



# 金属凝固组织细化 技术基础

翟启杰 等◎著

Foundamentals of Structure Refinement  
Technology for Metal Solidification



科学出版社

# 金属凝固组织细化技术基础

## Foundamentals of Structure Refinement Technology for Metal Solidification

翟启杰 等 著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书在介绍金属凝固基本理论的基础上,着重介绍了金属凝固组织细化技术,包括低过热度低温度梯度凝固细晶技术、温度扰动与成分扰动凝固细晶技术、脉冲电流凝固细晶技术、脉冲磁场凝固细晶技术、超声波凝固细晶技术和脉冲磁致振荡凝固细晶技术。

本书可作为高校冶金、材料加工学科相关专业本科生、研究生的教材,也可供相关研究人员和企业工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

金属凝固组织细化技术基础=Foundamentals of Structure Refinement Technology for Metal Solidification / 翟启杰等著.—北京:科学出版社,2018  
ISBN 978-7-03-058086-3

I. ①金… II. ①翟… III. ①熔融金属-凝固理论-研究 IV. ①TG111.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第132780号

---

责任编辑:吴凡洁 田轶静 / 责任校对:彭涛  
责任印制:张 伟 / 封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张:17 3/4

字数:339 000

定价:158.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前言

金属在制备过程中一般都要经历凝固过程。早在青铜器时代，人类就通过凝固制备具有特定形状的金属制品。后来，人们发现通过控制成分和热处理可以改善材料的性能。随着人类社会的进步，人们进一步认识到，金属材料的性能不仅是由化学成分和热处理决定的，凝固过程对金属的组织 and 性能也有十分重要的影响，于是人类开始通过控制凝固过程来改善材料的性能。20 世纪 20 年代，铸铁孕育技术使铸铁的抗拉强度由 100~150MPa 提高到 200~300MPa，而仅仅过了 20 年左右，铸铁球化处理技术又使抗拉强度提高到 400~600MPa。也就是说，通过凝固过程和凝固组织的控制，铸铁的强度翻了两番。人类在铸铁领域取得成就的意义远远超出了铸铁本身，它激励着人们在各种金属材料生产领域探索凝固组织的控制技术，从而使冶金与铸造这一古老的工业领域得到迅猛发展。至今，控制金属凝固组织仍然是全世界冶金和铸造工作者孜孜以求的目标。

连铸技术的诞生无疑为我们带来了一场材料制备技术的革命。从模铸到连铸，人们最初看到的是生产效率的提高和成本的降低。然而历经数十年的生产实践，人们开始认识到，连铸技术改变了金属模铸时的凝固特征，在提高生产效率和降低生产成本的同时，也给我们带来了一系列新命题，包括如何解决柱状晶发达、宏观偏析严重和热裂等问题。而对于部分高合金钢，人们不得不继续使用传统的模铸方法生产。

近年来大型装备制造业，特别是新能源装备制造业的快速发展对材料制备提出了新的要求。如何消除特大型铸件和铸锭组织粗大、宏观偏析、热裂、大尺度缩孔和疏松等铸造缺陷，也成为冶金及材料工作者新的课题。

在新材料制备中凝固也扮演着重要的角色，通过控制散热方向获得具有单向凝固组织的材料，通过抑制晶核的形成获得单晶材料，通过控制凝固过程把两种不同性质的金属材料或金属与非金属材料复合在一起，通过合理的成分设计和凝固过程控制获得非晶材料、微晶材料、原位自生复合材料、拥有过饱和组织或亚稳相材料等。凝固为冶金与材料工作者提供了无穷的想象空间，而冶金与材料工作者正在把这些想象变为现实。

作者及其团队一直致力于金属凝固过程与凝固组织细化技术的研究。此次写作本书，旨在总结多年的研究成果，希望对冶金和材料工作者有一定的参考价值，并能够提供一个交流的机会。

本书在总结前人工作的基础上着重介绍作者及其团队近二十年关于金属凝固

组织细化技术的研究结果。本书第 1 章由骆军撰写，第 2 章由高玉来撰写，第 3 章由宋长江撰写，第 4 章由郑红星撰写，第 5 章由李慧改、翟启杰撰写，第 6 章由李莉娟、于艳、翟启杰撰写，第 7 章由廖希亮、李杰、张云虎撰写，第 8 章由李秋书撰写，第 9 章由刘清梅、梁建平撰写，第 10 章由龚永勇撰写，全书由翟启杰策划、修改和统稿。

