

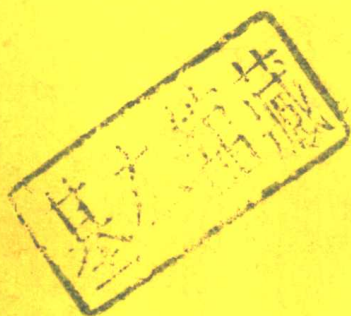
974399

• 高等学校教学用书 •

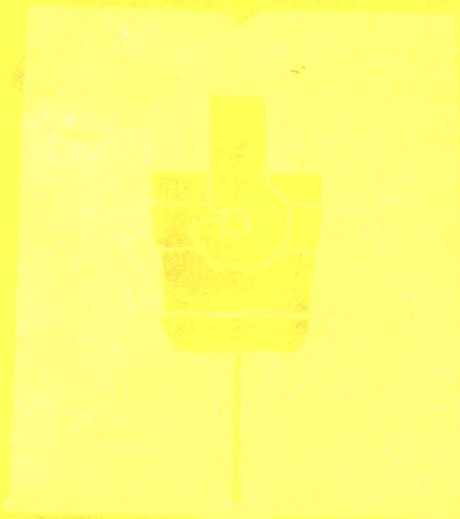
TF1

2030

冶金熔体



GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金熔体

北京科技大学 毛裕文 编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书

冶金熔体

北京科技大学 毛裕文 编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

北京怀柔东茶坞印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 16.5 字数 385千字

1994年6月第一版 1994年6月第一次印刷

印数1~1100册

ISBN 7-5024-1423-1

TF. 327 (课) 定价7.65元

前 言

本书是根据冶金物理化学专业冶金熔体课程教学大纲编写的大学本科生教材，对冶金专业的研究生和大学生、冶金物理化学专业研究生和冶金工作者也有参考价值。

冶金熔体指的是液态金属和合金、熔渣、熔盐和熔铇。液态金属和合金是火法冶金过程的主要产品，熔渣则是金属熔炼和精炼过程的必然产物，它将矿石中的脉石以及多余元素与有用金属分离，同时熔渣与液态金属之间发生一系列化学反应，对有用金属的回收和精炼有着重要作用。轻金属和一些难熔金属等的提取常采用熔盐电解的方法，熔盐是其主要原料和反应相，熔盐的物理化学性质及电极过程对金属质量、产量和电耗都十分重要。熔铇是重金属冶金过程的中间产物，通过形成硫化物的混合溶液——熔铇，使有用金属进一步富集，熔铇的性质对有用金属回收、产量和能耗密切相关。

可见，冶金熔体的性质关系到冶金过程诸多方面，了解它及其与温度、压力和组成之间的关系，可用之于控制和调节冶金过程，以达到良好的冶金效果。冶金熔体的性质由其结构决定，温度、压力和组成与性质的关系也通过诸因素对结构的影响表现出来。本教材集中地讨论了冶金熔体的物理化学性质及不同性质对冶金过程的作用，比较深入地叙述性质—温度、压力和组成—结构之间的关系。但鉴于高温熔体结构理论的不成熟，以及由高温实验的困难带来的有关数据缺乏和分歧，使对许多问题的了解还很不够，再加上编者水平所限，书中只针对冶金和冶金物化有关问题，而且侧重于钢铁冶金加以介绍。

本书共分10章，前五章讨论液态金属和合金，后五章讨论熔渣。熔盐和熔铇均未单独列章讨论，一些内容穿插在熔渣中叙述。本书初稿曾经东北大学杨祖盘、中南工业大学黄克雄、北京科技大学洪彦若、张圣弼诸教授审阅，武汉钢铁学院、华东冶金学院等有关老师也曾提出许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

编 者

1993年5月

EA 653/02

目 录

1 液态金属的结构	1
1.1 液态金属与固态金属的比较	1
1.1.1 金属熔化时体积的变化	1
1.1.2 熔化热和熔化熵	2
1.1.3 热容和其它性质的变化	2
1.2 液态金属的 X 射线衍射分析	4
1.2.1 产生衍射的条件	5
1.2.2 衍射强度	5
1.2.3 液态金属的衍射分析	7
1.2.4 液态金属的原子分布	8
1.2.5 液态合金的原子分布	9
1.3 统计力学基础	10
1.3.1 玻尔兹曼分布定律	10
1.3.2 配分函数计算	11
1.3.3 正则系综和正则配分函数	13
1.4 液态金属结构理论	16
1.4.1 分子间的位能函数	16
1.4.2 胞腔理论	17
1.4.3 空腔理论	18
1.4.4 分布函数理论	20
1.4.5 液态理论的计算机模拟	23
习题和思考题	24
2 金属溶液的热力学性质	25
2.1 溶液的热力学性质	25
2.2 吉布斯-杜亥姆方程积分法求活度	27
2.2.1 二元系	27
2.2.2 三元系	29
2.3 由相图求活度	31
2.4 金属溶液模型	32
2.4.1 理想溶液	32
2.4.2 正规溶液	33
2.5 二元金属溶液	41
2.6 三元金属溶液	46
2.6.1 高溶质浓度	46
2.6.2 稀溶质浓度	47

