



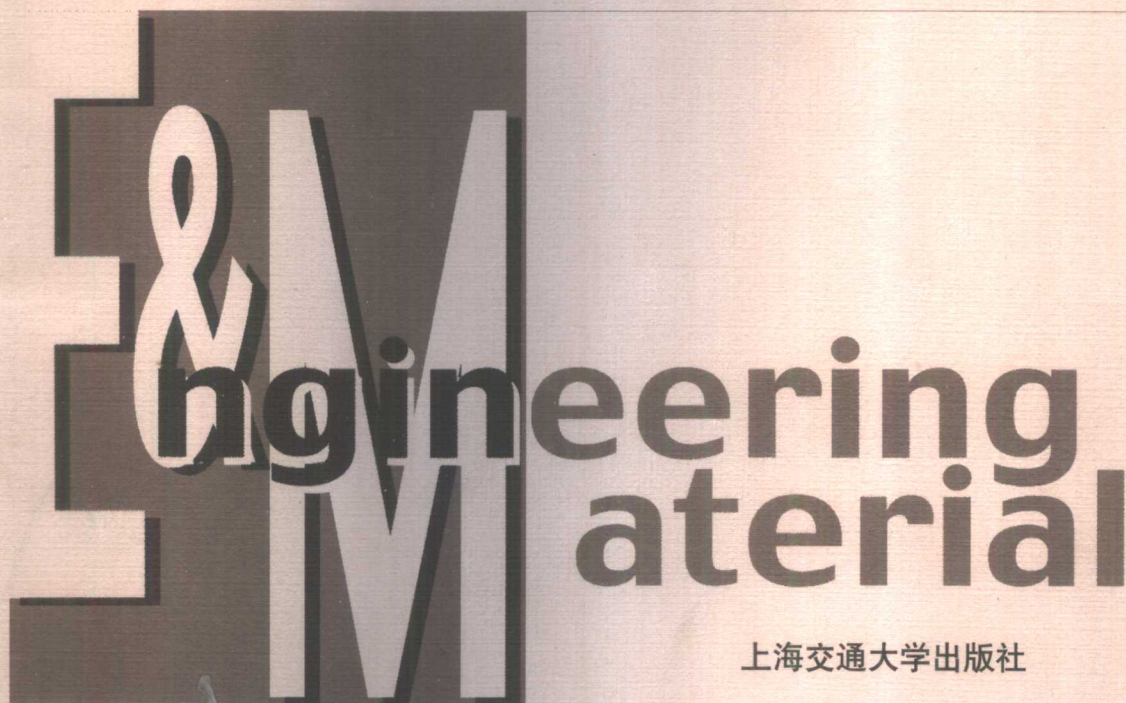
国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA

工程与材料科学系列



金属熔体结构

边秀房 王伟民 李 辉 马家骥 编著



上海交通大学出版社



国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



金属熔体结构

边秀房 王伟民 李 辉 马家骥 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书主要内容是用多种方法研究了金属熔体、合金熔体的结构,对合金中相图与熔体结构的联系作了阐述,同时也对熔体微观集团模型进行了讨论,并从熔体结构的角度探讨了铝合金变质机理的熔体因素,最后用分子动力学对熔体结构进行了分析。

本书读者对象为材料科学与工程专业的本科生、研究生,以及与之有关的技术人员。

图书在版编目(CIP)数据

金属熔体结构/边秀房,王伟民,李辉,马家骥编著.

—上海:上海交通大学出版社,2003

国家自然科学基金研究项目

ISBN 7—313—03307—9

I. 金… II. ①边… ②王… ③李… ④马…

III. 熔体—金属结构—研究 IV. TG111.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 010678 号

金属熔体结构

边秀房 王伟民 李 辉 马家骥 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市华通印刷有限公司 印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:9.25 字数:227 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月第 1 次印刷

印数:1~2050

ISBN 7—313—03307—9/TG·049 定价:19.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

人们对液体结构的认识滞后于对固体和气体结构的认识。

金属材料的加工过程,如铸造、压延、焊接、粉末冶金等大多需经历一个液—固态转变过程。液态是材料的母态,但由于金属的熔点较高,给金属液态结构的分析带来了困难,导致了目前人们对金属液态的认识远少于对固态的认识。随着现代科学技术的发展,目前已有多种方法被采用到液态金属结构的研究中来。取得有关高温液体结构信息的途径有:一些间接的方法,即根据不同的结构敏感性质(导电率、粘度、密度、表面张力、磁化率等)的测定;还有一些直接的方法如 X 射线、电子衍射、中子衍射等,通过实验来测定诸结构参数(平均原子间距离,最近邻原子数、质点配置相关半径),定量地来说明它们的结构,从而,为液态—固态转变提供了大量有价值的信息,使得材料加工科学与技术得到进一步的发展。

目前人们已得到的各种液态物质的衍射研究结果,都证实了液体和固体结构间存在着相关性。液态金属和合金、盐类及分子液体在熔化温度时,大多具有近似结晶态结构的短程序。随着分析技术的日益完善,人们已不再认为所有液态都具有相似的结构。对于熔体结构中短程序相关参数,由于求取的方法与条件不同,存在较大的分散性。有关熔体结构方面的一些结论,以往是根据径向分布函数分析而得,而忽视了对结构因子曲线的分析,实际上,这些结构因子是有关结构信息的起源。

我校材料加工工程专业在原有专业设置的基础上,综合了原有的铸造、锻压及焊接等专业,拓宽了专业知识领域。从学生掌握材料加工的基础理论与培养学生创新性思维的角度考虑,非常需要一本介绍金属材料液态结构的书。

本书根据编著者所在课题组多年来收集的大量的国内外科技文献,以及从事金属液态结构研究的成果编撰而成。本书共分为七章,第 1 章介绍液态金属结构的基本知识,第 2 章介绍液态金属结构的衍射研究方法,第 3、4 章介绍纯金属元素及合金的液态结构,第 5 章介绍熔体中的中程序,第 6 章介绍 Al-Si 合金的液态结构及变质元素的作用,第 7 章介绍用分子动力学模拟研究熔体结构。各章末均附有参考文献,以备读者深入学习时查阅。

本书主要供材料加工专业本科生、研究生使用,也可供相关专业技术人员参考。

由于编者水平有限,书中定有不确切之处,希望读者批评、指正。

在金属熔体结构研究的过程和本书的撰写过程中,秦敬玉,张林,潘学民,秦绪波等同志参加了重要的试验研究工作,王丽,李喜珍,张忠华,孙民华,张景祥,司鹏超,吴爱玲,滕新营,张均艳等同志对本书稿的打印提供了大量的帮助。最后,感谢国家自然科学基金专著基金(No. 50124003),国家自然科学基金面上项目(No. 50071028)和重点项目(No. 50231040)的资助。

