

Квазикристаллы — новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами

Ю. В. Мильман, Н. А. Ефимов, И. В. Гончарова

Рассмотрены история открытия и способы описания структуры нового класса твердых тел — квазикристаллов. Наиболее известны и изучены квазикристаллы на основе Al, однако исследованы также и квазикристаллы на основе Ti, Zr, V, Nb, Mn, Zn, Mg и других металлов. Приведены примеры экспериментальных исследований структуры квазикристаллических материалов методом просвечивающей электронной микроскопии и механических характеристик с применением методик индентирования как при комнатной, так и при повышенных температурах. Показаны основные отличия квазикристаллов от кристаллических тел, а также рассмотрены особенности наноквазикристаллов, выделяющие их в отдельный класс материалов. Перечислены наиболее перспективные направления для практического применения квазикристаллов.

Ключевые слова: квазикристалл, структура, физико-механические свойства, практическое применение.

В 2011 году Нобелевская премия по химии была присуждена профессору Дэну Шехтману за открытие принципиально нового класса твердых тел — квазикристаллов.

Квазикристаллы (КК) представляют собой твердые тела. Как правило, это интерметаллидные фазы, характеризующиеся совершенным дальним порядком при отсутствии трансляционной симметрии и наличии поворотной симметрии с осями 5-го, 8-го, 10-го или 12-го порядков, запрещенными в кристаллических материалах.

Квазикристаллы были открыты Д. Шехтманом с коллегами в 1982 году при изучении сплава $Al_{0,86}Mn_{0,14}$. Материал был получен после быстрой закалки из жидкого состояния со скоростью охлаждения из расплава около 1 млн. град/с. Образец рассеивал пучок электронов и рентгеновские лучи, так что на фотопластинке образовывалась четкая дифракционная картина, свидетельствующая о симметрии пятого порядка. Фигуры травления также имели симметрию пятого порядка. Опубликовать полученные результаты проф. Д. Шехтману удалось только после двухлетней совместной работы с известным кристаллографом Дж. Канном, а также с И. Блехом и Дж. Гратиасом [1]. По предложению Дж. Канны КК первоначально называли “шехтманитами”. Эти результаты были интригующими — они показывали некристаллическую симметрию 5-го порядка в кристаллическом материале. Существование в решетке совершенного дальнего порядка при такой симметрии ранее считалось невозможным. Многие ученые считают открытие КК, наряду с аморфными металлическими сплавами, высокотемпературными сверхпроводниками и нанокристаллическими материалами, важнейшим достижением материаловедения XX в.

Обычный кристалл представляет собой твердое тело, в котором атомы или молекулы расположены закономерно, образуя трехмерную периодиче-

скую пространственную укладку — кристаллическую решетку. Любой кристаллической структуре присуща определенная симметрия. Из классической кристаллографии известно, что существует ограниченный набор способов построения твердого тела из одинаковых ячеек. Так, кристаллы могут обладать только симметрией второго, третьего, четвертого и шестого порядков, что соответствует поворотам на 180, 120, 90 и 60°. Таким образом, всего существует 230 пространственных групп симметрии. Трансляционная и поворотная симметрии приводят к важному понятию дальнего порядка в кристаллах.

Кристалл не может иметь, например, симметрию пятого порядка, потому что при помощи одной элементарной ячейки с симметрией пятого порядка, такой как, например, додекаэдр, невозможно полностью заполнить пространство — всегда будут оставаться пустоты между ячейками.

Дальнейшие теоретические работы, призванные обосновать возможность существования открытых Д. Шехтманом уникальных структур, показали, что, хотя в новых материалах периодичность в расположении атомов отсутствует, в математическом смысле существует квазипериодичность. Это послужило основанием для введения термина “квазикристаллы” после публикации статьи Д. Левина и П. Штейнхардта [2].

Прошел значительный период времени, пока научная общественность восприняла реальность существования КК. Так, в 1985 г. в журнале “Nature” появилась статья Л. Паулинга, в которой он предполагал, что дифракционная картина с симметрией 5-го порядка, полученная Д. Шехтманом, была просто следствием определенного расположения атомов в результате двойникования [3]. В то же время следует отметить, что еще в 1958 году Франк и Каспер в работе, посвященной химической кристаллографии, в терминах атомных размеров предсказали, в каких системах сплавов возможно образование КК и что многие из сплавов, в которых обнаружены КК фазы, относятся к так называемым нерегулярным (сложноупакованным) кристаллическим структурам Франка—Каспера [4].

Открытие КК шло в разрез с представлениями о том, что кристаллы образуются регулярно расположенными одинаковыми ячейками с размером порядка нескольких ангстремов (десятые доли нанометров) и атомы расположены в узлах периодической решетки. Беспорядочное расположение атомов, как в стеклах, рассматривалось как метастабильное состояние. Однако уже в 1960-х годах стало известно несколько случаев, когда рентгеновские рефлексы не могли быть объяснены периодической структурой материала. Выяснилось, что значительная часть материалов в земной коре, также как и КК, аperiodична. Так, в монографии Т. Янсена КК рассматриваются как наиболее существенный пример более общего класса материалов — аperiodических кристаллов [5].