习题和思考题	51
3 液态金属的物理性质	52
3.1 液态金属的粘度	52
3.1.1 液态金属和合金的粘度	52
3.1.2 简单的粘度理论	54
3.1.3 粘度的绝对反应速度理论	55
3.2 液态金属中的扩散	59
3.2.1 液态金属的自扩散系数	59
3.2.2 液态合金的扩散	61
3.2.3 斯托克斯-爱因斯坦方程	65
3.2.4 扩散的无规行走模型	66
3.3 液态金属和合金的表面张力	67
3.3.1 表面张力和表面吉布斯自由能	67
3.3.2 二元溶液的表面张力——表面吸附现象	68
3.3.3 表面张力与温度的关系	69
3.3.4 液态金属的表面张力	70
3.3.5 液态合金的表面张力	71
习题和思考题	74
4 金属中的非金属元素和夹杂	75
4.1 液态金属中的非金属元素	75
4.1.1 非金属元素在铁中的溶解度	75
4.1.2 非金属元素在液态金属中的存在形态	79
4.1.3 非金属元素在液态金属中的扩散	81
4.1.4 非金属元素对液态金属性质的影响	82
4.2 钢中非金属夹杂物	83
4.2.1 非金属夹杂物的来源及对钢性能的影响	83
4.2.2 氧化物夹杂	85
4.2.3 硫化物夹杂	87
4.2.4 非金属夹杂物的去除	89
习题和思考题	90
5 液态金属的凝固	91
5.1 新相生核	91
5.1.1 新相生核的热力学条件	91
5.1.2 新相生核速度	93
5.2 晶体长大	95
5.2.1 晶体长大的形态	95
5.2.2 晶体长大速度	97
5.3 钢锭的凝固和结构	98
5.3.1 镇静钢钢锭	99

5.3.2 沸腾钢钢锭	101
5.3.3 连铸钢坯	102
5.4 钢锭的偏析和气孔	103
习题和思考题	106
6 熔渣的组成和结构	107
6.1 渣的分类和作用	107
6.2 氧化物性质的判据	108
6.2.1 键强度	108
6.2.2 离子静电场强度	109
6.2.3 电负性	109
6.3 氧化物晶体的结构	110
6.4 硅酸盐晶体的结构	114
6.5 固态炉渣的矿物组成	115
6.6 硅酸盐玻璃的结构	116
6.7 硅酸盐熔渣的结构	119
习题和思考题	122
7 熔渣组元的活度和热力学理论	123
7.1 二元系熔渣组元的活度	123
7.2 三元和四元系熔渣组元的活度	126
7.2.1 硅酸盐熔渣	126
7.2.2 硅铝酸盐熔渣	127
7.3 熔渣的分子理论和理想离子溶液理论	130
7.3.1 分子理论	130
7.3.2 理想离子溶液理论	133
7.3.3 硅酸盐熔体的理想混合模型	135
7.4 正规离子溶液理论	138
7.4.1 有公共阴离子的混合	138
7.4.2 阴阳离子不同时的混合	140
7.4.3 离子电价不同时的混合	140
7.4.4 正规离子溶液理论在熔渣中的应用	141
7.5 图普和塞米斯模型	143
7.6 马森模型	147
7.6.1 直链模型	147
7.6.2 支链模型	149
7.7 似晶格模型	151
7.7.1 横川和舟羽模型	151
7.7.2 林和佩尔顿模型	153
习题和思考题	155
8 熔渣的化学性质	156

8.1 炉渣碱度	156
8.1.1 $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$ 或 $\frac{x_2 \text{CaO}}{x \text{SiO}_2}$	156
8.1.2 $\frac{\% \text{CaO} - 1.18\% \text{P}_2\text{O}_5}{\% \text{SiO}_2}$ 或 $\frac{x \text{CaO} - 3\% x \text{P}_2\text{O}_5}{x \text{SiO}_2}$	156
8.1.3 剩余碱	157
8.1.1 基于熔渣离子理论的碱度表示方法	157
8.1.1 光学碱度	157
8.2 渣的氧化性	158
8.3 熔渣与气体的反应	160
8.3.1 S_2 或 SO_2	160
8.3.2 H_2O	164
8.3.3 N_2 和 C	166
8.3.4 熔渣中的氧化-还原反应	169
8.3.5 熔渣组元的蒸发	170
8.4 熔渣与金属的反应	172
8.4.1 反应的电化学本质和局部平衡	172
8.4.2 硅、锰、铬的氧化与还原	175
8.4.3 复合脱氧反应	179
8.4.4 磷的氧化	181
8.4.5 脱硫	184
习题和思考题	188
9 熔渣的物理性质	190
9.1 电导率	190
9.1.1 熔渣电解	190
9.1.2 熔渣离子迁移数	191
9.1.3 熔渣电导率	192
9.2 扩散系数	198
9.3 粘度	201
9.4 表面张力和界面现象	209
9.4.1 熔渣的表面张力	209
9.4.2 渣-钢界面张力	213
9.4.3 界面扰动	215
9.4.4 泡沫渣	216
9.4.5 渣中金属的弥散	218
9.4.6 接触角与铺展性	221
习题和思考题	223
10 工业熔渣	224
10.1 高炉渣	224
10.2 炼钢渣	230