编著者

2003 年于山东大学

目 录

第 1 章 熔体的一般特性	1
1.1 熔体中的短程序	2
1.2 熔体的分子(原子)热运动	3
1.3 熔体的径向分布函数和结构因子	7
1.3.1 熔体的偏结构因子	8
1.3.2 熔体结构因子和 RDF 及压力的关系	10
1.3.3 液体结构特性的模型描述	11
1.4 双原子相互作用的势	15
第 2 章 熔体结构 X 射线分析方法	20
2.1 X 射线装置	20
2.2 强度曲线的数据处理	21
2.2.1 强度曲线的测量误差	23
2.2.2 强度曲线的标准化	24
2.2.3 截止误差的消除措施	25
2.3 纯 Fe 熔体的分析过程	26
2.3.1 数据的平滑	26
2.3.2 数据的校正	27
2.3.3 结构因子的计算	27
2.3.4 径向分布函数的计算	28
2.3.5 双体相关函数的计算	29
第 3 章 金属熔体	32
3.1 镁	32
3.2 硅和锗	33
3.3 钛和钒	34
3.4 铁	35
3.5 铜和银	37
3.6 铝和锡	39
3.6.1 Al 和 Sn 液态结构的温度变化特性	39
3.6.2 液态 Al 和 Sn 物性研究	43

第 4 章 工业合金熔体	48
4.1 铁碳合金	48
4.2 铁硅合金	51
4.3 铝镁合金	54
4.4 铝铁合金	55
4.4.1 铝铁熔体结构因子中的预峰	56
4.4.2 铝铁熔体的微观多相模型	57
4.5 铜铝合金	59
4.6 铝硅合金	60
4.6.1 合金的结构因子曲线	60
4.6.2 合金熔体的结构参数	61
第 5 章 熔体的中程序与固相间的联系	66
5.1 熔体中的中、短程序参数	66
5.1.1 熔体中的化学短程序	67
5.1.2 熔体中的中程序	68
5.2 结构因子上的预峰对于实空间结构信息的影响	68
5.2.1 Ga 结构因子上的预峰	69
5.2.2 Al-Fe 结构因子上预峰参数	71
5.2.3 Al-Fe 预峰高度与相图的相关性	72
5.2.4 预峰位置所反映的中程序	73
5.2.5 Al-Fe 合金熔体的超结构模型	74
5.3 Ce 对液态 Al-Fe 结构的影响	75
5.3.1 Ce 对 Al-Fe 合金液态结构的影响	75
5.3.2 Ce 对 Al-Fe 液态合金结构因子上预峰的影响	77
5.4 铜铝合金熔体的中程序	79
5.5 本章小结	80
第 6 章 铝硅合金中的硅原子团及变质元素的影响	84
6.1 引言	84
6.2 铝硅合金的分布函数的空间意义	84
6.2.1 分布函数 $4\pi r\rho(r)$ 的分解	84
6.2.2 径向分布函数高斯分解的可行性	86
6.2.3 不同成分 Al-Si 合金在不同过热度下的 RDF 及分解	88
6.3 合金熔体中 Si 原子集团的演变规律	92
6.4 变质元素对共晶 Al-Si 合金熔体的影响	94
6.4.1 共晶 Al-Si 合金熔体的结构	95
6.4.2 加 Sr 后共晶 Al-Si 合金的熔体结构	95

6.4.3 加 Sb 后共晶 Al-Si 合金的熔体结构	98
6.4.4 加 Sb 与未加 Sb 的 Al+12.5%Si 合金的 DSC 分析	103
6.5 本章小结	103
第 7 章 金属熔体结构的分子动力学模拟	105
7.1 液态金属计算机模拟概述	105
7.2 分子动力学模拟的基本方法	108
7.2.1 分子动力学模拟单胞的计算	108
7.2.2 周期性边界条件	108
7.2.3 原子的初始位形与初速度分布	108
7.2.4 经典的拉格朗日方程	109
7.2.5 Verlet 速度算法	110
7.2.6 温度控制过程的实现	111
7.2.7 等压过程的实现	112
7.2.8 预测修正法	113
7.2.9 最近邻相变换	113
7.3 结构分析方法	114
7.3.1 双体分布函数与结构因子	114
7.3.2 键取向序参数	115
7.3.3 键对分析技术	116
7.3.4 液态金属中的多面体	116
7.3.5 平均平方位移与速度自相关函数	117
7.4 液态金属计算结果的可靠性研究	118
7.4.1 原子间相互作用势函数	118
7.4.2 Al 熔体双体分布函数计算与实验结果的一致性研究	119
7.4.3 Al ₃ Fe 熔体计算结果的可靠性研究	119
7.5 液态金属的分子动力学计算结果	121
7.5.1 纯 Al 熔体原子的微观动力学	121
7.5.2 液态金属 Pb 的静态结构研究	122
7.5.3 Al 熔体的动态结构研究	126
7.5.4 Al ₃ Fe 熔体的动态结构研究	128
附录 X 射线衍射数据处理的 FORTRAN 程序	134

第 1 章 熔体的一般特性

与物质的固态相比,了解与认识物质的液态就要困难得多。因为物质的液态大多存在于高温,而且没有固定的形状,因而给各种测试分析带来不便。同时,与固态相比,液体原子没有自己恒定的平衡位置,始终在运动,因而其结构存在着不稳定性 and 不确定性,难于用一个很好的图景来描述。

在实际生产中,热速处理工艺能够显著改善合金的机械性能,以 Al-Si 合金为例,热速处理后合金的抗拉强度可提高 15%,塑性可提高 44%;铝铁合金改变过热条件后,金属间化合物由原来的 β 相变为 α 相。但是,直至现在,热速处理的机理尚不清楚。

在合金成分和铸造工艺条件相同的情况下,铸件的组织和性能会出现难以预料的波动。产生波动的原因之一在于炉料与熔体的状态不同。铸造工作者将这一现象称为金属炉料的遗传效应。熔体结构的微观不均匀性模型,是工艺方面研究的理论基础。

Fe-Si 熔体的过冷现象研究中,发现在金属间化合物 FeSi 处可以达到的过冷度比其他成分处大许多。对于这一现象的解释,要涉及到液体结构与电子结构的关联性。金属间化合物具有某些优越的物理及力学性能而受到较多的关注,但是,具有超结构的金属间化合物的生长被认为取决于熔体结构中短程原子的扩散,从而与熔体结构的短程序有关。

