

# Research Progress in Microscopic Mechanism of Quasicrystal Plasticity

Zehui Sun

Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei  
Email: zehuis@ustc.edu.cn

Received: Jul. 25<sup>th</sup>, 2012; revised: Aug. 8<sup>th</sup>, 2012; accepted: Aug. 17<sup>th</sup>, 2012

**Abstract:** Because of the unique long-range order, the dislocation structure and its motion in quasicrystals are quite different from that in crystals which results in distinct plastic behaviors of quasicrystals. The present paper provided a comprehensive review of the experimental and numerical study on microscopic mechanism of quasicrystal plasticity and the various theoretical models about the rate-controlling mechanism.

**Keywords:** Quasicrystals; Plasticity; Microscopic Rate-Controlling Mechanism

## 准晶塑性微观机理研究进展

孙泽辉

中国科学技术大学近代力学系, 合肥  
Email: zehuis@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012年7月25日; 修回日期: 2012年8月8日; 录用日期: 2012年8月17日

**摘要:** 准晶材料具有与传统晶体材料不同的长程平移序, 导致准晶中位错的结构及其运动的控速机制与传统晶体相比差别很大, 因而表现出与传统晶体不同的塑性变形行为。本文详细阐述了准晶塑性微观机理的实验和数值研究成果及相应的各种塑性微观控速机制的理论模型。

**关键词:** 准晶; 塑性; 微观控速机制

### 1. 引言

1984年底美国国家标准局的 Shechtman 等人<sup>[1]</sup>报道了在急冷凝固的 Al-Mn 合金中发现一种具有二十面体点群对称的合金相, 其电子衍射图如图 1(a)所示。图 1(b)给出了具有五次旋转对称的二维 Penrose 拼接图, 这种对称结构不具有平移周期性, 因而在晶体学中是不容许的。这一发现在晶体学及相关学科领域引起很大震动。美国宾州大学的 Levine 和 Stainhardt<sup>[2,3]</sup>从理论上对上述这种具有二十面体对称性的结构进行了研究, 论证了二十面体结构出现的可能性, 计算了与二十面体相一致的电子衍射图, 并把这种新的结构称为准晶。Shechtman 因这一发现获得

了 2011 年度 Nobel 化学奖。非晶体学对称结构的发现, 开辟了材料结构—物性研究的新领域。通过大量实验研究和理论分析, 人们发现准晶具有高硬度、低摩擦系数、低导热率、低电导率、抗氧化、耐腐蚀以及特殊的光学性能等<sup>[4]</sup>。准晶的这些优异性能使它成为一种具有广阔应用前景的材料。常温下准晶具有很高的硬度, 可以作为合金和复合材料的弥散增强相。由于准晶本身就是金属间化合物, 它与合金基体间具有很高的互溶和结合性, 作为增强材料要优于 SiC 等陶瓷材料颗粒。例如, Tsai 等<sup>[5]</sup>制成的准晶/铝基复合材料在 573 K 中温下的强度可达 210 MPa, 比 7075-T6 铝合金高出 10 倍。准晶的导热率很低, 并且在高温

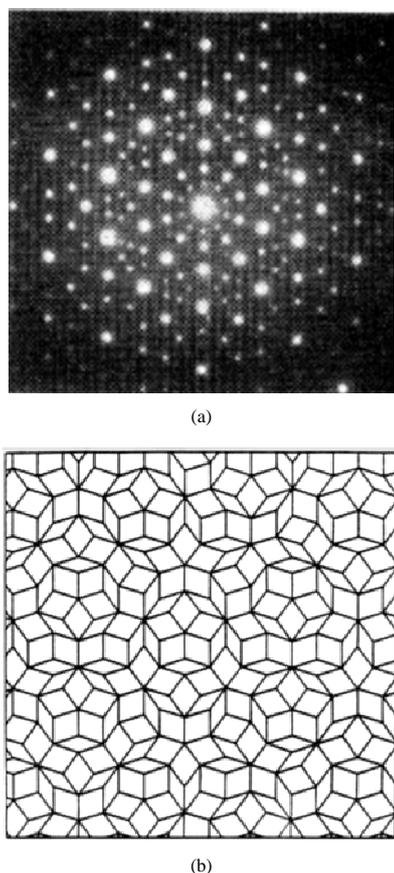


Figure 1. (a) Electron diffraction pattern of pentagonal AlMn quasicrystal<sup>[1]</sup>; (b) Penrose tiling of 2D pentagonal quasiperiodic structure<sup>[3]</sup>  
 图 1. (a) 具有五次对称结构 AlMn 准晶的电子衍射图<sup>[1]</sup>; (b) 五次对称二维准周期结构的 Penrose 拼接图<sup>[3]</sup>

