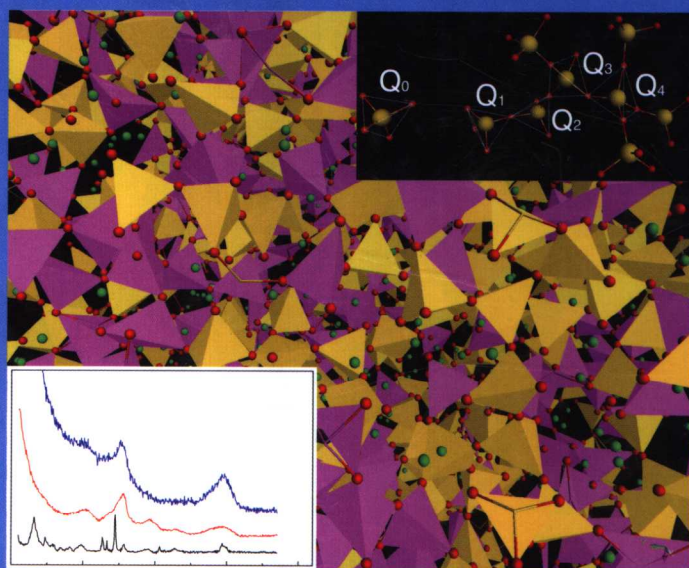


冶金/陶瓷/地质熔体 离子簇理论研究

蒋国昌 吴永全 著
尤静林 郑少波



科学出版社

冶金/陶瓷/地质熔体 离子簇理论研究

蒋国昌 吴永全 著
尤静林 郑少波

科学出版社

北 京

内 容 简 介

熔体物理是一个新的科学疆界。本书系统地介绍了硅酸盐等熔体的离子簇理论。全书分为2篇。第1篇含7章,讨论离子簇结构的实验研究方法、理论模型的创建、离子簇结构和熔体热力学性质的沟通。其核心是高温 Raman 谱仪、SiOT 模型和 CEMS 模型。第2篇是热力学中的离子簇理论,分为2章。其核心是 SReM 模型。本书反映了作者十余年间所积累的知识体系,其中包括作者自己的研究成果、有关信息的整合和评论。SReM 模型已在钢铁冶金实践的优化中发挥重要作用,SiOT 模型和 CEMS 模型作为深层次的成果在国际物理学期刊上已有他引,上海大学的高温 Raman 谱仪的读谱温度为国内之首,正为许多院校和科研院所提供实测条件。

本书可供冶金、陶瓷、地质学界的科研人员参考。对从事功能材料、晶体生长和高温相变等研究的科技工作者,本书也可提供某些启发。青年学者,可以从本书看到怎样开拓新的科研方向。

图书在版编目(CIP)数据

冶金/陶瓷/地质熔体离子簇理论研究/蒋国昌,吴永全,尤静林,郑少波著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-018146-6

I. 冶… II. ①蒋…②吴…③尤…④郑… III. 熔体-离子-理论研究
IV. O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 121873 号

责任编辑:杨 震 黄 海 杨 然 / 责任校对:李奕莹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年2月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年2月第一次印刷 印张:23 1/2

印数:1 2000

字数:443 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

序

蒋国昌教授又一新作《冶金/陶瓷/地质熔体离子簇理论研究》即将出版,在此我向他表示热烈的祝贺。

关于熔体物理、化学性质的研究是冶金学科的主要内容。冶金学是一门既古老又年轻的学科。说它古老,因其被誉为“自然科学之父”,有两千多年的历史;说它年轻,乃因近代科学崭新的实验技术和近代物理理论方法对它的渗透和应用,无不洋溢着清新的气息。众所周知,人类对自然的认识过程,有一个由“定性认识”到“定量认识”的飞跃过程。很难想像,如果人类对物体运动规律的认识还是停留在推力有多大、运动有多快的定性阶段,而不是建立在牛顿定律的定量阶段,哪还会有今日的人造卫星升天?! 马克思有一句经典名言:“当数学还未进入一门学科,那么这门学科还不是真正意义上的科学。”这句话的实质就是学科需要量化,含义十分明确。