Открытие Д. Шехтмана инициировало интенсивные исследования КК, как теоретические, так и экспериментальные. В них были вовлечены крупнейшие ученые в области физики твердого тела. Пересматривались также более ранние статьи с позиций применимости для описания КК.

Было установлено, что структура КК, в отличие от большинства кристаллов (структура которых основана на таких простых геометрических фигурах, как куб, тетра- и октаэдр), основана на другой геометрической

фигуре — икосаэдре. Икосаэдр — многогранник, имеющий 20 граней, каждая из которых представляет собой правильный треугольник (рис. 1).

В трехмерном пространстве 4 атома, если их представить в виде сфер, плотно упаковываются в тетраэдр и с небольшими искажениями 20 тетраэдров полностью упаковываются в икосаэдр. При этом икосаэдр состоит из 13 атомов, один из которых расположен в центре, а 12 — на поверхности.

Однако икосаэдр имеет оси пятого порядка и при заполнении ими пространства возникает рассогласование. Собственно и сам икосаэдр, состоящий из 13 атомов, несовершенный, поскольку между 12 атомами (которые предусматриваются в виде сфер) на поверхности есть небольшие зазоры. Расстояние между атомами на поверхности примерно на 5% больше расстояния до центрального атома. Добавление новых атомов в виде атомного слоя поверх икосаэдра увеличивает рассогласование. Показано, что структура КК в ряде случаев образована икосаэдрическими кластерами размером 1—0,9 нм [6], между которыми располагаются “склеивающие” атомы, которые могут иметь другой размер, благодаря чему уменьшается или компенсируется рассогласование в атомной структуре. Построены математические модели таких кластеров. В частности, для КК Al—Pd—Mn такой кластер состоит из 51 атома [6], для КК Al—Cu—Fe — из 33 атомов [7].

Сравнение изображений структур аморфного сплава и КК, полученных методом электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 2), показало, что в аморфном состоянии существуют небольшие области, в которых наблюдается ближний порядок, но дальний порядок отсутствует. В КК четко прослеживается дальний порядок. Можно видеть квазиплоскости и симметрию пятого порядка.

Расчеты, проведенные методами молекулярной динамики, показывают, что небольшие области с икосаэдрической симметрией могут быть широко распространены в плотных переохлажденных жидкостях. Если такая переохлажденная жидкость образует до кристаллизации стекло (аморфное состояние), то оно состоит из ряда небольших икосаэдрических кластеров. В таких аморфных сплавах наблюдается ближний икосаэдрический порядок во многих малых областях. Ряд теоретических моделей, в частности

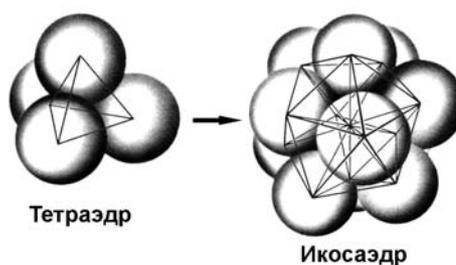
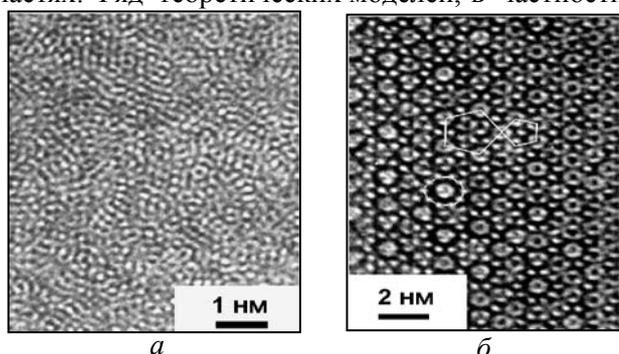


Рис. 1. Упаковка атомов в квазикристалле (тетраэдр и икосаэдр).

Рис. 2. Структура некристаллических материалов, полученная методом электронной микроскопии высокого разрешения: *a* — аморфный сплав [8]; *б* — квазикристалл [9].



дисклинационная модель структуры аморфных сплавов, объясняет наличие локальной симметрии пятого порядка в аморфных материалах.

Несколько позже открытия икосаэдрической КК структуры в 1985 году была обнаружена декагональная симметрия [10], в которой существуют оси симметрии 10-го порядка. Присутствуют также октагональные КК с осями симметрии 8-го порядка и додекагональные КК с осями симметрии 12-го порядка. Дека-, окта- и додекагональные КК — квазипериодические в двух измерениях с одним периодическим направлением, совпадающим с осями симметрии 8-го, 10-го или 12-го порядков. Икосаэдрические КК — квазипериодические во всех трех измерениях и имеют 12 поворотных осей симметрии 5-го порядка.

Плоская модель КК наилучшим образом описывается так называемой мозаикой (паркетом) Пенроуза. Мозаика Пенроуза позволяет плотно замостить плоскую поверхность атомной структурой, в которой имеется дальний ориентационный порядок и симметрия пятого порядка, но отсутствует трансляционная симметрия. Если узловые точки мозаики заменить атомами, мозаика Пенроуза станет хорошим аналогом двумерного квазикристалла.