β -BaB₂O₄ 具有优异的非线性光学性能,是激光与国防技术中重要的晶体材料。但是在晶体生长过程中生长相极大地为原材料的选择及炉中的温度梯度所影响。特别是当原材料全部由大晶粒所组成时,能长出高质量的单晶。这些事实说明,熔体结构控制着生长,并且熔体结构也随原始材料、熔化过程及处理过程不同而不同。

液态—固态相变是最常见的相变之一。晶体熔化的微观机理是长期争论而未解决的问题,从液态到晶态的转变即凝固过程的微观机制也还有许多问题没有解决,其中关键的问题是界面的结构和性质以及液相与固相(包括准晶、非晶和其他亚稳相等)结构之间的关系。所以只有透彻了解熔体的结构以及熔体中原子团簇形成机制与演化规律,才能了解液固相变的微观机制,把握相变的方向和历程,生产高质量的材料或产生新的物相。因此本书将试图推进液态物理的发展,增强人们对液固相变微观机制的了解,并对普遍提高传统材料的性能和产生新相提供科学依据。

液体结构的研究对于凝聚态物理也是十分重要的。100 多年以前,Kirchhoff 和 De la Rive 测量了几种金属在熔点上下的电阻率,发现金属的导电能力受固液转变的影响不大;类似的工作相继进行。在有些情况下,熔化增加了导电性。

电子的波动性可以使电子自由地在完整晶格中移动,例如纯 Ag 在温度绝对零度时的电阻率为零,即超导电性。当温度上升时,由于离子在晶格中的热振动导致的热无序,电子波受到散射,电阻率增加。温度越高则电阻率越大。固体物理学家普遍认为液态金属是不良导体,所以在 20 世纪 50 年代,对 Kirchhoff 和 De la Rive 的结果是不可理解的。

与此相关的另一个难以理解的问题是近自由电子理论能成功地解释电子的输运现象。20 世纪 50 年代后期,费米理论使得近自由电子理论相当容易接受。1961 年,Ziman 将上述思想

应用于液态金属,解释了 Kirchhoff 和 De la Rive 的实验结果。不仅如此,Ziman 理论还成功地解释了 Hall 系数等物理参数的实验结果。当 1965 年 Fiber 和 Ziman 将上述理论扩展至合金中获得成功后,以至于 60 年代后期及 70 年代前期科学家们普遍认为对于液体导电性的了解比固体还好。但是随后发现的液态半导体 Mg_3Bi_2 又使人们看到了液体结构的重要性和复杂性。

对于化学家来说溶液和熔体一样重要。在溶液中存在着离子对或离子簇。离子簇的大小和结构决定着液固相变的性质、进程和方向。对溶液结构的研究具有工业上的应用潜力。溶液与熔体的研究基本方法相同。

液态物理的发展比较缓慢,在近年才受到比较大的重视。1990 年在欧洲举办了第一次关于液体研究的专门国际学术会议,我国于 1996 年在北京召开了全国第一届液态物理学术会议。1995 年在美国举办了第九届液态与非晶态金属国际学术会议。日本政府对于液体尤其是硅熔体的研究非常重视。

液体中的短程序是用来描述液态结构的一个重要手段,而 X 射线衍射、分子动力学、计算机理论计算是研究液态结构的主要方法。

1.1 熔体中的短程序

熔体在不大的过热下,其结构、热运动特点和一系列力学性能与晶体有较大的相似性。晶体的熔化消除了三维的周期性,但在一定程度上仍保持着原子排列的短程序。长程序的消失并不强烈影响原子的相互配置和它们之间的结合力所决定的诸热力学性能——比热容、原子热容量及等温压缩性的变化,但却严重影响原子的平行迁移性(平动性,取决于自由体积)。如在熔化时,不同物质的自扩散系数可能增长 2~4 个数量级,有关数据见表 1.1。

表 1.1 各种物质熔化时单位体积 V ,等温压缩性 β_T ,自扩散系数 D 和比热容 c_p 的变化

物质	$V/(10^{-6} \text{ m}^3)$		$\beta_T/[10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}]$		$c_p/[10^{-3} \text{ J}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$		$D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	
	固态	液态	固态	液态	固态	液态	固态	液态
Ar	24.8	28.3	8.91	19.3			$10^{-13} \sim 2 \times 10^{-12}$	1.8×10^{-9}
Na	24.1	24.7	1.65	1.91	79.5	84.8	1.6×10^{-11}	4×10^{-9}
Al	10.75	11.4	0.222	0.238	35.2	36.5		
Sn	16.6	17.0			58.5	56.4	$(1.6 \sim 8) \times 10^{-14}$	2.1×10^{-9}
NaCl	30.2	37.7			45.8	66.8	$(\text{Cl}^-) 6.6 \times 10^{-13}$	2.1×10^{-9}
KCl	41.6	48.8	1.61	3.62	41.4	66.8		

人们可以用径向分布函数(RDF)定量描述液体和非晶体中的短程序。对单原子分子物质来说,平均配位数、最可能的配位面的半径和 RDF 第一峰的半宽都是液体短程序参数。

结晶物质的衍射曲线,在散射角符合布拉格条件的情况下,具有一些各自独立的衍射峰。随着温度的提高,这些结构因子便展宽变短,有一些衍射峰便消失(见图 1.1,图中的约化结构因子是衍射强度经归一化后所得的可以与其他体系进行比较的物理量)。当物质熔化时,便能观察到衍射图像中所有峰明显钝化,从而使强度曲线仅仅具有一些宽而低的峰。由图 1.2 可见,固态和液态 Al 的径向分布函数,在一些小原子距离区域,液相与固相具有面积和宽度相互近似的峰,并排列在相同的位置上。但在大原子距离处,两种聚集态的 RDF 便开始出现重大差异;在固体中,大的原子距离处仍存在着明显的峰,而在液体中原子的分布是接近于平均

