

摘 要

本文以 Cu-Sn 合金熔体的结构为研究对象,探讨了微观尺度上不同温度、不同成分 Cu-Sn 合金液态结构的演变行为,发现在 Cu-Sn 合金熔体中不仅存在短程有序结构,而且还存在中程有序结构。利用回转振动高温粘度仪研究了 Cu-Sn 合金的粘度特性,探讨了中程有序结构与熔体粘度的相关性,采用快速凝固技术制备了合金激冷薄带,利用透射电子显微镜(TEM)等方法研究了由不同热历史条件下的熔体激冷下来的薄带的微观不均匀结构的特征,探讨了该合金熔体中程有序原子团簇对激冷条带微观组织的影响。

本文测量了 Cu 液和 Sn 液的液态结构,发现不同温度下 Cu 液的结构因子具有对称的主峰,其一系列结构参数表明适合用硬球模型去模拟它的液态结构。不同温度下 Sn 液的结构因子的主峰不对称,在主峰的右侧(倒易空间 $Q=29.8\text{nm}^{-1}$ 处)出现一个肩膀,随着温度的升高,当温度达到熔点以上 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 时,肩膀消失,硬球模型无法模拟其液态结构。

特定成分特定温度下的 Cu-Sn 合金熔体中存在中程有序结构。其熔体结构因子的主峰前面出现明显的预峰。预峰的位置和强度与熔体的成分和温度密切相关,遵循随着熔体温度临近液相线其强度被加强的动态规律。预峰所对应的结构单元尺寸随温度变化呈现出一定的波动,这表明中程有序结构在熔体中并不是稳定存在的。预峰所对应的原子团簇尺寸随温度的下降而增大。

在 DAKEN-GURRY 理论上,分析了双元素合金中原子间交互作用强度与熔体结构之间的相关性:Cu-Sn 合金熔体中的 Cu、Sn 原子之间具有较强的交互作用,化合物形成倾向大,在熔体内容易形成中程尺度上的原子团簇,从而导致液态结构因子上出现预峰。

液态 Cu-Sn 合金中的中程有序结构与粘度之间有着紧密联系。粘度是一项重要的结构敏感的物理参数,结构的变化必然会在粘度的变化中体现出来。通过实验发现,Cu-Sn 合金的粘度-温度曲线呈现异常变化,这种异常变化与熔体中程有序向短程有序的结构转变有关。

由金属的遗传性理论可知,熔体结构对凝固过程具有很大的影响。为了探讨熔体中程有序微观结构的存在与否对快速凝固微观组织的影响,将不同热历史

条件下的熔体通过单辊旋转法快速凝固下来，利用 TEM 方法观察快凝组织的微观结构，发现存在中程有序的合金熔体快速凝固下来所得到的化合物相与一般的合金熔体（仅存在短程有序）截然不同，从而获得了中程有序结构与快凝组织相关性的重要证据。

关键词：Cu-Sn 合金，中程有序，粘度，合金熔体，快凝组织

MEDIUM-RANGE ORDER AND ITS RELATIONSHIP TO THE RAPIDLY SOLIDIFIED STRUCTURE OF Cu-Sn ALLOY MELTS

ABSTRACT

This paper presents the evolution behavior of the liquid structure on the atomic scale with different temperatures and compositions of Cu-Sn alloy melts, finding that there exists not only the short-range order but a novel medium-range order structure in the Cu-Sn alloy melts. Experiments on the viscosity of Cu-Sn alloy melts are conducted using the torsional oscillation viscometer for high-temperature melts. The relationship between the medium-range order and the viscosity of alloy melts is analyzed. The melt-spuns of Cu-Sn alloys were attained through the rapid solidification technology, and the microstructures of the melt-spuns quenched from the melts with different conditions were characterized by transmission electron microscope methods. The effect of the medium-range order on the rapidly solidified structures was studied.

Experiments on the liquid structures of pure Cu and pure Sn were carried out. Results show that the main peaks in the structure factors of liquid Cu with different temperatures take on the symmetry shape, and the hard-sphere model can be applied to model its superstructure. But for pure Sn, its main peaks are in the asymmetric form and a shoulder occurs on the large- Q side (being about $Q=29.8\text{nm}^{-1}$) of the main peak. The shoulder weakens itself with the increasing temperature and disappears when the temperature is 300~500°C above the liquidus. Its superstructure doesn't fit the hard-sphere model.

The medium-range order only exists in the liquid Cu-Sn alloys with the special temperatures and the special compositions. And the pre-peak in front of the main peak in the structure factors is considered a symbol of the medium-range order. The intensity and the position of the pre-peak are in strictly correlation with the

temperature and the composition of the melts, following the rule that the intensity is strengthened as the melts temperature is closer to the liquidus. There exists a kind of fluctuation in the variation of the structural unit size with the temperatures which indicates the unstable property of the medium-range order in the liquid Cu-Sn alloys. The size of the atomic clusters increases with the decreasing temperature.

The relativity of inter-atomic action intensity and the liquid structure was analyzed based on the DAKEN-GURRY theory, there is a big attraction between Cu and Sn atoms in the Cu-Sn alloy melts, which leads to the strong ability of compound formation, and therefore, the formation of the atomic clusters on medium-range scale comes into being. This is the reason for the occurrence of the pre-peak in the structure factors.

The viscosity is an important structure-sensitive parameter and a physical property of liquid metals, and the viscosity has a close relationship with the microstructure of liquid alloys, understanding of the variation of liquid structure can be deepened through the study of the dependence of viscosity on the temperature. Experimental results show an important relationship between the medium-range order and the viscosity of liquid Cu-Sn alloys. There is an abnormal change in the viscosity-temperature curve, and this phenomenon can be well explained by the transition of the medium-range order to the short-range order.

The alloy melts with different heat history conditions were rapidly quenched using the single roller melt-spinning device to explore the effect mechanism of the medium-range order clusters on the microstructure of the rapidly solidified structure. The phases characterized in the melt-spun quenched from the melt containing the medium-range order are absolutely different from those quenched from the melts not containing the medium-range order, which is an important evidence that the medium-range order clusters have an vital effect on the rapidly solidified structure.

Key words: Cu-Sn alloys, medium-range order, viscosity, alloy melts, rapidly solidified structure

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：解定岩 日期：2004.5.22

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：解定岩 导师签名：李峰 日期：2004.5.22

本文的创新点

1. 首次发现 Cu-Sn 合金熔体结构因子的主峰前有预峰出现，预峰的演变规律与 Cu-Sn 二元相图密切相关；不同于其他合金，Cu-Sn 合金熔体的中程有序结构是不稳定的，其结构单元尺寸随温度和成分变化较大；首次揭示了 Cu-Sn 合金熔体的粘度突变与中/短程有序原子团簇转化之间的关系。
2. 探索了中程有序原子团簇的遗传性，发现 Cu-Sn 合金熔体中程有序原子团簇在快凝组织中体现为 $\text{Cu}_4\text{Sn}_{11}$ 相，在其晶粒间界上有 L-相出现，凝固过程中 L-相的粗化导致晶面出现微小裂纹。

第一章 绪论

1.1 选题的意义

施士元^[1]于 1936 年用 x 光衍射法观察到金属钠在熔点以上处于液态时还存在着晶态的衍射花样,这表示在液态中一个钠原子周围的环境还保持局部的晶体环境。1937 年,施士元又利用 x 射线对钾的液态结构进行了研究,证实了液态钾属于体心立方方式结构^[2]。这是迄今为止所记载的最早直接测量液态结构的工作。

熔体结构及液固结构相关性的研究涉及凝聚态物理学和材料科学的领域,二者均以无序体系为研究对象。在很多固体材料的制备中,物相的生成,缺陷、杂质的产生,性质的改变均与液相的状态有关。只有全面深入地了解熔体的结构,才能了解液-固相变的微观机制,把握相变的方向和过程,生产出高质量的材料。我国科学技术部组织编写的“21 世纪初科学发展趋势”的报告中,在前沿学科部分提到“凝聚态物理学将有更多机遇获得突破性进展”,并将“复杂液体、熔体及固-液界面的结构和性质”列为重大科学问题之一。近二十年来,液态、过冷液态金属及合金的研究取得了显著的进展,各种宏观性质的研究积累了大量的数据。X-ray、电子和中子衍射及同步辐射技术提供了无序体系丰富的结构信息。液态物理的研究日益受到重视,并已取得了许多重要进展^[3-5]。但总的说来,与固态和气态相比,关于液态的实验和理论工作仍很不充分,液态的微观理论还有待于进一步发展。从原子排列方式上说,气态是完全无序的,原子间的相互作用很弱,理想气体模型是个很好的近似。而晶体呈现出长程有序(LRO)的特征,其原子排列具有周期性,可用晶格点阵描述。对液态而言,原子间的位置不固定,即非晶体那样呈现出长程有序的特征,也非气态那样杂乱无章,而是呈现出长程无序,短程有序(SRO)的独特现象。SRO 是液体中的基本序,并且是一种高温稳定团簇,可被看作是“淬态核心”,对准晶、纳米晶体的形成都起着至关重要的作用。中程有序(MRO)是相对于短程有序而言,存在于某些液体与非晶体中,它也是一种重要的结构有序化现象,对于研究凝固的微观机制以及液体和非晶体的电子性质等许多方面具有重要的意义。利用 MRO 一般可以明确计算出某种原子的原子

间距, 或者给出原子团簇存在的信息, 从而能够将液体或非晶体结构与具体化合物的结构进行类比。MRO 比 SRO 更多地提供了液体、固体与非晶体三者之间的信息, 使得液体或非晶体的模型更接近实际物质, 是微观到宏观的纽带和桥梁。

快速凝固技术是研究液-固相关性的有效手段之一, 极大的冷却速度可以尽可能多的保留液态结构的信息。人们常常认为玻璃态材料的结构是熔态结构高度过冷“冻结”成的, 故它类似于熔体结构^[6]。使液态合金达到极大冷却速度的动机之一是阻止相分离, 从而达到抑制结晶的目的。有些合金, 如偏晶合金, 熔体在液态已分离成两相, 就很难获得非晶态合金。而许多合金在液态存在有序结构的偏聚集团, 并且随着温度降低这种原子集团的尺寸和数量会不断增加, 即在合金熔体中出现成分波动或微弱“相分离”^[7]。在合金快速凝固过程中, 原子偏聚集团会长大成为晶胚, 并成为随后的结晶核心, 从而促进结晶形核, 使熔体的微观不均匀性得以保留。美国金属学会材料学部于 1976 年 9 月召开的国际学术会议, D.E. Polk 和 B.C. Giessen 在会上作了综述性报告, 这一时期的研究重点仍是非晶材料。1977 年度召开的两个有关快速凝固材料的重要国际学术会议, 讨论的重点已由非晶材料转向微晶材料, 近年来, 人们已经注意到快速凝固微晶材料的重要性^[8, 9], 快速凝固工艺被视为冶金领域的金娃娃, 人们确信快速凝固能解决材料科学中的某些难题, 期待着利用快速凝固工艺达到降低成本生产出高性能材料的目的。目前, 人们的兴趣大都集中在应用方面, 既包括工艺, 也包括产品的应用。为此, 一些科学家呼吁, 必须同时注重快速凝固基础理论的研究。基础理论研究具有双重意义: 第一, 能加深对快速凝固的理解, 从而更好地控制和充分利用这一技术; 第二, 通过基础理论研究可以探索出很多新设想和新概念, 它们可能孕育着未来的工业材料。

快速凝固合金具有晶粒细、偏析少以及可显著扩大溶质元素固溶极限等一系列与常规合金组织和结构不同的重要特征^[10, 11], 由于其组织、结构的改善, 从而具有一系列优异的性能。比如, 快速凝固高强 Al-4%Li 合金的密度和弹性模量俱佳^[12], 用普通铸造方法不可能添加如此多量的锂。此种铝锂合金的弹性模量与密度之比可以比现有铝合金高约 30%, 如用来制造构件可减重约 20%-25%, 在亚音速运输机上应用, 预期将能节省大量的燃料费用。目前, 对快速凝固技术正在进行较深入的研究, 研究的目的是使用快速凝固工艺制备材料, 以获得较理

想的显微结构,反过来,再通过这些显微结构的特征来评价快速凝固作用。现已提出若干模型表达它们间的相互关系,遗憾的是合金熔体结构对快速凝固合金显微结构影响的研究,还未引起研究者足够的注意。

Cu 和 Cu 合金是现代工业中广泛应用的重要材料之一,如各种机器上的轴套、轴瓦、船舶上的螺旋桨、化工设备中的许多阀体都是用铜合金铸造的。铜合金的原材料成本较高,而且它对机器性能和使用寿命影响很大,所以近年来国内外特别注意各种新工艺、新技术和新设备的采用,以提高铸件质量和降低材料消耗。锡青铜是历史上最悠久的一种铸造合金,远在我国的商代就以高度发达的青铜技术而闻名于世,许多造型复杂而又美观的大型青铜器,至今仍为国内外所叹服,而且青铜工具在提高奴隶社会生产力方面起了很大的作用,直至今天,锡青铜作为一种重要的结构材料仍被广泛地应用于机械工业部门。锡青铜的主要特点是:具有很好的耐磨性能,通常作为耐磨材料使用,有“耐磨铜合金”之称;其次,它在蒸汽、海水及碱溶液中具有很高的耐腐蚀性能;同时,锡青铜还具有足够的抗拉强度和一定的塑性,可以制造在一般条件下工作的各种耐磨、耐蚀零件。锡青铜的上述特性主要是由锡青铜的成分、组织及凝固特性所决定的。

本文以 Cu-Sn 合金为主要研究对象,利用高温 X 射线衍射仪研究了合金熔体结构,特别是熔体中程有序结构的演变行为,并利用快速凝固技术制备了合金薄带,利用透射电镜(TEM)技术探讨了液态结构与固体组织之间的遗传效应。课题的研究将为液态物理、液-固相变理论、新材料的探索和制备提供理论上的科学依据。在工程上可以从原子层次上设计合金成分,探索解决生产中存在问题的途径,对于研制和开发高性能的 Cu-Sn 合金具有重要的理论指导和应用价值。

1.2 液态结构的研究现状

1.2.1 液态结构的实验研究

液态合金结构的实验研究主要采用液态 X 射线和中子衍射技术。迄今有关液态金属结构已进行了大量的实验研究,采用液态 X 射线衍射法测定液态纯金属的结构获得了三种典型的干涉函数^[13, 14]。第一类:以液态铝的衍射结果为代表的熔融纯金属结构特点是第一峰显著对称,这类金属包括碱金属、碱土金属、IB 族元素及 Al、Pb 等;第二类:以液态锌的衍射结果为代表的熔融纯金属结构

特点是第一峰显著不对称, 这类金属包括 Zn、Cd、Hg 等; 第三类: 以液态锡的衍射结果为代表的熔融纯金属结构特点是第一峰下叠加小峰, 这类金属包括 Si、Ge、Sn、Ga、Sb、Bi 等。

液态合金结构的研究要比液态金属复杂的多, 可将简单金属液态二元合金分成三类^[13, 14]:

第一类: 全干涉函数显示硬球无规则混合特性, 其第一峰对称且无附加小峰。异类原子对的偏干涉函数峰位于两同类原子对的峰之间。这一类合金在加热时通常都显示吸热反应。电阻率随浓度呈简单抛物线变化, 类似于晶态连续固溶体的情形。合金中两组元的原子尺寸、电荷数及电负性是类似的。这类合金有 Na-K、Pb-Bi、Hg-Tl、Bi-In、Al-Mg、Ag-Bi、Bi-Sb。

第二类: 全干涉函数显示化合物形成特性, 第一峰下附加小峰, 异类原子的偏干涉函数与同类原子相比, 第一峰较尖锐, 主峰之下有次峰。加热时显示放热量的合金系都属此类。电阻率通常在某一浓度处出现尖锐的极大或极小值, 两组元在原子尺寸范围、电荷数及电负性上常常差别很大。这类合金有: Ag-Mg、Cu-Mg、Mg-Sn、Pb-Mg、Cd-Mg、Al-Au。

第三类: 全干涉函数显示第一类合金与第二类合金的中间状态。尽管在第一峰下未附加次峰, 但异类原子对的偏干涉函数很接近于两同类原子对中的一对。这类合金有 Cu-Sn、Ag-Sb、Ag-Ge、Ag-Pb、Cu-In、Cu-Ge、Cu-Sb、Tl-Te、Cu-Te。

1. 2. 2 中程有序 (Medium-range order, MRO) 的定义

中程有序 (Medium-range order, 简称 MRO; 或者 Intermediate-range order, 简称 IRO) 是一种重要的结构有序化现象, 它对于凝固的微观机制以及液体和非晶的电子结构等许多方面具有重要的意义。中程有序是指有序结构扩展到第一配位层以外, 但远小于传统晶体中的长程序。由于中程有序是相对于短程有序而言 (图 1-1), 因此, 我们有必要首先定义短程有序。关于短程有序有两种说法, 一种说法^[15]是指参考原子第一配位壳层的结构有序化, 其范围在 3.5-4Å 以内; 另一种说法^[16]是基于能清晰地分辨出径向分布函数的第一峰与第二峰, 从而有很明确的

最近邻与次近邻配位层，第三近邻以后几乎没有可以分辨的峰，说明不存在长程序。根据这种定义，短程有序的范围一般是 3~5Å，这是因为一般的 RDF 第二峰的位置是 4.5~5Å 的缘故。第一种观点具有普遍意义，甚至适用于临近液气相变点的液体。第二种观点适用于玻璃及临近液相线的液体。

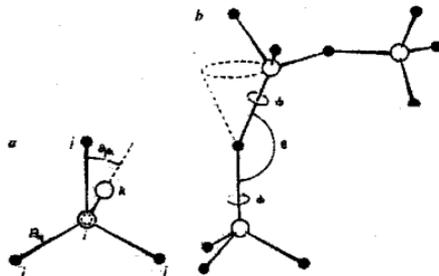


图 1.1 a: 短程有序 (SRO); b: 中程有序 (MRO)