长期以来,冶金学科一直被人们认为是一门实验学科,这不错。但是,首先这不意味着冶金学科是简单的,没有多少理论可研究。恰恰相反,正是由于冶金熔体的复杂,现代物理的计算方法遇到了困难,使我们无法得到像描述氢分子那样的简单表达式。要满意地解决这一问题,尚有一段路程要走,需要我们的努力。其次,这也不意味着我们可以放弃理论研究。事实上,随着冶金学科的发展和深入,单单依赖实验已不能满足要求,它必然会越来越依靠理论来谋求发展。试想一下,如果体系的物理、化学性质都要通过实验来测定,对于亿万个多元体系,哪怕是它的万分之一,何时才能测得了?! 依靠理论计算来解决多元体系的物理、化学性质是必经之路。

为了解决理论研究上遇到的困难,一个可行的方法是将包括第一原理的计算在内到实用的经验模型各个层次上的研究工作都全面展开。事实上,这里各个层次上的工作是环环相扣、互相支持、互补发展的。随着各个层次上工作的进展,我们将一步一步地逼近真实,逼近应用。

蒋国昌教授领导的小组这些年来一直从事高温 Raman 谱的实验测定、熔体的结构和性能的理论计算等方面的研究工作,它包含了多个层次研究并取得了很大成绩。他们决定将多年的研究成果写成专著付诸发表是一件值得庆贺的大事。这些内容和方法都是有新意的,是将冶金学科推向定量研究很好的尝试。作为第一读者,我认为该书的要点在于以下几点:

- (1) 选择高温 Raman 谱研究熔态微结构的原因,建成累计时间分辨-空间分辨

耦合型高温 Raman 谱仪的历程、思路和技术细节。

(2) 能描述熔融硅酸盐体系微结构及该熔体 Raman 谱图的 SiOT 模型, 以及沟通了该熔体微结构和其热力学性质的 CEMS 模型。

(3) 关于用 *ab initio* 方法研究熔体和玻璃微结构的合理性所作的评论。

(4) SReM 模型的由来和应用实例, 自洽校核其参数的能力, 该参数转换成其他模型参数的公式。

理论研究必须要联系实际, 它是理论工作发展的生命力和推动力。一种理论只有当人们发现它是有用时, 才会去注意它、应用它和发展它。我热切地希望这部著作在结合实践中不断地得到改进、创新和发展。预祝他们取得更大的成绩。

周国治

二〇〇六年七月二十日 于上海

前 言

20 世纪 90 年代初至今 10 余年间,在徐匡迪院士的领导下,我和徐建伦教授共同带领博士生张晓兵、唐恺、尤静林、吴永全、陈辉和博士后郑少波、杨松华等,用物理学和化学的现代实验测试技术及理论计算方法探讨冶金/陶瓷/地质熔体微观结构和宏观物性的关系,取得了若干成果。这些成果汇集于本书,它们是本学科点由冶金、材料学领域进入熔态物理学领域的表征。

本书第 1 篇是硅酸盐等无机化合物熔体的离子簇理论,共 7 章,其中第 2 章、第 4 章和第 5 章是此篇的核心。第 2 章介绍上海大学的高温 Raman 谱 SU-HTRS 和 SU-HTRS(T/S) 方法能在大于 2 000K 的水平上测谱,居全国首位、国际前列。第 4 章和第 6 章讨论的是熔体谱图的理论计算。第 5 章用以沟通微观结构与宏观物性。第 2 章、第 6 章和第 7 章的基础主要是尤静林副教授和陈辉博士的工作。第 2 章中 SU-HTRS 型谱仪的微电子电路是杨松华博士后的成果。第 4 章的 SiOT 模型和第 5 章的 CEMS 模型由吴永全副教授独立提出了基本思路。早在 20 世纪中叶,邹元熾院士就曾呼吁重视这一类微结构的研究。作者希望此篇所概括的微结构研究工作能告慰邹先生在天之灵:后继有人。第 8 章和第 9 章构成本书的第 2 篇,其主题是热力学中的离子簇理论(SReM 模型)。第 9 章中包含了张晓兵教授和唐恺博士在校时的研究工作及郑少波副教授近年来取得的成果。此篇是作者试图延续魏寿昆院士开辟之路的记录。因为 SiOT 模型和 CEMS 模型对应于热力学上的中心原子模型,而 SReM 模型则是中心原子模型的特例,所以本书的两篇是紧密相关的。