Интересно, что мозаика Пенроуза разработана в 1974 г., то есть за 10 лет до открытия КК, в процессе решения задачи аperiodического замощения площади [11]. Такая мозаика образована всего 2 ромбами. Внутренние углы одного ромба равны 36 и 144° (“тонкий ромб”), а другого — 72 и 108° (“толстый ромб”) (рис. 3). Ромбы собираются вместе в соответствии с определенными правилами подгонки. В мозаике Пенроуза отношение числа “толстых” ромбов к числу “тонких” равно

величине “золотого сечения” ($\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618$). Поскольку это

число иррациональное, то в мозаике Пенроуза нельзя выделить элементарную ячейку, которая содержала бы целое число ромбов каждого вида и обеспечивала бы формирование всей решетки.

Число τ связано также с рядом Фибоначчи $\varphi = 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, \dots$, в котором начиная с третьего члена ряда каждый последующий член ряда равен сумме двух предыдущих: $a_n = a_{n-1} + a_{n-2}$. Можно показать, что $a_n = a_{n-1} + a_{n-2}$ при $n \rightarrow \infty$. В фигурах с симметрией пятого порядка (правильный пятиугольник, додекаэдр, икосаэдр и др.) “золотое” сечение появляется вследствие того, что $\tau = 2 \cos \frac{\pi}{5}$. В частности, любая

из пяти диагоналей пятиугольника со стороной, равной единице, имеет длину τ . Поэтому во всех расчетах структуры КК обычно присутствует параметр τ .

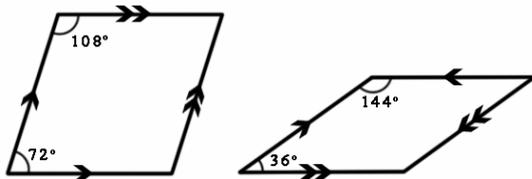


Рис. 3. Два ромба (“толстый” и “тонкий”), из которых складывается двумерная мозаика Пенроуза.

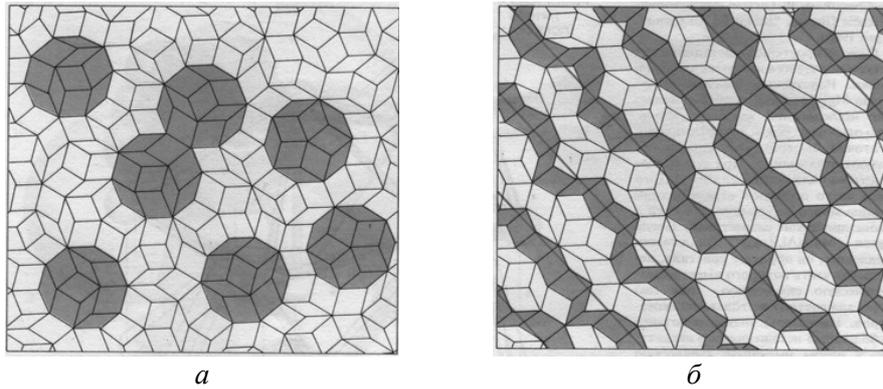


Рис. 4. Мозаика Пенроуза: *a* — заштрихованы десятиугольники с одинаковой ориентацией; *б* — заштрихованы ромбы одной из 5 систем квазиплоскостей.

Пример мозаики Пенроуза показан на рис. 4. Видно, что в этой мозаике действительно нет направлений, в которых наблюдалась бы периодичность расположения атомов (узлов решетки). В паркете Пенроуза невозможно выделить элементарную ячейку, так что множество “толстых” и “тонких” ромбов является аперiodическим. В то же время в этой мозаике можно выделить большое число десятиугольников. Причем все десятиугольники имеют полностью одинаковые ориентации. Это свидетельствует о наличии некоторого ориентационного дальнего порядка.

Если в мозаике Пенроуза заштриховать все ромбы, стороны которых параллельны заданному направлению, то образуются системы параллельных друг другу квазиплоскостей, отстоящих друг от друга на примерно одинаковом расстоянии. Таких систем квазиплоскостей оказывается 5 и они пересекаются под углами, кратными 72° ($1/5$ от полного угла 360°) (рис. 4). Такие квазиплоскости, подобно кристаллографическим плоскостям обычного кристалла, будут рассеивать пучки рентгеновских лучей или электронов, создавая дифракционную картину, которая соответствует поворотной симметрии пятого порядка.

Трехмерная мозаика Пенроуза составляется из двух ромбоэдров (шестигранные фигуры, каждая грань которых ромб). Эта мозаика также обладает дальней ориентационной симметрией и, кроме того, она имеет дальнюю икосаэдрическую симметрию. Для привязки структуры конкретного КК к мозаике Пенроуза необходимо подобрать схему заполнения узлов решетки, образованных мозаикой, конкретными сортами атомов, которые составляют КК.