Figure 1.1 a: Short-range Order (SRO); b: Medium-range Order (MRO)

根据 Elliott^[17]的划分，中程有序尺度位于 5~20Å 之间。图 1-2 为中程有序在实空间与倒空间对应关系的示意图。中程有序在实空间的尺度可以通过下式进行估算^[18]：

$$D = 7.725 / s$$

式中，D 为实空间的实际尺寸，s 为波矢。由于此公式来自于 Debye 公式的傅立叶变换，从而保证了其估算的正确性。

另一估算公式 $D = 2\pi / s$ ^[19]是基于近似于非晶结构的晶体模型，它把典型的 Bragg 方程： $2d \sin \theta = n\lambda$ 与描述倒空间波矢的 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 有机地结合了起来。在实空间，双体分布函数能够显示短程有序结构方面的有关信息，例如配位数、原子间距等，但有关中程有序方面的信息却不能从中体现出来。为此，我们采用倒易空间的结构因子来研究中程有序结构，由于它与双体分布函数互为傅立叶变换，因此他们之间在本质上是相同的。根据公式 $D = 7.725 / s$ ，可得 $s = 7.725 / D$ ，

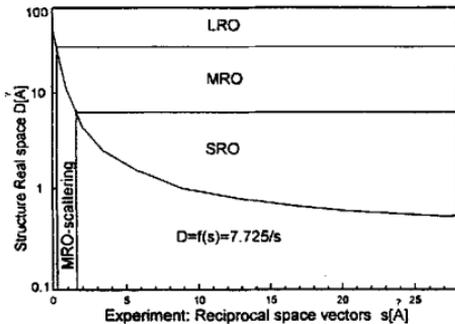


图 1.2 实空间与倒空间对比示意图

Figure 1.2 Relation between the reciprocal space parameter and real space distance D

在中程有序范围内, $D \sim 5\text{-}20 \text{ \AA}$, 因此表现在结构因子上, 其波矢 $s \approx 0.4\text{-}1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 。若根据公式 $s = 2\pi/D$, 则可得 $s \approx 0.3\text{-}1.3 \text{ \AA}^{-1}$ 。可见, 中程有序的信息一般存在于 $0.3\text{-}2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 的波矢范围内。若研究的体系中存在有中程有序结构, 则结构因子上就会出现一个明显的预峰 (pre-peak) 或者第一尖锐衍射峰 (first sharp diffraction peak, 简称 FSDP), 这被认为是体系中存在中程有序的标志。对于 FSDP 名称的沿用, 曾有学者^[18]提出过疑义, 认为这是一种误导, 因为存在大量的体系, 它们的预峰既不尖锐, 也与散射无关, 因此提议使用另一种更科学的称谓——FSP (first scattering peak)。但在本文中, “预峰”能够很好地表达熔体结构因子上主峰前面的信息, 所以本文采用预峰这一说法。

1.2.3 中程有序研究概况

前已述及, 中程有序的尺度范畴为 $5\text{-}20 \text{ \AA}$, 在这么小的尺度范围内, 对液态和非晶态的中程有序的研究存在一定的技术难度。早期, 人们利用 X 射线衍射和中子衍射实验来研究 MRO。在衍射强度或结构因子的曲线上, 可看到存在一个预峰 (pre-peak) 或者第一锐峰 (FSDP)。在共价玻璃中, 预峰体现的可能是界层结构或大分子团簇的出现 (尺寸在 2nm 左右); 而在液态和非晶态合金中, 一般认为预峰体现的是合金的强烈化合物形成倾向或由不同原子形成的原子团簇结构。八十年之前, 预峰的研究工作较少。较早将结构因子上的预峰解释为

原子间相关性的作者是 Krogh-more, 他于 1959 年将 BaO_4 玻璃体 11nm^{-1} 处的预峰解释为体系中 Ba-Ba 的原子间距 (0.69nm)。1966 年, Steeb^[20] 分析了 Mg 基三元合金, 这也是第一个被发现的具有化合物形成能力的合金。体系中异种原子之间存在较强的吸引力, 而同种原子之间的吸引力较弱, 这是导致异种原子配位的根本原因。在此期间, 德国学者进行了较多的研究, 但由于论文撰写时多使用的是德文, 因此传播的范围较窄^[21, 22]。

进入八十年代, 中程有序结构的研究得到了较快的发展。1983 年, Albas 等^[23] 研究了 Na-Sn 合金系, 发现在很大的成分区间内存在预峰, 作者认为这是熔体中存在 Na_4Sn 多面体的缘故。次年, 他又讨论了 I A-IVA 合金^[24], 根据电阻率和中子散射等数据, 认为预峰或肩峰 (shoulder) 对应着化合物的形成。1985 年, Sachdev 等^[25] 学者从能量的角度出发, 认为在具有化学短程序的二元合金玻璃中, 预峰的出现能够降低能量。1987 年, Buhler 等人^[26] 研究了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{100-x}$ 合金的熔体结构, 指出 Mg 基合金熔体中一般都有预峰, 它是 CSRO 引起的, 仅仅从配位数与原子间距上看不出化合物的形成, 化合物形成只能从预峰上表现出来。同年, Takeda^[27] 在对液态 Na-Pb 体系进行短程有序研究的过程中, 发现其结构因子的小角部分出现了一个预峰, 且峰值随 Na 含量的增加而增大。结合在 Li-Pb 和 Na-Sn 合金中观察到的结构特征, 作者认为体系中存在较强的化学序。由于纯 Na 和纯 Pb 都不存在预峰, 且作者将体系作为 Na, Pb 和 Na_4Pb 的混合物来进行分析, 因此 Na_4Pb 在其中就扮演了重要的角色, 作者给出了其结构模型。

九十年代以来, 中程有序结构的研究有了进一步的进展。1992 年, Salmon^[28] 采用 Bhatia-Thornton(BT)形式的结构因子系统地分析了液态与非晶态二元合金 (MX_2) 的 FSDP 结构, 发现 FSDP 能够发生在所有三个 BT 偏结构因子 $S_{\alpha\beta}(k)$ 中, 反映出体系中存在有一定的 MRO。然而, 除了 MgCl_2 、 ZnCl_2 和 GeSe_2 外, $S_{\text{CC}}(k)$ 偏结构因子的 FSDP 并不明显。对于熔体 ZnCl_2 和 GeSe_2 而言, 尽管他们具有不同的短程有序结构, 但在观察到的 MRO 结构上二者存在一定的相似性, 他们的起因都可归因于金属阳离子的构型与分布。1995 年, Hoyer 等^[29] 利用 X 射线宽角散射实验分析了富金液态 Au-Ge 合金, 发现在熔点以上, 在大约 1.35 \AA^{-1} 处存在一预峰。对于共晶 $\text{Au}_{72}\text{Ge}_{28}$ 而言, 随着温度的升高, 预峰的强度逐渐地降低, 峰位也稍微移向高 Q 处, 且在熔点以上 650K, 预峰还没有消失。为了确定预峰

的位置与高度，作者采用抛物线方程来拟合其结构因子上的预峰，并进行了结构尺寸的估算。对于体系中的这种中程序结构，作者归因于规则四面体 Au_4Ge 的形成，因为在四面体 Au_4Ge 中， $r_{Ge} = 1.37 \text{ \AA}$ ， $r_{Au} = 1.44 \text{ \AA}$ ，这样两个 Au 原子之间的距离就为 4.59 \AA ，与计算出来的结果能够很好的符合。1998 年，Hochgesand 等^[30]采用中子散射的办法对液态二元合金 K-Sb 进行了研究，发现其结构因子的小角部分（大约 1.1 \AA^{-1} ）存在一个预峰，且在 $923\text{K}-1773\text{K}$ 温度范围内，预峰的峰值变化不大，这表明体系中存在有稳定的、大的结构单元，即中程有序结构。通过采用 Monte-Carlo 模拟方法分析了其预峰实质，认为是 Sb-Sb 之间存在较强的相互作用，以致形成了 Sb 链碎片的缘故。1999 年，Bergman^[31]等学者采用中子衍射实验对液态 K-Sb 合金 ($x_{Sb}=0.15, 0.25, 0.5$) 在 820K 到 1100K 的温度范围内进行了分析研究，得到了体系的总结构因子，发现除富钾成分外，在 $Q=1.15 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现了一明显的 FSDP。对于 $x_{Sb}=0.15$ 而言，尽管不存在 FSDP，但却显示出小角散射的特征，即体系存在相的分离趋势。在对 K_3Sb 和 KSb 进行从头算分子动力学模拟过程中，在结构因子中也出现了明显 FSDP，且与中子衍射实验符合很好。在反映浓度波动的 BT 偏结构因子 $S_{cc}(Q)$ 中，预峰峰位处存在一个很尖锐的峰，表明体系中存在很大的化学序。

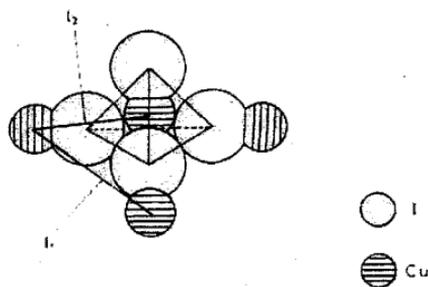


图 1.3 熔体中的四面体构型

Figure 1.3 tetrahedron configuration in the melt CuI

在熔盐中同样也存在有 MRO 结构。Shirakawa 等^[32]利用中子衍射测量了熔体 $CuCl$ ， $CuBr$ 和 CuI 的结构，在三种熔体的 F-Z 结构因子中，随阴离子原子尺寸的增加，第一峰与第二峰都向小 Q 处移动，且第一峰逐渐减小，而第二峰逐

渐增大。在 CuBr 和 CuI 的结构因子中大约 0.9 \AA^{-1} 处, 发现了一个明显的预峰, 其 Q_C/Q_N 的比值为 $0.57\sim 0.60$; 较之碱金属的氯化物为小 (其值为 $0.68\sim 0.69$ ^[33])。为了解释这些现象, 作者提出了一种四面体构型, 如图 1.3 所示。

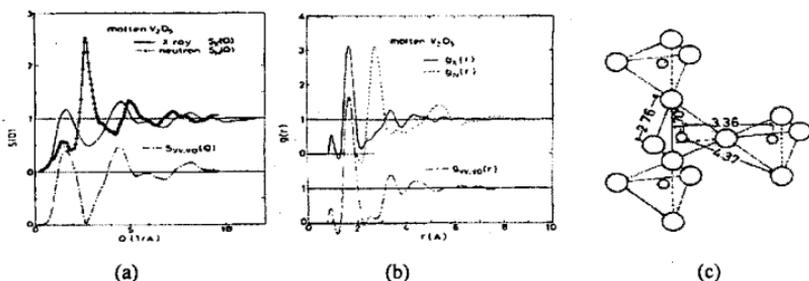


图 1.4 (a) 熔盐 V_2O_5 的偏结构因子; (b) 体系的偏双体分布函数; (c) 原子团簇结构模型
 Fig. 1.4 Partial structural factors, partial pair distribution function and model of clusters in molten V_2O_5

Takeda 等^[34]分析了熔盐 V_2O_5 的结构和动态特性。图 1-4 (a) 和 (b) 分别为熔盐 V_2O_5 的结构因子与双体分布函数, 其中实线为 X 射线衍射结果 $S_X(Q)$, 点线为 neutron 衍射结果 $S_N(Q)$ 。从图中能够看出, $S_X(Q)$ 和 $S_N(Q)$ 之间存在着很大的差别, 这主要是因为 V_2O_5 对 X 射线和中子射线的衍射实质不同所致。由于 V 的固有散射截面对中子射线几乎不起作用, 因此测得的结构因子所反映的信息实质上是 O 与 O 之间的关联, 而 $S_{VV,VO}(Q)$ 则是 X 射线结果减去所对应的中子衍射结果所得。在大约 1.5 \AA^{-1} 处, $S_X(Q)$ 和 $S_N(Q)$ 都存在一个预峰, 揭示出熔盐中存在着中程有序的结构信息。根据 $g(r)$ 各峰所反映的各粒子之间的键长, 作者描绘出了熔盐中存在着的原子团簇结构模型 (图 1-4 (c))。对于 $g_N(r)$ 而言, 在第一峰与第二峰之间存在着两个小的肩峰, 作者认为这是原子团簇在共享边角原子处所产生的热量波动所致。

在快速冷却过程中, 一些合金体系能够形成类液态的金属玻璃和亚稳态固相。与合金的晶态特征相比, 金属玻璃表现出一系列独特有趣的性能。早在五十

年代, Schechtman^[35]等学者就已意识到在金属玻璃形成过程中二十面体序所扮演的重要角色, 他们发现, 在此过程中, 体系形成了具有二十面体球对称的金属相结构。通过对能量的计算表明, 在最近邻配位层, 二十面体排布近似于四面体紧密排列。然而, 与其他局部紧密堆结构单元相反, 二十面体并不能存在于体系中没受到辐射破坏的空间。因此, 除了二十面体的五重对称构型以外, 体系中还存在着非二十面体的结构单元: 四重对称构型与六重对称构型。Teo 等^[36]详细研究了二元体系中的二十面体序, 发现多个二十面体通过共点、共线或共面, 还可构成大的原子团簇, 形成尺度介于中程序范围内的结构。

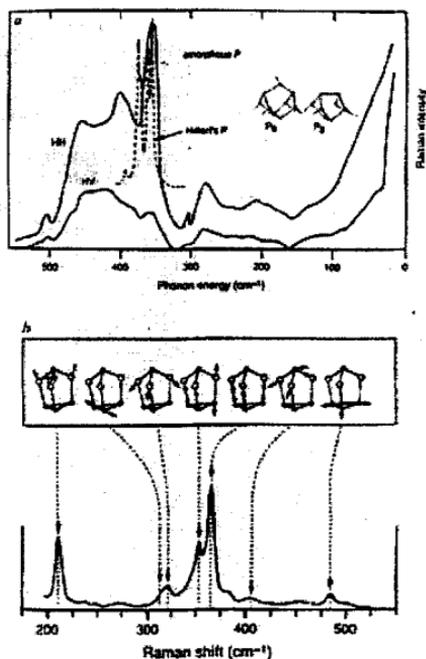


图 1-5 (a) a-P 的诺曼谱线; (b) g-P₂Se 的诺曼谱线

Fig. 1-5 (a) Roman curve of a-P; (b) Roman curve of g-P₂Se

1985 年, Červinka 等^[37,38]学者采用光学 (Fraunhofer) 衍射的方法研究了二维无序体系的结构特征, 认为氧化玻璃中的 FSDP 和金属玻璃中的预峰都来自于

表征中程有序的原子团簇的聚集。1988年,Robertson等学者^[39]以 $Al_{0.72}Mn_{0.22}Si_{0.06}$ 的准晶与非晶体为例,发现了玻璃、准晶、晶态 Frank-Kasper 相之间的局域结构具有有趣的联系,认为预峰是少数原子之间相关性的表现,各种相在局域上是相似的,区别来自于体系中的 MRO。Fukunga等^[40]学者根据 Ni-42%V 非晶体的衍射研究结果,认为预峰来自于体系中的 CSRO,并且 1.9 \AA^{-1} 处的预峰在 $G(r)$ 的 4.1 \AA 处有相应的峰,这表明 Ni-Ni 原子呈次近邻排列。1995年, Uemura等^[41]采用 X 射线衍射与 Roman 散射对非晶体系 $(Ge_{1-x}M_x)_2Se_2$ ($M=As, Sb, Bi$)进行了研究,发现 M 原子进入了非晶 $GeSe_2$ 中,在四面体 $GeSe_{4/2}$ 的网状基体上形成了锥体 $MSe_{3/2}$,研究还发现,锥体单元中的 As-Se 键与 Sb-Se 键都是共价键,而 $BiSe_{3/2}$ 中的 Bi-Se 键长比共价键要长。由于 Bi 原子半径比其他原子要大,因此,在 Bi 原子进入四面体单元 $GeSe_{4/2}$ 后,就引起了晶格扭曲,形成了一种所谓的悬摆键。在测得的结构因子中, $(Ge_{1-x}Bi_x)_2Se_2$ 中出现了 FSDP,这意味着可能存在着原子链状结构,例如: -Se-Ge-Se-Ge-或者 -Se-Ge-Se-Bi-Se-。

对于中程有序的实验研究,除了通常的 X-ray 和中子衍射之外,还可利用 Roman 散射和核磁共振(NMR)技术。对于 P-Se 体系,中程有序主要表现在非晶中存在 P_4Se_n ($n=3-10$) 原子团簇,这可以通过 X 射线衍射(X-ray absorption fine structure measurement)^[42],中子衍射和广角 NMR 技术^[43,44]进行证实。图 1-5 为 P 和 P_2Se 非晶的诺曼散射谱,其中(a)为 a-P 的诺曼谱线^[45],(b)为 g- P_2Se 的诺曼谱线^[46]。从(a)中我们能够看出,在 350cm^{-1} 处,诺曼谱线存在强烈偏振现象,这被认为是对称振动模型的标志,通过进一步分析,作者认为非晶中存在 P_8, P_9 等原子团簇,正是这些原子团簇的存在导致了非晶中的中程有序结构。作者对图 1-5 (b)中各个峰分别做出了模型解释,认为非晶中存在着分散的、类似球形的 P_4Se_3 原子团簇。这一结构通过中子衍射, XRAFS (X-ray absorption fine structure) 和 NMR 技术也得到了证实。例如,中子散射^[47]技术揭示出非晶中存在一个高的结构振动态密度峰,这个峰被认为是非晶中的 P_4Se_3 所致。诺曼散射也支持这一观点。³¹P 的 NMR^[48]技术也证实非晶中存在 P_4Se_3 原子团簇。