下具有很好的塑性，可以缓解由于热膨胀系数不同造成的热应力，再加上它与高温合金间具备很好的互溶和结合特性，使许多科学家和工程师认为准晶是将来发动机叶片热障涂层的理想候选材料。国外已经有人在发动机叶片上成功制备了准晶涂层<sup>[6]</sup>。准晶材料具有极低的自摩擦系数，远低于普通钢材，在材料表面如果采用准晶涂层，将大大提高其耐磨性<sup>[7]</sup>。最早实现商业化开发利用的准晶特性是其较低的表面结合力，即不粘性。法国首先研制成功了具有准晶涂层的不粘锅。另外，Eisenhammer 等<sup>[8]</sup>在理论研究的基础上发现，利用准晶特殊的光学性能，将准晶膜粘贴在高反射率材料上，可以制备具有选择性吸收的多层膜光学元件。

鉴于准晶的优异性能和广阔应用前景，对其力学性能的研究显得十分必要。1990 年 Shibuya 等<sup>[9]</sup>在 Al-Cu-Ru 多晶准晶块体的高温压缩实验中，首次揭示了高温下准晶的塑性变形特性。中低温脆性、较高的

脆延转化温度以及较大变形范围内的应变软化是准晶宏观力学行为的三大特点。Wollgarten 等<sup>[10]</sup>通过透射电镜观察发现，Al-Pb-Mn 单准晶经高温条件下的压缩变形后，其内部的位错密度显著增加，这一实验结果使人们认识到位错机制不仅存在于晶体材料的塑性变形中，也存在于准晶材料的塑性变形中。虽然一些实验研究结果也揭示了准晶塑性变形的其他微观机制的存在，比如晶界滑移<sup>[11]</sup>或者相变<sup>[12]</sup>，但位错运动是最基本的机制。由于准晶缺乏周期平移序，准晶中的位错结构和传统晶体中的位错结构有很大的不同。准晶位错周围分布着许多分立的几何必须的原子错排点，即相位子缺陷，并且随着位错的运动，会在位错运动尾迹留下相位子型层错。由于准晶中位错的结构和位错运动的控速机制与传统晶体有很大的不同，导致准晶具有和传统晶体不同的塑性行为，传统晶体的塑性理论将不再适用于准晶。目前对准晶材料的塑性微观机制的认识还不够充分，因此对该领域的研究具有重要意义。本文对该领域的最新研究进展和存在的问题进行了详细的综述。

## 2. 准晶塑性的实验研究

到目前为止，电镜观察实验仍然是研究准晶塑性微观机制的最常用手段。早期的电镜观察结果常存在不明确或不完整性。例如 Rosenfeld 等<sup>[13]</sup>分析了高温下 Al-Pd-Mn 单准晶变形后试样中位错的 Burgers 矢量，但是没有给出位错的运动面。相反地，在 Wollgarten 等<sup>[14]</sup>和 Messerschmidt 等<sup>[15]</sup>进行的准晶高温拉伸实验中，虽然用透射电镜观察到了位错在各个面内的运动，却没有分析各个位错的 Burgers 矢量。因此在早期的实验研究中，缺乏同时确定了准晶中位错的 Burgers 矢量和运动面的研究结果。在这种情况下，一开始人们认为位错的运动主要是通过滑移来实现的。虽然早期的实验研究结果并没有排除位错攀移运动的发生，但是至少位错的滑移运动被当作准晶高温塑性变形的主导机制。在这种观点下，一些准晶位错滑移运动的控速机制模型被提出来了，其中比较有影响的是 Takeuchi 等<sup>[16]</sup>提出 Peierls 模型，以及 Feuerbacher 等<sup>[17]</sup>提出的“团簇摩擦”(cluster friction)模型。如图 2 所示，Peierls 模型设想在准晶中存在具有准周期分布的长直 Peierls 势垒，位错的滑移是通过克服 Peierls 势垒形成曲折对以及曲折沿 Peierls 谷的迁移过程实