本书的研究工作得到国家自然科学基金委员会、科学技术部、上海市科学技术委员会和上海大学的资助，本书的撰写得到了傅恒志院士、胡壮麒院士和胡汉起教授等老一辈学者的鼓励和指导，本书的出版得到了中国科学院科学出版基金的资助，在此深表谢意。在本书出版之际，作者还要特别感谢上海大学钢铁冶金学科带头人徐匡迪院士长期以来对作者研究工作的鼓励和指导。

特别需要说明的是，本书涉及的许多问题尚在研究之中，对这些问题的认识也有待深化和商榷，加之作者水平所限，难免有疏漏和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作者

2018 年 3 月

# 目录

## 前言

第 1 章 金属液态结构	1
1.1 液态金属结构简介	1
1.1.1 液态金属结构特征	2
1.1.2 液态金属结构的分布函数理论	4
1.1.3 液态结构测定的 X 射线衍射技术	6
1.2 高洁净钢的液态结构	8
1.2.1 热历史对纯铁液态结构的影响	8
1.2.2 Fe-C 二元合金的液态结构	14
参考文献	17
第 2 章 金属凝固的热力学及动力学基础	19
2.1 凝固热力学	19
2.1.1 纯金属的凝固	19
2.1.2 二元合金的稳定相平衡	21
2.1.3 溶质平衡分配系数	23
2.1.4 固液相界面成分	24
2.2 凝固动力学	25
2.2.1 形核	25
2.2.2 晶核生长	31
2.2.3 晶体生长的界面动力学	34
参考文献	38
第 3 章 金属凝固组织的形成与影响因素	40
3.1 金属凝固组织的典型形态	40
3.1.1 激冷晶区	41
3.1.2 柱状晶区	41
3.1.3 等轴晶区	41
3.2 影响凝固组织的因素	44
3.2.1 熔体的流动	44
3.2.2 浇注温度	46

3.2.3 铸型性质及其他因素	46
3.3 凝固方式与组织	47
3.4 熔体的结晶与组织	49
3.4.1 单相合金的结晶	49
3.4.2 多相合金的凝固	58
参考文献	62
<b>第4章 金属凝固组织细化技术应用现状</b>	<b>64</b>
4.1 化学处理法	64
4.1.1 孕育处理	65
4.1.2 变质处理	67
4.2 动力学细化法	69
4.2.1 浇注过程控制技术	69
4.2.2 机械搅拌或振动技术	69
4.2.3 电磁搅拌技术	71
4.3 氧化物冶金技术	74
4.4 快速凝固法	76
4.4.1 急冷技术	76
4.4.2 深过冷技术	77
4.4.3 雾化技术	79
参考文献	80
<b>第5章 低过热度低温度梯度凝固细晶技术</b>	<b>87</b>
5.1 过热度对金属凝固组织的影响	87
5.1.1 过热度对金属液生核能力的影响	87
5.1.2 过热度对凝固组织的影响	91
5.2 温度梯度对金属凝固组织的影响	98
5.3 低过热度低温度梯度凝固细晶技术	100
5.3.1 水冷水口技术	100
5.3.2 复式结晶器技术	104
5.3.3 复式结晶器传热特征	106
5.3.4 复式结晶器铸坯凝固组织	108
参考文献	110
<b>第6章 温度扰动与成分扰动凝固细晶技术</b>	<b>112</b>
6.1 概述	112
6.2 温度扰动和成分扰动的热力学原理	113
6.3 成分扰动生核剂成分的选择	116