X 射线衍射、中子衍射等方法仅能给出二、三个近邻的原子间距和配位数,对更远距离的有序性则敏感性稍差。而高分辨电镜却能直接提供 1 纳米左右固体材料中原子排列的细节,是研究非晶材料中程有序的有效手段。Gaskell^[49]等人

利用高分辨电镜研究了 Pd-Si 非晶的结构特点, 发现存在由 3~5 个条纹组成的条纹区, 在一个 4nm^2 的非晶颗粒内出现多组条纹象, 每个相同取向的条纹区不超过 $1\sim 2\text{nm}^2$, 条纹的间距为 0.23nm , 与第一个衍射峰对应的间距相同。作者认为不能把条纹作为微晶体存在来解释, 合理的解释是 Pd-Si 非晶中存在中程有序。

Gaskell 等^[50]分析了玻璃体系中的 FSDP, 在模拟计算得到的高分辨电子显微 (High Resolution Electron Microscope) 图像中, 发现了尺寸范围为 $\sim 1\text{nm}$ 的原子集团。他们还发现, 这种各向异性散射与准 Bragg 平面的周期性振动有关, 此系 FSDP 产生的根本原因。

1.3 熔体结构对凝固组织和性能的影响

Lueck R 等^[51]将 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ 合金以一定的加热速率加热至液态然后以一定的冷却速率从液态冷却下来, 研究该合金的磁化系数与温度的关系, 发现在室温时, 合金呈逆磁性, 随着温度的升高, 逆磁性下降, 磁化系数改变了符号, 顺磁性增加, 在固相线磁化曲线斜率改变, 经过液相线后, 液态合金的磁化系数随着温度的增加而增加, 根据磁化系数与温度依赖关系推断液态中存在与固态相似的原子有序化, 这种有序会随着温度的升高而消失。

田学雷对 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金液相线以上和液相线以下的液态做了 X 射线衍射实验, 通过对实验结果的分析, 揭示了它们之间的主要区别在于原子团尺寸有较大的差异: 在 $1250\sim 1400^\circ\text{C}$ 时原子团簇相关半径为 1.125nm , 原子团的原子个数约为 457; 而在过冷液态 (1200°C) 时的原子团的相关半径为 1.3nm , 原子团中原子数量为 704。液态 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的原子集团的近程序为 fcc, 其固态 fcc 结构是由液态的 fcc 近程序保留下来的。

熔体的结构直接影响到合金的显微结构及特征, 采用纯 Al、Al-Si、Al-Mg 和 AlMgMnTi 合金, 在一定的时间内连续加热到不超过浇注温度, 并随后在这一温度下保温一段时间再进行浇注, 发现, 纯铝在 $700\sim 720^\circ\text{C}$ 下的等温保温, 引起了 α 晶粒和其它析出产物的有序化和弥散化。在采用共晶铝硅合金变形炉料的情况下, 通过适当保温, 取得了较理想的结果。如在 $700\sim 710^\circ\text{C}$, 保温 $50\sim 60$

分钟,能保证 σ_0 和 δ 得到明显的增长。Брозова^[52]等人对 Al-8wt%Fe 合金熔体进行了运动粘度的测量,结果表明,合金熔体过热温度小于 1770K 时,加热过程中熔体的运动粘度低于冷却过程中熔体的运动粘度。当熔体过热温度达到 1770K 以上时,加热过程中熔体的运动粘度与冷却过程中熔体的运动粘度重合,从而说明当合金熔体过热温度低于 1770K 时,熔体中存在不可逆的微观不均匀状态。同时利用锤淬装置研究了熔体过热温度对快凝合金显微结构的影响,发现快凝合金显微结构中的初生金属间化合物相的形状及尺寸,不仅与冷却速度有关,而且与熔体过热温度有着密切的关系,即随着冷却速度和熔体过热温度的增加,金属间化合物相由薄片状向树枝晶状或团球状转变。当熔体过热温度大于 1470K 时,可抑制初生金属间化合物的形成。Sanctis^[53]等人对快凝 Al-7.5wt%Fe 二元合金显微结构中微胞晶向胞晶转变的过渡区的研究表明,较低熔体过热温度时,快凝显微结构中容易出现初生金属间化合物相和胞晶组织,是影响快凝显微结构不均匀性的主要原因之一。

Altounian^[54]等人研究了熔体过热温度对非晶 $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ 合金晶化过程的影响,在四种不同的熔体过热温度(1423K、1523K、1623K、1723K)下,制取相同厚度的条带都是非晶组织。但是,它们的晶化过程明显不同,熔体过热温度为 1423K 条件下制取的非晶合金,其晶化峰为一个峰,晶化温度为 675K;而熔体过热温度为 1723K 条件下制取的非晶合金,其晶化峰为两个分离的峰,晶化温度为 692K。两个峰中的第一个峰为形核峰,第二个峰为长大峰;而低温过热条件下制取的非晶合金,其晶化过程中的形核峰与长大峰合并在一起,说明低温过热熔体快凝后存在着与 NiZr_2 金属间化合物相组合形式非常接近的原子团簇,它使晶化形核所需要的时间非常短,接着迅速长大而形成重叠峰。而高温过热熔体快凝后非晶合金中短程序晶化时所需要的原子排列及形核的时间较长,导致形核峰与长大峰分离。利用等温晶化动力学方程对非晶合金的晶化过程进行了研究。结果表明,低温过热熔体制取的非晶合金的晶化速度与时间的二次方成正比;说明以低温过热熔体制备的非晶合金的晶化速度与时间的平方根成正比。说明以低温过热熔体制备的非晶合金中具有金属间化合物 NiZr_2 特征的原子团簇较多。

Waseda 采用 X 射线衍射测定了液态铝铁合金的偏干涉函数,铝铁合金属于第三类合金,这说明液态铝铁合金中可能存在着具有形成化合物趋势的原子团簇

[55]。Teixira 定性地研究了液态金属的 $S(q)$ 曲线与熔体过热温度之间的关系, 当温度升高时 $S(q)$ 曲线的第一峰会变得扁平, 尽管有热膨胀存在, 但此主峰的位置通常不变; 而温度越低, 主峰的形状越尖锐, 同类原子间的相斥力越强; 若主峰形状变得扁平 and 更宽, 意味着同类原子间的相斥力减少[56]。前苏联研究工作者对合金的液态结构及熔体过热温度和熔体结构之间关系作了大量的基础性研究[57]。Qin 根据 X 射线衍射数据, 发现了液体 Al-Fe 合金的结构与相图之间的密切相关性, 在相图上高熔点金属间化合物存在的区域内, 合金熔体的化合物形成能力即结构因子上预峰高度较大[58]。Wang 分析了 Al-Si 合金不同过热条件下的熔体的结构与凝固组织间的联系, 通过高斯分解, 发现在共晶和过共晶熔体结构中, 存在着 Si-Si 共价键的小峰, 该峰对应着熔体的 Si 原子集团, 其数量随着温度的升高, 在测量温度范围内先降低后升高; 通过对加入变质元素 Sr 的 Al-Si 合金液态结构的研究, 认为 Sr 具有削弱液态 Al-Si 合金中 Si-Si 共价键的倾向, 使得合金液中 Si 原子集团的尺寸与数目减小, 从而抑制了 Si 相的优先析出[59,60]。Zhang 对铝基合金液态和非晶态结构的微观不均匀性进行了研究, 发现 $Al_{90}Fe_5Ce_5$ 合金熔体与非晶合金中预峰所对应结构单元尺寸基本相同, 表明两者的微观不均匀结构具有一定的相关性, Ce 原子的尺寸效应使合金中原子间的作用增加, 是导致 $Al_{90}Fe_5Ce_5$ 合金中预峰所对应的原子团簇和结构单元尺寸增加的主要原因[61]。合金熔体中短程有序结构对合金显微结构影响的研究, 还没有见到相关报道。

以上研究充分说明在液相线以上的熔体中的确存在着具有不同组合性质和尺度的原子团簇和短程序共存的微观不均匀区, 并且微观不均匀区对快凝显微结构特征有显著的影响。关于熔体微观不均匀性的实质还有待于进一步研究, 并且熔体微观不均匀性对合金显微结构的影响机制也未进行过系统、深入地研究。

1.4 本文的研究内容和研究目的

1.4.1 本文的研究目的

综上所述, 金属液态结构、快速凝固技术的研究对材料科学、物理学等诸多领域具有重要的意义, 大量的工作也正在开展, 然而人们对两方面的认识还比

较欠缺，液态结构对固态组织的影响也没有得到足够认识。Cu-Sn 作为一种传统的工业合金，在机械、化学、船舶工业、医疗、新材料以及日常生活用品等方面发挥重要作用，以前的研究者只注重了 Cu-Sn 合金凝固过程的研究和铸态、快凝 Cu-Sn 合金微观组织的标定，而很少从 Cu-Sn 合金的液态结构入手去探寻改善和提高其综合性能的途径，在一定程度上隔离了金属液态结构和固态组织之间的关系，没有发挥金属的遗传效应这一理论的重要作用。在以前的工作中，曾经开展过 Cu-Sn 合金液态结构的同位素替代法研究和液态 Cu-Sn 合金的高温混合热等一系列相关研究工作，日本学者也进行了 Cu-Sn 合金微观组织的电镜标定工作，但是很少甚至没有涉及到 Cu-Sn 合金中的中程有序和液固相关性方面的工作。故本文以 Cu-Sn 合金为主要研究对象，研究熔体热历史、化学成分对液态结构的影响以及液态结构与快凝 Cu-Sn 合金薄带显微组织之间的相关性，探讨液态结构中程有序结构的生长、演化机制，考察熔体结构对固态组织的影响，从微观层次上揭示有序畴在液态合金中形成的基本条件，初步印证了“原子团簇-晶相”的结构转变模型，为新型 Cu-Sn 合金的制备奠定理论基础。

1.4.2 本文的主要研究内容

1. 研究纯 Cu、纯 Sn、Cu-Sn 合金的液态结构，探讨不同元素对 Cu-Sn 合金液态结构的影响。
2. 研究预峰的演变规律与熔体条件之间的关系，并探讨中程有序与熔体粘度之间的关系。
3. 以 Cu-Sn 合金为研究对象制备不同热历史条件、相同激冷条件下的快速凝固合金薄带，采用微区分析（透射电镜）的方式，研究中程有序原子团簇（Medium-range Order Cluster）的遗传性。

参考文献

1. 施士元. 热扰动对晶体 X 射线反射的影响的理论. *Chinese J. Phys.*, 1936, 2 (2): 124-127
2. 施士元. 液态钾的 X 射线衍射和体心立方式的液体结构. *Chinese J. Phys.*, 1937, 2 (3):14-19
3. 陆坤权. 物理, 1994, 23, 257
4. 液态金属, 下地光雄著, 郭淦钦译, 科学出版社, 北京, 1987
5. W. H. Young. *Pep. Prog. Phys.*, 1992, 55: 1769
6. Richard Zallen. *Physics of Amorphous Solid*, Wiley-Interscience Publicatin, 1983
7. J.W. Cahn and J.E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system: III. Nucleation in a two-component incompressible fluid, *J. Chem. Phys.*, 1958, 28:288-69
8. Lopez F, Reyes J, Campillo B. Rapid solidification of copper alloys with high strength and high conductivity, *Journal of Materials Engineering and Performance* 1997, v 6 n 5 : 611-614
9. Bozic D, Mitkov M. Strengthening of Cu-Ti alloys by rapid solidification processing, *Powder Metallurgy* 1991, v 34 n 3: p 199-204
10. Grant N J. Rapid solidification of Metallic Particles, *J. Metals*, 1983, 35(1):20
11. Savage S J, Froes F H. Production of Rapidly Solidified Metals and Alloys. *J. Metals*, 1984, 36(4):20
12. Pickens J R. *Rapidly Quenched Metals*, Elsevier V (ed). 1985:1711
13. Yoshio Waseda, *The structure of Non-crystalline Materials*. New York Mcgraw-hill international book company
14. 许顺生. X 射线衍射学进展. 北京:科学出版社, 1986
15. W. W. Warren, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 205-207, 930
16. D. Turnbull. *Acta. Metall. Mater.*, 1990, 38, 243
17. S. R. Elliott. Medium-range structure order in covalent amorphous solids, *Nature*, 1991, 354, 4
18. Ladislav Červinka, Several remarks on the medium-range order in glasses, *J.*

- Non-Cryst. Solids*, 1998, 232-234, 1
19. W. Hoyer and R. Jodicke, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 192-193, 102
 20. S. Steeb, H. Entress, Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legietungen, *Z. Mketallkde*, 1966, 57, 803
 21. S. Steeb, H. F. Buhner, Quantitative Zerlegung binaren legierungsschmelzen in verschiedene strukturanteile, *Z Naturforsch*, 1970, 25a, 1737
 22. A. Boos, P. Lamparter, S. Steeb, Nahordnung in binaren schmelzen und mischkristallen, *Z Naturforsch*, 1977, 32a, 1222
 23. B. P. Albas, W. Van der Lugt, J. Dijkstra, W. Geertsma and C. Van Dijk, Structure of liquid Na-Sn alloys, *J. Phys. F: Metal Phys.* 1983, 13, 2465
 24. B. P. Albas, C Van der Marel, W. Geertsma, J. A. Meijer, A. B. Van Dosten, J. Dijkstra, P. C. Stein and W. Van der Lugt. Experimental results for liquid Alkali-group IV alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 61&62, 201
 25. S. Sachdev and D. R. Nelson, Order in metallic glasses and icosahedral crystals, *Phys. Rev. B* 1985, 32, 4592
 26. E. Buhler, P. Lamparter and S. Steeb, X-ray diffraction study on the structure of molten Mg_xZn_{100-x} alloys, *Z Naturforsch*, 1987, 42a, 507
 27. S. Takeda, S. Harada, S. Tamaki, E. Matsubara, Y. Waseda, Structural study of liquid Na-Pb alloys by neutron diffraction, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1987, 56, 3934
 28. P. S. Salmon, The structure of molten and glassy 2:1 binary systems: an approach using the Bhatia-Thornton formalism, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1992, 437, 591
 29. W. Hoyer, R. Jödicke, Short-range and Medium-range order in liquid Au-Ge alloys, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 192&193, 102
 30. K. Hochgesand, R. Kurzhöfer, Chr. Biermann, R. Winter, Effect of temperature on the structure and electronic properties of the liquid alloy K-Sb, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 250-252, 245
 31. C. Bergman, M. V Coulet, R. Bellissent, K. Seifert-Lorenz, J. Hafner, Structure of liquid potassium-antimony alloys: neutron scattering experiments and ab initio molecular dynamics calculations, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 250-252, 253
 32. Y. Shirakawa, M. Saito, S. Tamaki, M. Inui and S. Takeda, Structure of molten

- CuCl, CuBr and CuI, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1991, 60, 2678
33. S. Eisenberg, S. F. Jal, J. Dupuy, P. Chieux and W. Knoll, *Philos. Mag. A*, 1982, 46, 195
 34. S. Takeda, Y. Kawakita, M. Inui, K. Maruyama, S. Tamaki, K. Sugiyama, Structure and dynamical properties of molten V_2O_5 , *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 205-207, 151
 35. D. Schechtman, L. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 1984, 53, 1951
 36. Boon K. Teo, Hong Zhang, Yin Kean, Hy Dang and Xiaobo Shi, Binary icosahedral clusters: atom and electron counting rules, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 2929
 37. Ladislav Červinka, Jiří Komrská, Josef Mikeš, Interpretation of medium-angle X-ray (neutron) scattering in amorphous solids by fraunhofer diffraction of 2D-models, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, 75, 69
 38. Ladislav Červinka, Medium-range ordering in non-crystalline solids, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, 90, 371
 39. J. S. Robertson, S. C. Moss and K. G. Kreider, Comparison of amorphous and quasicrystalline films of sputtered $Al_{0.72}Mn_{0.22}Si_{0.06}$, *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60, 2062
 40. T. Fukunga, S. Urai, N. Watanabe and K. Suzuki, Partial structure of Ni-Ni correlation in Ni-42%V amorphous alloy by neutron diffraction, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1988, 18, 99
 41. O. Uemura, Y. Nagata, T. Usuki, Y. Kameda, Short-range order in amorphous $(Ge_{1-x}M_x)Se_2$ ($M=As, Sb$ and Bi), *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 192&193, 74
 42. D. L. Price, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 66, 43
 43. H. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 1989, 28, 1723
 44. D. Lathrop and H. Eckert, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 106, 417
 45. G. Fasol, M. Cardona, *et al. Solid State Commun.* 1984, 52, 307
 46. R. T. Phillips, D. Wolverson, M. S. Burdis and Y. Fang, *Phys. Rev. Lett.* 1989, 63, 2574

47. D. J. Verrall, S. R. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 974
48. D. Lathrop and H. Eckert, *Phys. Rev. B* 1991, 43, 7279
49. P. H. Gaskell, L. A. Freeman and D. J. Smith, Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals(Sendai, 1981), edited by T. Masumoto and K. Suzuki, 1982, 1, 439
50. P. H. Gaskell, D. J. Wallis, Medium-Range Order in Silica, the Canonical Network Glass, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 76, 66
51. B. Sadigh, M. Dzugutov, S. R. Elliot. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(1):1
52. и.г.ър озова,в.о.Е сцнн,рА СЛИАВ,1990,4:16-25
53. M.D.Sanctis, A.P.Woodfield and M.H.Loretto, *Int. J. Rapid Solidification*, 1988, 4: 53-62
54. Z.Altounian,J.O.Strom-Olsen and J.L.Walter,A search for phase separation in amorphous NiZr₂,*J.Appl.Phys.*,1984,55:1566-1571
55. Y.Waseda, *Inst.Phys.Conf.Ser.*, 1977,No.30:230-241
56. J.Teixeira, Structure of liquid metals determined by scattering techniques, *Mater.Sci.Eng.A*, 1994,178:9-17
57. С.В.Гопуъев,О.А.Коржавина,МЕТАЛПЫ,1991,1:46-55
58. 秦敬玉. 液体 Al-Fe 合金的微观不均匀结构研究, 山东工业大学博士论文, 1998
59. 王伟民, Al-Si 合金熔体的微观结构及 Si 原子集团的演化行为, 山东工业大学博士论文, 1998
60. 王伟民,边秀房,秦敬玉. Al-Si 合金中的共价键及 Sr 的影响, *金属学报*, 1998, 36: 6-12
61. 张林. 铝基合金液态和非晶态结构的微观不均匀性, 山东工业大学博士论文, 2000