现的；由于扭折沿 Peierls 谷的迁移所需能量较小，所以仅扭折对的形成过程是位错滑移的控速步骤。Feuerbacher 等<sup>[17]</sup>根据在实验中测得的激活体积  $V_{exp} \gg b^3$  (其中  $b$  是 Burgers 矢量的模)，推测位错滑移的控速过程应该发生在原子团簇的尺度上，再结合准晶是由稳定的原子团簇拼砌而成这一事实，提出了“团簇摩擦”模型。如图 3 所示，在“团簇摩擦”模型中，原子团簇是控制位错运动速度的障碍，位错运动的控速步骤是位错切割通过原子团簇的过程。这两种模型都认为塑性变形过程中累积的相位子缺陷是导致准晶材料应变软化的主要原因。在 Peierls 模型中，随着塑性应变的增加，累积起来的相位子缺陷破坏了 Peierls 谷的形态，使宽的 Peierls 谷变窄，势垒降低，因而扭折对的形成更加容易；在“团簇摩擦”模型中，累积的相位子缺陷破坏了团簇的完整性，使位错运动的阻力降低。然而，“团簇摩擦”模型并没有明确给出位错如何实现切割团簇而运动的详细过程，而对于 Peierls 模型，其预测的激活体积  $V_{th} \sim b^3$ ，远低于实验测量值  $V_{exp}$ 。因此这两种模型目前都存在不足之处。近些年来通过更深入的电镜观察实验，陆续发现了准晶高温塑性变形过程中以攀移为主要形式的位错运动。Caillard 等<sup>[18]</sup>通过对直拉 Al-Pd-Mn 单准晶位错透射电镜图像的分析，发现位错的 Burgers 矢量与位错的运动面(从位错运动尾迹的相位子层错判断)相互垂直，这种特征与位错的攀移运动相符合。另外 Caillard 等<sup>[19]</sup>在 Al-Pd-Mn 准晶的 TEM 原位加热观察实验中，也观察到位错是以攀移方式运动的。Momprou 等<sup>[20]</sup>在原位观察实验中，对同一条位错的 Burgers 矢量和运动面进行了同步确定，更明确地确认了高温下的位错攀移运动。在准晶高温塑性变形中以攀移为主要形式的位错运动的发现，使人们对位错滑移运动在准晶塑性变形中的存在及其作用感到困惑。显然，位错的攀移运动与原子的扩散有关，主要在高温条件下发生，因此研究位错纯滑移运动比较理想的温度范围是中低温范围。在材料变形破坏过程中，位错的运动和裂纹扩展是一个竞争过程。从这一观点出发，可以通过在变形过程中施加围限压力来抑制裂纹的形核和扩展，从而实现中低温条件下准晶的位错运动和塑性屈服。据此 Texier 等人<sup>[21]</sup>精心设计了围限压力条件下 Al-Pb-Mn 准晶的剪切实验，来促进室温下 Al-Pb-Mn 准晶滑移系的开动，反而没有找到位错纯滑移运动的

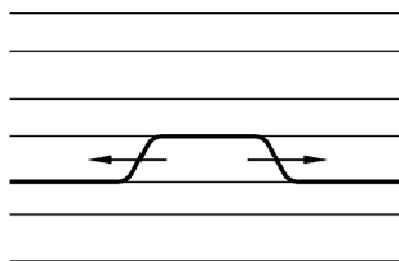


Figure 2. Dislocation glide controlled by an aperiodic Peierls potential in quasicrystals  
图 2. 准晶中位错在非周期 Peierls 势中的滑移运动

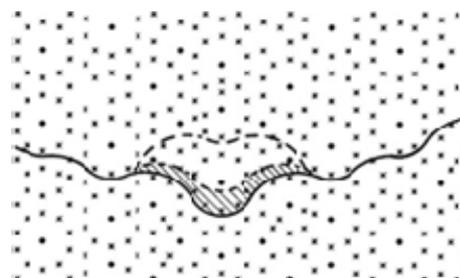


Figure 3. Schematic representation of the cluster model (the intermediate dislocation position (hatched) delimits the activation area)<sup>[30]</sup>  
图 3. 团簇模型示意图(中间位错线处的阴影部分表示激活)<sup>[30]</sup>