10.2.1 炼钢渣的组成	230
10.2.2 转炉炼钢渣的形成	231
10.2.3 石灰在渣中的溶解	235
10.2.4 炼钢渣的精炼作用	236
10.2.5 熔渣对耐火材料的侵蚀	238
10.3 炉外处理用渣	239
10.3.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 渣	240
10.3.2 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 渣	241
10.3.3 $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ 渣	241
10.4 电渣重熔渣	241
10.5 保护渣	245
10.6 冶金渣的综合利用	248
10.6.1 冶金渣的处理	248
10.6.2 冶金渣的利用	248
习题和思考题	250
参考文献	251

1 液态金属的结构

1.1 液态金属与固态金属的比较

液态是介于固态和气态之间的一种物质状态,它一方面像固态那样具有一定的体积、不易被压缩,另一方面又像气体那样没有固定的形状、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关系。而对液态结构的认识却很不够,至今仍未有一个比较全面、完善的理论。出现这种状况的原因与它们的结构特点有关。晶体中质点有规律地排列在晶格结点上并围绕着结点位置做微小的振动,这是理想晶体。实际晶体中存在着各种缺陷,但理想晶体中质点排列的规律性可以作为实际晶体的参考态,只要着重解决它们之间的差异,就可得到实际晶体的有关性质,这在理论处理上比较简单。气体中质点作无规则的运动,质点间相互作用力不大时以理想气体为参考态,用统计的方法也可得到很好的处理。对于液体来说,通常认为其结构是近程有序、远程无序,就是说在几个原子间距的范围内它和晶体相似,质点的排列是有序的,但超出这个范围质点排列的有序性就被破坏了。这样的结构没有一个明确的参考态可供比较,因而给理论处理带来很大困难。

多数液态金属在高温下才能稳定存在,高温条件给实验带来一系列困难,例如液态金属与容器的相互作用,液态金属的氧化和挥发等。这使液态金属的一些性质不易测准,也使其结构的直接测定发生困难,从而影响到液态金属结构理论的发展。

液态金属在性质和结构上究竟更接近于固态金属还是更接近于气态金属,这主要取决于液态金属所处的条件。临界温度下液态与气态的界限消失,显然在接近临界温度时液态是接近于气态的。相反,在接近熔点范围,液态应该更接近于固态。冶金条件下的液态金属一般都处在接近于熔点的温度范围,例如钢水温度在1600℃左右,铁水温度约为1450℃,都只比相应的液相线温度高出100~200℃。而其临界温度如果按照为熔点的6.6倍即 $T_c = 6.6T_m$ 这一经验关系来估算,则比液态金属的实际温度高出很多。因此,可以说通常情况下液态金属就其性质和结构而言更接近于固态金属。

可以通过一系列实验数据的分析,间接地说明液态金属在性质和结构上更接近于固态金属。

1.1.1 金属熔化时体积的变化

表1-1列出一些金属熔化时体积的变化,熔化和蒸发时焓和熵的变化。从表中第二列数据可以看出,金属熔化时体积的增加 $\frac{V_l - V_s}{V_s} \times 100\%$ 在2.5~5%之间,最大也超不过6%。体积的增大可以认为是由两部分引起,一部分是质点间距离加大,另一部分是形成大量空位。即使假定熔化时体积的增大全是由质点间距离加大所引起,熔化前后质点间距的变化也小于2%。相对于液态与气态质点间距的差别而言,显然液态金属质点间距更接近于固态而不是气态。

此外,液态金属和固态金属一样只有很小的可压缩性,同时随着压力增加,液态金属

的压缩系数逐渐接近于固态金属。这也表明液态金属质点间距虽比固态略大，但其值已经很小，外界给液态金属施加压力时只表现出很小的压缩系数。当外压很大时，液态金属质点间距已接近固态，质点间的排斥力使进一步压缩变得十分困难，所以液态金属的压缩系数很小并接近固态。相反，气态有很大的压缩系数，表明气体质点间距很大。