一门知识必须从整体上来掌握它,这是作者坚持的学风。以 SiOT 模型的创建为例,它不能仅以 HTRS 为依据,XRD 和 NMR 等同样是十分重要的。为此,研究者至少要有判断各种实测结果可靠与否的能力,并懂得如何恰当地利用各种实测结果构筑起一个漂亮的物理图像。对熔融硅酸盐等来说,作者看到的图像是其中键长、键角的分布,以及 5 种 Si—O 四面体的微结构基元作用。要将一个图像转变为集成的知识,必须借助理论计算。但不同的理论计算方法也各有优势和弱项,只有从原理上认清了其适用性才能作出正确的选择。所以本书包含了有关知识的纲要和作者的评论。这些章节还能帮助仅具工科知识基础的读者理解熔态物理的内涵及其对工学进一步发展的意义。

作者希望本书能对冶金、陶瓷、地质界的研究工作者有所帮助,也希望从事功能材料、晶体生长和高温相变等领域的研究工作者从本书中得到某些启发。第 9

章中 SReM 模型的计算结果和工程应用例子对冶金企业的技术人员会有实效。另一方面,青年学子包括博士生和博士后,可以从本书看到怎样开拓新的科研方向。

2002 年在上海召开的冶金学战略研讨会上,作者就提出走信息化之路是 21 世纪中冶金和材料制备行业的两个最主要发展方向之一。创建“信息论冶金学”是顺应历史潮流之举。创建信息论冶金学并非着眼于开拓一个新分支,而是用信息论的观点和方法梳理并整编原有的知识,建成更高层次上新一代的冶金学。其宗旨是构成由表观触及本质,由定性升至定量,由局部走向全面,成为可调用的集成知识。从学科基础到生产实践,它共含有五个平台,本书应归属于其基层平台^[1,2]。

由于本书是我们在工科知识体系上通过自学和学术讨论获得的熔态物理层次上的见解,错误和不妥之处在所难免,望读者指正。

本书涉及的研究工作是在多个国家自然科学基金项目(59174152, 59874016, 50504010)、两项重点课题(50334040, 50334050)以及一个上海市科委新材料研究中心项目的支持下完成的。高温 Raman 谱仪在建成过程中得到上海市科委和教委的大力资助。作者在此向他们表示深切的谢意。

北京科技大学王筱留教授对本书初稿的撰写提出了许多宝贵意见,在此特向他表示深深的感谢。

蒋国昌

1 蒋国昌. 21 世纪冶金和材料制备学的发展及对策. 世界科技研究与发展, 2005, 27(2): 29~33

2 徐匡迪, 蒋国昌. “信息论冶金学”及其基层平台研究的初步成果. 中国工程院化工、冶金与材料学部第五届学术会议论文集, 893~897, 2005, 12

目 录

序

前言

第 1 篇 硅酸盐等无机化合物熔体的离子簇理论

第 1 章 冶金/陶瓷/地质学中熔体微结构研究的重要意义和实验方法选择	3
1.1 微结构决定物性	3
1.2 物质微观结构的测试方法(一)	7
1.2.1 分子振动的表述	7
1.2.2 群论概述	10
1.2.3 分子振动光谱中谱线活性的分析	17
1.2.4 Raman 谱	21
1.2.5 IR 谱	25
1.2.6 UV/VIS 谱	25
1.3 物质微观结构的测试方法(二)	26
1.3.1 X 射线衍射及其相关技术的概述	26
1.3.2 磁共振概述	36
1.3.3 其他测试方法	40
1.4 熔态微观结构实验方法的选择	41
参考文献	44
第 2 章 高温 Raman 谱	47
2.1 高温 Raman 谱方法的选择	47
2.1.1 锁相(相敏)放大技术	47
2.1.2 UV-HTRS	47
2.1.3 显微空间分辨(共焦显微 HTRS)技术	48
2.1.4 累积时间分辨技术	49
2.2 上海大学的首台高温 Raman 谱仪	52
2.2.1 U1000 型谱仪的基本条件及用作高温 Raman 谱的前期尝试	52
2.2.2 SU-HTRS 型累计时间分辨方法	54