密度曲线的。由此表明,在熔化状态下,长程序便被破坏,保留的是短程有序。

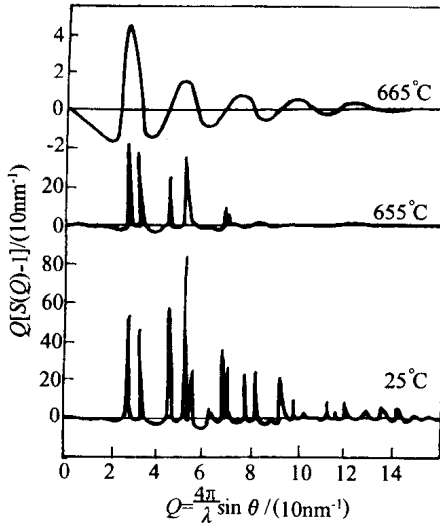


图 1.1 固态和液态铝的约化结构因子

如果液体由不同种类的原子所组成,则除了考虑一定尺寸的短程序外,还必须考虑短程序的种类。短程序种类不仅决定于原子的总数量,而且还决定于围绕中心质点的原子种类。在低温结晶态下的完全有序合金中,各种不同组元的原子,以严格的有序方式在晶格中互相交替地排列着,所以每种原子便组成自己的超晶格。随着温度的升高,合金中的完全的长程序消失,导致在衍射图上出现一些超点阵线条的消失(见图 1.3),在某个温度下液态合金中仅仅保留着不同种类组元的短程序。

图 1.4 是 Li-Ag 熔体的中子衍射图,其中散射曲线和径向分布曲线都类似于无序固态合金的曲线。在低温时的结构因子曲线 1 上,除了面心立方晶格所固有的(111), (200), (220)面等的一些主要衍射外,还能看到一些超点阵线条。当进一步加热时,超点阵便转变为无序的面心立方结构。熔化(图 1.4, 曲线 3, 5)导致了一些干涉峰的钝化并融合成为一个宽的峰。图 1.4 中曲线 4 和 5 的比较可看到 Li-42at%Ag 熔体的短程序,是在这个合金结晶态下的组织基础上构成的。对 Li-Pb 熔体来说,也能得到相类似的一些结果。一些合金在不同聚集态下的衍射图像的相似性证实:在液体中,除了在单组元熔体中所具有的一般尺寸的短程序外,仍保留着取决于原子种类的、一定程度的近程有序性。

1.2 熔体的分子(原子)热运动

液体中原子的热运动,是由原子围绕平衡中心的振动和单个原子的位移—自扩散所组成的。位移(也被称之为平动)可通过三个途径来实现:① 原子从一个位置到相距约有一个原子

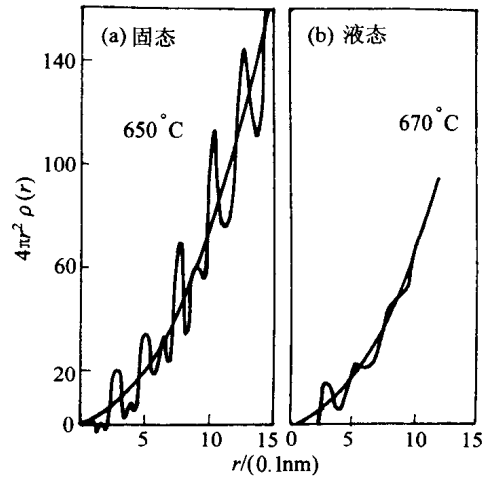


图 1.2 固态和液态铝的径向分布函数

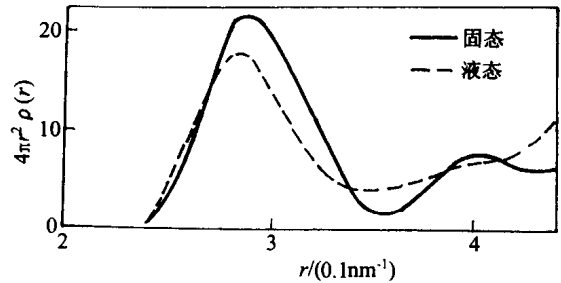


图 1.3 靠近熔点时铝在固态和液态下的径向分布函数

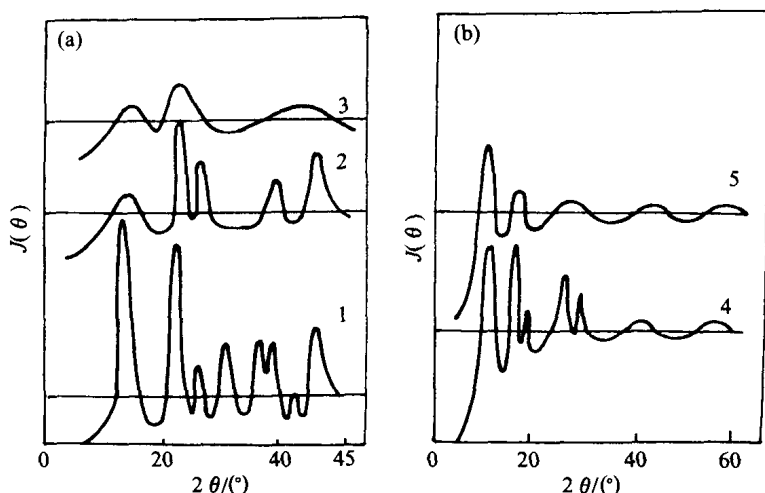


图 1.4 含 55% 和 42% Ag 的 Li-Ag 合金的中子衍射图

1—100°C (面心立方晶格); 2—340°C (面心); 3—600°C (熔体);

4—350°C (面心); 5—500°C (熔体)

大小距离的另一个位置的跃迁;② 原子振动中心以相对不大的速度位移;③ 通过既有活化跃迁,又有原子振动中心缓慢位移相综合的中间式的运动。

根据富伦克尔的观点,存在有两种能明显区分的原子运动形式:(1)原子围绕平衡中心以频率 $\nu=10^{12}\text{s}^{-1}$ 振动;(2)它们从一些平衡位置以特有时间 $\tau=10^{-11}\text{s}$ 向另一些位置活化跃迁,这个时间是随着温度的指数变化的:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{w}{k_b T}\right) \quad (1-1)$$

式中: τ_0 为原子振动周期; w 为跃迁活化能; k_b 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

另外,许多学者都坚持原子运动的起伏机制。认为:原子平移的值,比原子间距离(0.04~0.11nm)要小得多,而液体中的微孔体积是小于一个原子所占有的体积;原子转移到邻近微孔的时间 τ 与自己的振动周期 τ_0 没有重大的区别。所以原子静止不动的时间接近为零;液体微观体积内能量的起伏,导致原子(或它们的集团)的位置相对于一些最近邻位置进行不断的变化,也就是说,它们的位移小于原子间距离的一个不固定的距离。一些计算表明原子自扩散过程中的跳跃时间($\sim 2 \times 10^{-12}\text{s}$)与原子振动的时间相等。液体中质点平行移动的真正机制包括两种形式的位移,哪种形式占优势,是由熔体的本质、原子间的键力和温度所决定的。有观点设想在液体中分子的跳跃之间,进行着与其最近邻一起的不断的变位。