表 1-1 金属熔化和蒸发时性质的变化

金属	$\frac{\Delta V}{V_s} \times 100\%$	$\Delta H_m, \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_m, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H_v, \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_v, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cu	4.15	13	9.58	304.7	106.3
Ag	3.8	11.3	9.29	254.1	103
Mg	4.1	8.4	9.41	134	——
Zn	4.2	7.3	10.4	115	——
Cd	4.7	6.4	10.8	100	——
Hg	3.9	2.3	10.8	59	92.9
Tl	3.2	4.3	7.49	166.2	——
Pb	3.5	5.0	8.29	177.9	89.2
Na	2.5	2.6	7.12	97.9	74.7
K	2.55	2.4	7.12	79.5	75.1
Rb	2.5	2.2	7.03	75.8	79.6
Cs	2.6	2.3	6.91	66.5	70.9

1.1.2 熔化热和熔化熵

已知 $\Delta H_m = \Delta U_m + P\Delta V$ ，即熔化热 ΔH_m 中包含熔化时内能的变化以及由体积变化引起的膨胀功两部分。因为金属熔化时 ΔV 很小，故膨胀功项的数值不大，熔化热主要反映了内能的变化。内能包括动能和位能，其中固态和液态质点的动能由于在熔点时温度相等可以认为是接近的，所以内能的变化主要反映了位能或质点间相互作用力的变化。从表 1-1 中第三列数据可知，金属熔化热 $\Delta H_m = 2 \sim 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相对于蒸发热 $\Delta H_v = 60 \sim 340 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔化热要比蒸发热小得多。因而，液态金属中质点间的相互作用力更接近于固态金属。

根据熵的统计定义 $S = k \ln W$ ，熵是与体系的热力学几率直接关联的。在统计热力学中体系的熵是由构型熵和运动熵两部分组成，构型熵是不同质点的混合、质点的排列和取向对熵的贡献；运动熵是质点运动形态对熵的贡献。熔点时液固态的运动熵部分是接近的，所以熔化熵主要反映了构型熵的变化或质点排列混乱程度的变化。根据理查德 (Richard) 经验规则，金属的熔化熵 $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \approx 8.4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；而特洛顿 (Trouton) 经验规则指出，金属的蒸发熵 $\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} \approx 87.9 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， ΔS_v 是 ΔS_m 的 10~11 倍。这个结果从表 1-1 中第四、六列数据也可看出。这表明液态金属在质点排列的方式上接近于固态而不是气态。

1.1.3 热容和其它性质的变化

热容是反映质点热运动性质的量。根据能量均分定律，能量表达式中每一个平方项所具有的平均能量是 $\frac{1}{2}kT$ ， k 是波尔兹曼常数。单原子气体的运动形式是平动，其能量表达式是：

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

式中 m 是原子的质量， P_x 、 P_y 和 P_z 是三个坐标轴方向的动量分量。该能量表达式中有3个平方项或有3个平动自由度，所以每个原子的平均动量 $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ 。单原子气体的热容是：

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}N_0k = \frac{3}{2}R = 12.47J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$C_p = C_V + R = 20.78J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

式中 N_0 是阿伏加德罗常数。

对于1mol的晶体，它共有 $3N_0$ 个自由度，其中包括3个平动自由度、3个转动自由度和 $(3N_0-6)$ 个振动自由度。因为 N_0 是一个很大的数(6.02×10^{23})，所以完全可认为1mol晶体只具有 $3N_0$ 个振动自由度。每个振动自由度的能量表达式是：

$$\epsilon = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

式中 q 是质点相对于平衡位置的坐标， P 是与 q 共轭的动量， ω 是振动的圆周频率。这样，每个振动自由度具有的平均能量是 kT ，而晶体的热容是：

$$C_V = 3N_0k = 3R = 24.8J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

对于晶体大致有 $C_p - C_V = 6.3J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ 的关系，所以：

$$C_p = 31.1J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

从表1-2的数据可以看到，固态金属与液态金属 C_p 之比接近于1，这表明固液态金属中质点的运动形式是相似的，也是在平衡位置附近做微小的振动。图1-1给出一些金属在液态和固态时热膨胀系数之间的关系。从该图可以看出大多数金属的代表点都位于曲线1附近即 $\alpha_s \approx \alpha_l$ ，只有几种半金属的代表点在曲线2上，此时 $\alpha_s < \alpha_l$ 。固态金属质点间的位能曲线的两侧是不对称的，小于平衡位置时由于质点间斥力增大，因而位能随质点间距的变化要快得多。温度升高，质点的振动动能增大，从而使质点间的平均距离加大，也就是实现了热膨胀。多数金属 $\alpha_s \approx \alpha_l$ ，也反映了液态金属中质点运动形式与固态接近，而半金属有 $\alpha_s < \alpha_l$ ，则是由于它们熔化前后结构发生了变化所引起。