线索。以位错攀移运动为主的准晶塑性微观机制的发现使情况变得更加复杂。这不仅意味着此前提出的准晶位错滑移模型需要重新评估，也使基于位错滑移的宏观塑性变形本构模型(比如 [22])也面临困难。Takeuchi<sup>[23]</sup>通过扩展早前其提出的准晶中位错滑移的 Peierls 模型，引入位错攀移运动中的割阶对形成过程的控速机制。与位错在 Peierls 势能面内形成扭折对并且扭折沿着 Peierls 势谷滑移的机制类似，位错攀移是通过位错在 Peierls 势能面内形成割阶对，并且割阶沿着 Peierls 势谷移动来实现。通过计算在 Peierls 势场中，以扭折对形成过程为控速步骤的位错滑移速度和以割阶对形成过程为控速步骤的位错攀移速度，Takeuchi<sup>[23]</sup>从理论上指出在准周期分布的 Peierls 势场中，位错的攀移运动更容易发生。尽管扩展后的 Peierls 模型的这一结论和与实际相符合，但是目前的实验研究结果还无法证实 Peierls 势垒是控制准晶位错攀移运动速度的机制。

综合以上我们可以看到，虽然在准晶塑性变形实验研究方面取得一定的成果，但是所获得的知识仍然具有很大局限性。实验研究虽然可以作为发现塑性变形位错证据的直接有效的方法，但是由于实验观察方

法本身的局限性，从实验观察并不能获得详细的位错和相位子缺陷的运动、增殖与回复的动力学过程以及其中的定量关系。这样就使得实验观察中所获得的信息只能作为定性分析的依据，距离建立完整定量的塑性微观机制模型尚有距离。

### 3. 准晶塑性的分子动力学模拟研究

对于获得原子层次上一些微观动力学过程和其中的定量关系这一问题，分子动力学模拟是一条有效途径。目前分子动力学已经被应用到准晶塑性变形位错机制的研究上。Trebin 等<sup>[24]</sup>和 Mikulla 等<sup>[25]</sup>利用分子动力学方法模拟研究了二维十次准晶模型在剪切变形过程中的位错运动。模拟结果显示在位错的运动过程中，会在其后产生一个相位子层错。这一结果与实验和理论预测一致。Dilger 等<sup>[26]</sup>利用分子动力学方法模拟了三维二十面体准晶模型的剪切塑性变形过程。在模拟结果中观察到完整准晶在剪切作用下位错偶极子的产生以及含预设位错准晶中完整位错在剪切应力作用下分裂为两个 Burgers 矢量平行等模的不全位错等现象。由于模拟规模的限制，在以上分子动力学模拟中所观察到的位错现象极其有限。Schaaf 等<sup>[27]</sup>采用大规模并行分子动力学方法，模拟研究了三维准晶中 P-N 型刃位错的运动过程，发现位错在运动过程中并不保持为直线状，而是发展成为弯曲状。这种现象源于位错的钉扎。在他们更进一步的模拟中<sup>[28]</sup>，计算了位错的 Peierls 能在位错运动面内的分布(如图 4 所示)，发现 Peierls 能在位错的运动面内，呈极大值和极小值的复杂分布，并不存在长直形的 Peierls 谷。不规则分布的 Peierls 能极大值是导致运动过程中位错线变弯曲的原因，这与“团簇摩擦”模型更接近。

Schaaf 等的分子动力学模拟工作表明，大规模并行分子动力学模拟是研究位错运动控速机制的一个有效手段。但是分子动力学模拟方法的有效性依赖于精确原子模型的建立，内容包括精确的准晶原子结构模型和更准确的原子势函数。由于在准晶原子结构研究领域存在的困难，文献中所报道的准晶分子动力学模拟中大都采用近似的准晶原子结构模型，原子间相互作用也大都采用简单对势，所以模拟结果还不能准确地反映真实情况。因此，具有现实意义的准晶材料分子动力学数值模拟对研究准晶塑性具有重大的意义。近年来在准晶原子结构领域中取得重大突破，具

有代表性的就是 Takakura 等首次给出了二元准晶 Yb-Cd 的详尽的原子结构<sup>[29]</sup>，如图 5 所示。获得精确的原子结构是进行物性计算的必要前提。Yb-Cd 准晶较少的原子种类，也为原子间相互作用势的构造提供了便利。本文作者利用 Yb-Cd 准晶详细原子结构这一最新成果，从第一原理计算出发，开发出 Yb-Cd 准晶的嵌入原子势(EAM)<sup>[31]</sup>，从而形成 Yb-Cd 准晶的更现实的数值模型。由于第一性原理计算所采用的 VASP 软件要求周期性边界条件，而缺乏周期平移序的 Yb-Cd 准晶只能以它的晶体近似相，例如 1/1 立方近似相  $\text{YbCd}_6$  和 2/1 立方近似相  $\text{Yb}_{13}\text{Cd}_{76}$  作为第一原理计算的参考构型。以第一原理计算出一系列参考构型中原子间相互作用力、原子的能量以及应力后，以这些数据为插值点，可以拟合得到 EAM 势的函数。因为准晶中原子的局部构型和其晶体近似相中原子的