用起伏机制难于解释如下事实:在熔融 Fe 中, N_2 和 H_2 的自扩散系数要比 Fe 的大 1~2 个数量级。但是对于许多容易熔融金属(溶媒)来说,当在它们的熔化温度以上过热较大的情况下,原子的不断位移能满意地解释扩散系数方面的一些实验数据。对于一些简单的单原子液体来说,跳跃式移动对自扩散的贡献是不大的,可是对于一些缔合液体来说例如对于水, B_2O_3 及 GeO_2 等等,跳跃机制是较有可能的。

液体中原子位移的平均速度 ω 及其自扩散系数 D ,应该是取决于静止不动的时间, $\omega = \sqrt{u^2}/\tau$ 和 $D = u^2/\tau$, 式中 u^2 为在 τ 时间内扩散着的质点的均方位移。在起伏机制的情况下,值 $\sqrt{u^2}$ 是等于最近原子间距离。

在各种不同类的液体中,原子和离子的振动频率为 $\nu=10^{12}\sim 10^{14}\text{ s}^{-1}$,其靠近平衡位置的振动运动所特有的时间 $\tau=10^{-12}\sim 10^{-14}\text{ s}$ 。对于平行移动来说,这个时间可根据自扩散系数来进行估算,按照这个数量级,液态金属和盐类自扩散系数等于 $10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,而熔融氧化物的为 $10^{-10}\sim 10^{-11}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。当质点移动一个原子间距离($\sim 0.3\text{ nm}$)时,金属的 τ 值将为 10^{-11} s ,而氧化物的为 $10^{-10}\sim 10^{-9}\text{ s}$ 。换句话说,在静止不动的时间内,处在近邻周围的原子,得以完成 $10^1\sim 10^4$ 次振动。可以认为:在小于 τ 的时间内,液体的原子行为像固体一样。大量的有关慢中子散射方面的实验和用分子动力学方法的计算表明:在一些简单的液体(氫及金属)中,至少在 10^{-12} s 的时间内,局部结构能保留下来。在这时间内,原子的平均位移不会超过最近的原子间距离的一半。这些研究还证实了如下概念:液体中的原子能同时完成振动和扩散运动。

图 1.5 给出了熔融 Na 的中子散射频谱。可看到散射光谱分为低频扩散和高频振动两种方式,后者的密度峰位于值 $\nu=2\times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ 的地点,这值接近于固体的振动模式的频率。这也说明:当体积不变时,金属在熔化时的热容量便很少有变化。

液态 Na 中依靠扩散模式使比热容 c_p 增大 10%。在熔融 Pb, Al 中和液态 Ar 中,也可以观察到声子型的高频集体激励。根据形式很相似于相互作用着的原子之间的线状链式曲线(图 1.6 和 1.7),所得的弥散曲线(振动频率和波矢的关系)在熔化时很少有改变。又由 Se 的例子表明:当由结晶态转变为非晶态时,长程序的消失也会严重影响频率谱。值得指出的是, Ga 熔化时所发生的短程序的重构,却能使光谱密度曲线得到重大的改变。

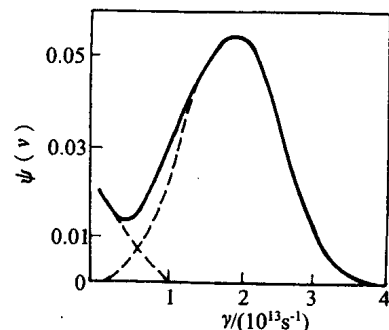


图 1.5 中子散射法测定的液态 Na 在 100°C 时的频谱(虚线所指的是分解为振动的和扩散的分量)

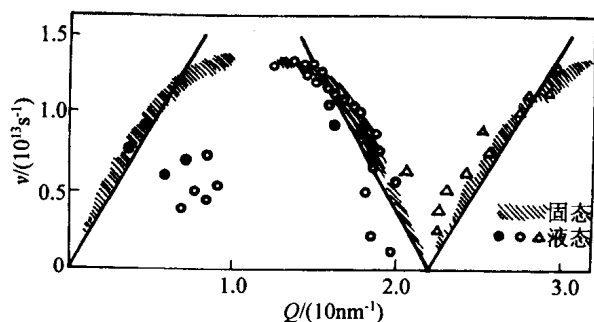


图 1.6 Pb 在固态和液态的声速测量弥散曲线

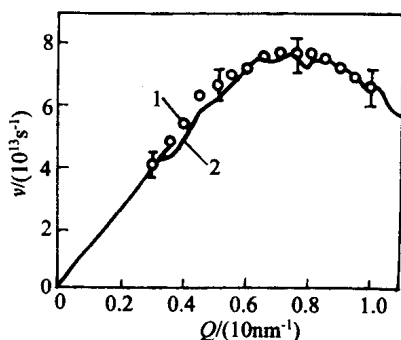


图 1.7 液态 Rb(铷)弥散曲线
1—实验;2—用 MD 法计算;直线段是由测量 Rb 中的声速而得

用分子动力学计算可知,液态金属(Al, Fe, Ni)中的单个原子和原子集团的运动特点如图 1.8 所示。根据富兰克林的观点,单个原子迅速地由旧的振动中心转向新的振动中心。除此之外,由计算机模拟所得短程序长期存在证明,原子在振动运动的同时,还参加缓慢漂流着的质点集团的集体位移。由此可见,液态金属中的扩散,是通过原子与周围近邻一起的慢的漂移和通过原子从一个有序集团向另一个的跃迁方式进行的。原子这种有序的振动是声子型的高频激励振动,类似于晶格在靠近熔化温度时的振动。