Мозаика Пенроуза показывает, что КК, в отличие от кристаллов, образуются не одной, а двумя типами “элементарных ячеек”. Существует и второй способ получения КК структур, называемый проекционным. Если к каждой из трех ортогональных осей КК добавить переменную величину x_1^1, x_2^2, x_3^3 , то в 6-мерном пространстве, описываемым тремя ортогональными осями x_1, x_2, x_3 и тремя переменными x_1^1, x_2^2 и x_3^3 , КК будет иметь периодическую структуру куба. Все расчеты производятся в периодической 6-мерной решетке, а затем полученные результаты проецируются в нормальное трехмерное пространство. В общем случае в проекционном способе Евклидово пространство размерности n

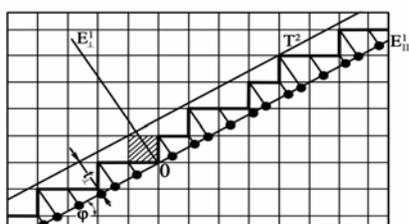


Рис. 5. Проекция квадратной решетки из E^2 в E^1_{\parallel} : T^2 — “труба” в E^2 ; t_{\perp} — размер “трубы” в пространстве E^1_{\perp} [12].

(обозначаемое как E^n), в котором атомная структура имеет трансляционный порядок, присущий “правильной” кристаллической решетке, проектируют на Евклидово пространство E^m меньшей размерности m ($m < n$). Для проектирования в пространстве E^n строится так называемая “труба”, в которую вмещается n -мерный многоугольник (гиперкуб), характеризующий структуру кристалла в n -мерном пространстве. На рис. 5 приведен вариант, когда $n = 2$ и $m = 1$, то есть структура в двумерном пространстве проектируется на одномерное. В одномерном пространстве (прямая, обозначенная как E^1_{\parallel}) появляется ряд точек — проекций узлов решетки в двумерном пространстве. Если $\operatorname{tg} \varphi$ на рис. 5 является иррациональным числом, то возникает апериодическая структура в одномерном пространстве, то есть одномерный КК. Кроме проектирования на так называемое параллельное пространство (прямая E^1_{\parallel}), производится проектирование и на ортогональное пространство (прямая E^1_{\perp} на рис. 5).

В настоящее время атомная структура икосаэдрического КК интерпретируется как кубическая решетка в 6-мерном пространстве, а КК решетка в нормальном (физическом, так называемом параллельном) 3-мерном пространстве является в этом случае проекцией этой решетки на нормальное пространство.

Квазикристаллы иногда рассматривают как промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным состоянием, например, в связи с тем, что скорость охлаждения для их получения должна быть больше, чем для нормальной кристаллизации, но меньше, чем для получения аморфного состояния. Однако из изложенного следует, что КК являются особым классом материалов, существенно отличающимся от кристаллов и материалов в аморфном состоянии.

В последние годы большое внимание уделяется аппроксимантным фазам. Аппроксиманты КК имеют кристаллическую периодическую структуру, но они могут быть получены из квазикристаллической фазы путем небольшого перемещения атомов. Аппроксиманты существенно отличаются от КК того же состава в обратном пространстве и имеют очень большой размер ячеек. Аппроксиманты обычно обладают электронной структурой и физическими свойствами, очень близкими к свойствам КК.

Квазикристаллические фазы обнаружены в нескольких сотнях металлических систем, Наиболее широко известны и изучены КК на основе Al, однако имеются также КК на основе Ti, Zr, V, Nb, Mn, Zn, Mg и других металлов.

Существуют как стабильные, так и метастабильные КК. Стабильные КК обнаружены в системах Al—Cu—Fe, Al—Pd—Mn, Al—Cu—Co, Al—Co—Ni и др. Однако большинство открытых КК, в том числе и

сплав $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, в котором Д. Шехтманом впервые была обнаружена КК структура, были получены при быстрой кристаллизации и оказались метастабильными (Al—Fe—Cr , Al—Mn—Ce , Al—V—Fe и т. д.), хотя критическая скорость охлаждения при их получении обычно ниже, чем для получения аморфных состояний. В настоящее время известно более 200 метастабильных КК.

Стабильные КК фазы присутствуют на диаграммах фазовых равновесий и могут быть получены при достаточно медленном охлаждении из жидкости [13]. Квазикристаллы системы Al—Pd—Mn удалось получить в виде крупных совершенных моноквазикристаллов, на которых, в частности, были проведены обширные исследования закономерностей их деформации [14, 15].

Для большинства КК реакция затвердевания сплавов в концентрационной области существования КК фаз является перитектической. Так, в стабильных КК системы Al—Cu—Fe в начале кристаллизации из жидкости выделяются твердые кристаллические фазы разного состава, и для получения КК нужна значительная диффузия элементов в твердых фазах [16]. При малых скоростях кристаллизации в слитках, полученных из расплавов, в концентрационной области существования КК фазы наряду с КК образуются и кристаллические фазы. Многофазная система, в которой наряду с КК фазой присутствуют несколько кристаллических фаз, трудно поддается перестройке в однофазную КК систему [17]. Поэтому, несмотря на равновесный характер КК фазы в системе Al—Cu—Fe при ее получении, для более быстрого прохождения температурного интервала двухфазного распада все же целесообразно применять повышенные скорости кристаллизации — скоростное литье, спиннингование и распыление порошков из расплава. Интересно отметить, что при очень высоких скоростях затвердевания, достигаемых при магнетронном напылении, фаза Al—Cu—Fe из области существования стабильного КК получается аморфной и превращается в КК фазу при отжиге [18].