6.3.1	热力学模型	116
6.3.2	计算结果讨论	118
6.4	温度扰动和成分扰动凝固细晶技术	119
6.4.1	温度扰动和成分扰动对 Q235 钢凝固组织的影响	119
6.4.2	温度扰动和成分扰动对 GCr15 轴承钢凝固组织的影响	123
	参考文献	130
<b>第 7 章</b>	<b>脉冲电流凝固细晶技术</b>	<b>131</b>
7.1	脉冲电流在金属熔体中的效应	131
7.1.1	脉冲电流特点	131
7.1.2	脉冲电流效应	131
7.2	脉冲电流对金属凝固组织的影响	133
7.2.1	脉冲电流对宏观凝固组织的影响	133
7.2.2	脉冲电流对微观凝固组织的影响	138
7.3	脉冲电流细化凝固组织的机制	144
7.3.1	异质形核机制	144
7.3.2	原子团簇机制	145
7.3.3	枝晶断裂机制	146
7.3.4	结晶雨机制	146
7.4	脉冲电流处理工艺对细化效果的影响	151
7.4.1	脉冲电流引入方式对细化效率的影响	151
7.4.2	电极插入深度对细化效果的影响	153
7.4.3	过热度对凝固组织的影响	155
	参考文献	156
<b>第 8 章</b>	<b>脉冲磁场凝固细晶技术</b>	<b>158</b>
8.1	脉冲磁场对金属凝固组织和凝固特性的影响	159
8.1.1	脉冲磁场对纯铝凝固组织的影响	159
8.1.2	脉冲磁场对纯铝凝固特性的影响	162
8.2	脉冲磁场对奥氏体不锈钢凝固组织和凝固特性的影响	167
8.2.1	脉冲磁场作用下奥氏体不锈钢宏观凝固组织的演化	167
8.2.2	脉冲磁场作用下奥氏体不锈钢微观凝固组织的演化	170
8.2.3	脉冲磁场的“磁致增殖”效应	172
8.2.4	脉冲磁场对奥氏体不锈钢凝固时间的影响	174
8.3	脉冲磁场作用下奥氏体不锈钢的定向凝固	175
8.3.1	奥氏体不锈钢定向凝固组织特征	175
8.3.2	脉冲磁场作用下奥氏体不锈钢固液界面的稳定性	180
8.3.3	脉冲磁场对固液界面形态的影响机制——磁致成分过冷	185



8.4	脉冲磁场作用下的形核功与形核速率	188
8.4.1	脉冲磁场对形核功和临界晶核半径的影响	188
8.4.2	脉冲磁场对形核速率的影响	190
	参考文献	192
<b>第9章</b>	<b>超声波凝固细晶技术概述</b>	<b>194</b>
9.1	超声波在液态介质中的传播效应	194
9.1.1	空化效应	194
9.1.2	声流效应	194
9.1.3	衰减效应	196
9.2	超声波处理工艺	196
9.3	超声波处理对铝硅合金凝固特性的影响	197
9.3.1	超声波处理对铝硅合金凝固组织的影响	197
9.3.2	超声波处理对铝硅合金力学性能的影响	201
9.3.3	超声波处理对铝硅合金凝固过程的热分析	202
9.4	超声波处理对奥氏体不锈钢凝固特性的影响	204
9.4.1	超声波处理下的奥氏体不锈钢凝固组织	205
9.4.2	超声波处理对奥氏体不锈钢力学性能的影响	210
9.4.3	超声波处理对不锈钢抗腐蚀性能的影响	213
9.4.4	超声波处理对奥氏体不锈钢凝固过程的影响	214
9.5	超声波处理对金属凝固过程影响的机理	217
9.5.1	超声波处理下金属凝固的形核机制	217
9.5.2	超声波处理下金属凝固的枝晶长大过程	221
9.5.3	超声波促进铸型表面晶粒脱落	221
9.5.4	超声波处理对平衡凝固温度的影响	224
9.5.5	超声波在金属凝固过程中的声流作用及衰减行为	224
	参考文献	230
<b>第10章</b>	<b>脉冲磁致振荡凝固细晶技术</b>	<b>234</b>
10.1	脉冲磁致振荡凝固细晶技术简介	234
10.2	脉冲磁致振荡凝固细晶机制	235
10.2.1	脉冲磁致振荡细晶有效作用时间	235
10.2.2	脉冲磁致振荡下晶核的运动及来源研究	237
10.2.3	脉冲磁致振荡处理对纯铝凝固过程影响的机制研究	239
10.2.4	脉冲磁致振荡作用下熔体中晶核的运动	241
10.2.5	脉冲磁致振荡作用区域	248
10.3	脉冲磁致振荡对合金凝固特性及组织的影响	250