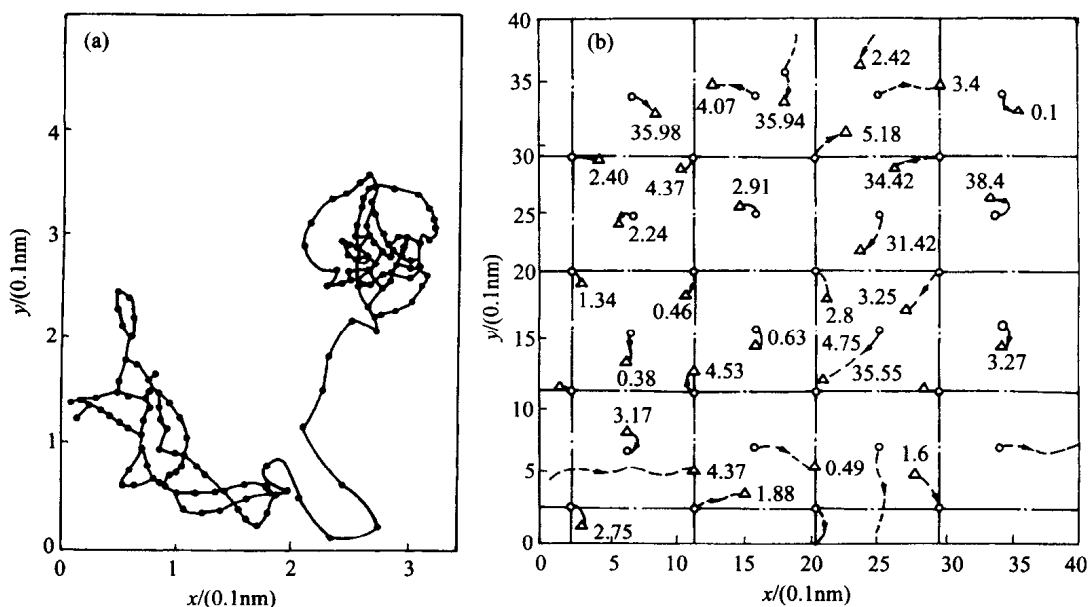


图 1.8 Al 原子在 1000K 时于 XOY 平面上的运动轨迹的投影(a), 由 32 个原子组成的集团中原子密度及速度的变化(b)(靠近诸原子终点的数字是说明它们对 Z 轴的、离原点的偏差)

与结晶态相比, 在液体中存在相当大的平行移动, 这将导致液体径向分布曲线在大距离处峰位的不确定性, 并在它们上面会出现一些附属的峰。在同样一些情况下, 当液体中的原子以严格的定向键相互联结时, 形成了分子或一些复杂的络合物, 则就能观察到径向分布函数 RDF 的一些完全隔离的第一峰。例如在水中, 可以仅考虑到振动运动(扩散时间等于零)的模型, 也能给予实验很好的一致性。

原子的平均平方位移与液态金属的宏观性能之间存在着相关关系——熵 S 与扩散系数 D 间的关系。不论是 $\bar{u}^2$ 和 RDF, 还是熵 S 和扩散系数 D 的表示式, 都含有两个部分, 它们之中的一个是说明晶格范围内的原子的简谐振动, 而第二个是决定了由平动所引起的在熔化时晶格的无序性。可以采用等于原子间距离的相对均方根起伏值 ϵ , 来作为无序性的参数:

$$\epsilon = \frac{1}{r_1} \sqrt{(\Delta r)^2} = \frac{1}{r_1} \sqrt{\bar{u}^2} \quad (1-2)$$

在温度接近熔点的固态下, $\epsilon = 0.08 \sim 0.10$ 。在熔化后, 相对无序性便有些增加, 而对面心立方金属来说为 $0.11 \sim 0.12$, 体心立方金属的为 $0.10 \sim 0.11$ 。当 $\epsilon > 0.25 \sim 0.3$ 时, 便产生气体所固有的散射特征, 此时结构因子不会具有对应有序性的峰。半径 r_m 为相互作用区域的大小,

$$r_m = \frac{r_1}{(2.5\epsilon)^2} \quad (1-3)$$

相关半径与结构因子第一峰的半宽成反比:

$$r_m = \frac{2\pi^3 h^2}{6.25 \Delta Q} \quad (1-4)$$

式中 h 为峰的高度。当 $h=1$ 和 ΔQ 以单位 $Q=4\pi \sin \theta / \lambda$ 来表示时(这里 θ 为散射角之半, λ 为辐射波长), 则 $r_m = 10 / \Delta Q$ 。按照方程式(1-3)来估计液态金属的 r_m , 可得到值 $\sim 3\text{nm}$ 。在原子

呈最紧密排列情况下的这样尺寸大小的诸有序区中应含有约 700 个原子。根据原子分布曲线上的振动衰减程度来进行测定,则给予 Fe 的值为 $\sim 4\text{nm}$, K 和 Au 的相应为 2.5nm 和 2.8nm 。对液态 Al, Pb, Sn, In 来说,当 $r_m = 2\text{nm}$ 时能观察到计算所得曲线与 X 射线散射强度实验曲线吻合得最好。

众所周知,由径向分布曲线上峰的宽度能算出原子均方位移的值。实验表明,在高温下的固态金属(Cu, Al, Pb, Co)中, $\bar{u}^2$ 值会与原子之间的距离一起产生改变。对于无限大原子间距来说,可以根据近似的近邻关系来计算均方位移:

$$\bar{u}^2 = r_1^2 \frac{T}{T_m} \times 10^{-2} \quad (1-5)$$

式中: r_1 为最近邻之间的距离; T_m 为金属的熔化温度。

当耦合系数为

$$\gamma_i = \frac{\bar{u}_i^2}{\bar{u}^2} \quad (1-6)$$

能较快接近单位值。对于第二配位面来说,固态和液态 Al 的 γ_2 便相应为 0.7 和 0.8。熔化很少会影响到由 RDF 第一峰的全宽所决定的 $\bar{u}^2$ 值。

1.3 熔体的径向分布函数和结构因子

可借助于表示任一原子(分子)处于距离参考原子 r 处的几率的双体分布函数 $g(r)$ 来定量描述物质结构。无量纲的双体分布函数以 $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ 与 $\rho(r)$ 相互联系,其中 ρ_0 为系统中的平均原子密度。

对于一些简单的液体来说, $g(r)$ 是与双原子相关函数完全一样的,后者实际上可列入描述液相的任何热力学方程中。径向分布函数是根据衍射实验中所测定的结构因子 $S(Q)$ 计算出的:

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{Nf^2(Q)} \quad (1-7)$$

式中: $I(Q)$ 为波矢函数 Q 处的散射强度 ($Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, θ 为散射角之半, λ 为辐射波长); $f(Q)$ 为原子散射强度的原子因子; N 为散射中心数。对于中子来说,原子因子与散射矢量无关。函数 $g(r)$ 和 $S(Q)$ 以下列方程式互相联系着:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1-8)$$

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^\infty r[g(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad (1-9)$$

值 $h(r) = g(r) - 1$ 被称为全相关函数。它由两部分组成:第一部分为直接相关函数 $C(r)$, 是说明原子之间的双原子的相互作用;而第二部分为中心原子与所有其余原子的相互作用。直接相关函数 $C(r)$ 由下列方程式所决定:

$$C(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int_0^\infty QC(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1-10)$$