При формировании метастабильных КК, как и кристаллов, один из икосаэдрических кластеров разрастается за счет других икосаэдрических образований, обеспечивая появление довольно крупных зерен с практически монокристаллической структурой. Этот процесс можно было бы назвать квазирекристаллизацией по аналогии с рекристаллизацией. Однако процесс роста зерен в КК изучен еще недостаточно. Отличие метастабильных КК заключается в том, что они не поддаются отжигу в однофазную систему, поскольку при нагреве происходит их переход в кристаллические интерметаллиды или аппроксимантные фазы.

Электронная структура КК обычно характеризуется близостью поверхности Ферми к минимуму на кривой плотности состояний. В связи с этим межатомные связи в КК имеют преимущественно ковалентный характер, что обуславливает специфический и часто уникальный характер физико-химических свойств КК. Именно благодаря ковалентному характеру межатомной связи и наличию псевдощели в энергетическом спектре КК могут иметь высокое электросопротивление, которое снижается с повышением температуры и увеличением дефектности, как в полупроводниках. Так, в отожженном КК Al—Cu—Fe удельное электросопротивление достигает уровня полупроводников — $\rho_{0,4\text{ К}} = 0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Теплопроводность КК фазы Al—Cu—Fe составляет всего 1—2 Вт/(см·К), что находится на уровне теплопроводности оксидной керамики ZrO₂, используемой как тепловой барьер [19].

Одной из первых работ, посвященных механическим свойствам КК, можно считать исследование Е. Хорборгена и М. Шендла [20]. Авторы методом царапания алмазным индентором определили критическое напряжение сдвига КК $\tau_{кр} = 4$ ГПа, что близко к теоретической прочности, оцененной из соотношения Френкеля $\tau_{кр} = G/2\pi$, где G — модуль сдвига. При этом при царапании практически отсутствовали трещины. На основании этого была предложена гипотетическая кривая деформации КК с пределом текучести, близким к теоретической прочности, и пластичностью, равной нескольким процентам. Это исследование выполнено на тонких фольгах, полученных методом спиннингования. К сожалению, когда были получены массивные образцы КК, оказалось, что они хрупки при комнатной температуре и пластичность появлялась только при температурах выше $0,8T_{пл}$. Было показано [21], что пластичность в КК при локальном нагружении (рис. 6) обусловлена фазовым переходом в материале под индентором, который вызван высокой плотностью фазонных дефектов при пластической деформации. Есть существенная разница в причине фазового перехода при индентировании в полупроводниках и КК. В полупроводниках фазовый переход обусловлен высоким давлением под индентором. Пластичность КК при локальном нагружении оказалась очень важным свойством, которое определило их эффективное применение, в частности для дисперсного упрочнения металлов.

Вообще, использование методик индентирования [22] для характеристик механических свойств КК оказалось очень перспективно в связи с хрупкостью КК при температурах до $0,8T_{пл}$ и невозможностью проведения стандартных механических испытаний. Так, методом индентирования были получены кривые деформации КК при комнатной и повышенных температурах [21, 23]. При комнатной и более высоких температурах кривые деформации содержат не только участок упрочнения, но и участок разупрочнения (рис. 7, а). Это существенно отличает механическое поведение КК от кристаллических материалов.

В отличие от кристаллических материалов (где нормальным является процесс деформационного упрочнения, а отжиг, который приводит к уменьшению дефектности структуры, снижает напряжение течения), в КК совершенствование структуры при отжиге приводит к повышению напряжения течения, а пластическая деформация — к его снижению (рис. 7, б).

Прямое наблюдение дислокационной структуры КК методом просвечивающей электронной микроскопии указывает на то, что деформация КК носит преимущественно дислокационный характер. Дислокации и поля деформации в КК описываются проектированием кубической



Рис. 6. Экструзия из отпечатка микротвердости в КК Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ [21].

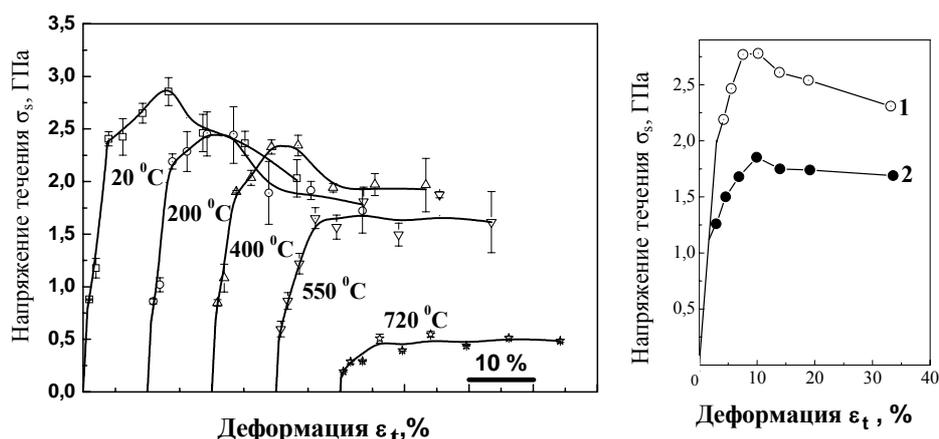


Рис. 7. Кривые напряжение—деформация икосаэдрического КК системы Al—Cu—Fe, полученные методом индентирования при различных температурах испытания (а) [21], и в отожженном (1) и деформированном (2) состояниях (б) [23].