表1-2 金属在熔点附近的热容 C_p 、热导率 λ 和电导率 κ

性质	Na	Zn	Cd	Hg	Al	In	Sn	Pb	Sb	Bi
$C_{p,s}, J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	31.2	29.3	29.5	—	32.2	29.0	30.8	29.4	30.4	28.5
$C_{p,l}, J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$	31.8	31.4	29.7	—	31.8	28.0	28.0	30.6	31.4	31.8
$C_{p,s}/C_{p,l}$	0.98	0.94	0.99	1.0	1.01	1.08	1.10	0.96	0.97	0.89
λ_s/λ_l	1.31	1.53	2.40	3.43	1.47	—	1.80	1.53	1.10	0.55
κ_s/κ_l	1.46	2.11	1.89	3.36	1.80	—	2.11	1.98	0.71	0.47

金属的导热和导电性能反映自由电子的运动情况，由于自由电子运动所形成的电磁波

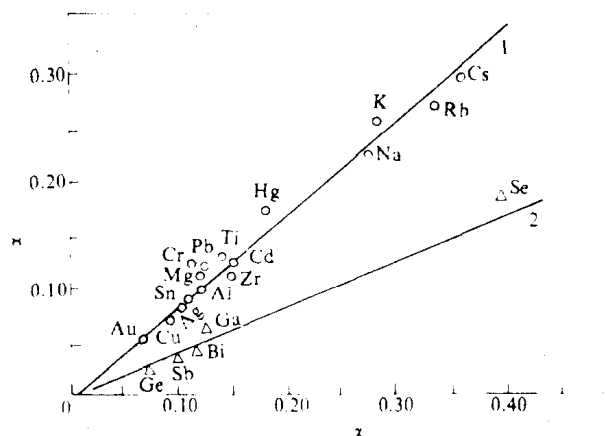


图 1-1 固液态金属的热膨胀系数

受到晶格结点上离子实的散射，使金属表现出一定的热阻和电阻。温度升高，离子实的热振动加剧，对电磁波的散射加大，从而热阻和电阻增大。从表 1-2 最后两行数据可知，多数金属在固态和液态时热导率之比 λ_s/λ_L 和电导率之比 κ_s/κ_L 都在 1~2 范围内，这就表明液态金属和固态金属在自由电子的运动特征方面是接近的。此外，由金属自由电子理论导出的洛伦兹 (Lorenz) 数 $L = \frac{\lambda_s}{\kappa_s T}$ 是一个定值，同时由实验测出的液态金属洛伦兹数接近此值，也说明液态金属的自由电子运动与固态金属相同。

从以上几个性质的比较可以得出结论，处在离熔点不远的液态金属在性质和结构上都接近于固体金属。虽然，表面上看液态金属具有流动性而没有脆性及硬度，似乎与固态金属差别悬殊，但实际上只要稍加分析就可发觉它们并没有本质的差别。首先分析固态受力破坏的过程，当外力施加在固态金属上，开始时随着应力增大金属要发生弹性形变，应力超过弹性极限时要产生塑性形变，继续增大应力最后导致断裂。同一物体，如果作用力施加时间很短即应力变化的速度很快，它就可表现脆性断裂的特征。相反，应力变化速度较慢，固体内部质点来得及相对滑移，就表现出塑性形变特征。固体质点在平衡位置附近振动并在此位置保持很长时间，而液体质点虽也在平衡位置上振动，但它在该位置停留的时间很短，很快就转移到另一个位置。将质点在一个平衡位置停留的平均时间称作定居时间。液态金属质点定居时间约为 $10^{-10}s$ ，它比质点的振动周期大得多，所以液态金属的热容仍接近于固态金属。但液态金属质点定居时间远小于外力的施加时间，因此在外力作用的时间里，液态质点可以发生很大位移，从而使液体只表现出流动性而不出现脆性和硬度。如果对液态金属施加短促的冲击力，使外力作用时间小于质点定居时间，则液体也可表现出脆性和硬度。有人用 $23m \cdot s^{-1}$ 线速度的齿轮冲击液态金属并用高速摄影机拍下液体“碎片”，发现液态“碎片”有固态脆性断裂时相同的断口，从而表明液态金属也可以有脆性。

1.2 液态金属的 X 射线衍射分析

直接的液态金属结构信息主要来自 X 射线衍射和中子衍射，它们提供了液态金属的原子间距和配位数，并证明了液态金属近程有序、远程无序的结构特点。X 射线衍射和中子衍射的基本原理相同，但衍射性质不同，性能上也有差别。X 射线衍射是以原子内的电子为散

射中心而形成的衍射现象，它的衍射强度随元素原子序数加大而增强。中子衍射的散射中心是原子核，衍射强度与原子序数的关系较小。所以，如果合金中有原子序数差别很大的元素，由于重元素对 X 射线的散射能力强而轻元素散射能力弱，所以要用 X 射线衍射来判断轻元素的位置和分布就很困难，而用中子衍射则不存在此困难。另外，X 射线的穿透能力小于中子，通常 X 射线衍射采用反射式，只能反映离表面不太深部位的内部结构。中子衍射采用透射式，可以反映整个液层的内部结构。但中子衍射设备复杂，要有专门的反应堆提供中子源，防护也很麻烦，所以用得普遍的仍是 X 射线衍射。