式中

$$C(Q) = \frac{S(Q) - 1}{S(Q)}$$

与 $S(Q)$ 不一样, 函数 $C(Q)$ 集中在小 Q 值区域内。由此可见, 从实验所得的结构因子 $S(Q)$ 中, 可以找到 $g(r)$ 和 $C(r)$, 从而能获得有关结构的定量信息并能计算双原子相互作用势函数。由式(1-8)~(1-10)可看到, 为了计算 $g(r)$ 和 $C(r)$, 必须具有波矢值从 0 到无限大的范围内的衍射数据。但是测定强度曲线的实验条件, 不论是从小的散射角一边, 还是从大的散射角一方, 都是有限的, 最大值 $Q = 4\pi/\lambda$ 。对于 $\text{MoK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071\text{nm}$) 来说, 我们可得到 $Q_{\max} = 177\text{nm}^{-1}$ 。实际上积分上限范围通常为 $100 \sim 120\text{nm}^{-1}$ 。对于液态镓来说, 结构因子是在 $Q = 4 \sim 160\text{nm}^{-1}$ 范围内取得的。在小的散射角一方的结构因子, 可用外推法来得到它在 $Q=0$ 时的值, 这值可按已知的热力学相互关系来决定:

$$S(0) = k_B T \rho_0 x_T \quad (1-11)$$

式中: k_B 为波尔茨曼常数; T 为温度; x_T 为等温压缩性。许多元素在熔点附近的 $S(0)$ 值和 $C(0)$ 值如下:

	Ar	Ne	Li	Cs	Na	K	Rb	Cu	Sb
$S(0)$	0.064	0.062	0.031	0.028	0.024	0.023	0.022	0.021	0.020
$C(0)$	-14.6	-17.6	-31.2	-34.7	-40.7	-42.5	-44.4	-46.6	-49.0
	Ag	Mg	Al	Zn	Cd	Bi	Tl	Pb	Sn
$S(0)$	0.019	0.019	0.018	0.014	0.012	0.011	0.011	0.009	0.008
$C(0)$	-51.6	-51.6	-54.5	-70.4	-82.3	-89.9	-89.9	-110.1	-141.8
	In	Hg	Ga						
$S(0)$	0.007	0.005	0.005						
$C(0)$	-141.8	-199.0	-199.0						

可以把 $S(Q)$ 和 $g(r)$ 的实验曲线延长到 Q 和 r 的一些大值区域内。有关原子短程序的信息隐含于结构因子大 Q 处的峰; 而在大距离上的径向分布函数的特征, 便决定了结构因子在小 Q 处形状。在 Q 的一些小值范围内的 $S(Q)$ 函数的行为, 通过延长到一些大距离区域内的 RDF 的傅里叶变换来得到。在熔融 Fe 和 Al 中, 结构因子尾部能使 RDF 第一峰的高度增加和宽度减小。

根据结构因子的形态, 可把液态金属分为三组。碱金属, 贵金属, 以及 Al、Pb、Fe、Ni 属于第一组。它们的结构因子的主峰是对称的, 并随着温度的增加而变化。在靠近熔化温度时, 它的高度 $H=2.5$, 而第二峰的位置与第一峰位置的比例 $Q=1.86$ 。Ga、Ge、Sn、Sb、Bi 等属于第二组, 对这些元素来说, 它们的 $S(Q)$ 曲线的第一个峰, 在大的散射角一方具有附属的峰。比例 $Q_2/Q_1=1.95$, 而高 $H=2.2$ 。 $S(Q)$ 的形态实际上与熔体的过热无关。金属 Mg、Zn、Cu、Hg 属于第三组, 它们的结构因子具有不对称的第一个峰。在这里, $S(Q)$ 很少随温度而变化, 如像第一组一样, $H=2.5$, 但是比例 Q_2/Q_1 与值 1.86 有差别。

详细研究液体的结构, 不仅需要分析结构因子和 RDF 的第一个峰, 而且还应分析它们距原点较远的峰。有研究曾对 21 种金属在 $0.2 \sim 1.1\text{nm}$ 范围内的径向分布函数进行了分析。根据上面讨论的一些结构因子, 得到了 RDF。根据这些结果可把所有金属划分为两组。在熔化前具有密堆排列(面心立方和密排六方)中的一种或体心立方的元素属于第一组, 它们在熔点以上过热较小的情况下, 第一峰和随后诸峰的横坐标比值的范围为: $r_2/r_1=1.79 \sim 1.92$; $r_3/r_1=2.64 \sim 2.77$; $r_4/r_1=3.46 \sim 3.60$ 。属于第二组的是这样的一些金属, 它们在结晶态时, 具有高共价性的键和低的配位数。在它们的熔体中 $r_2/r_1=1.94 \sim 1.97$ 和 $r_3/r_1=2.82 \sim 2.95$ 。

1.3.1 熔体的偏结构因子

解释含不同类别原子的复杂液体的衍射结果是较困难的, 因为在这里从一条实验结构因

子曲线只能计算原子分布的一个平均加权函数。在这种情况下, X射线的相干散射强度与原子密度是以下列一些方程式互相联系在一起的:

$$S(Q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_i \sum_j n_i k_i k_j (\rho_{ij} - \rho_0) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (1-12)$$

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j n_i k_i k_j \rho_{ij} = 4\pi r^2 \rho_0 \left(\sum_i n_i k_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1-13)$$

式中: $S(Q) = \frac{I(Q)}{\sum_i n_i f_i^2(Q)}$, n_i 为组元的原子分量; k_i 为原子在不同散射角处的平均相对原子因子,

$$k_i = \frac{f_i(Q)}{\left[\sum_i n_i f_i^2(Q) \right]^{1/2}} \quad (1-14)$$

含有两种组元的熔体, 可以用表示 i 型原子处于离 j 型原子 r 距离处的几率的三个径向分布函数 $\rho_{ij}(r)$ 加以说明。为了按照方程式对它们进行测定, 必须知道三个相应的偏结构因子 $S_{ij}(Q)$ 。后者是以下方程式与总结构因子 $S(Q)$ 联系着:

$$S(Q) = n_i^2 k_i^2 S_{ii}(Q) + n_j^2 k_j^2 S_{jj}(Q) + 2n_i n_j k_i k_j S_{ij}(Q) \quad (1-15)$$

为了按照式(1-15)测定函数 $S_{ij}(Q)$, 必须具有能显示诸组元散射能力 f_i 的特点的三条实验强度曲线。为此目的, 可以进行三种独立的衍射实验(X射线衍射, 中子衍射和电子衍射), 或者用中子方法来研究一定成分的三个试样, 在这些试样中含有合金组元中的一个的各种同位素。这种类别的第一个研究是在 Cu_6Sn_5 熔体上进行的, 它的散射能力是通过采用 Cu 的各种同位素来改变的。