ячейки КК в 6-мерном пространстве в реальное физическое 3-мерное субпространство $E_{||}$ и в ортогональное, или перпендикулярное, субпространство E_{\perp} . Компоненты искажений $\vec{u}_{||}$, параллельные направлениям в пространстве $E_{||}$, называются фоннными искажениями. Искажения \vec{u}_{\perp} в субпространстве E_{\perp} называются фазонными и приводят к дискретным смещениям атомов в физическом пространстве, которые вводят структурный и химический беспорядок. Таким дефектам нет аналога в кристаллических материалах.

Дислокации в КК имеют, таким образом, и фоннную и фазонную составляющие искажений и вектор Бюргерса дислокаций содержит фоннную и фазонную компоненты: $\vec{b} = \vec{b}_{\text{фон}} + \vec{b}_{\text{фаз}}$. Фоннная компонента — это обычная трансляционная составляющая. Фазонная компонента приводит к формированию фазонных дефектов (ФД), которые являются локальными нарушениями атомной структуры КК. Фазонные дефекты могут перемещаться только за счет диффузии, что наряду с высокой величиной напряжения Пайерлса, присущей ковалентным кристаллам, обуславливает высокие значения предела текучести и твердости. Именно наличие ФД и увеличение их плотности при деформации приводит к тому, что на кривой деформации за стадией упрочнения следует стадия интенсивного разупрочнения вследствие локального снижения потенциальных барьеров Пайерлса в наиболее дефектных областях.

Поведение дислокаций в наноквазикристаллах (НКК) существенно отличается от их поведения как в нанокристаллических материалах, так и в крупнозеренных КК, что позволяет выделить НКК в отдельный тип материалов. Упругое взаимодействие между дислокацией в КК материалах и созданными ею ФД приводит к торможению движения дислокаций в КК. В то же время если дислокация уже движется в нагруженном КК, то она создает за собой новые ФД, которые располагаются вдоль плоскости ее скольжения. Эти дефекты перемещаются довольно медленно, только за счет диффузии.

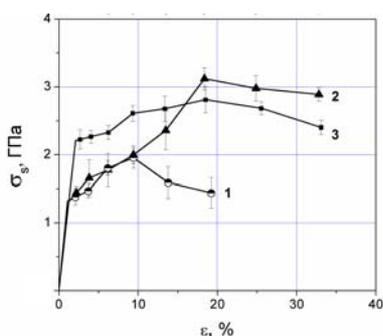


Рис. 8. Кривые деформации КК (1), СМКК (2) и НКК (3), полученные методом индентирования [24].

Особенности механического поведения НКК объясняются тем, что энергия дислокации, вызванная ФД, $E_{\text{фаз}} \sim d$, тогда как упругая энергия дислокации в кристалле $E_y \sim \ln d$ (d — размер зерна). То есть

в КК зависимость энергии дислокации от размера зерна более сильная, чем в кристаллах. Поэтому в НКК образование дислокаций требует существенно меньше энергии по сравнению с КК, а ФД легче выходят на границе нанозерен путем диффузии. Таким образом, уменьшение размера зерен в КК влияет на их механические характеристики значительно сильнее, чем в кристаллических материалах. Наноквазикристаллы могут иметь некоторую пластичность [24], тогда как в нанокристаллах она, как правило, всегда снижается.

На рис. 8 представлены кривые деформации КК Al—Cu—Fe в зависимости от величины зерна: НКК ($d = 100$ нм), субмикронного (СМКК) ($d = 400$ нм) и крупнокристаллического КК ($d = 50$ мкм). Видно, что протяженность участка упрочнения в НКК и СМКК существенно больше, чем в КК, а разупрочнение при повышении степени деформации идет не столь быстро. Одновременно уменьшение размера зерна в КК приводит к увеличению пластичности материала, что выражается в снижении количества трещин вокруг отпечатка твердости. Эти эффекты еще в большей степени выражены при индентировании НКК и могут быть объяснены уменьшением плотности ФД в связи с их частичным выходом на границы зерен.