1.2.1 产生衍射的条件

众所周知，布拉格方程可表示产生衍射的条件。当一束波长为 λ 的 X 射线入射于平面点阵上，如果点阵的晶面间距是 d ，则入射角 θ 的大小只有满足波程差为波长的整数倍时，才能使反射波相长加强产生衍射现象，即

$$2d\sin\theta = n\lambda, (n \text{ 为整数}) \quad (1-1)$$

也可用另一种方式讨论产生衍射的条件。如图 1-2 所示，在晶体或液体中任取一点 O 为原点，则原子 i, j 的位置可用 $\vec{r}_i, \vec{r}_j$ 表示，而 i 和 j 之间的相对位置是 $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ 。有一束 X 射线入射其上， $\vec{S}_0$ 是入射波的单位矢量， $\vec{S}$ 是散射波的单位矢量，则 i, j 两原子散射波的波程差 δ 和位相差 ϕ 分别是：

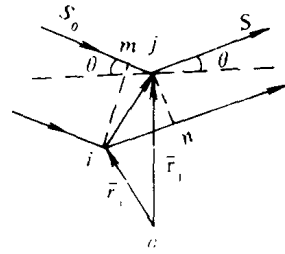


图 1-2 劳厄方程的推导图示

$$\delta = in - jm = \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij} - \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_{ij} = (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_{ij}$$

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_{ij}$$

同样，只有在波程差是波长的整数倍或位相差是 2π 整数倍的方向，两个散射波才能相长加强。所以：

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_{ij} = n\lambda$$

令 $\frac{\vec{S}_0}{\lambda} = \vec{k}_0$ ， $\frac{\vec{S}}{\lambda} = \vec{k}$ 并将 $\vec{k}_0$ 和 $\vec{k}$ 称作入射波和散射波的波矢，得：

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_{ij} = n \quad (1-2)$$

此式称作劳厄方程，它确定了衍射方向与原子间相互位置的关系。

1.2.2 衍射强度

原子受 X 射线作用后电子和原子核都要处于振动状态，因为原子核的质量要比电子大得多，原子核的振动很小可以忽略，电子则成为新的波源。汤姆逊根据经典电动力学导出电子在距离 r 处的散射波强度是：

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1-3)$$

式中 I_0 是入射波强度， e 是电子电荷， c 是光速， 2θ 是入射线与散射线之间的夹角。

对于一个原子序数为 z 的原子，如果假定 z 个电子都集中于一点，这样所有电子的散射

波都同位相，该原子的散射强度应是：

$$I_a = I_0 \frac{(ze)^4}{r^2 (zm)^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) = I_e z^2$$

事实上因为 X 射线的波长为 $\sim 0.1 \text{ nm}$ ，接近于原子的大小，所以原子中的电子不能认为是集中于一点，各电子散射波之间存在着一一定的位相差。这就使原子的实际散射强度小于 $I_e z^2$ ，可将它表示为：

$$I_a = I_e f^2, \quad (f < z)$$

式中 f 称作原子的散射因子。因为散射波振幅的平方正比于强度，故上式也可用振幅表示：

$$A_a = A_e f$$

式中 A_e 为电子散射波振幅。原子的散射因子与原子的电子云分布有关。假定电子云分布是球形对称的，用 $n(r)$ 表示距原子中心 r 处单位体积内的电子数并称作径向电子密度函数。如图 1-3 所示， ON 是入射线与散射线之间夹角的分角线，在 $\bar{r}$ 处有微体积 dV ， dV 内的电子数是 $n(r) dV$ 。如果选用与原子中心

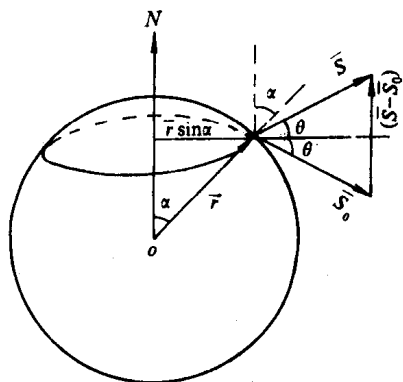


图 1-3 原子对 X 射线的散射

点相比较的位相差，则 dV 内电子的散射波振幅可以写成：

$$\begin{aligned} dA &= A_e e^{i\phi} n(r) dV \\ \phi &= 2\pi \frac{(\bar{S} - \bar{S}_0)}{\lambda} \cdot \bar{r} = 2\pi \frac{|\bar{S} - \bar{S}_0|}{\lambda} r \cos \alpha \\ &= 2\pi \frac{2 \sin \theta}{\lambda} r \cos \alpha \end{aligned} \quad (1-4)$$