另一种求取二元合金三个偏结构因子的方法是以 X射线在吸收限附近被物质的反常散射为基础的, 在这里辐射频率接近于原子的电子的本身频率。在一般情况下, 散射原子因子是用以下的形式来表示的:

$$f_i(Q) = f_{i0}(Q) + \Delta f_i \quad (1-16)$$

式中: $f_{i0}(Q)$ 为波长远小于吸收限 λ_k 的辐射的原子因子; 而 Δf_i 为反常分散的修正量, 它包括实部($i\Delta f'_i$)和虚部($i\Delta f''_i$)。它们与初次辐射波长的关系, 如图 1.9 所示。研究具有各种不同波长的 X射线辐射的散射强度, 这些波长中的两个是位于吸收限附近, 而另一个是远离吸收限附近, 就能组成式(1-15)中三种表示形式, 并由此来计算偏结构因子值 $S_{ij}(Q)$ 的大小。通过 MoK_α , CuK_α 和 CoK_α 辐射的联合, 计算了 Ni-Si 熔体中 $S_{\text{Ni-Ni}}(Q)$, $S_{\text{Si-Si}}(Q)$, 和 $S_{\text{Ni-Si}}(Q)$ 的值, 它们与成分无关(如图 1.10)。

寻求偏结构因子的过程可被简化, 如果允许它们与诸成分的浓度无关的话。这时为解方程式(1-15), 就可利用在一种辐射下测得的, 三个以上熔体成分的总结构因子值。通过这样的途径, 曾算出了 Au-Sn, Mg-Zn, Al-Au, Cu-Sn, Na-K, Al-Mg, Hg-In, Hg-Tl 和 Tl-Te 等系统中的偏函数 $S_{ij}(Q)$ 。有关数据分析表明: 几乎对于所有的熔体来说, 值 $S_{ii}(Q)$ 和 $S_{jj}(Q)$ 是与诸纯组元的结构因子相一致的。由于这个缘故, 用中子法所得的 $S(Q)$ 值和假设它们与合金成分无关的情况下, $S_{ij}(Q)$ 的 X射线衍射值与计算值有较好的一致性。

由此可见, 无论是在具有弱的原子相互作用的金属熔体中(如 Na-K), 还是在具有强的原子相互作用的金属熔体内(如 Ni-Si), 均能观察到偏结构因子不随浓度转移的独立性。在后一种场合下, 一些液态合金的微观不均匀性强烈地存在。例如, 各种成分不同的区域由按照在固

相中具有化合物形式,也有按照纯组元或它们的固溶体结构所组成。

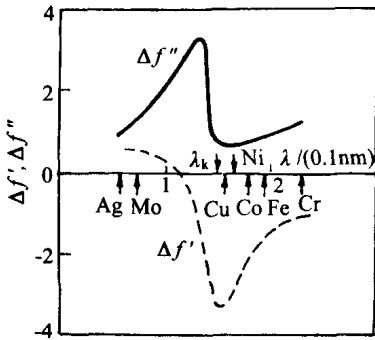


图 1.9 Ni 原子的反常分散的修正量与 X 射线辐射波长的关系

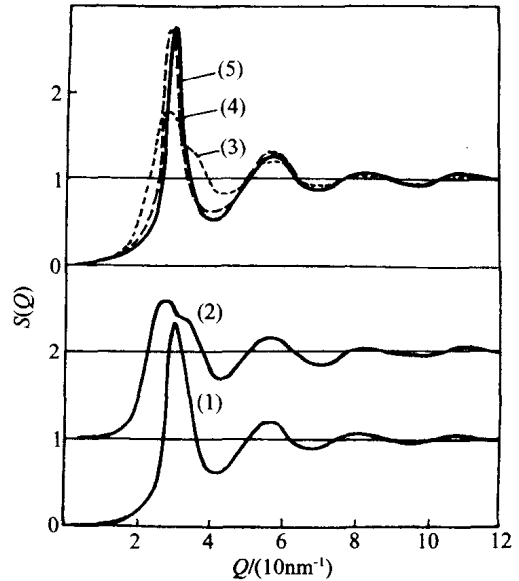


图 1.10 液态纯 Ni(1), 纯 Si(2) 的结构因子和 Ni-Si 熔体中 Si-Si(3), Ni-Ni(4), Ni-Si(5) 的偏结构因子

1.3.2 熔体结构因子和 RDF 及压力的关系

为了计算三元相关函数 $g_3(r)$, 曾采用了 Rb, Na, CCl_4 , Ar 的实验结构因子和它们在压力方面的导数。图 1.11 是熔融 Na 在压力最高达 4300 MPa 状态下的 $S(Q)$ 和 $g(r)$ 曲线。随着压力的增大, $S(Q)$ 和 $g(r)$ 曲线的第一峰的高度也增加, 但是它们的位置相应地移向较大的 Q 和小的 r 。

双体相关函数 $g(r)$ 和三体相关函数的 $g_3(r)$ 之间的相互关系为:

$$\rho_0 \int [g_3(r_1, r_2, r_3) - g(r)] dr_2 + 2g(r) - \rho_0 k_B T \left(\frac{\partial g(r)}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1-17)$$

式中: p 为压力; r_1, r_2, r_3 相应为原子 (1, 2), (1, 3) 和 (2, 3) 结合的矢量长度。

采用了函数 $H(r_1, r_2, r_3)$, 并把它写成 Kirkwood 叠加近似和三元相关函数的总和:

$$H(r_1, r_2, r_3) = g(r_1)g(r_2)g(r_3) - g_3(r_1, r_2, r_3) \quad (1-18)$$

把方程式 (1-18) 代入式 (1-17) 中, 并进行傅里叶变换, 便可得到:

$$\begin{aligned} \tilde{H}(Q) &= \rho_0^2 \int e^{iQr} H(r_1, r_2, r_3) dr_1 \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} [S(Q) - 1] * [S(Q) - 1]^2 + [S(Q) - 1][S(0) + S(Q) - 1] - \rho_0 k_B T \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial p} \right)_T \\ &= H_1(Q) + H_2(Q) + H_3(Q) \end{aligned} \quad (1-19)$$

式中, $A * B$ 是表示 A 和 B 之间的褶合式。

通过结构因子 $S(Q)$ 和导数 $[dS(Q)/dp]_T$ 的测定, 就可以决定相关函数 $\tilde{H}'(Q)$ 。液态 Na 的相关函数及其组成部分 $H_1(Q)$, $H_2(Q)$ 和 $H_3(Q)$ 的形状如图 1.12 所示。可以看到: 曲线