第二章 试验研究方法

2.1 研究方案及技术路线

采用改变合金过热温度和合金元素配比等方法, 改变合金熔体状态, 通过高温 X 射线衍射和高温熔体粘度测量体现出熔体结构的变化特征; 采用快速凝固技术尽可能多地保留液态有序结构的信息, 不同熔体热历史条件的激冷试样可反映出熔体结构有序度的演化过程。采用宏观测量与微区分析相结合, 合金液态结构与固态组织相结合, 探讨熔体结构对激冷态 Cu-Sn 合金薄带显微结构的影响规律。技术路线如下:

1. 利用真空熔炼炉配置不同成分的 Cu-Sn 合金, 做成高温 X 射线衍射试验所需的试样, 进行液态结构测试。
2. 用回转振动式高温熔体粘度仪测量不同成分 Cu-Sn 熔体的高温粘度, 以及粘度随温度, 成分的变化规律。
3. 利用单辊激冷制带设备在不同的过热条件下制备出不同成分的 Cu-Sn 合金薄带, 以考察中程有序原子团簇的液固相关性。
4. 利用透射电镜 (TEM) 对 Cu-Sn 合金薄带的微观组织进行表征, 观察中程有序原子团簇在快速凝固过程中保留下来的相组成。
5. 在以上实验的基础上, 建立 Cu-Sn 合金中程有序结构的演变规律对熔体热历史和化学成分的依赖性, 并初步探索中程有序原子团簇的液固相关性。

2.2 快速凝固 Cu-Sn 合金薄带的制备

本试验可控制或调节的主要工艺参数为: 喷射氩气压力、辊轮转速、熔体过热温度和喷嘴离辊轮面的垂直距离。其中喷射氩气压力大小由压力表控制, 辊轮转速由调速器控制, 线速度为 30m/s 左右, 熔体过热温度由 WDL-31 型光电测温仪检测, 其辐射系数为 0.82, 经热电偶测温较核, 其测量误差为 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。制备激冷条带的工艺过程为: 首先将 $\phi 10\text{mm}$ 的合金棒截成 40mm 长的样品, 在砂轮上磨去氧化皮后, 装入石英坩埚内, 调整好工艺参数后, 经 GP15-CW6 型高频感

应加热设备加热熔化，以一定的加热速率升温到预定的过热温度，经保温后，液态合金在一定的氩气压力下从石英坩埚下端喷嘴喷射到高速旋转的铜制辊轮表面，熔体在与辊轮接触的瞬间迅速凝固，并形成一定厚度的连续条带。条带厚度与冷却速度（辊轮转速）、熔体过热温度和合金成分有关。

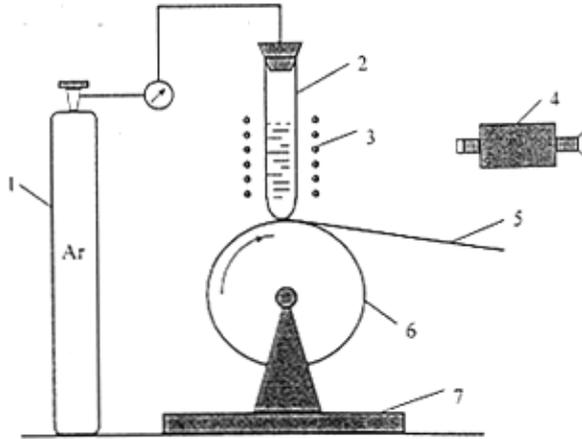


图 2.1 单辊激冷装置示意图

Fig2.1 Schematic diagram of the single roller melt-spinning device

1—氩气瓶 2—石英坩埚 3—感应线圈 4—测温仪 5—条带 6—辊轮 7—支座

2.3 X 射线衍射分析

2.3.1 X 射线衍射试验过程简介

液态金属 X 射线衍射仪是乌克兰金属物理所研制的 ДРАЖМ 型，整套仪器包括七部分，它们分别为：① 加热与温度控制系统；② 真空系统；③ 循环水及压力传感器系统；④ X 射线发射及接收系统；⑤ 角度测量系统；⑥ 样品把持及高温室；⑦ 操作模式控制系统。为了达到必要的温度稳定性，高温室内部有利用钨片和钼片组合的均热罩。该 X 射线衍射仪的主要参数为：Mo 靶，石墨单色器，电压 40KV，电流 30mA，采用定时计数方式，曝光时间 30 秒，散射角度 2θ 的范围为 $5\sim 90^\circ$ ，角度精度 0.001° ，采样时间精度 0.001 秒，温度精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，

最高测试温度 1800℃。X 射线衍射仪结构示意图如图 2.3 所示。在高温衍射分析时，试样置于 25×30×8mm³ 的刚玉坩埚内，钨片加热，高纯氦气（99.99%）保护，在充入保护气前，先抽真空至 2×10⁻⁶Pa，然后充氦气至 1.3 个大气压，重复上述过程 3 次。

在试样温度达到设定温度后，第一步，先检查试样液面是否平整，位置是否水平；第二步，检查试样液面与 X 光管和探测器转动轨迹的圆心轴是否重合，如果不重合，需采用二分法进行调整，即先测知初始 X 射线的总强度，然后提升或降低试样的液面，使试样遮挡住的 X 射线的强度为原来的一半，这时，试样液面已与 X 光管和探测器转动轨迹的轴心线重合，该位置为试样的测试位置，在试验过程中必须保持不变；第三步，调节衍射测量的 X 光管的电压和电流，自动升高电压至 40KV，电流至 30mA，衍射的初始角度为 5°，并通过程序来设定在不同区间内的测量角度步长。完成上述三步骤后，就可开始测量。

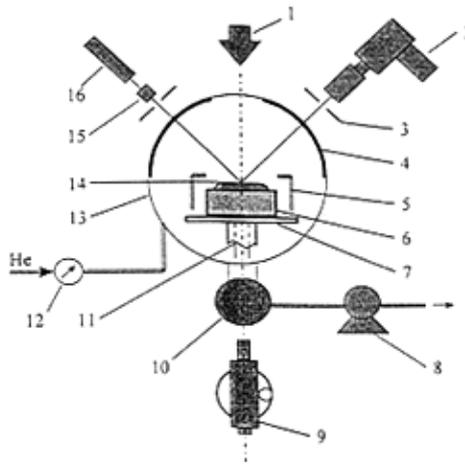


图 2.2 液态金属 X 射线衍射仪示意图

Fig2.2 Schematic diagram of the X-ray diffractometer for liquid metals

- 1—激光定位器 2—X 光管 3—可调光栅 4—铍窗 5—均热罩 6—坩埚
 7—样品支架 8—机械泵 9—水准仪 10—分子泵 11—热电偶 12—压力表
 13—样品室 14—样品 15—石墨单色器 16—计数器

在衍射试验过程中，依靠平行度极高的激光束作为参照系，该光束与 X 光管和探测器转动轨迹的圆心轴重合，再利用水准仪实时观察，并不间断地调节样

品升降台, 以保证试样表面始终保持在初始测量位置, 从而维持衍射条件的前后一致性。

2.3.2 X 射线衍射试验数据的处理

液态和非晶态合金 X 射线衍射强度的分析已经有常规的方法^[1-4]。整个衍射数据的获取过程包括强度测量、强度校正、归一化处理、傅里叶变换及可靠性复核五个步骤。试验中我们仅可以测到总散射强度 $I_m(2\theta)$ 随衍射角 θ 的分布, 为便于分析, $I_m(2\theta)$ 需转化成 $I_m(Q)$, $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 是入射 X 射线的动量变化量, $I_m(Q)$ 包括以下各项:

$$I_m(Q) = PA[I^{coh}(Q) + I^{inc}(Q) + I^{ms}(Q)]$$

式中 P 为偏振因数, A 为吸收因数, $I^{coh}(Q)$ 、 $I^{inc}(Q)$ 及 $I^{ms}(Q)$ 分别为样品的相干散射、不相干散射和多次散射的强度。原始衍射数据分析的主要目的是从观测到的强度中分离出 $I^{coh}(Q)$, $I^{coh}(Q)$ 是 X 射线散射强度对测试样品结构敏感的部分。

原始强度数据需作一系列校正处理, 其中包括扣除背底噪音, 作吸收校正、偏振校正, 归一化处理, 消除非弹性散射及多重散射和减小截止效应等。观测到的原始强度由于试验误差及计数的涨落, 表现在强度曲线上是平滑的, 数据处理的第一步就是平滑原始的强度曲线, 采用多项式三点插值法对曲线进行多次平滑。并利用推广的 Krogh-Moe-Norman 方法^[3], 通过查表^[5]得到原子的散射因子 (包括反常色散因子), 用 Cromer 和 Mann^[6]给出的值修正康普顿散射。这时, 测量强度被转化成以电子单位表示的每个原子的相干散射强度 $I_{cu}^{coh}(Q)$, $I_{cu}^{coh}(Q)$ 的表达式为:

$$I_{cu}^{coh}(Q) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

式中 f 是原子散射因子, $\rho(r)$ 是径向密度函数, ρ_0 是平均原子数密度。

结构因子 $S(Q)$ 的定义式为:

$$S(Q) = \frac{I^{coh}(Q)}{Nf^2(Q)}$$

式中 N 为原子总数。结构因子 $S(Q)$ 还可表示成 Faber-Ziman 结构因子:

$$S(Q) = [I_{av}^{coh}(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2] / \langle f \rangle^2$$

双体相关函数 $g(r)$ 的定义式为:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0$$

结构因子 $S(Q)$ 与双体相关函数 $g(r)$ 通过傅里叶变换而建立联系:

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int [g(r) - 1] \exp(-iQ \cdot r) dr$$

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

双体相关函数 $g(r)$ 是目前对液态和非晶态结构描述的最有效的手段, 它体现的是离开参照原子的距离为 r , 在 r 到 $r + dr$ 之间的球壳内发现其它原子的概率, 当 $r=0$ 时, $g(r)=0$, 因为两原子不能重合; 当 $r=\infty$ 时, $g(r)=1$, $\rho(r)=\rho_0$, 表示相对于参照原子发现其它原子的概率为 100%, 即测试试样中的原子呈统计分布, 原子间的相关性消失, 体系处于完全无序的状态。结构因子 $S(Q)$ 反映的是倒易空间的结构信息, 是对实空间双体相关函数 $g(r)$ 的有效补充, $S(Q)$ 被频繁用于对液态和非晶态材料的研究。此外, 径向分布函数 PDF 也可描述实空间的结构信息, 尤其是对最近邻结构和配位数的反映, 其表达式如下式所示:

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

液态和非晶态结构的主要特点是在任意原子周围不多几个原子间距内的原子排列有一定秩序, 这里最重要的是最近邻原子的平均距离、最近邻原子的种类和数目以及最大有序范围。利用双体相关函数 $g(r)$ 和径向分布函数 PDF 可以体现出以上结构特点。通常引用三个结构参数, 即最近邻原子的平均距离 r_1 、配位数 Z 和短程有序范围 r_c 来表述这些特点。双体相关函数 $g(r)$ 和径向分布函数 PDF

第一峰的位置就代表最近邻原子的平均距离 r_1 ，径向分布函数 PDF 第一峰的积分面积常用来表示配位数 Z 。在 $g(r)$ 曲线上，当 r 增大时， $g(r) \rightarrow 1$ ，双体相关性逐渐变为零，考虑到试验误差，人们常对短程有序范围 r_c （也称为相关半径）定义为：

$$g(r_c) = 1 \pm 0.02$$

式中所确定的 r_c 处原子的相关性已经消失，它可以代表原子团的尺寸，是原子团尺寸的下限^[7]；在非晶材料结构分析中则代表有序畴的尺寸^[2]。

2.4 液态粘度的测量

粘度测试设备为回转振动式高温熔体粘度测量仪。其原理是测定试样的振动衰减率，根据振动衰减率与粘度的关系式，计算出熔体粘度。其装置示意图如图 2-3。所示高温熔体粘度测量仪由以下三部分构成：

- (1) 粘度仪主体,主要由振动系统,真空容器,坩埚,加热系统等所组成;
- (2) 光学测定系统,用以测定振动周期与对数衰减率;
- (3) 真空排气系统,由回转泵与油扩散泵组成的;

粘度仪主体部分构造如图 2-3 所示,主体部分固定在铁架上,以减少外界振动对测量的影响。

对数衰减率的测定是通过光学测定系统来进行的,激光发生器发出激光,投射到粘度仪悬丝上的反射镜上,振动系统给坩埚一个转动冲量,使坩埚开始自由摆动,反射镜与坩埚同步摆动,激光束经反射镜反射后,每次摆动都经过 A、B 两探头。A、B 两探头由光敏元件组成。通过测定激光束经过 AB 的时间间隔,来测定振动的对数衰减率。振动衰减率与运动粘度的关系由 Shvidkovskii 公式^[8]给出：

$$\nu = \frac{l^2 (\delta - T \delta_0 / T_0)^2}{\pi (MR)^2 TW^2}$$

$$\text{其中, } w = 1 - \frac{3}{2} \Delta - \frac{3}{8} \Delta^2 - a + (b - c\Delta) \frac{2nR}{H}$$

式中, ν 表示运动粘度, M 表示熔体试样的质量, I 表示转动惯量, R 表示坩埚半径, H 表示坩埚高度, δ_0 表示空坩埚的对数衰减率, T_0 表示空坩埚的对数衰减周期, n 表示水平接触面的数目 (当熔体只接触底面而不与上顶面接触时 $n=1$; 熔体完全被封闭与上下两个面都接触时 $n=2$)。由运动粘度与动力粘度的关系 $\mu = \rho \cdot \nu$ 可求出动力粘度。

粘度测定在真空状态下进行的。真空测量较之惰性气体保护, 优点是可以排除惰性气体对金属熔体粘度的影响。试样坩埚采用 Al_2O_3 制成, 测量时, 将试样置于 Al_2O_3 容器中, 抽真空至 0.02 Torr, 然后将试样按照 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至所设的试验温度, 保持 1 小时后, 进行粘度值的测试。当温度达到最高试验温度后再进行熔体降温试验。每一温度点重复测试 4-7 次, 取其平均值。

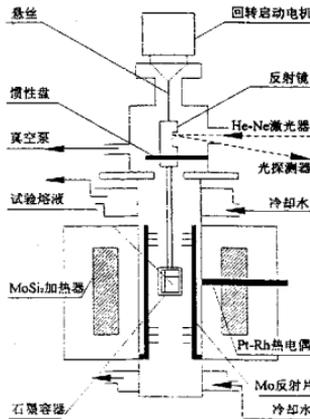


图 2-3 回转振动式高温熔体粘度仪

Fig2.3 Schematic of the viscometer for high-temperature melts

2.5 透射电镜分析

透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察和选区电子衍射 (selected-area electron diffraction, SAED) 试验是在 H-800 型透射电子显微镜

上进行的。透射电镜的加速工作电压为 150kV。对合金薄带进行电镜观察时，首先要在 GL-69D 型离子剪薄仪上进行剪薄，直至样品穿孔达到观察要求。为了研究薄带靠近铜辊面（激冷侧）的显微结构，离子束从条带的自由侧开始进行剪薄。

参考文献

- [1] J.Enderby, Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, Electron and Neutron Scattering), *J.Non-Cryst. Solids*, 1978, 31: 1-40
- [2] 黄胜涛 等著, 非晶态材料的结构和结构分析, 北京: 科学出版社, 1987
- [3] Y.Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Gill, New York, 1980
- [4] J.Teixeira, Structure of liquid metals determined by scattering techniques, *Mater.Sci.Eng. A*, 1994, 178: 9-14
- [5] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Birmingham, Kynoch, 1974, Vol.IV: 74-78
- [6] D.T.Cromer and J.B.Mann, Compton scattering factors for spherically symmetric free atoms, *J.Chem.Phys.*, 1967, 47: 1892-1893
- [7] V.V.Buhalenko, A.G.Ilinskii and A.V.Romanova, *Metallofizika*, 1991, 13: 92-97
- [8] D. Emadi, J. E. Gruzleski and J. M. Toguri, *Metal. Trans. B*, 24 (1993) 1055.
- [9] 神户博太郎编, 刘振海译, 热分析, 北京: 化学出版社, 1985
- [10] 王一禾, 杨贻善编, 非晶态合金, 北京: 冶金工业出版社, 1989
- [11] 于伯龄, 姜胶东, 实用热分析, 北京: 纺织工业出版社, 1990

第三章 Cu-Sn 合金熔体中程有序结构与相图相关性

3.1 引言

在过去的几十年里,关于金属熔体结构的研究已经成为科研领域的一门新的科学。人们逐渐发现,在金属熔体中不仅存在短程有序(Short-Range Order)结构,而且存在中程有序(Medium-Range Order)结构。在英文文献中,预峰有 Medium-Range Order(MRO)、Intermediate-Range Order(IRO)以及 First Sharp Diffraction Peak(FSDP)三种称谓^[1-3]。1966年,Steeb等人^[4]在衍射实验结果中发现,在结构因子的主峰之前,衍射矢量的小角度部分出现预峰,并把预峰与合金中的有序现象联系在一起。在早先的文献给出的数据中出现预峰时,由于其相应结构解释的困难,往往受到忽略。至此就开创了研究中程有序结构的存在及其演化机制的新局面,人们不断利用各种实验手段,例如X射线衍射、中子衍射、拉曼衍射等从不同的方面、对不同的实验对象来探讨中程有序及相关现象。