并令 $K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ (显然，在产生衍射的条件下有 $\bar{k} = \bar{k} - \bar{k}_0$)，则：

$$\phi = K r \cos \alpha$$

将 ϕ 值代入式 (1-4)，得：

$$dA = A_e e^{iK r \cos \alpha} n(r) dV$$

此式在整个电子云区域内积分，就得到在 $\bar{S}$ 方向上原子散射波的总振幅，即：

$$A_a = A_e \int_V n(r) e^{iK r \cos \alpha} dV \quad (1-5)$$

现在考虑一个半径在 r 与 $r+dr$ 之间，角度在 α 与 $\alpha+d\alpha$ 之间的圆环状微体积。这个圆环的半径是 $r \sin \alpha$ ，截面积是 $dr \cdot r d\alpha$ ，则该微体积 $dV = 2\pi r \sin \alpha \cdot dr \cdot r d\alpha = 2\pi r^2 \cdot dr \cdot d\cos \alpha$ 。将此 dV 代入式 (1-5)，得到：

$$\begin{aligned} f &= \frac{A_a}{A_e} = 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^{+1} n(r) e^{iK r \cos \alpha} r^2 dr d\cos \alpha \\ &= 2\pi \int_0^\infty n(r) r^2 \frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{iKr} dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty n(r) r^2 \frac{\sin Kr}{Kr} dr \end{aligned} \quad (1-6)$$

从此结果可知,原子散射因子 f 除与电子云分布有关之外,也是 K 或 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的函数。 f 值可用量子力学方法计算,也可由实验直接测定得到,其具体数据可从有关 X 射线结构分析的专著中查到。

1.2.3 液态金属的衍射与分析

如图 1-4 所示,在液态金属中任取一点 O 为原点, i 和 j 为不同的两种原子。对于原子其散射波位相差与 O 点比较时在 $\bar{r}$ 处的散射波振幅可以写为:

$$A(\bar{r}) = A_e f_i e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_i} = A_e f_i e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_i}$$

如果振幅以电子散射波振幅 A_e 为单位,上式改写为:

$$A_{ei}(\bar{r}) = f_i e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_i}$$

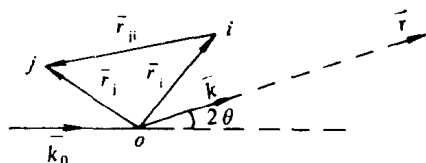


图 1-4 液态金属中原子的 X 射线散射

此式适用于所有 i 原子,全部 i 原子在 $\bar{r}$ 处散射波的合成振幅只要通过求和即可得出。同

理,全部 j 原子在 $\bar{r}$ 处的散射波合成振幅也可作同样处理。电磁波强度与振幅的平方成正比,为了得到正值的强度,振幅的平方要用共轭复数的乘积表示。于是有:

$$\begin{aligned} I_{ei}(\bar{r}) &= \sum_j f_j e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_j} \cdot \sum_i f_i e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_i} \\ &= \sum_j \sum_i f_j f_i e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r}_j - \bar{r}_i)} \\ &= \sum_j \sum_i f_j f_i e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_{ji} \cos \alpha} \end{aligned}$$

式中 α 是 $\bar{k}$ 与 $\bar{r}_{ji}$ 之间的夹角。在各向同性的液体中, $\bar{r}_{ji}$ 可以无序地取所有方位即 α 可无序地取所有值。对所有 α 值积分处理后,上式成为:

$$I(k) = \sum_j \sum_i f_j f_i \frac{\sin k r_{ji}}{k r_{ji}}$$

这个结果建立了散射强度与液体中质点几何位置之间的关系。为了讨论简单,考虑含有 N 个原子的纯液态金属, $f_j = f_i = f$ 。上式可以任选一个原子为原点而对其它原子求和,同时每个原子都可充当一次原点,这样就得到:

$$I(k) = N f^2 \left\{ 1 + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\sin k r_j}{k r_j} \right\}$$

式中的 1 是指充当原点的原子对散射强度的贡献,因为此时 $r_j \rightarrow 0$, 而 $\frac{\sin k r_j}{k r_j} \rightarrow 1$ 。式中的求和和可以用原子的径向密度来处理,同时考虑到原子的分布是连续的,因而求和可用积分代替。令 $\rho(r)$ 表示距离原点 r 处的原子密度,则在半径为 r 和 $r+dr$ 之间的球壳层中原子的数目是 $4\pi r^2 \rho(r) dr$, 其中 $4\pi r^2 \rho(r)$ 称作径向分布函数。所以:

$$I(k) = N f^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \left(\frac{\sin k r}{k r} \right) dr \right\}$$