10.3.1	脉冲磁致振荡下 Sn-10.4%Sb 合金凝固组织·····	250
10.3.2	脉冲磁致振荡对铁素体不锈钢凝固特性及组织的影响·····	253
10.4	脉冲磁致振荡对晶体生长过程的影响·····	256
10.4.1	铝铜合金定向凝固组织生长稳定性及固液界面形态·····	256
10.4.2	不同脉冲磁致振荡电流峰值下铝铜合金定向凝固组织及固液界面形态·····	258
10.4.3	脉冲磁致振荡峰值电流对一次枝晶间距的影响·····	260
10.4.4	脉冲磁致振荡处理频率对固液界面形态和稳定性的影响·····	263
10.4.5	脉冲磁致振荡对固液界面形态的影响机制·····	264
10.5	脉冲磁致振荡凝固技术近期进展·····	265
	参考文献·····	268

## 第 1 章

# 金属液态结构

液态是物质存在的基本形态之一，广泛存在于动、植物等生命体和自然环境之中。水是最常见的，也是人类赖以生存的液态物质。通过对水等常见液体的认识，可以从宏观上把液态简单地描述为一种介于固态和气态之间，且具有流动性的物质形态。从微观上，液体中的原子或分子是长程无序分布的，同时原子或分子间又有很强的作用力，也就是存在短程有序。近年来，液态物质研究日益受到重视，并取得较大进展，但是液态自身的复杂性，导致液态理论，尤其是其微观理论并不完善。例如，虽然水在我们的生活中无处不在，但是它对我们来说却仍然像一个谜，液态水的结构至今尚存在争议，甚至被认为是公认的难题。传统的、较为普遍的观点认为一个液态水分子在氢键的作用下与其他四个水分子组成四面体形状，并形成四面体网络。但是，斯坦福大学的 Wernet 等科学家对上述液态水的结构提出了质疑<sup>[1]</sup>，认为大多数的液态水分子只能形成两个氢键而不是四个，从而引起了巨大争议和轰动，相关研究被评为 *Science* 期刊 2004 年的十大科学进展之一<sup>[2]</sup>。水结构的争议说明了液态结构的复杂性。然而液态结构的研究方向是基本一致的，那就是根据理想气体模型和周期性晶体理论的成功经验，从原子间交互作用出发，研究液体中原子的分布和排列。这也成为液态理论和实验研究的基本思路。

### 1.1 液态金属结构简介

金属的液态结构是指在液态金属中原子或离子的排列或分布状态。原子之间的交互作用能决定了液态金属原子的排布规律。由于 Hg 是室温下唯一呈现液态的金属单质，所以早在 20 世纪 30 年代，Debye 和 Menke 就开展了 Hg 的液态结构研究<sup>[3-5]</sup>。随后的几十年里，人们相继提出了一些结构模型，力图用严格的数学表达式来描述液态金属的结构和原子运动规律，并用来解释液态金属的各种物理化学性质。虽然目前还没有一种模型为人们普遍接受，但是关于液态金属基本结构和一般性质的研究结果已经被广泛认可。根据 X 射线衍射结果，过热度不高的

液态金属由大量游动的原子团簇、空穴和化合物组成，在原子团簇内原子有序排列，而原子团簇外原子无序排列，表现为近程有序和长程无序的结构特征。同时，液态金属存在着很大的结构起伏、能量起伏和浓度起伏现象。金属的液态结构还与原始材料、熔炼温度、熔炼时间和冶金热履历等有直接的关系<sup>[6]</sup>。通过改变过热温度和冶金热履历，可以改变金属的液态结构。因而，冶金工作者试图通过合理地控制金属的熔炼过程，改变金属的凝固组织<sup>[7]</sup>。

### 1.1.1 液态金属结构特征

液态是介于固态和气态之间的一种状态，它一方面像固态那样具有一定的体积、不易被压缩，另一方面又如气体一样没有固定的形状，具有流动性和各向同性。人们对固态和气态结构的认识比较完善，有比较成熟的理论用于建立微观结构与宏观性质之间的联系。固体(此处特指晶体)具有周期性晶体结构和平移对称性，原子仅在格点的平衡位置做热振动；气体具有完全无序的特征，分子在不停地做无规则运动。因而，固体结构可以通过理想晶体来认识，气体则可以通过统计的方法去处理。然而液体没有明确的参考态可供比较，这也给理论处理带来很大困难，因而对液态结构的认识很不充分，至今仍没有一个比较系统、完善的理论<sup>[8]</sup>。