M.Dzugutov等人^[5]指出:结构因子上第一衍射峰(First Sharp Diffraction Peak)是中程有序结构的实际尺寸在倒易空间上的反映,它与合金熔体的温度、成分、周围的气压存在密切联系。有关中程有序演化机制的研究,秦敬玉^[2]工作指出:对于一般的存在中程有序结构的合金系列,当合金温度越来越靠近液相线温度时,中程有序结构将被加强,即温度越低时(液相线以上),中程有序结构的存在就越明显。有关中程有序随成分和气压的变化机理还不能涵盖至一般的合金系列,有关这方面的研究文献甚少。此外Cu-Sn合金具有良好的形状记忆效应,研究Cu-Sn合金熔体中程有序的演化机制对于研制新型的形状记忆材料将会提供重要的理论依据:Cu-Sn合金是重要的工业合金,广泛应用于机械、材料、军工等行业^[6],研究其熔体中程有序结构随成分的变化规律,对于开发性能优良的工业用Cu-Sn合金材料将会提供理论上的指导。本文对Cu-Sn合金的液态结构进行了研究,为了区分各元素的影响,首先从纯铜、纯锡的熔体入手,在此基础上,并参照Cu-Sn二元相图,本文就Cu-Sn合金熔体中程有序结构与合金成分之间的变化关系进行了实验研究。

3.2 纯 Cu、纯 Sn 的液态结构

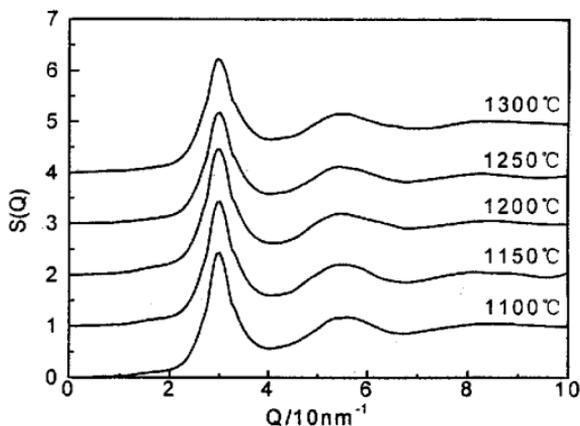


图 3.1 纯 Cu 熔体的结构因子

Fig.3.1 The total structure factors of liquid Cu

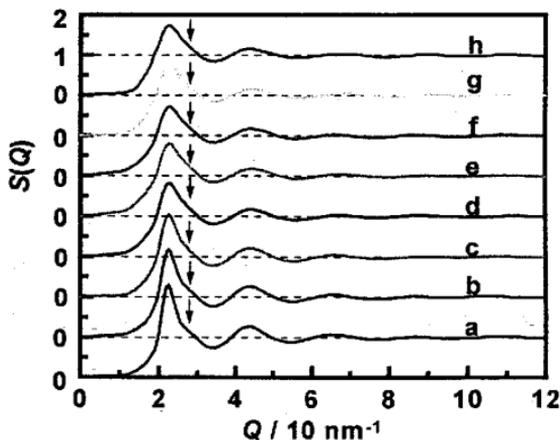


图 3.2 纯 Sn 熔体的结构因子^[2]

a~h 所代表的温度分别是 400、600、800、1200、1300、1500、1600 和 1700°C

Figure3.2 The total structure factors of liquid Sn

图 3.1、图 3.2 是液态纯 Cu 和纯 Sn 的结构因子曲线，图 3.3、图 3.4 是与之

对应的双体相关函数，图 3.5、图 3.6 是纯 Cu 和纯 Sn 熔体中最近邻原子间距随温度的变化情况。

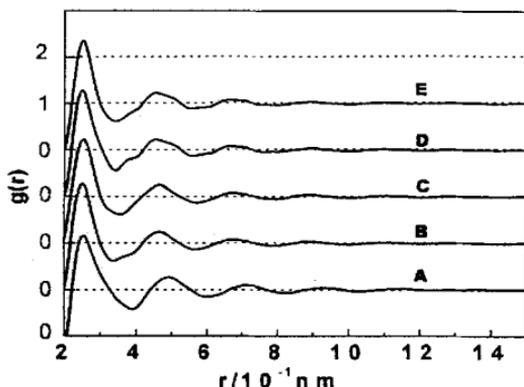


图 3.3 不同温度 Cu 的双体相关函数(从 A-E 分别为 1100,1150,1200,1250,1300°C)

Figure 3.3. Pair correlation functions of Cu at different temperatures (Letters A-E represent temperatures of 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°C respectively)

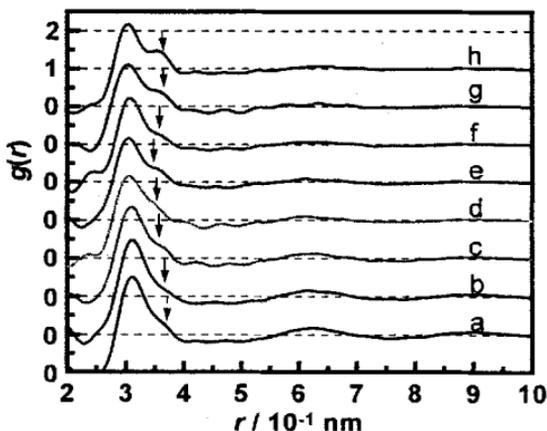


图 3.4 不同温度锡的双体相关函数(a-h 代表的温度与图 3.2 种的一致)^[2]

Figure 3.4 Pair correlation functions of Sn at different temperatures (Letters a-h represent the same temperatures as those of figure 3.2 respectively)

从图 3.1 可知, 液态 Cu 的结构因子曲线和双体分布函数曲线具有对称的第一峰。而液态 Sn 的结构因子和双体分布函数的第一峰并不对称, 而是在峰右侧出现一个肩膀峰, Waseda 在文献[7]中给出了 Sn 的结构因子, 并且在 Sn 结构因子倒易空间 29.8nm^{-1} 处出现肩膀, 此肩膀峰在熔点以上 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 时消失, 作者指出这里的肩膀与熔体中取向性键合有关。根据结构因子曲线和双体相关函数, 表 3.1 给出了 Cu、Sn 在近熔点处部分液态结构参数, 液态 Cu 中的原子最近邻距离 (0.255nm) 与 2 倍铜原子半径 (0.256nm) 相近, 液态 Sn 中的原子最近邻距离 (0.314nm) 与 2 倍 Sn 原子半径 (0.324nm) 相近。结构因子第二峰位 (Q_2) 与第一峰位 (Q_1) 的比值 Q_2/Q_1 均为 1.85。采用硬球模型模拟液态金属中原子的分布时, 液态结构因子曲线第一峰位置 Q_{m1} 与硬球的直径 d 满足关系式 $Q_{m1}=7.64/d^{[8]}$, 将表 3.1 中试验所得的原子最近邻距离作为硬球模型的直径代入该关系式, 可以得到硬球模拟液态 Cu 原子分布时的结构因子第一峰位置 $Q_{m1}=29.96\text{nm}^{-1}$, 与表中试验得到的液态金属 Cu 结构因子曲线第一峰位置 Q_1 数值非常接近。但是硬球模拟液态 Sn 原子分布时的结构因子第一峰位置 $Q_{m1}=24.33$ 与表中对应的数值不相符合。Sn 的液态结构不可以用无规密堆硬球模型来描述, 这一点由 Sn 熔体结构因子第一峰不对称不符合硬球模型所规定的“结构因子的第一峰必须对称^[9]”同样可以得出。

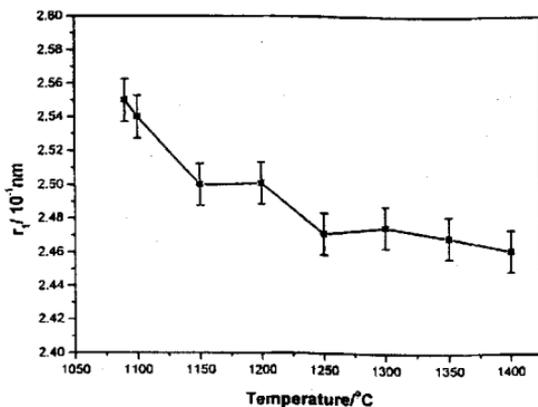


图 3.5 不同温度纯 Cu 熔体最近邻原子间距

Figure 3.5 The nearest neighbor atomic distance of Cu at different temperatures.

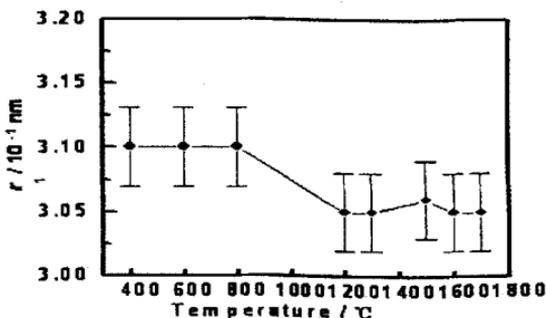

 图3.6 不同温度纯Sn熔体最近邻原子间距^[2]

Figure 3.6 The nearest neighbor atomic distance of Sn at different temperatures

表 3.1 Cu、Sn 在近熔点处液态结构参数

Table 3.1 Structural parameters of liquid Cu and Sn near the melting points

元素	结构因子 第一峰位 Q_1 (nm ⁻¹)	结构因子第二峰位 Q_2 (nm ⁻¹)	Q_2/Q_1	原子最近邻距离 r_1 (nm)	原子次近邻距离 r_2 (nm)	r_2/r_1
Cu	30.0	55.5	1.85	0.255	0.490	1.92
Sn	24.1	44.5	1.85	0.314	0.634	2.02

以上试验结果表明, 单质 Cu、Sn 的熔体结构因子的主峰前面呈光滑的抛物线形状, 没有预峰(Pre-Peak)出现, 液态结构中不存在中程有序结构仅存在短程有序结构。

图 3.5 和图 3.7 给出了 Cu 的配位数和最近邻原子距离随温度的变化曲线, 从这两条曲线上可以看出, 配位数在 1050°C 时突然下降, 然后到达一个相对稳定的温度区间, 在 1200°C 时又突然下降, 温度到达 1250°C 以上其变化又逐渐趋于平缓, 结合 Cu 熔体的最近邻原子距离的变化趋势, Cu 熔体结构在 1150 和 1200°C 两个温度点上存在结构转变。同样可以分析 Sn 的不同温度下的配位数和最近邻原子距离随温度的变化趋势, 结论是在 800 和 1200°C 两个温度点上 Sn 熔

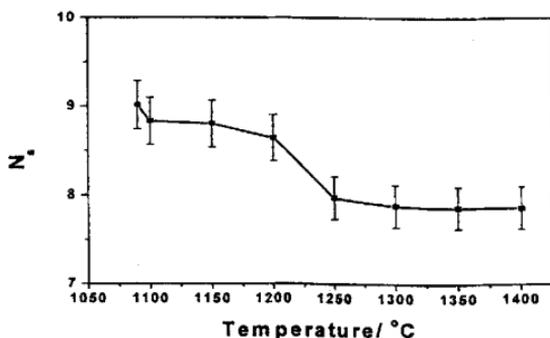


图 3.7 不同温度 Cu 的配位数

Figure 3.7 Coordination number of Cu at different temperatures

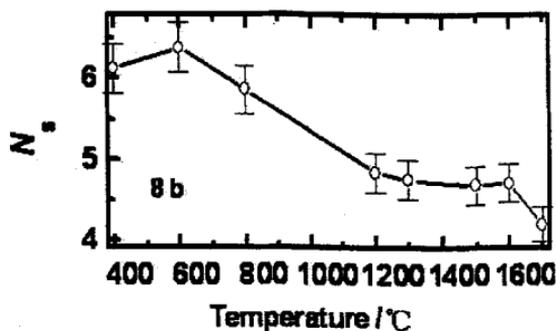


图 3.8 不同温度 Sn 熔体的原子配位数

Figure 3.8 Coordination number of Sn at different temperatures

体发生结构转变。

以上实验数据均给出了试验误差，最近邻原子距离和配位数的误差分别为 1% 和 5%^[10]。

3.3 Cu-Sn 合金熔体中程有序结构与相图相关性

为了揭示相同过热度下不同成分对 Cu-Sn 液态合金中程有序结构的影响，我们选取了四种不同成分的 Cu-Sn 合金进行 X 射线衍射实验。实验所用合金的

成分是在参照 Cu-Sn 二元相图的基础上选定的。

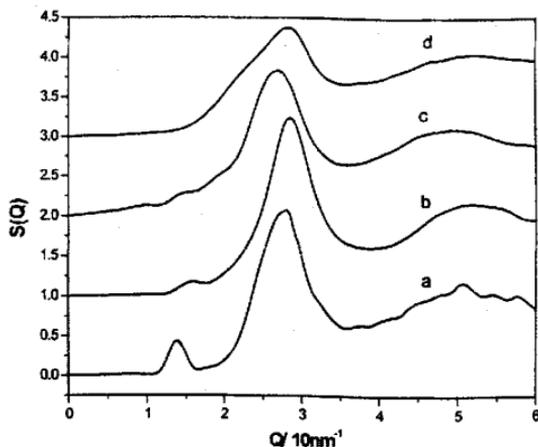


图 3.9 200℃过热时 Cu-Sn 合金熔体不同温度下的结构因子

a: Sn wt.%=23, 1050℃ (测试温度, 下同); b: Sn wt.%=25, 1015℃;

c: Sn wt.%=35.3, 945℃; d: Sn wt.%=60, 840℃^[11];

Figure 3.9 Structure factors of liquid Cu-Sn alloys at different temperatures with a same superheat 100℃.

图 3.9 是由 Faber-Ziman 方法计算得到的相同过热度 Cu-Sn 合金熔体总的结构因子, $Q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$ ^[12] 是衍射矢量的模, λ 是 X 射线波长。由图可看出, 当 Sn 含量位于 23%~35.3% 时, 结构因子的主峰前面均有明显的预峰出现, 其中 Sn 含量为 23% 时的预峰强度最为明显。但当 Sn 含量增至 60% 时预峰突然消失, 表明在 35.3%~60Sn% 之间熔体结构发生了转变, 中程有序结构在折断成分区间内消失。为了界定预峰的位置和高度, 这里引入抛物线函数 $f(x)=ax^2+bx^3$ ($b \leq a$) 将预峰分离出来^[13], 预峰和主峰的位置 (分别表示为 Q_{pp} 和 Q_p) 如图 3.10 所示。预峰位置统计的精确度随着预峰宽度的增大而减小, 误差在 $\Delta Q = \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 左右。预峰的位置随着 Sn% 增大逐渐移向横坐标的右侧, 主峰位置除了 Sn 含量为 35.3% 基本处于一条直线上。

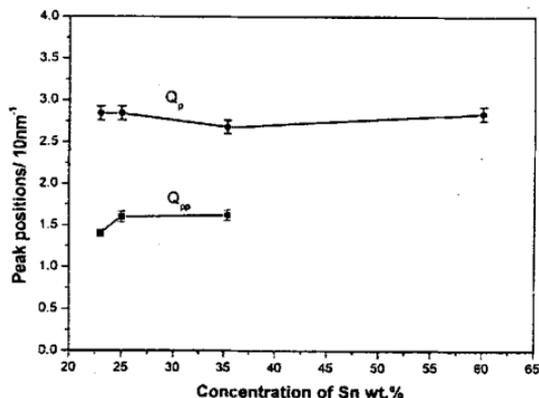


图 3.10 不同成分 Cu-Sn 液态合金结构因子主峰和预峰的位置

Figure 3.10 The positions of main peak and pre-peak of liquid Cu-Sn alloys with different composition

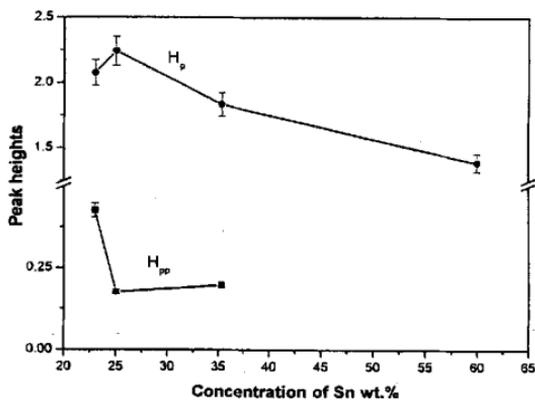


图 3.11 不同成分 Cu-Sn 液态合金结构因子上主峰和预峰的高度

Figure 3.11 The heights of the main peak and pre-peak of liquid Cu-Sn alloys with different compositions

主峰的形状在 Sn 含量为 23%至 35.3%区间内逐渐变得对称, 但当 Sn 含量

为 60% 时主峰形状变得极不对称。主峰形状随着含锡量的增大逐渐变矮、变宽，这说明，Sn 的加入使 Cu-Sn 熔体结构的有序度降低。预峰的位置随着含锡量的降低逐渐移向衍射矢量的小角度方向，且强度逐渐加强，这种结果与捷克共和国的 Cervinka^[14] 有关预峰的解释相一致，并且预峰位置在 Cu_5Sn 处有一最小值，而预峰高度随着 Sn 含量的值增大逐渐减小，其最大值同样是在 Cu_5Sn 处。预峰越高说明化合物的形成能力越大，图 3.11 是不同成分 Cu-Sn 液态合金结构因子上主峰和预峰的高度，有上述解释可知，Cu-Sn 合金系中，化合物的形成能力在 Cu_5Sn 周围较大，最大是在 Cu_5Sn 处，此处的预峰（中程有序结构）对应于 Cu_5Sn 相的高温稳定性。另外，通常认为液体中的中程有序现象随着温度靠近液相线而被加强，随着 Sn 含量的减小，不同成分中所包含的相的初始熔化温度离测量温度越远，所以对应于各种相形成能力的预峰随着相的初始熔化温度靠近测量温度而被加强，这是关于预峰在这四种成分合金中演变规律的另一种解释。