2.2.3	累计时间分辨法的误差分析及对策	60
2.2.4	SU-HTRS 录谱的实例及其小波处理	63
2.3	SU-HTRS(T/S)型高温 Raman 谱仪	69
2.3.1	CCD 和 ICCD	69
2.3.2	累计时间分辨和空间分辨的耦合	71
2.3.3	试样表层 Raman 谱的测试和引入紫外(脉冲)激光的作用	77
2.3.4	引入斜照射的作用	78
	参考文献	79
第 3 章	硅酸盐微观结构分析	81
3.1	硅酸盐不同层次的微观结构	81
3.1.1	零级微观结构	81
3.1.2	一级微观结构	81
3.1.3	次级和多重微观结构的研究及评论	92
3.1.4	硅酸盐熔体和玻璃的差异	96
3.2	铝硅酸盐和铝酸盐的微观结构问题	99
3.2.1	Al—O 四面体中 Al 的配位键和三价氧离子概念	99
3.2.2	三价氧离子的论证	104
3.2.3	铝酸盐的 Al—O 四面体	108
	参考文献	110
第 4 章	硅酸盐 HTRS 谱的理论解析	114
4.1	HTRS 谱理论解析的概述	114
4.1.1	研究硅酸盐 HTRS 谱理论解析的必要性	114
4.1.2	前人在硅酸盐 HTRS 谱理论解析方面的研究	115
4.2	分子动力学等模拟方法纲要	115
4.2.1	运动方程的表述	116
4.2.2	和时间平均有关的问题	117
4.2.3	MD 模拟中粒子间相互作用势的选择	118
4.2.4	MD 运算中势能求和的处理	121
4.2.5	微正则系统及相应的算法	122
4.2.6	正则系统及相应的算法	124
4.2.7	MD、MM、MC 的比较	125
4.3	Raman 谱图解析纲要	127
4.3.1	GF 矩阵法及内坐标和对称坐标概念	127

4.3.2 键极化率模型、极化率及其变化的计算	132
4.4 用于计算硅酸盐熔体 Raman 谱图的 SiOT 模型	136
4.4.1 微观结构基元的设定和模型的核心思路	136
4.4.2 平衡构型的获得——MD 模拟	137
4.4.3 内坐标问题	139
4.4.4 力常数问题	141
4.4.5 Si—O 四面体的对称坐标分析	143
4.4.6 力常数和振动模的对应关系	148
4.4.7 EVA 中的 BMH 势能参数	153
4.4.8 偏峰强度计算和叠加	155
4.4.9 振动模的振动形式	157
4.5 硅酸钙熔体的计算 Raman 谱	160
4.5.1 计算方法的补充说明	160
4.5.2 包络线计算结果与实测的比较	161
4.5.3 熔体内 5 种 Si—O 四面体的计算 Raman 位移	162
4.5.4 偏 Raman 谱的波形	164
4.5.5 计算 Raman 散射系数	165
4.5.6 温度对 CaSiO_3 计算 Raman 谱的影响	166
4.6 硅酸钠熔体的计算 Raman 谱	169
4.6.1 计算方法的补充说明	169
4.6.2 偏 Raman 谱及包络线	170
4.6.3 组成改变时计算 Raman 位移的变化	171
4.6.4 计算 Raman 散射系数	172
4.7 振动态密度与耦合系数	172
4.8 SiOT 模型的特点和功能	177
4.8.1 SiOT 模型的特点	177
4.8.2 SiOT 模型的功能	178
参考文献	178
第 5 章 CEMS 模型——微观结构与热力学性质的沟通	182
5.1 模型推导	182
5.1.1 微观结构基元	182
5.1.2 焓、构型熵、非构型熵的表达式	183
5.1.3 $H_{i,\text{mol}}$ 及 $S_{i,\text{mol}}^{\text{ref}}$ 的定值	187