“水往低处走”描述了液体的最显著特征，即具有流动性。恰恰由于液体具有流动性，所以不能承受剪切应力。这一完全不同于固体的特点，表明液体的原子(或分子/离子)间结合力弱于固体。液体的流动性类似于气体，但是和气体也并不完全相同。比如，液体的流动受到容器的限制，而气体只要在非密闭条件下就不受限制。另外，液体不易被压缩，而气体很容易被压缩，表明液体的原子间结合力强于气体。本质上，正是固体、液体和气体原子间作用力的差别，造成三者在物理化学等性质上的显著差别。相应地，通过测量固-液、固-气相变后一些物理性质的变化，就可以反推出液态时的原子结合状况。这一方法也成为考察液态结构的间接方法。比如，对于大多数金属单质来说，固-气态转变时，体积是无限膨胀的；而固-液态转变时，其体积仅增加百分之几，原子平均间距的增加通常在2%以内。同时，熔化潜热(固-液相变)通常也不到汽化潜热(固-气相变)的10%。这说明固-液相变时，原子的结合键受到的破坏很小。因此，可以认为液态结构接近于固态，与气态则有显著不同。

相比于间接方法，X射线衍射和中子衍射等直接方法能够更直观有效地测量金属的液态结构。直接方法的测量结果表明，液态金属中的原子在几个原子间距的范围内与其固态的排列方式基本一致。但由于原子间距的增大和空穴的增多，原子的配位数略有变化。总体上，直接法和间接法得到的结果基本一致，液态金属的结构特点可具体描述如下<sup>[9,10]</sup>：

(1) 液态金属由原子团簇(或原子集团)、游离原子和空穴组成,其中原子集团则由数量不等的原子组成。

(2) 原子间仍保持较强的结合能。也就是说,金属的熔化并未导致原子间结合键的完全破坏,因此原子的排列在较小距离(原子团簇)内仍具有一定的规律性(即短程有序),而且平均原子间距增加不大。

(3) 近程有序,远程无序。熔化造成结合键的部分破坏,内部构成也发生相应变化。在原子团簇内原子是有序排列的,即存在拓扑短程序。原子集团之间距离较大,比较松散,犹如存在空穴。在原子集团之间,原子是无序排列的,因此是远程无序的。

(4) 存在能量起伏。也就是说原子集团内具有较大动能的原子能够克服邻近原子的束缚,除了在原子集团内产生很强的热运动外,还可能成簇地脱离原有集团而加入到别的原子集团中,或组成新的原子集团。结果是所有原子集团都处于瞬息万变的状态,时而长大,时而变小,时而产生,时而消失,此起彼落,犹如在不停地游动。

(5) 存在结构起伏。每个原子集团所包含的原子数目、原子集团的尺寸都是不断变化的。原子集团始终处在分离、聚合、长大和消失状态中,液态金属中的原子也不断地在原子集团之间迁移,犹如原子集团在不停地游动。

(6) 虽然液态金属原子集团处于不断变化之中,但是原子集团的平均尺寸和游动速度却与温度有关。温度越高,原子集团的平均尺寸越小,游动速度越快。温度越低,原子集团的平均尺寸越大,游动速度越慢。

对于实际金属,其液态结构比纯金属复杂得多。实际金属液不仅存在着游动原子集团、游离原子、空穴以及能量和结构起伏,由于在原子集团和无序区溶有各种各样的合金元素及杂质元素,以及由于化学键和原子间结合力的不同,还存在着浓度起伏(或成分起伏,也称为化学短程序),即存在着成分不同,而又在不断变化的原子集团。在一些化学亲和力较强的元素和原子之间还可能形成不稳定的(临时的)或稳定的化合物。近年来在合金熔体中还观察到了介于短程有序和长程有序之间的较大原子集团,从而提出了中程有序的概念<sup>[11]</sup>。总之,随着科学技术的进步和研究的不断深入,人们对液态金属结构的认识也随之丰富。

上文提到了液态金属结构测定的直接方法和间接方法。除此之外,还有蒙特卡罗和分子动力学等数值模拟方法。随着计算机技术的不断进步,这些数值模拟方法也迅速发展,特别是提供了很多实际情况下难于测量的有用信息。但是,X射线衍射和中子衍射等方法,由于其直接、有效和可靠性,仍然不可替代。X射线衍射实验更是由于其相对简单、便利和易得,成为液态结构研究的最常用方法。