图 3.12、图 3.13 分别是不同成分 Cu-Sn 的双体相关函数和最近邻原子距离。双体相关函数 $g(r)$ 是描述熔体结构的有效的方法，其第一峰的位置表示熔体中最近邻原子间距 r_1 。由图 3.13 可见，当 $\text{Sn}\%=0.23\sim 0.353$ 时，真实空间的最近邻原子距离随成分的变化不大，当 Sn 含量增至 60% 时， r_1 移向小角度方向。有趣的是，在不同成分液态合金双体相关函数第一峰的右侧出现一个“肩膀”，肩膀随着 Sn 含量的增大变得越来越明显，而且其位置逐渐偏向左侧，图 3.12 表明了“肩膀”位置随成分的变化曲线。Y. Waseda^[15] 曾经报道过双体相关函数第一峰上出现肩膀这一现象，在这里解释为 Cu-Sn 合金形成化合物的能力很强，但是关于肩膀的强度和位置的变化原因，现在还不清楚，需要进一步探究。

双体相关函数及配位数是典型的短程有序参数。图 3.14 是不同成分 Cu-Sn 合金的配位数。可见当 Sn 含量处于 23%~35.3% 时，配位数的变化不大，当含锡量大于 35.3% 时配位数急剧降低。结合双体相关函数和配位数曲线的变化趋势可以断定，在 Sn 含量在 35.3%~60% 区间内，熔体结构发生较大转变。

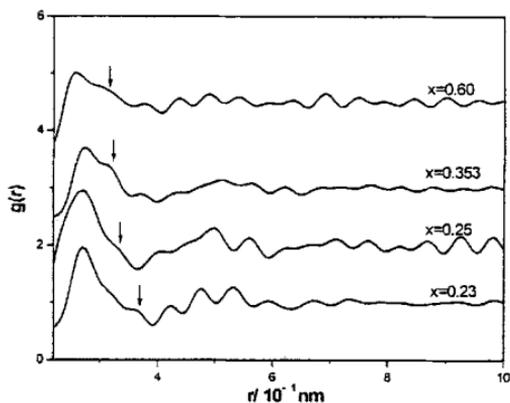


图 3.12 不同成分 Cu-Sn 液态合金的双体相关函数

Figure 3.12 Pair correlation functions of liquid Cu-Sn alloys with different compositions

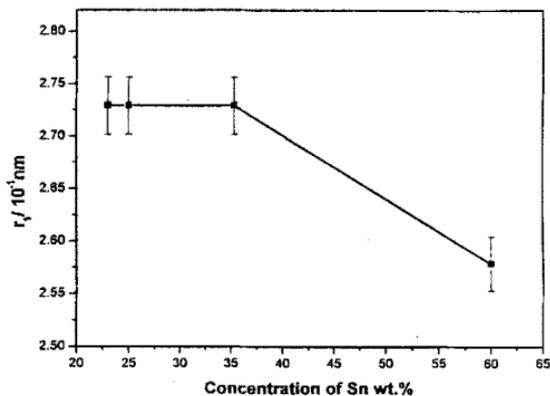


图 3.13 不同成分 Cu-Sn 合金双体相关函数第一峰的位置

Figure 3.13 The positions of the first peak of pair correlation functions of liquid Cu-Sn alloys with different composition

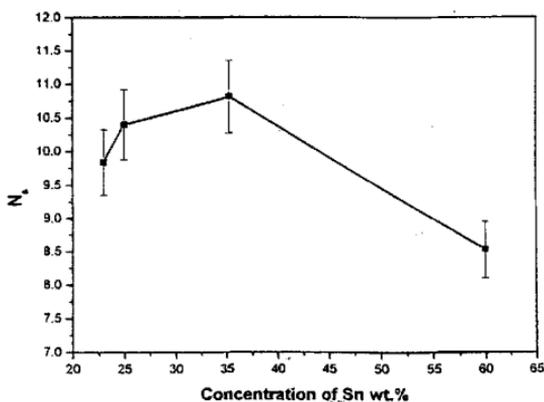


图 3.14 不同成分 Cu-Sn 液态合金的配位数

Figure 3.14 Coordination numbers of liquid Cu-Sn alloys with different composition

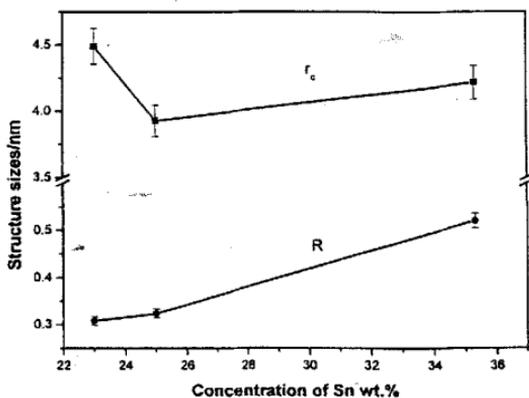

 图 3.15 预峰所对应的原子团簇尺寸(r_c)及结构单元尺寸(R)

 Figure 3.15 Structure unit size (r_c) and correlation lengths (R)

根据公式 $R=2\pi/Q_{pp}^{[16]}$, 可估算结构因子上预峰所对应的结构单元的尺寸 R 。同时, 预峰所对应的原子团簇尺寸 (r_c) 可由 Scherrer 公式而获得^[17]: $r_c \approx 2\pi/\Delta Q$, (ΔQ 为预峰的半高宽)。图 3.15 为不同成分液态 Cu-Sn 合金结构因子上预峰所

对应的结构单元尺寸及相应的结构单元的相关尺寸（原子团簇尺寸）。从图中可以看出，随着 Sn 含量的增大，结构单元尺寸上升幅度很大，说明熔体中形成的中程有序结构不稳定，这种情况与上面提到的不同合金中的存在相的高温稳定性有关，即各种相的高温稳定性很不相同。另外，随着 Sn 含量的增大，结构单元的相关尺寸波动较大，说明具有中程有序的原子团簇的尺寸随着 Sn 含量的变化具有非线性的变化规律。

3.4 本章小结

1. 纯 Cu 和纯 Sn 的熔体结构中仅存在短程有序，不存在中程有序结构；在 Cu-Sn 合金系中，中程有序结构与二元相图之间存在密切的相关性，预峰对应于化合物相的形成，并且相的高温稳定性愈好，预峰愈明显。
2. Cu-Sn 合金熔体的短程有序结构在 Sn 含量处于 35.3~60% 区间内发生结构转变。

参考文献

1. Y.Senda.F Shimojo and K Hoshino. *J.Phy.Matter* 11(1999)2199-2210
2. 秦敬玉. 液体 Al-Fe 合金的微观不均匀结构研究, 山东工业大学博士论文, 1998.8
3. Elena Vateva, Evdokia Savova. New medium-range order in Ge-Sb-S glass. *J.Non-Crys.Solids*,192&193(1995)145-148
4. Von Siegfied. Steeb und Hermann Entress.. Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer Widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legierungen. *Z Metallkde*, 1966; 57: 803-807
5. M.Dzugutov, B.Sadigh, S.R.Elliott. Medium-range order in a simple monatomic liquid, *J.Non-Crys.Solids*,232-234(1998)20-24
6. 《铸造有色合金及其熔炼》联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼, 北京: 国防工业出版社, 1980, 135
7. Y Waseda, The structure of non-crystalline Materials, New York: McGraw-Hill, 1980: p.56, ch.2
8. Bletery J. Geometrical models for liquid metals and alloys, *Z. Naturforsh.* 1978;33a: 27-343
9. Y Waseda, The structure of non-crystalline Materials, New York: McGraw-Hill, 1980: p.53, ch.2
10. Y Kita, M Zeze, Z Morita. Structural analysis of molten Fe-Si alloys by X-ray diffraction, *Trans ISIJ*, 1982; 22: 571-576
11. 虞觉奇等编译. 二元合金状态图集, 上海: 上海科学技术出版社,1987,348
12. E. V. HOMNTOVA, O. I. SLUHOVSHII and A. B. ROMANOVA: *J. Ukr. Phys.*, 1986,31, 1045
13. P S Salmon. Real space manifestation of the first sharp diffraction peak in the structure factor of liquid and glassy materials, *Proc R Soc Lond A*, 1994; 445: 351-365
14. Ladislav Cervinka. Several remarks on the medium-range order in glasses. *J.Non-Crys.Solids*,232-234(1998)1-17

15. Y.Waseda, Structure of Non-Crystalline Materials, McGraw-Gill, New York, 1980
16. W.Hoyer, R.Jodicke. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys.
J.Non-Crys.Solids, 192&193(1995)102-105
17. E.vateva and E.Savova, New medium-range order features in Ge-Sb-Sglasses,
J.Non-Crys.Solids, 1995, 192&193: 145-148

第四章 熔体热历史对中程有序结构的影响

4.1 引言

熔体结构和热力学条件的关系及其对固态材料组织、性能的影响,已经引起了研究者的兴趣^[1-3]。原子团簇的存在可以解释熔体的热历史对快速凝固材料组织的影响;在一系列的粘度试验中发现了在加热和冷却过程中粘度-温度曲线不重合的现象^[3],可以用液体中存在不可逆原子团簇来解释。探索过热时熔体结构的变化的工作还为数很少。Kita 在利用 X 射线研究 TM-Si 合金熔体时发现,合金熔体的热历史对熔体的结构有影响^[4]。液态 Cu-Sn 合金结构方面的研究很有限^[5],Dzugutov 等人^[6]曾经报道熔体结构因子第一峰与液态温度、化学成分和大气压力等因素有关,然而很少有工作及 Cu-Sn 合金熔体中程有序结构随温度的变化规律。有关过热对 Cu-Sn 合金液态结构的影响的研究工作,甚为鲜见。本章主要研究过热对熔体结构的变化,具体讨论熔体中程有序结构的演变与熔体热历史的关系。

4.2 过热度对液态 Cu-Sn 合金中程有序结构的影响

本文所用 Cu-Sn 合金试样是由纯度为 99.999% 的纯 Cu 和 99.98% 的纯 Sn 真空熔炼而成。所有试验均首先过热到 1500℃ 高温,保温 1 个小时,然后降到每一个设定温度进行 X 射线衍射试验。

图 4.1-2 所示分别为不同过热度下 Cu-1%Sn、Cu-23%Sn、Cu-25%Sn 液态合金的结构因子曲线。从图 1 可知,不同过热度下 Cu-1%Sn 液态合金的结构因子曲线具有较对称的第一峰,第一峰的前面是平滑的双曲线形状,并没有表征液态中程有序结构的预峰出现。液态 Cu-23%Sn 和 Cu-25%Sn 合金的结构因子的第一峰具有不对称的形状,Cu-25%Sn 液态合金的结构因子的主峰右侧还出现一个微弱的凸起。另外,两种合金的结构因子的主峰前面出现预峰,并且随着过热度的不同预峰有一个从存在到消失的过程。这里我们选择 Cu-25%Sn 合金作为研究对象,探讨中程有序结构随过热度不同而呈现的演化规律。

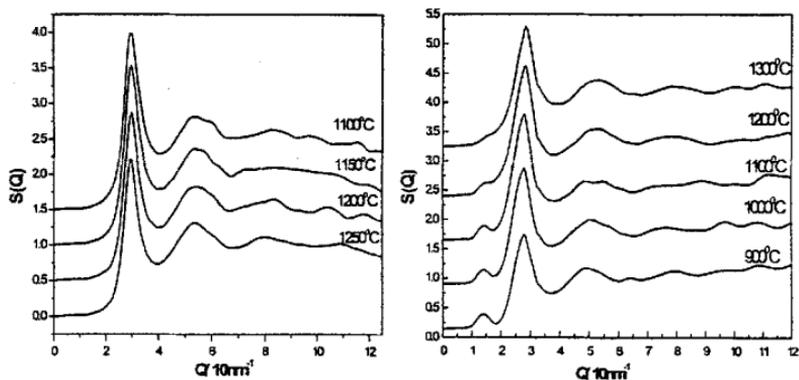
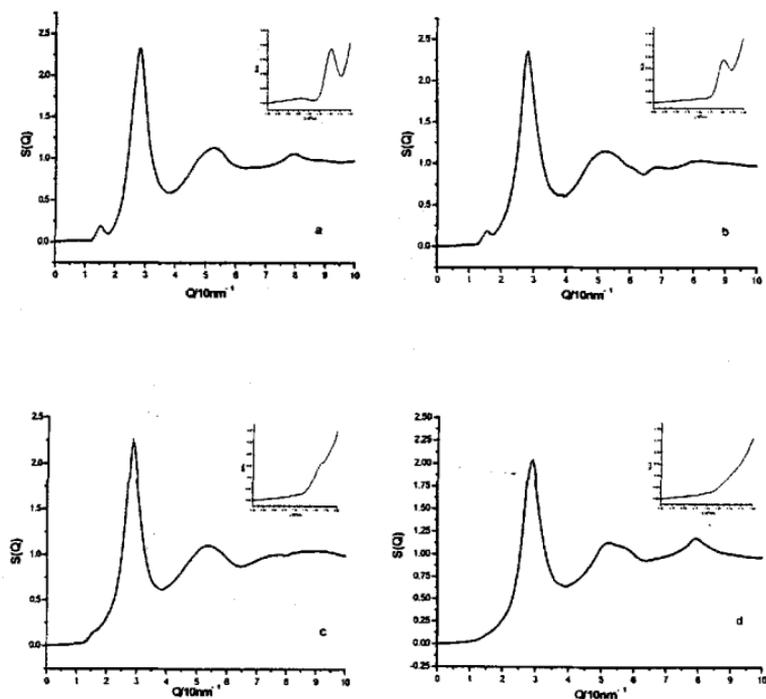


图 4.1 不同过热度时 Cu-1%Sn 和 Cu-23%Sn 合金熔体的结构因子

Figure 4.1 Structure factors of liquid Cu-1%Sn and Cu-23%Sn alloys at different superheats



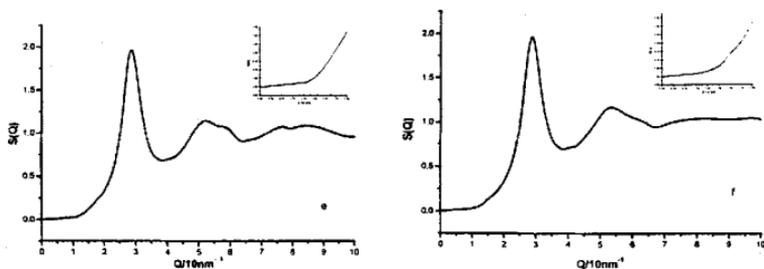


图 4.2 不同温度液态 Cu-25%Sn 合金的结构因子曲线及小角部分局部放大
(a-f 分别代表 900、1000、1100、1200、1300 和 1400℃)

Figure 4.2 Structure factors of liquid Cu-25%Sn at different temperatures and the enlargement of little- Q range
(letters a-f represent 900、1000、1100、1200、1300 and 1400℃, respectively)

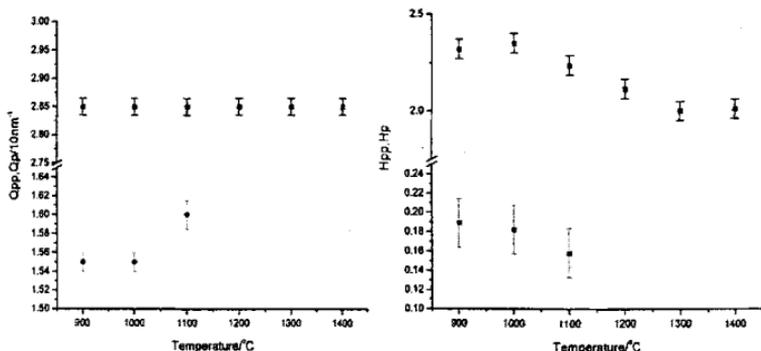


图 4.3 不同温度液态 Cu-25%Sn 合金结构因子上主峰和预峰的位置和高度

Figure 4.4 Positions (Q_p , Q_{pp}) and Heights (H_p , H_{pp}) of the main peak and the pre-peak at different temperatures

图 4.2 中给出了每个温度下的结构因子曲线及小角部分的局部放大, 以便能清楚地看到预峰的演变过程。图 4.3 给出了不同温度结构因子上主峰和预峰的位置

置和高度，由图可知，主峰的位置基本不变，其高度也只是发生微弱地飘移，而预峰的位置和高度随着温度的变化呈现较大的波动性。

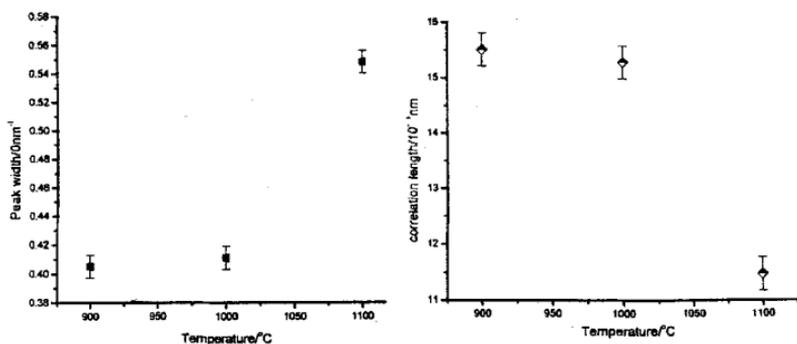


图 4.4 不同温度下预峰的半高宽和原子团簇的相关长度

Figure 4.4 Peak width of the pre-peak and correlation length corresponding to the cluster structure at different temperatures

