен на рис.9) свидетельствуют о наличии упорядоченной структуры.

Таким образом, показано, что q-фазы в системах $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$ возможно получить из исходных элементов методом твердофазного синтеза. Причем в первом случае процесс при выбранной температуре протекает достаточно медленно (отсутствует заметный экзотермический эффект на кривой ДТА в этой области температур). Взаимодействие же элементов в системе $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$ идет с резким выделением энергии при достаточно низкой температуре, что может свидетельствовать о протекании реакции в режиме СВС.

Основными результатами работы являются технологии твердофазного синтеза q-фаз $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ и $Al_{62}Cu_{25}Co_{15}Si_3$, закономерности их получения, установленные методом ДТА, а также выводы микроскопических исследований, позволяющие установить оптимальные режимы синтеза и разрачивания квазикристаллитов исследованных фаз.

Список литературы

- [1] ГРАТИА Д. *Квазикристаллы* / Д.ГРАТИА // УФН. – 1988. – Т. 156. – Вып. 2. – С. 347-363.
- [2] БРАТКОВСКИЙ А.М. *Квазикристаллы* / А.М.БРАТКОВСКИЙ, Ю.А.ДАНИЛОВ, Г.И.КУЗНЕЦОВ // ФММ. – 1989. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 1045-1095.
- [3] SUCK J.B. *Quasicrystals* / J.B.SUCK, V.SCHREIBER, P.HAUSSLER. – Springer, 2002. – 561p.
- [4] *Extended icosahedral structures* / edited by M.V.JARIC, D.GRATIAS. – Academic Press, Inc., 1989. – 225p.
- [5] LEVIN D. *Quasicrystals. I. Definition and structure* / D.LEVINE, P.J.STEINHARDT // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34. – №2. – P. 596-616.
- [6] LEVIN D. *Quasicrystals. II. Unit-cell configurations* / D.LEVINE, P.J.STEINHARDT // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34. – №2. – P. 617-647.
- [7] ЧЕРНИКОВ М.А. *Упругие свойства икосаэдрических и декагональных квазикристаллов* / М.А.ЧЕРНИКОВ // УФН. – 2005. – Т. 175. – №4. – С. 437-443.
- [8] TAKEUCHI S. *Synthesis of amorphous phase in Ti-Ni-Cu system by mechanical alloying* / S.TAKEUCHI // Scripta Met. – 1990. – V. 24. – P. 1819-1824.
- [9] WITTMAN R. *Mechanical properties of single-quasicrystalline AlCuCoSi* / R.WITTMAN, K.URBAN, M.SCHANDL, E.HORNBOGEN // J. Mater. Res. – 1991. – V. 6. – №6. – P. 1165-1168.
- [10] YOKOYAMA Y. *Preparation of large grained Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ icosahedral quasicrystal directly from melt* / Y.YOKOYAMA, K.FUKARA, H.SUNADA // Mater. Trans. JIM. – 2000. – V. 41. – №1. – P. 668-674.
- [11] FEUERBACHER M. *Plastic deformation of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals* / M.FEUERBACHER, M.BARTSCH, B.GRUSHKO, U.MESSERSCHMIDT, K.URBAN // Phil. Mag. Lett. – 1997. – V. 76. – №6. – P. 369-375.
- [12] ЛЕПЕШЕВА Е.А. *Формирование фазового состава, структуры и физико-механических свойств квазикристаллических покрытий Al-Cu-Fe при плазменном напылении: дис. ... канд. физ.-мат. наук* / Е.А.ЛЕПЕШЕВА. – Красноярск, 1999. – 120 с.
- [13] ЛЕПЕШЕВ А.А. *Исследование морфологических особенностей квазикристаллических плазменных покрытий Al-Cu-Fe* / А.А.ЛЕПЕШЕВ, Л.В.КАШКИНА, Т.В.РУБЛЕВА, А.А.НОГИН, В.Н.САУНИН // в сб. Теория и эксперимент в современной физике. – Красноярск: РИО КрасГУ, 2000. – С. 144-151.

FEATURES OF SYNTHESIS QUASICRYSTALLINE COMPAUNDS IN SYSTEMS

Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ AND Al₆₂Cu₂₀Co₁₅Si₃

P.P. Turchin, A.I. Zaitsev, A.D. Vasiliev, N.A. Chetvergov, A.A. Parfenov

By solid state reaction method are obtained quasicrystalline compaunds Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ and Al₆₂Cu₂₀Co₁₅Si₃. Morphological features of shaping of these phases at various synthesis and annealing modes are explored. Results of the X-ray diffraction and differential - thermal analysis of phase changes during synthesis process of the quasicrystals are given.