### 1.1.2 液态金属结构的分布函数理论

基于液态与固态一定程度上的相似性，研究者提出了很多物理模型来描述液态结构。这些模型可以分为两种，一种是无规密堆刚球模型，另一种是晶体缺陷模型，包括微晶模型、空穴模型、位错模型和综合模型等<sup>[12]</sup>。这些物理模型的共同特点是：都认为液态原子排列的短程序与固态结构相似，并且在很大程度上沿用了晶体点阵的概念。

刚球模型以无规堆积的硬球描述液体的结构，成功地解释了液体近程有序、远程无序的结构特征。然而刚球模型只是一个理想化的模型，对于金属单质液态结构的描述是合理的，却不能推广到合金等较复杂研究对象的液态结构。微晶模型以液态金属中存在微小晶粒和面缺陷为基础，能够解释液态金属的短程有序，但是对于微晶的尺寸等问题无法确切描述。空穴模型则认为在熔化过程中，晶格中出现大量空穴，从而液体容易形变并具有流动性。温度的升高导致空穴进一步增加，因而液体流动性也随之增强。空穴模型虽然定性描述了液体流动性，但是很难对空穴的数量和位置等进行合理计算。位错模型把位错作为固体向液体转变的根源，认为加热过程中的位错陡增造成固-液转变。位错模型把液体看作被位错严重破坏的点阵结构，解释了液体为何不具有长程有序结构等问题，但是对于位错本身不能够合理解释。综合模型目前仍被人们广泛接受，我们在前面描述液态结构特征时就用了综合模型。综合模型利用原子团簇、能量起伏和结构起伏等概念，较为合理地描述了液态金属的结构特征，但是同样存在难以定量计算的难题。

在物理模型的基础上，研究者也建立了相应的液态结构理论，如胞腔理论、空腔理论、隧道理论等。这些模型和理论从不同角度定性描述了简单液态金属的结构特征，取得了一定成功，并为人们所接受。但是，这些模型和理论也都有各自的局限性，尚不能全面地解决液态结构问题，同时也难于进行定量计算。

除了前述的基于液态结构物理模型的理论，还有一类基于分布函数的理论。原则上它不需要物理模型，而是通过各类分布函数及质点间作用力计算宏观性质的，但实际上由于求解过程中数学处理上的困难，往往要做一些近似处理而引入一定的模型。这种理论的优点是能够进行定量计算，并对液态结构的直接测量具有重要意义，因而成为液态结构研究的主要指导方法。下面我们对分布函数理论做重点介绍。

定量描述液态结构的主要参数有两个，即径向分布函数和结构因子<sup>[13]</sup>。在熔化均匀的金属液中，选取任一原子为参考点，如果知道参考原子周围的原子种类、数量和分布情况，就可以定量描述其液态结构。为此，我们需要引入双体分布函数

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (1-1)$$

式中,  $\rho(r)$  是距离参考原子  $r$  处的单位体积内的原子数;  $\rho_0$  为系统中的平均原子密度<sup>[14]</sup>。

显然, 双体分布函数  $g(r)$  表示距离参考原子  $r$  处出现其他原子的概率。径向分布函数定义为  $4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ , 表示以参考原子为圆心、半径为  $r$  的球壳上的原子分布状况。通过径向分布函数, 可以积分得到参考原子的各层配位数。然而, 双体分布函数和径向分布函数并不能直接进行测量, 只能间接计算得到。利用 X 射线衍射等直接方法, 可以测定的是结构因子  $S(Q)$ , 通过  $S(Q)$  才可以计算出双体分布函数和径向分布函数。

结构因子可以利用衍射方法测量, 表示为

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{Nf^2(Q)} \quad (1-2)$$

式中,  $Q$  是散射矢量, 模是  $|Q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $\lambda$  是入射线的波长;  $I(Q)$  是波矢  $Q$  处的散射强度;  $N$  是散射体积中的总原子数;  $f(Q)$  是原子散射强度的原子因子。结构因子和双体分布函数之间存在傅里叶 (Fourier) 变换关系。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1-3)$$

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi \rho_0}{Q} \int_0^\infty r[g(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad (1-4)$$