5.2 CEMS模型的自洽运算	192
5.2.1 初始构型	192
5.2.2 自由能趋于最低过程的最优化处理	193
5.3 CEMS模型合理性的讨论	195
5.3.1 微观结构基元的分布	195
5.3.2 共存于一个试样中的四面体种类	196
5.4 热力学性质计算	196
5.5 CEMS模型的特点和功能	199
参考文献	199
第6章 硅酸盐 Raman 谱图的 <i>ab initio</i> 解析	201
6.1 <i>ab initio</i> 计算方法纲要	201
6.2 用 Gaussian 98 型软件计算 Raman 光谱的要点	205
6.2.1 分子构型的确定——初始构型的设计和几何优化	205
6.2.2 本征振动分析(EVA)	205
6.2.3 谱线强度计算和谱峰展宽	208
6.3 用 Gaussian 98 计算的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系晶体谱图	208
6.4 用晶态下的研究结果预测玻璃态和熔态微观结构的特点	211
6.5 <i>ab initio</i> 计算方法的误差和适用限度	213
参考文献	216
第7章 若干无机玻璃及化合物的谱图、微观结构和相变	217
7.1 组成对硅酸盐玻璃 Raman 谱图的影响	217
7.1.1 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃中不同网络修饰子对散射强度的作用	217
7.1.2 不同 O/Si 值条件下的高波数区谱图	218
7.2 某些铝硅酸盐矿物的微观结构及其 Raman 谱	219
7.2.1 蓝晶石、红柱石及硅线石	219
7.2.2 钠长石、翡翠、霞石	221
7.3 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系	224
7.3.1 P_2O_5 和磷酸盐中 P—O 四面体特点的理论探讨	224
7.3.2 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 及 NaPO_3 晶体	225
7.3.3 升温对 Na_3PO_4 Raman 谱和微观结构的影响	226
7.3.4 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 高温 Raman 谱及熔体结构	227
7.4 硼酸盐	228
7.4.1 LiBO_2	228

7.4.2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	229
7.4.3 $\beta\text{-BBO}$	231
7.5 用 HTRS 研究相变的概括	233
7.6 TiO_2 和纳米 PbTiO_3	234
7.6.1 锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2	234
7.6.2 纳米 PbTiO_3	235
7.7 熔体法 TeO_2 晶体生长边界层	237
参考文献	238

第 2 篇 热力学中的离子簇理论

第 8 章 活度理论、实验和计算方法的发展及其评论	241
8.1 体系、状态、相、相律、热力学函数的概念	241
8.2 活度的基本概念及其重要性	243
8.2.1 活度的定义	244
8.2.2 两种标态下活度值的换算	245
8.2.3 活度与其他热力学函数的关系	246
8.2.4 另一种标准状态	247
8.2.5 多元稀溶液中的活度相互作用参数	248
8.2.6 溶液中总自由能与各组元偏摩尔自由能的关系	249
8.3 活度的实验测定	250
8.3.1 蒸气压法	250
8.3.2 浓差电池法和电化学法	252
8.3.3 化学平衡法	254
8.3.4 相平衡法、输运法	256
8.3.5 饱和溶解度法	257
8.3.6 相互作用参数定值的讨论	258
8.4 活度计算基础	259
8.4.1 由相图提取活度	259
8.4.2 Gibbs-Duhem 公式的应用及基础知识	260
8.4.3 变通的 Gibbs-Duhem 公式	264
8.4.4 两相区边界上组元活度的关系	265
8.5 用以描述多组元浓溶液和熔体的热力学模型及作者的评论	268
8.5.1 相互作用参数法的修正	268