也可以用径向密度 $\rho(r)$ 与平均原子密度 $\rho_0 = \frac{N}{V}$ 之差来表示,这并不影响衍射强度的分布。于是有:

$$I(k) = N f^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \left(\frac{\sin k r}{k r} \right) dr \right\} \quad (1-7)$$

根据傅利叶正弦积分 $f(x) = \int_0^\infty B(\omega) \sin \omega x d\omega$, 及其正弦变换式 $B(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f(x) \sin \omega x dx$, 对式 (1-7) 进行变换后得到:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \left(\frac{2r}{\pi} \right) \int_0^\infty K \left[\frac{I(K)}{Nf} - 1 \right] \sin kr dk \quad (1-8)$$

此式就是讨论的最后结果。如果从实验测得的衍射照片上找出 $I(K)$ 与 K 的关系, 将它代入式 (1-8), 就可求出 $4\pi r^2 \rho(r)$ 与 r 的关系。以上所讨论的只是液态金属 X 射线衍射分析的基本原理, 实际上衍射分析的处理过程相当复杂, 详细情况可参看文献 [1、2]。

图 1-5 给出了室温下由实验测得汞的 $I(K) \sim K$ 曲线以及由它计算得到的径向分布函数曲线。径向分布函数曲线尖峰对应的横坐标表示中心原子与近邻原子的距离, 第一尖峰的位置指出了中心原子与最近邻原子的距离, 称作第一配位距离。此外, 还有第二、第三配位距离。在图中 $r=0.26\text{nm}$ 的地方 $\rho(r)=0$, 也就是说距中心原子小于 0.26nm 的地方不出现其它原子, 这表明了原子的不可入性。第一尖峰下的面积 $\int_0^{r_1} 4\pi r^2 \rho(r) dr$, 给出了最近邻原子的数目, 称作第一配位数。此外, 还有第二、第三配位数, 但第三配位数已难于测定准确。实际上液态金属的径向分布曲线没有分离的尖峰, 总是相邻两个峰重叠在一起。第一尖峰的左支可与横轴相交, 但右支则与第二尖峰重叠而被掩盖, 求第一配位数时必须按与左支对称的形式将右支划出, 而后再计算由它们包围的面积。

图 1-5 中的虚线是平均密度的 $4\pi r^2 \rho_0$, 可以看出在 $r > 1\text{nm}$ 的距离时径向分布曲线基本上与 $4\pi r^2 \rho_0$ 重合, 这说明 $r > 1\text{nm}$ 时原子的分布已是无序分布。结合第一配位距离和第一配位数有确定值, 第二、第三配位距离和配位数的确定性逐渐降低, 而当 $r > 1\text{nm}$ 时已是无序分布这样的事实, 就揭示出液态金属近程有序、远程无序的结构特点。应该指出, 液态金属的近程有序结构与晶体的有序结构也是有区别的。晶体中的有序结构是稳定的, 而液态中的有序结构却起伏动荡, 原子随时可由一个位置转移到另一个位置, 由衍射图象反映出的只是近程有序结构的统计平均结果。

1.2.4 液态金属的原子分布

X 射线衍射分析给出了液态金属中的原子分布, 即提供了原子间距和配位数。表 1-

3 列出熔点时一些金属的测定结果。可见, 对于 Na、K、Al、Cu 这类典型的金属, 固态时原子的排列是密集堆积的, 有着较大的配位数, 其中密排六方 (hcp) 和面心立方 (fcc) 的配位数是 12, 体心立方 (bcc) 的配位数是 8。这类金属熔化后的最近邻距离和配位数都变化不大, 说明液态时原子分布保留了固态结构的特征。对于 Ga、Ge、Sn、Bi 这类半金属, 它们有复杂的晶体结构, 出现不同的配位距离和配位数, 而熔化后液体的配位数明显增大。

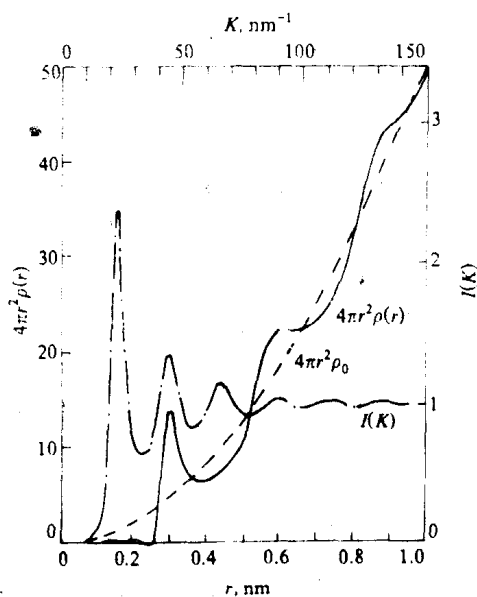


图 1-5 室温下 Hg 的 $4\pi r^2 \rho(r)$ 和 $I(k)$ 曲线