可得到径向分布函数

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1-5)$$

根据双体分布函数  $g(r)$  的定义,  $g(r)$  的第一峰位就对应于参考原子第一配位层的距离, 也就是原子间平均最近邻距离。相应地, 径向分布函数的第一峰下的面积就表示平均配位数。另外, 根据  $g(r)$  的衰减振荡情况, 我们还可以估算原子团的尺寸, 这将在下文具体讨论。然而, 不难发现, 不管是双体分布函数还是径向分布函数, 它们给出的都是统计物理信息, 因而缺少原子角分布信息。尽管如此, 基于分布函数理论, 我们可以从实验中获得最直接和重要的液态结构信息, 大大深化了人们对液态结构的认识。

### 1.1.3 液态结构测定的 X 射线衍射技术

基于双体分布函数理论，可以利用 X 射线衍射技术来测定液态金属的结构。本节介绍 X 射线衍射数据分析的基本理论和过程。

用液态金属 X 射线衍射仪所采集到的原始数据是在不同散射角上得到的衍射强度，这个衍射强度必须经过一系列的修正才能转换成直接有用的实验数据。首先，由于实验的误差和计数的涨落，所得到的衍射强度实验曲线不光滑，一般用插值法对衍射强度曲线进行光滑。其次，在实验的过程中，由于受到极化、吸收和衍射几何的影响，必须对衍射强度进行校正。校正后的强度包括三项：相干散射、非相干散射和多重散射。其中后两项与液态金属的结构无关。一般情况下，多重散射在 X 射线衍射实验中可以忽略。因此，只要获得原子的散射因子和非相干散射因子，就可以得到液态金属的相干强度和非相干强度与倒空间坐标之间的关系<sup>[15]</sup>。

利用 X 射线衍射数据计算径向分布函数的理论基础是 Debye 奠定的。他指出：非晶态原子系统在  $\theta$  角处的散射强度(按电子单位)为<sup>[16]</sup>

$$I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \quad (1-6)$$

式中， $f_m$  和  $f_n$  分别表示第  $m$  个和第  $n$  个原子的散射因子； $Q$  在上文中已经定义，表示散射矢量； $r_{mn}$  表示第  $m$  和第  $n$  个原子间的距离。在对原子集合体中的全部原子对进行二重求和时，只有假定原子沿整个空间的所有方向排列，式(1-6)才成立。而在液体和非晶材料中就恰好是这样的排列。

用傅里叶积分原理来变换实验强度函数最早是由 Zernike 和 Prins 提出来的，现在已成为普遍采用的方法，它不需要对试样结构作任何假定就可直接得到径向分布函数。对于只含有一种原子的物质，完全可以直接应用傅里叶积分原理。假定一个原子的环境与任何其他原子都一样，散射体积中的总原子数为  $N$ ，则式(1-6)变换为

$$I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q) = Nf^2 \sum_m \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \quad (1-7)$$

在对式(1-7)求和时，每个原子依次变成参考原子，就有  $N$  项来自每个原子与其自身的相互作用。由于在极限中当  $r_{mn} \rightarrow 0$  时， $\frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \rightarrow 1$ ， $N$  项中每一项的值均为 1，所以方程(1-7)可改写成



$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = Nf^2 \left[ 1 + \sum_{m'} \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \right] \quad (1-8)$$

式(1-8)中的求和不再包括原点原子。设围绕任一参考原子的原子分布可看作连续函数，求和就被积分代替：

$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = Nf^2 \left[ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right] \quad (1-9)$$

在式(1-9)中引入试样中平均原子密度  $\rho_0$ ，得到

$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right\} \quad (1-10)$$

方程(1-10)后一项积分表示形状与试样相同，但具有严格均匀电子密度的假想物体所散射的强度。这就是中心散射，但由于它的散射角非常小，所以不可能与直射束区分开来。如果我们仅局限于研究实验上可观察的强度，方程(1-10)又可简化成下述形式：

$$\frac{I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q)}{Nf^2} - 1 = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (1-11)$$

根据傅里叶积分原理，此式可变换成

$$r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} QS(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1-12)$$

式(1-12)也可以表示为径向分布函数

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1-13)$$

其中结构因子

$$S(Q) = \frac{I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q)}{Nf^2} \quad (1-14)$$

Randall 也用傅里叶积分原理推导出等价的方程式，但所用的原子密度函数不同。Debye 和 Menke 最先用傅里叶积分解析法研究了由一种原子组成的非晶物质，