Сразу после своего открытия КК представляли, скорее, академический интерес. Были поставлены принципиальные вопросы об организации и стабильности конденсированного состояния материала. Исследование КК позволило существенно развить представления о кластерной структуре материалов. В настоящее время КК уже нашли ряд промышленных применений. Так, упрочнение дисперсными частицами позволило получить высокопрочные сплавы алюминия для работы при повышенных температурах [8, 25]. Структура такого сплава приведена на рис. 9, а. По тому же

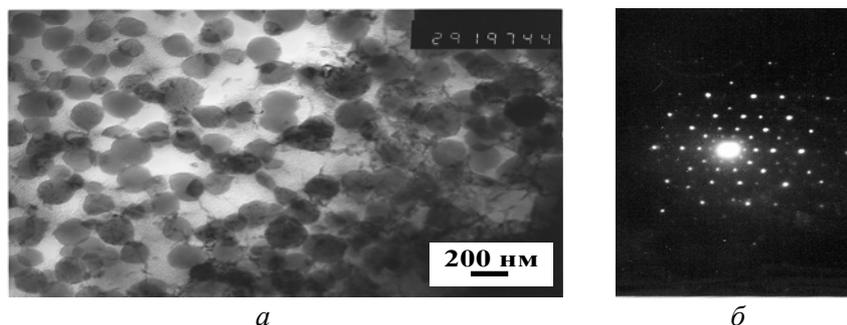


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение сплава $\text{Al}_3\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$, упрочненного НКК, (а) и электронная дифракция от КК частицы (б).

принципу получена высокопрочная мартенситно-стареющая сталь состава Fe—12% Cr—9% Ni—2% Cu—1% Ti для хирургических инструментов.

Ряд КК обладают чрезвычайно низкой теплопроводностью, что позволяет использовать покрытия из них в качестве термических барьеров в элементах различных двигателей. При этом очень существенно, что КК имеют коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР металлической подложки, что обуславливает повышенное сопротивление влиянию термоциклирования. Так, во Франции уже широко применяются покрытия Al—Cu—Fe—Cr в предметах домашнего обихода (сковороды, утюги и т. п.), в Испании успешно осуществлены стендовые испытания авиационных двигателей с КК покрытиями Al—Co—Fe—Cr в качестве термических барьеров. В США предполагается использовать КК благодаря их высокой твердости и износостойкости при повышенных температурах для покрытий на корпусах ракет. Намечается применение КК материалов для аккумулялирования водорода в водородной энергетике в электрохимических и энергосберегающих приборах и т. д. Это направление обусловлено как химическим составом, так и неплотной упаковкой атомов в КК. В последнее время появились работы, описывающие использование КК в качестве эффективных катализаторов в химических реакциях. Основные области применения КК материалов разных типов приведены в таблице.

Квазикристаллы вносят некоторую таинственность в физику твердого тела. Это связано с отсутствием трансляционной симметрии в расположении атомов и наличием ротационной симметрии 5-го порядка, что

Применение квазикристаллических материалов

Применение	Свойства	КК сплавы
Дисперсно-упрочняющие частицы в алюминиевых сплавах и сталях	Твердость и высокие механические свойства при повышенных температурах	Системы на основе Al—Fe—Cr, мартенситно-стареющие стали
Термические барьеры в турбинах и двигателях внутреннего сгорания	Низкая теплопроводность	Al—Co—Cr—Fe, Al—Cu—Fe
Аккумулялирование водорода	Высокая адсорбирующая способность к водороду	КК на основе Ti
Непригорающие покрытия для посуды и защитные покрытия в химически активных средах	Сопротивление коррозии, высокая твердость, низкая поверхностная энергия	Al—Cu—Fe—Cr
Покрытия для инструмента	Сопротивление износу, низкий коэффициент трения	Al—B—Cu—Fe, Al—Pd—Mn
Катализаторы в химических реакциях	Каталитическая активность	Al—Cu—Fe, Al—Pd—B, Al—Pd—Fe, Al—Pd—Mn, Al—Cu—Co, Al—Pd—Co и др.
Селективные поглотители света	Поглощение светового излучения определенных длин волн	Al—Cu—Fe, Al—Cu—Fe—Cr

приводит к необходимости использовать для описания их структуры иррациональные числа и, в частности, золотое сечение, ряд Фибоначчи, а также многомерное пространство. Электронная теория материи для описания строения КК также требует развития. Многие физико-химические свойства КК существенно отличаются от свойств материалов с периодической кристаллической структурой. Все это приводит к необходимости новых исследований в области физики и химии твердого тела, кристаллографии и даже математики.

1. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W.* Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — **53**. — P. 1951—1953.
2. *Levine D., Steinhardt P. J.* Quasicrystals: a new class of ordered structures // *Ibid.* — 1984. — **53**. — P. 2477.
3. *Pauling L.* Apparent icosahedral symmetry is due to directed multiple twinning of cubic crystals // *Nature*. — 1985. — **15**, No. 317. — P. 512.
4. *Frank F. C., Kasper Y. S.* Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles // *Acta Cryst.* — 1958. — **11**. — P. 184—190.
5. *Janssen T.* Aperiodic Crystals. — Oxford: Oxford University Press, 2007. — 480 p.
6. *Ebert Ph., Feuerbacher M., Tamura N. et al.* Evidence for a cluster-based structure of AlPdMn single quasicrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — **77**, No. 18. — P. 3827—3830.
7. *Katz A., Gratias D.* Chemical order and local configurations in AlCuFe-type icosahedral phase // *Proc. of the 5th Internat. conf. on Quasicrystals*. — Singapore: World Scientific, 1996. — P. 164—167.
8. *Inoue A.* Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progress in Mater. Science*. — 1998. — **43**. — P. 365—520.
9. *Abe E., Tsai A.* Decagonal structure of Al₇₂Ni₂₀Co₈ studied by atomic-resolution electron microscopy // *J. of Non-Crystalline Solids*. — 2004. — **334—335**. — P. 198—201.
10. *Bendersky L.* Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — **54**. — P. 2422.
11. *Penrose, R.* The role of aesthetics in pure and applied mathematical research // *Bull. Inst. Math. Appl.* — 1974. — **10**. — P. 266—271.
12. *Васильев Д. В.* Физическая кристаллография. — СПб: СПбГТУ, 1996. — 474 с.
13. *Dubois J.-M.* New prospects from potential applications of quasicrystalline materials // *Mater. Sci. and Eng.* — 2000. — **294—296**. — P. 4—9.
14. *Feuerbacher M., Metzmacher C., Wollgarten M. et al.* The plasticity of icosahedral quasicrystals // *Ibid.* — 1997. — **A233**. — P. 103—110.
15. *Takeuchi S., Dubois J. M., Tiel P. A. et al.* Bulk mechanical properties of quasicrystals // *Quasicrystals, MRS Symposium Proc.*, MRS, Warrendale, PA. — 1999. — **553**. — P. 283—294.
16. *Michot G., Janot C., Mosseri R. (Eds.)* Production of icosahedral Al—Cu—Fe powders by centrifugal atomization method // *Proc. of the 5th Internat. conf. on Quasicrystals*. — Singapore: World Scientific, 1996. — P. 794—797.
17. *Sordelet D. J., Kramer M. J., Unal O.* Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al—Cu—Fe quasicrystalline plasma-sprayed coatings // *J. Thermal Spray Techn.* — 1995. — **4**, No. 3. — P. 235—244.
18. *Chien C. L., Lu M.* Three states of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline // *Phys. Rev. B*. — 1992. — **45**, No. 22. — P. 12793—12796.
19. *Адеева Л. И., Борисова А. Л.* Квазикристаллические сплавы как новый перспективный материал для защитных покрытий // *Физика и химия тв. тела*. — 2002. — **3**, № 3. — С. 454—465.

20. Hornbogen E., Schandl M. Probing mechanical properties of quasicrystalline aluminium alloys // *Z. Metallurd.* — 1992. — **83**. — P. 128—131.
21. Мильман Ю. В., Голубенко А. А., Чугунова С. И. и др. Исследование влияния температуры на механическое поведение квазикристаллов системы Al—Cu—Fe методом индентирования // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2009. — Вып. 16. — С. 60—67.
22. Milman Yu. V., Galanov B. A., Chugunova S. I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement (overview No. 107) // *Acta Met. and Mater.* — 1993. — **41**, No. 9. — P. 2523—2532.
23. Белоус А. Н., Мильман Ю. В., Лоцко Д. В. и др. Исследование методом индентирования механических свойств квазикристаллического компакта системы Al—Cu—Fe, полученного горячим прессованием под высоким давлением // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 1998. — Вып. 9. — С. 198—213.
24. Мильман Ю. В., Ульшин С. В., Ефимов Н. А. и др. Механические свойства субмикронных и наноразмерных квазикристаллов // *Тез. докл. XVII Петербургских чтений по проблемам прочности.* — 2007. — С. 27—31.
25. Milman Yu. V., Sirko A. I., Iefimov M. O. et al. High-strength aluminum alloys reinforced by nanosize quasicrystalline particles for elevated temperature application // *High Temperature Mater. and Processes.* — 2006. — **25**, No. 1/2. — P. 19—29.

Квазікристали — новий клас твердих тіл з унікальними фізичними властивостями

Ю. В. Мільман, М. О. Єфімов, І. В. Гончарова

Розглянуто історію відкриття та способи опису структури нового класу твердих тіл — квазікристалів. Найбільш відомі та вивчені квазікристали на основі Al, досліджено також і квазікристали на основі Ti, Zr, V, Nb, Mn, Zn, Mg та інших металів. Наведено приклади експериментальних досліджень структури квазікристалічних матеріалів методом просвічуючої електронної мікроскопії і механічних характеристик із застосуванням методик індентування як при кімнатній, так і при підвищених температурах. Показано основні відмінності квазікристалів від кристалічних тіл, а також розглянуто особливості наноквазікристалів, що виділяють їх в окремий клас матеріалів. Перераховано найбільш перспективні напрями для практичного застосування квазікристалів.

Ключові слова: квазікристали, структура, фізико-механічні властивості, практичне застосування.

Quasicrystals — a new class of solids with unique physical properties

Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, I. V. Goncharova

This review covers the history of the discovery and methods of describing of structure for a new class of solids — quasicrystals. The best known and studied quasicrystals on Al base, however, also have been investigated the quasicrystals on the base of Ti, Zr, V, Nb, Mn, Zn, Mg and other metals. Examples of experimental studies of the structure of quasicrystalline materials by transmission electron microscopy and mechanical properties using indentation techniques, both at room and elevated temperatures are shown. The basic difference of quasicrystals from the crystalline solids, as well as the features of nano quasicrystals that releasing them into a separate class of materials are indicated. The most promising areas for practical applications of quasicrystals are given.

Keywords: quasicrystal, structure, physical properties, the practical application.