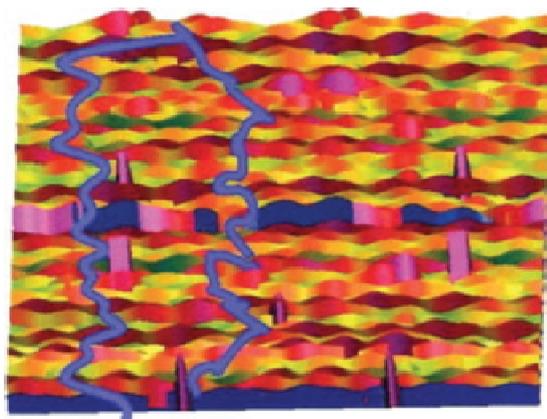


Figure 4. Peierls potential landscape in the plane of dislocation motion. The blue lines correspond to dislocation configurations which are preferentially located in the minima of the energy landscape<sup>[28]</sup>

图 4. Peierls 能在位错运动面内的分布，其中蓝线所表示的弯曲位错线位于 Peierls 势能曲面的能量最低位置<sup>[28]</sup>

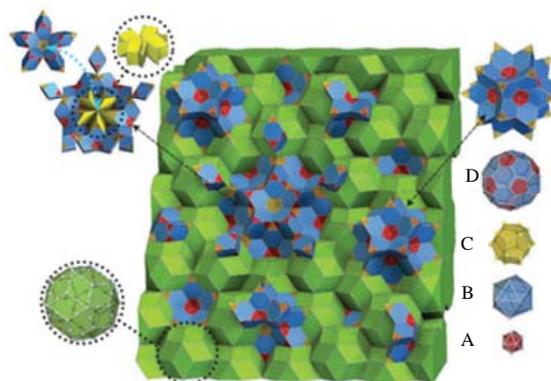


Figure 5. Atomic structure of CdYb quasicrystal<sup>[29]</sup>  
图 5. CdYb 准晶的原子结构<sup>[29]</sup>

局部构型几乎相同,因而以此方法建立 Yb-Cd 准晶的嵌入原子势是合适的。利用大规模并行分子动力学方法,结合所得的 EAM 势,研究不同加载条件(不同的温度、应变率以及加卸载方式)下位错和相位子缺陷的动态演化过程,从原子层次计算位错、相位子缺陷的结构能量和演化速率,以及模型在塑性变形过程中的各种热激活参数,可以进一步揭示准晶塑性变形的微观机制。

#### 4. 小结和展望

综合以上我们可以看到,虽然准晶塑性变形机理在实验研究方面取得一定的成果,但是由于实验观察方法本身的局限性,所获得的信息只能作为定性分析的依据,距离建立完整定量的塑性微观机制模型尚有距离。详细的位错和相位子缺陷的运动、增殖与回复的动力学过程以及其中的定量关系尚需建立,而大规模并行分子动力学模拟是研究位错运动控速机制的一个有效手段。目前文献中所报道的准晶分子动力学模拟中大都采用近似的准晶原子结构模型,原子间相互作用也大都采用简单对势,所以模拟结果还不能准确地反映真实情况。基于最近 Yb-Cd 准晶原子结构研究取得的成果,结合所开发的 EAMS 势函数,从而形成 Yb-Cd 准晶的更现实的数值模型,可以实现准晶结构-物性关系的大规模分子动力学模拟,进一步揭示准晶塑性变形的微观机制。