8.5.2	发展热力学模型的意义	269
8.5.3	正规溶液模型	271
8.5.4	准化学模型	275
8.5.5	中心原子模型和亚正规溶液模型	279
8.5.6	几何模型和经验模型	282
8.5.7	晶胞模型和亚点阵模型	286
8.5.8	分子-离子共存模型和缔合模型	294
参考文献		297
第9章 高价亚正规熔体(SReM)模型		302
9.1	模型的导出	302
9.1.1	由图解计算到解析计算	302
9.1.2	SReM(3, 0)模型	308
9.2	SReM(4)模型的创建及其所含参数的拟合	314
9.2.1	建模出发点的变化	314
9.2.2	模型	314
9.2.3	四元系参数与二元系、三元系参数的关系	316
9.2.4	三元、四元系整体信息的分类	319
9.2.5	四元系参数的拟合	322
9.2.6	拟合所得 A_{jkm} 参数的校核	325
9.3	SReM(n)模型、简化模型、不同热力学模型间的参数换算	325
9.3.1	SReM(n)模型的建模	325
9.3.2	五元系内各四元子系参数间的相互关系	327
9.3.3	SReM 简化模型——用于分析含稀组元的多元系	328
9.3.4	A_{jk} 参数向 R-K 式参数和 Lukas 程序参数的转换	329
9.3.5	A_{jk} 参数向综合几何模型参数的转换	330
9.3.6	应用 A 参数的自治性导出 SGTE 模型 L 参数	331
9.4	SReM 模型的计算结果	332
9.4.1	C-Fe-Mn-Si 系组元活度	332
9.4.2	C-Fe-Cr-Ni 系组元活度	335
9.4.3	C-Fe-Cr-P 系组元活度	335
9.4.4	Si-Al-Ca-Fe 系中的液液互不溶两相区边界	336
9.4.5	MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO 系组元活度	339
9.4.6	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-MgO 系的组元活度	342

9.4.7 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O-CaO}$ 系的组元活度	343
9.5 SReM 模型的工程应用	344
9.5.1 MnSi 合金及 FeMn 熔炼反应的平衡条件	344
9.5.2 高碳 FeMn 吹氧精炼的技术要点	345
9.5.3 FeSi 及 Si 基合金氧化法脱 Al、Ca 的技术要点	346
9.5.4 CaSi 合金熔炼反应的平衡条件	350
9.6 SReM 模型的特点	351
参考文献	353
后记	361

第 1 篇

硅酸盐等无机化合物熔体的 离子簇理论

第 1 章 冶金/陶瓷/地质学中熔体微结构研究的重要意义和实验方法选择

1.1 微结构决定物性

从事材料研究或使用材料的科技人员都知道一个基本规律,那就是成分决定组织,组织决定性能。一旦人们涉及某种材料,常常要问这是什么材料?它有什么用处?可见,成分和性能是宏观的,人们首先有所观感的。作为中间环节的组织却是微观的问题,科技发展到某种程度之后人们才理解组织的重要性。最简单的例子就是同一成分的钢通过不同的热处理可表现出不同的性能。其实,热处理并非金属材料加工中的专用手段,玻璃也常常借助热处理改变性能。

冶金/陶瓷/地质界都常用热力学方法进行不同对象的物性研究。一般来说,这些都是局限在热力学领域里的工作,仅是借鉴了若干统计力学的成果。它们基本上不涉及研究对象的微结构,或者说是在假设研究对象具有某种微结构的前提下进行的工作。因此,对同一体系的同一性质,不同学派的研究结果存在不小的偏差。这并不是罕见的事实,图1.1^[1]和图1.2^[2]可谓硅酸盐方面的典型例子。通常,冶

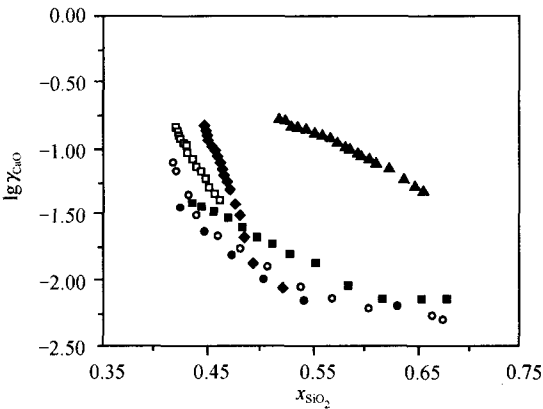


图 1.1 CaO-SiO₂ 系的组元活度

系数 γ_{CaO} ^[1]

- Carter & Macfarlane, 1 773K
- Sharma & Richardson, 1 773K
- ▲ Omari & Sanbongi, 1 873K
- ◆ Richardson, 1 873K
- Fulton & Chipman, 1 873K
- Sawamura, 1 873K