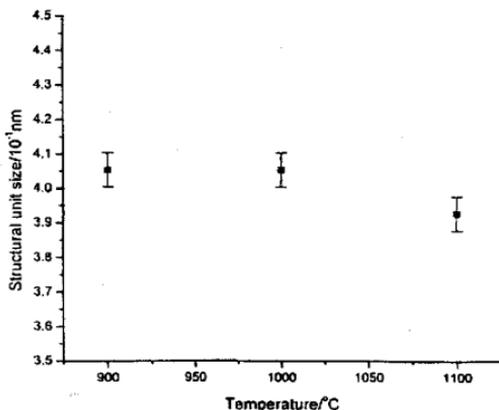


图 4.5 不同温度下 Cu-25%Sn 液态合金结构因子上的预峰所对应的结构单元尺寸

Figure 4.5 The structure unit sizes corresponding to the pre-peaks of liquid Cu-25wt. %Sn at different temperatures

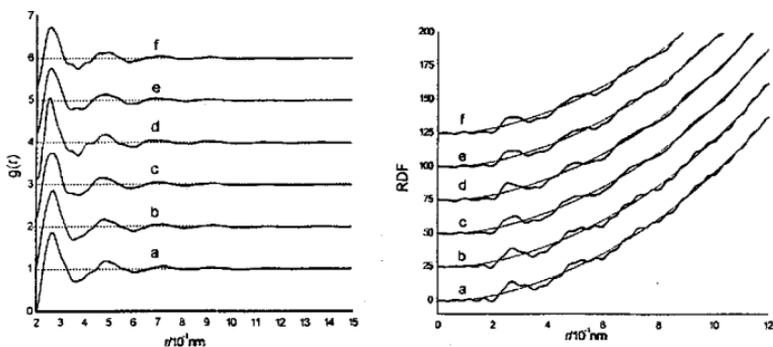


图 4.6 不同温度下 Cu-25%Sn 液态合金的双体分布函数和径向分布函数

(a-f 代表的温度与图 4.4 中的字母代表的温度一致)

Figure 4.6 Pair correlation function $g(r)$ and radial distribution function RDF of liquid Cu-25 %Sn alloy at different temperatures

(a – f denotes the same temperature as shown in figure 4.4)

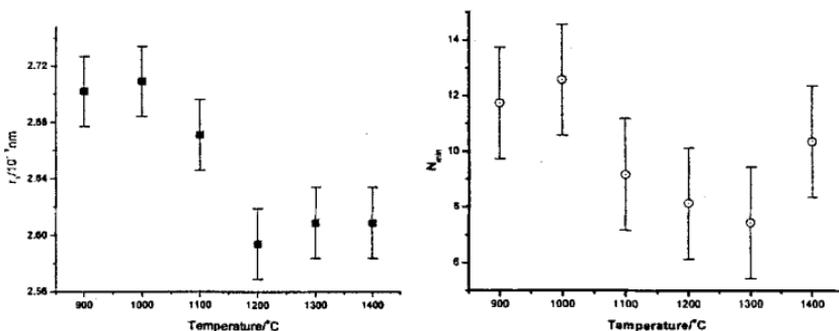


图 4.7 不同温度下液态 Cu-25%Sn 合金的最近邻原子距离和配位数

Figure 4.7 the nearest neighbor distance and the coordination number of liquid Cu-25wt. %Sn at different temperatures

图 4.4 所示位预峰的半高宽以及中程有序原子团簇尺寸对应的相关长度。图 4.5 为预峰所对应的结构单元尺寸，可以看出在 900-1000 °C 温度区间内，结构单

元尺寸变化不大，当温度超过 1000℃ 时却明显下降，表明即使中程有序结构在存在的温度区域内是不稳定的，其有序结构呈现一定的结构转变。图 4.6 为不同温度下的双体分布函数和径向分布函数曲线，双体分布函数第一峰并不对称，在其右侧出现一个肩膀。图 4.7 所示为最近邻原子距离和原子团簇的配位数随温度的变化曲线。

一般说来，预峰是温度和成分的函数，预峰的各项参数随熔体温度和成分的不同呈现一定的变化规律。由图 4.3 可知在衍射矢量 $15-16\text{nm}^{-1}$ 区域内出现明显的预峰，在 900—1000℃ 温度范围内，预峰的位置和强度均无明显的变化，当温度超过 1000℃ 时，预峰的位置向高的衍射矢量方向有很大的飘移，并且预峰的强度明显降低，温度达到 1200℃ 时，预峰消失。在相同的温度区间，主峰的位置基本保持不变，强度变化不大，这样的结果说明，在温度低于 1200℃ 时存在中程有序结构，但中程有序结构并不是稳定存在的，有一个随温度逐渐消失的动态过程，预峰消失说明中程有序完全转化为短程有序结构，Cu-25%Sn 合金熔体变得更加均匀。

液态 Cu-25%Sn 合金中存在三种独立的原子键对，分别为 Cu—Cu、Cu—Sn 和 Sn—Sn，每一种原子键对无规分布在合金熔体中，结构因子的主峰表征短程有序，它对应熔体中的 Cu—Cu 和 Sn—Sn 原子键对，Shimoji^[7]在对液态 Cu_6Sn_5 的研究中指出指出 Cu 和 Sn 原子易于优先聚合。预峰对应于异类原子间强的相互作用^[8]，因此液态 Cu-25%Sn 合金的结构因子上的预峰归因于 Cu—Sn 原子键对。当温度升高使预峰的强度减弱直至消失说明，随着温度的升高，破坏了 Cu—Sn 键对的键能而使其发生断裂和重组。随着温度的降低，预峰的位置 Q_{pp} 偏向衍射矢量的小角部分。

预峰对应于短程序结构的原子团簇，每个团簇包含若干基本的结构单元，这种结构单元尺寸 R 可以用下面的公式^[9]来估算：

$$R = 2\pi / Q_{pp}$$

图 4.6 是不同温度下液态 Cu—25%Sn 合金结构因子上的预峰所对应的结构单元尺寸，由图可知，当温度超过 1000℃ 时，结构单元尺寸突然下降，所以这种中程有序结构并不稳定，随着温度的升高其有序畴尺寸逐渐缩小直至中程有序

完全转变为短程有序结构，Cu-Sn 原子键对被破坏造成了熔体微观结构的重组。

中程有序原子团簇的相关长度 D 使用下面的公式^[10,11]定义的：

$$D \approx 2\pi / \Delta Q$$

其中 ΔQ 是预峰的半高宽尺寸，是用抛物线函数将预峰分离出来之后，利用洛伦兹方法：

$$S(Q) \sim \Delta Q / [(Q - Q_{pp})^2 + \Delta Q^2]$$

拟合结构因子的小角部分来估算出来的。从图 4.4 可知，预峰所对应的原子团簇的相关长度并不是连续变化的，而是随着温度的降低而增大，熔体温度达到 1100°C 以上时，这种原子团簇逐渐缩小，温度足够高时，以短程尺度上的团簇均匀分布在熔体中。

图 4.7 是不同温度下原子最近邻距离 r_1 和配位数 N_{\min} 的变化曲线。 r_1 和 N_{\min} 是描述短程有序很有效的结构参数。 r_1 就是双体分布函数第一峰的位置； N_{\min} 是用最小值法^[12]计算出来的：

$$N_{\min} = \int_0^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$$

其中 r_0 ， r_{\min} 分别是径向分布函数第一峰左边最近邻的零点和右边的最小值。

N_{\min} 随温度的降低逐渐减小，在 1000—1200°C 温度区间下降幅度骤然增大，在温度达到 1200—1300°C 时又逐渐回升，最近邻原子距离 r_1 的变化趋势基本相同。

以上分析表明，Cu-25%Sn 合金熔体中的短程有序结构在 1000—1200°C 时发生重大转变。

4.3 本章小结

1. 低过热 Cu-25%Sn 熔体中存在中程有序结构，随着过热度的增大，中程有序结构逐渐离解，在足够高的过热度时，Cu-Sn 异类原子键对的键能被破坏，原子分布的混乱度加剧，中程有序完全转变为短程有序。
2. 熔体的短程有序结构在 1000—1200℃ 时存在结构变化。

参考文献

1. L F Mondolfo. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, 1976: 244-245
2. P J Black, J A Cundall. The structure of Aluminum-Iron alloys, *Acta Cryst*, 1966; **20**: 417~424
3. A V Emelganov, Yu A Bazin, E A Klimenkov. An X-ray study of melts of the Fe-Al system, *Fiz Svoistva Met: Splavov*, 1983; **4**: 88~91
4. Y Kita, M Zeze, Z Morita. Structural analysis of molten Fe-Si alloys by X-ray diffraction, *Transactions ISIJ*, 1982; **22**: 571~576
5. J. E. ENDERBY and D. M. NORTH: *philos. Mag.*, 1966, 961
6. M.Dzugutov, B.Sadigh, S.R.Elliott. *J.Non-Crys.Solids*, 232-234(1998) 20-24.
7. Mitsuo Shimoji. LIQUID METALS. Academic Press, 1977
8. Hoyer W and Jodicke R 1995 *J.Non-cryst.Solids* **192-193**(1995) 102.
9. E.Vateva and E.Savova, *J.Non-Crys.Solids*, 1995, 192&193: 145-148.
10. A.P Sokolov, A. Kisliuk, M. Slotwisch, *Phys. Rev. Lett* **69** (1992) 1540.
11. L. Borjesson, L.M Torell, U. Dohlberg, W.S. Howel, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3404.
12. Waseda.Y. McGraw-Hill, New York. 1980: 27-36.

第五章 中程有序结构与粘度相关性

5.1 引言

自从金属熔体中的短程有序结构被研究者们用 X 射线衍射方法测定^[1]以来,人们对金属熔体的结构有了更加深刻的理解。金属熔体并不是完全无序的,而是存在着近程序,这一客观事实加深了人们对液态结构的理解和认识^[2],但是有关短程有序具体的概念及其形成还没有直观的表现,随着液态结构测试方法的发展,X 射线衍射和中子衍射被用到液态和非晶态的结构测试当中去,在此过程中,研究者们发现,金属液态结构中不仅存在短程有序而且还存在中程有序结构。

粘度是液态金属的一种重要的物理性质,从微观角度来看,液态最显著的特征就是单个原子的高度流动性。但是液态原子的流动会受到近邻原子之间相互摩擦力的阻碍,因此无论从工程上还是理论上,研究者们对液态合金的粘度表征显示出极大的兴趣,但是有关粘度和熔体结构相关性的研究还未见报道,本章主要工作是分析粘度与中程有序结构之间的关系。

在探讨非晶和液态结构的过程中,考虑其中不同尺度的结构序的类型是非常重要的。例如, Elliot^[3]指出了三种相邻尺度的有序畴:尺寸介于 2-5Å 尺度上的短程有序 (SRO); 5-20Å 尺度上的中程有序 (MRO); 尺寸大于 20Å 的长程有序 (LRO)。早在 20 世纪 60 年代, Steeb 和 Entress^[4]发现在散射的小角部分存在一个显著的峰,其高度依赖于合金的成分。从这个显著的峰上可以得出:在很大一个成分区间内,熔体中存在着对应于 Mg_2Sn 的有序原子尺寸。然而当时的研究者们还没有形成中程有序 (MRO) 的概念, Hoyer 和 Jodicke^[5]利用 X 射线广角衍射法研究了富金合金的液态结构,发现在低于两种成分的熔点以下的某个温度、衍射矢量 13.5nm 处出现了一个显著的预峰。对于共晶 $Au_{72}Ge_{28}$ 液态金属来说,这个预峰随着温度的升高其强度不断降低,直到温度超过 1273K 时才消失。预峰的这种变化行为说明在此合金熔点 650K 以上的温度区间内存在稳定的中程有序结构。在此温度区间内存在尺寸相关区域,这种相关性可能是亚稳相结构的聚合,液态结构领域的研究者们逐渐达成共识,把结构因子主峰前面的预峰作为液态结构中程有序结构的表征,这种表征适用于 X 射线衍射和中子衍射试验。在 Al-1%Fe 的液态结构 700℃ 时的 X 射线衍射试验^[6]中发现了中程有序结

构的存在，而且在从 700℃ 快凝合金薄带试样中发现了片状 $Al_{13}Fe_4$ 中间化合物，在过热到 1400℃ 后快凝的试样中发现了树枝状的同类中间化合物。

熔体粘度的测量是在高温熔体回转震荡粘度仪上进行的。熔体的运动粘度可以用以下公式^[7]计算：

$$\nu = \frac{I^2(\delta - T\delta_0/T_0)^2}{\pi(MR)^2TW^2}$$

$$\text{其中 } W = 1 - \frac{3}{2}\Delta - \frac{3}{8}\Delta^2 - a + (b - c\Delta)\frac{2nR}{H}$$

$\Delta = \delta/2\pi$ ，代表熔体的体积， a 、 b 、 c 是常数。 I 是悬挂体系的惯性动量， r 是容器的半径， H 是容器中液态试样的高度， δ 表示对数衰减率， T 表示震荡周期，脚标 0 表示空坩埚的震荡周期， n 表示水平接触面的数目（例如，当熔体只接触底面而不与上顶面接触时 $n=1$ ；熔体完全封闭与上下两个面都接触时 $n=2$ ）。由运动粘度与动力学粘度的关系 $\mu = \rho\nu$ 可以求出动力粘度，其中 ρ 是试样的密度。

5.2 中程有序结构与粘度相关性

本文以 Cu-23%Sn 合金为研究对象，分别对其进行 X 射线衍射试验和高温粘度测量。在这两个实验过程中，均首先把试样过热到 1500℃，保温 1 个小时，然后降温到所需温度进行熔体结构和粘度的测量。

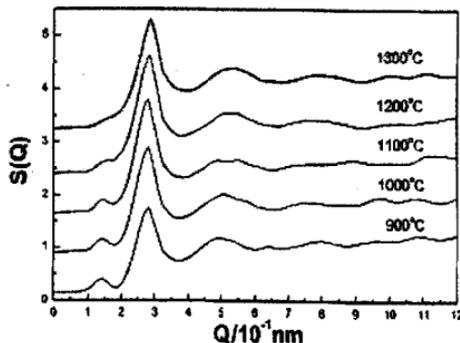


图 5.1 不同温度液态 Cu-23%Sn 合金的结构因子

Figure 5.1 Structure factors of Cu-23%Sn alloys at different temperatures

图 5.1 是不同温度下液态 Cu-23%Sn 合金的结构因子曲线, 其主峰呈现较为规则的对称性, 当温度低于 1200℃时, 在每个结构因子的前面出现一个预峰, 从结构因子曲线上可以看出, 预峰随温度变化的趋势是很明显的, 当温度超过 1300℃时预峰消失, 预峰是熔体结构中存在中程有序的特征, 所以在 Cu-23%Sn 液态结构中存在中程有序结构。

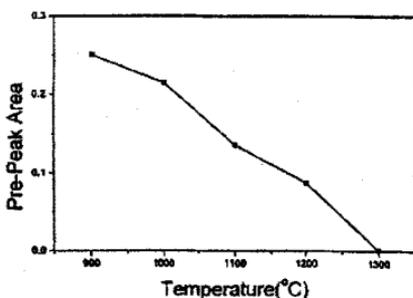


图 5.2 不同温度液态 Cu-23%Sn 合金结构因子上预峰的峰下面积

Figure 5.2 The area of pre-peaks at the structure factors of Cu-23%Sn alloy at different temperatures

图 5.2 是不同温度下结构因子上预峰的峰下面积, 图 5.4 为不同温度下 Cu-23%Sn 的双体分布函数曲线, 从图 5.4 可以看出当温度低于 1200℃时双体分布函数的第二峰出现明显的劈裂现象, 表明液态 Cu-23%Sn 中存在着强烈的异类原子相关性, 意味着这种合金的液态结构有序度随着温度的降低变得愈来愈明显^[8]。图 5.5 所示为不同温度下双体分布函数第一峰的峰位, 图 5.6 是不同温度下液态 Cu-23%Sn 合金的配位数。

表 5.1 不同温度下 Cu-23%Sn 合金 (密度为 8.86g/cm³) 的粘度

Table 5.1 Viscosity of liquid Cu-23%Sn alloy (density being 8.86g/cm³) at different temperatures

Temperature	870	900	1000	1100	1200	1300	1400
viscosity (mPa s)							
	5.353934	4.849847	4.071610	3.773162	3.566519	2.999187	2.947584
	5.373451	4.919724	4.052511	3.741427	3.585973	2.986774	2.956800
Average	5.536369	4.459862	4.062060	3.757294	3.576246	2.992980	2.952192

液态 Cu-23%Sn 合金不同温度下的粘度值见表 5.1, 表中数据分别是两次测量结果和两次结果的平均值, 图 5.3 是相应的粘度-温度曲线。

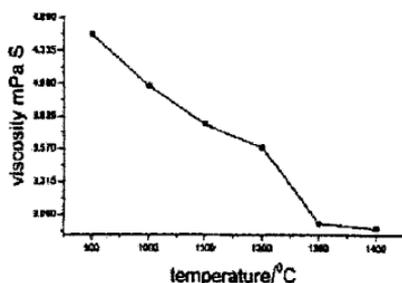


图 5.3 不同温度液态 Cu-23%Sn 合金的粘度

Figure 5.3 Viscosity of Cu-23%Sn at different temperatures

一般来说, 预峰的出现对应于化合物相的形成, 或者说是归因于异类原子的团簇结构。在相同的实验条件下, 纯 Cu、纯 Sn 等单金属, 不管是在液相线附近还是高过热度, 都没有中程有序结构出现, 在熔体结构因子的主峰前面已没有预峰的出现, 这种规律在本文第三章中已经论及。对照铜锡二元合金相图^[9], 无论是通过包晶反应还是通过适当条件下的转变, 当合金成分为 Sn 含量 13.5-25.5%之间时, 在冷却过程中都会形成金属间化合物。而且根据量子理论的计算结果, Cu 和 Sn 原子之间存在较强的吸引力, 因此 Cu 原子和 Sn 原子在熔体中的分布微观上并不是随意的, 在较低的过热度下固体中的化合物相结构会保留至熔体中。在很大的成分区间内, 熔体中存在成份和结构均稳定的 Cu_xSn_y 原子团簇。这是一种熔体结构中的化学结构序, 从物理的角度来看, 它不是短程有序而是一种中程有序结构, 这种中程有序结构存在于 Cu-23%Sn 中, 这种中程有序结构是温度的函数, 随着温度的变化存在或消失。尽管统计平均的原子距离是连续变化的 (如图 5.5 所示), 但是合金熔体中原子团簇的配位数却随着温度的升高显著下降, 当温度高于 1200°C 时配位数突然变化, 下降趋势骤然加剧 (如图 5.6 所示), 配位数的这种变化趋势与结构因子的随温度的变化相联系。