#### 5. 致谢

感谢安徽省自然科学基金(090414191)和中国博士后基金(20080440718)的资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, 1984, 53(20): 1951-1953.
- [2] D. Levine, P. J. Steinhardt. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Physical Review Letters*, 1984, 53(26): 2477-2480.
- [3] D. Levine, P. J. Steinhardt. Quasicrystals. I. Definition and structure. *Physical Review B*, 1986, 34(2): 596-616.
- [4] 董闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
- [5] A. P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue, et al. Synthesis of stable quasicrystalline particle-dispersed Al base composite alloys. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(1): 5-8.
- [6] A. Sanchez, F. I. G. DeBlas, J. M. Algaba, et al. Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1999, 553: 447-458.
- [7] J. M. Dubois, S. S. Kang and J. V. Stebut. Quasicrystalline low-friction coatings. *Journal of Materials Science Letters*, 1991, 10(9): 537-541.
- [8] T. Eisenhammer, H. Nolte, W. Assmann, et al. Preparation and properties of solar selective absorbers based on AlCuFe and AlCuFeCr thin films: Industrial aspects. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1999, 533: 435-446.
- [9] T. Shibuya, T. Hashimoto and S. Takeuchi. Plastic deformation of Al-Ru-Cu icosahedral quasicrystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(2): L349-L351.
- [10] M. Wollgarten, M. Beyss, K. Urban, et al. Direct evidence for plastic deformation of quasicrystals by means of a dislocation mechanism. *Physical Review Letters*, 1993, 71(4): 549-552.
- [11] M. Wollgarten, H. Saka and A. Inoue. Microstructural investigation of the brittle-to-ductile transition in Al-Pd-Mn quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 1999, 79(9): 2195-2208.
- [12] C. Dong, J. Wu, L. Zhang, et al. Phase transitions in quasicrystals induced by friction and wear. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2001, 643: K7.5.1-K7.5.11.
- [13] R. Rosenfeld, M. Feuerbacher, B. Baufeld, et al. Study of plastically deformed icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals by transmission electron microscopy. *Philosophical Magazine Letters*, 1995, 72(6): 375-384.
- [14] M. Wollgarten, M. Bartsch, U. Messerschmidt, et al. *In-situ* observation of dislocation motion in icosahedral Al-Pd-Mn single quasi-crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 1995, 71(2): 99-105.
- [15] U. Messerschmidt, M. Bartsch, M. Feuerbacher, et al. Friction mechanism of dislocation motion in icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 1999, 79(9): 2123-2135.
- [16] S. Takeuchi, R. Tamura, E. Kabutova, et al. Plastic deformation of icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals to large strains II. Deformation mechanism. *Philosophical Magazine A*, 2002, 82(2): 379-385.
- [17] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, et al. The plasticity of icosahedral quasicrystals. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 233: 103-110.
- [18] D. Caillard, G. Vanderschaeve, L. Bresson, et al. Observations of pure climb dislocation movements in Al-Pd-Mn. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1999, 553: 301-306.
- [19] D. Caillard, C. Roucau, L. Bresson, et al. Dislocation motions in 5-fold planes of icosahedral Al-Pd-Mn. *Acta Materialia*, 2002, 50(18): 4499-4509.
- [20] F. Momprou, D. Caillard and M. Feuerbacher. *In-situ* observation of dislocation motion in icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(25-26): 2777-2792.
- [21] M. Texier, L. Thilly, J. Bonneville, et al. Shear experiments under confining pressure conditions of Al-Pd-Mn single quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A*, 2005: 400-401: 311-314.
- [22] P. Guyot, G. Canova. The plasticity of icosahedral quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 1999, 79(11): 2815-2832.
- [23] S. Takeuchi. Dislocation processes in quasicrystals—Kink-pair formation control or jog-pair formation control. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 400-401: 306-310.
- [24] H.-R. Trebin, R. Mikulla and J. Roth. Motion of dislocations in two-dimensional decagonal quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 153-154: 272-275.
- [25] R. Mikulla, J. Roth and H.-R. Trebin. Simulation of shear stress in two-dimensional decagonal quasicrystals. *Philosophical Magazine B*, 1995, 71(5): 981-988.
- [26] C. Dilger, R. Mikulla, J. Roth and H.-R. Trebin. Simulation of shear stress in icosahedral quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 1997, 75(2): 425-441.
- [27] G. D. Schaaf, J. Roth, H.-R. Trebin, et al. Numerical simulation of dislocation motion in three-dimensional icosahedral quasicrystals. *Philosophical Magazine A*, 2000, 80(7): 1657-1668.
- [28] G. D. Schaaf, J. Roth and H.-R. Trebin. Dislocation motion in icosahedral quasicrystals at elevated temperatures: Numerical simulation. *Philosophical Magazine*, 2003, 83(21): 2449-2465.
- [29] H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, et al. Atomic structure

- of the binary icosahedral Yb-Cd quasicrystal. *Nature Materials*, 2007, 6(1): 58-63.
- [30] J. Bonneville, D. Caillard and P. Guyot. Dislocations and plasticity of icosahedral quasicrystals. *Dislocations in Solids*, 2008, 14: 251-331.
- [31] Z. H. Sun. Embedded atom method potentials for quasicrystal YbCd<sub>5.7</sub>. Submitted.