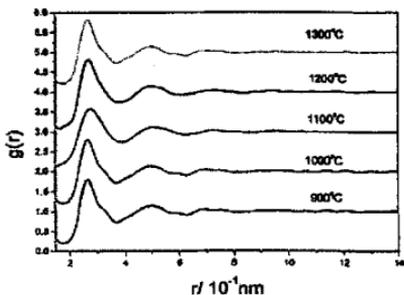


图 5.4 不同温度下液态 Cu-23%Sn 合金的双体分布函数

Figure 5.4 Pair correlation functions of Cu-23%Sn at different temperatures

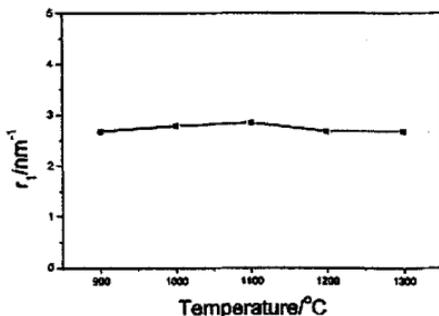


图 5.5 不同温度 Cu-23%Sn 液态合金双体分布函数第一峰位置

Figure 5.5 The main peak position of the pair correlation of Cu-23%Sn at different temperatures

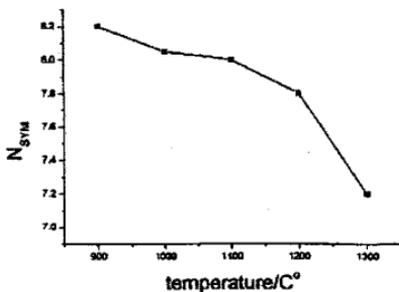


图 5.6 不同温度下液态 Cu-23%Sn 合金的配位数

Figure 5.6 Coordination numbers of Cu-23%Sn at different temperatures

液态合金的粘度是一种原子尺度上的结构敏感参数。因此，液态结构的变化能够较明显地通过粘度而表现出来。Born 和 Green^[10]利用动力学理论，运用双体分布函数 $g(r)$ 和原子间作用势 $\Phi(r)$ 给出了粘度的表达式：

$$\mu = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} n_0^2 \int g(r) \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^4 dr$$

其中 m 是原子的体积。他们首次发展了液态粘度与结构的关系。

一般来说，粘度是温度的函数。Arrhenius 公式描述了粘度对温度的依赖关系：

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right)$$

其中 A 是前置对数因子， E_v 代表激活能。液态 Cu-23%Sn 合金的粘度在 1200°C 以下符合 Arrhenius 公式。

在 Adam-Gibbs 近似^[11]中，如果有极少数目的原子 Z^* 聚集在“协调重组区”（cooperatively rearranging region, CRG），就会发生“驰豫”现象。此时的原子数目和这种重组区域的尺寸随着温度的降低而升高。Adam-Gibbs 另外还给出了一种粘度公式：

$$\eta = \eta_0 \exp(c/TS_c)$$

其中 c 和 η_0 是常数， S_c 是混合焓。重组区的临界尺寸 Z^* 和混合焓的关系可以用以下公式表达出来：

$$Z^* = N_A S_c^* / S_c$$

其中 N_A 是常数， S_c^* 是临界混合焓，从以上两个公式可以看出随着 Z^* 的增大粘度减小。假设随着预峰所对应的结构单元尺寸的增大，重组区的临界尺寸 Z^* 同样增大是很有意义的。换句话说，随着中程有序原子团簇尺寸的增大，液态中原子的输运变得愈来愈困难，熔体粘度越来越大，如图 5.3、5.6 所示。熔体中的中程有序结构并不是稳定不变的，而是一个逐渐的演化过程——“低温存在而高温消失性”。这种从中程有序向短程有序的转变过程导致熔体的粘度发生异常变化。

5.3 本章小结

- 1 Cu-23%Sn 合金的液态结构在 900-1300℃温度区间存在“中程有序到短程有序的结构转变”。
- 2 熔体粘度的突变与中、短程有序原子团簇之间的转变紧密相关。

参考文献

- 1 J.M. Cowley, *J. Appl. Phys.* 21 (1) (1950) 24–30.
- 2 B. Schonfeld, J. Traube, G. Kostorz, *Phys. Rev.*, B 45 (2) (1992) 613–614.
- 3 S.R. Elliott, *Nature* 354 (1991) 445–452.
- 4 S. Steeb, H. Entress, *Z. Metallkd.* 57 (1966) 803–807.
- 5 W. Hoyer, R. Jodicke, *J. Non-Cryst. Solids* 192/193 (1995) 102–105.
- 6 X. Bian, J. Qin, W. Wang, *Mat. Sci. Forum* 331–337 (2000) 343–348.
- 7 D. Emadi, J.E. Gruzleski, J.M. Toguri, *Metall. Trans.*, B 24 (1993) 1055.
- 8 H. Li, X. Bian, J. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, A A271 (1999) 116–121.
- 9 J.L. Murray, A.J. McAlister, *Am. Soc. Met.* (1984) 5.
- 10 M. Born, H.S. Green, *Proc. R. Soc. A* 190 (1947) 455.
- 11 G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 139.

第六章 中程有序原子团簇遗传性之初步探讨

6.1 引言

极大的冷却速度可以尽可能多地保留液态结构的信息，所以快速凝固技术是研究液固相关性的有效手段之一。在快速凝固过程中，淬火温度和冷却速度是两个重要的工艺参数，不同淬火温度的凝固组织保留了不同过热度下熔体的微观不均匀结构。关绍康提出了包含几种不同性质微观不均匀区的合金熔体物理模型，认为合金熔体中同时存在着不可逆类固型原子团簇、可逆类固型原子团簇、可逆类液型原子团簇的不均匀现象^[1]。快速凝固合金的显微结构的不均匀性，不仅与化学成分和凝固速率有关，而且与合金熔体热历史有密切关系。合金熔体经历一定范围的不同热历史制度，快凝合金显微结构可能发生较大地变化。日本学者曾经开展了 Cu-Sn 合金微观结构的工作^[2-4]和热力学研究^[5, 6]，但是有关 Cu-Sn 合金熔体结构与快凝组织相关性研究的工作还未见报道。

本章主要研究了不同热历史条件下的 Cu-Sn 熔体在同一冷却速度下快速凝固下来的微观不均匀结构，并探讨 Cu-Sn 合金熔体中程有序结构与快速凝固组织中微观不均匀结构的相关性。

6.2 中程有序原子团簇的遗传性

在深入分析了 Cu-1%Sn, Cu-23%Sn, Cu-25%Sn, Cu-35%Sn 和 Cu-60%Sn 在不同温度的液态结构的基础上，探索了中程有序原子团簇对快速凝固组织的遗传性。液态 Cu-25%Sn 合金熔体存在中程有序结构，并且体现出明显的温度依赖性，所以将其定为本章的研究对象。选择两个熔体温度 1400℃ 和 900℃，即中程有序存在和不存在两种熔体状态，在相同激冷条件下利用单辊旋淬设备制备了快速凝固 Cu-25%Sn 薄带，利用透射电镜 (TEM) 分析技术观察了薄带的微观组织。发现由只含有短程有序的合金熔体所得到的快凝薄带中得到的相为初生 α -Cu (Sn) (A) 相；而由低温，即含有中程有序结构的合金熔体冷淬所得到的薄带中的相组成为以 A 为基体的 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (B) 相 (A+B)，由此得出 B 是液态 Cu-Sn

合金中程有序原子团簇在快凝组织中遗传性的体现。

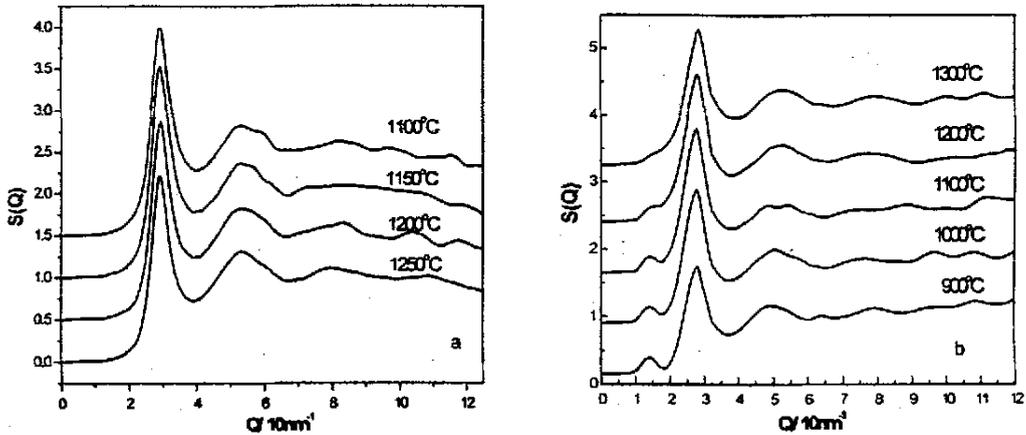


图 6.1 不同温度下 Cu-1%Sn (a) 和 Cu-23%Sn (b) 液态合金结构因子
Figure 6.1 Structure factors of liquid Cu-1%Sn and Cu-23%Sn alloys at different temperature

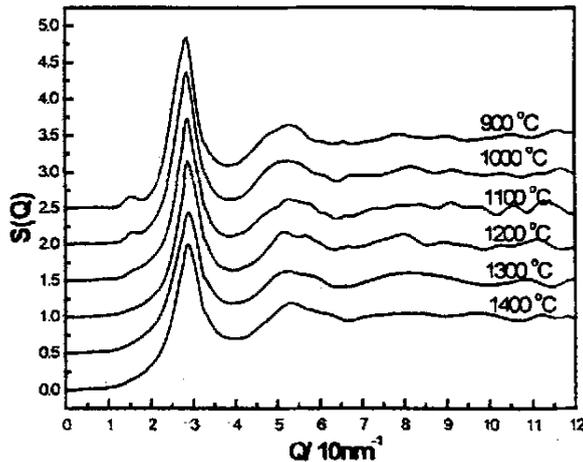
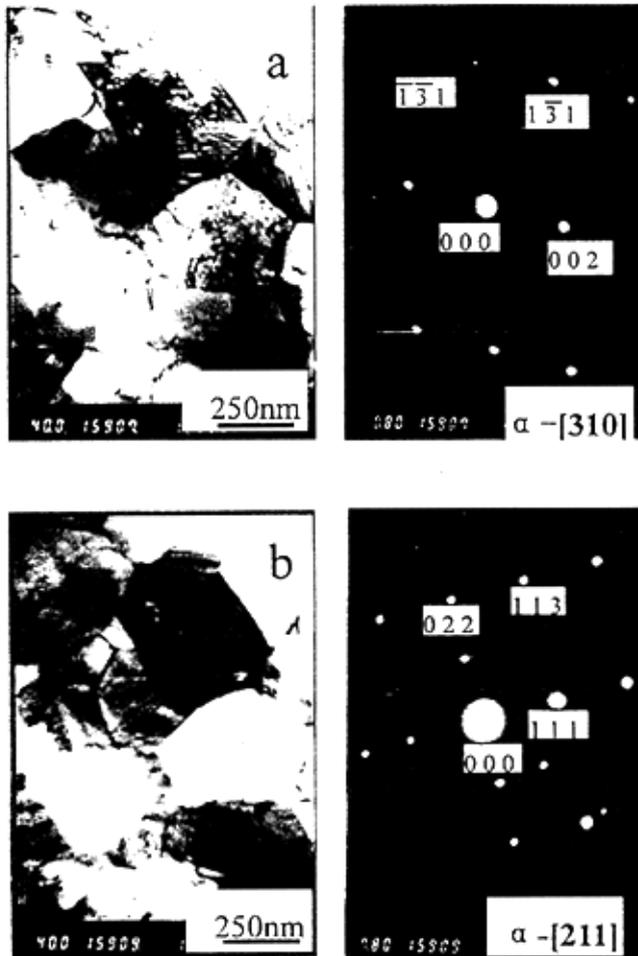


图 6.2 不同温度下液态 Cu-25%Sn 合金的结构因子
Figure 6.2 Structure factors of liquid Cu-25%Sn alloy at different temperatures

图 6.3 为 1400°C 快凝 Cu-25%Sn 合金薄带的 TEM 组织形貌与选区电子衍射花样。从图 6.3(a)可以看出高温熔体激冷薄带的微观组织为形状规则的块状，尺寸为 200—300nm，衍射花样为明晰可见的斑点，衍射花样的标定可知这些颗粒是 α -[310]相，颗粒间界为规则的直线，图 6.3(b)所示的微观组织为五边形状的

颗粒，尺寸为 300nm 左右，颗粒间界上有微量未知相析出，由于颗粒的晶向不同，呈现出黑白不同的颜色，其衍射花样经标定为 α -[211]相，图 6.3(b)的微观组织为板条状孪晶 α -[111]相，其宽度为 150nm，长度为 300nm，晶带轴为[111]。当熔体温度为 1400℃时，熔体是微观均匀的，短程尺度的原子团簇均匀地分布于液体中，快速凝固技术完全或部分地保留了液态的信息。在快速凝固过程中短程有序原子团簇的形核长大被抑制，所以熔体中短程有序原子团簇的组成为少量 Sn 原子嵌在 Cu 原子中，快速凝固技术使这种结构的团簇保留至固态。



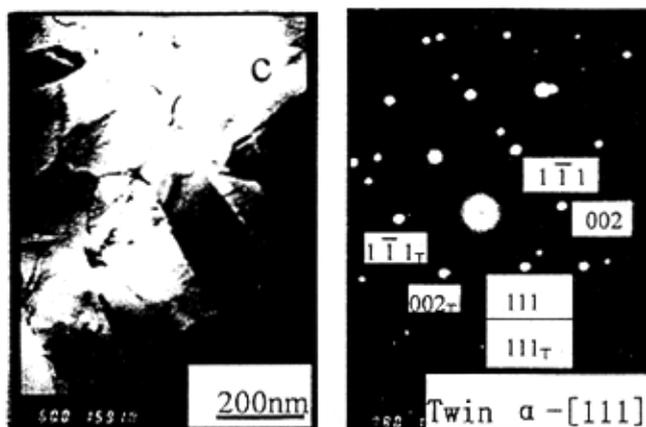
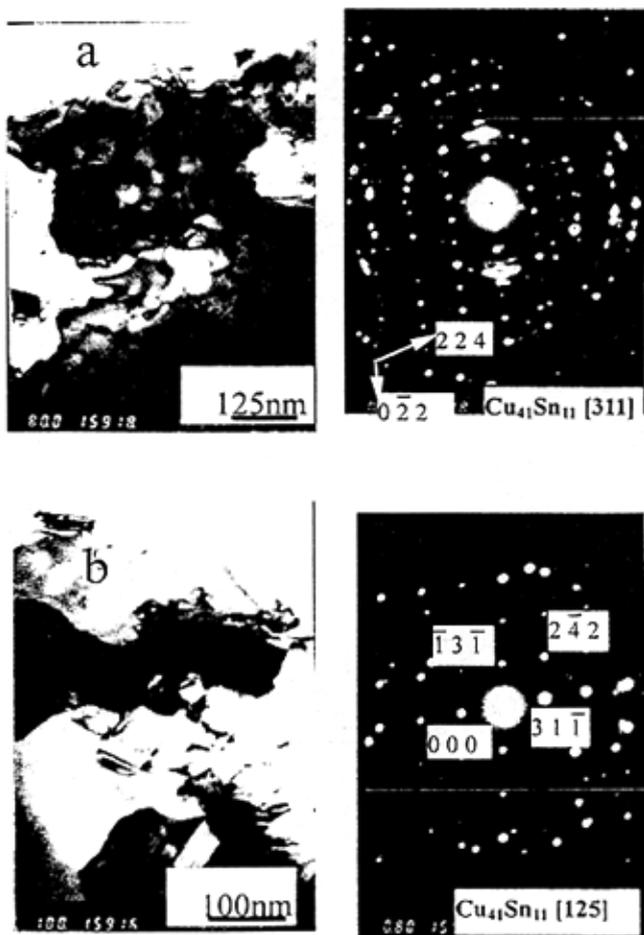


图 6.3 1400℃快凝 Cu-25%Sn 合金薄带的 TEM 组织形貌与选区电子衍射花样
 Figure 6.3 Bright-field TEM image and selected-area diffraction pattern of Cu-25%Sn alloy
 quenched from 1400℃



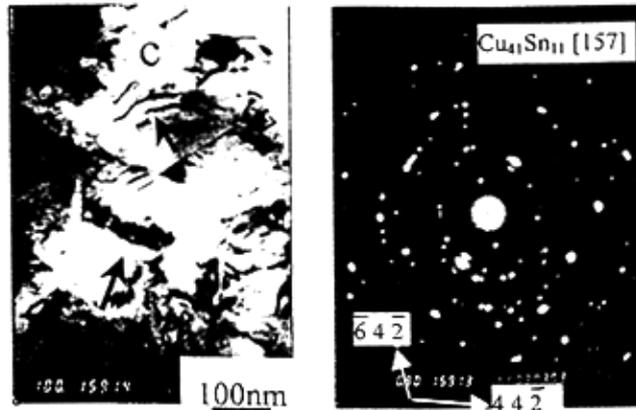


图 6.4 900℃快凝 Cu-25%Sn 合金薄带的 TEM 组织形貌与选区电子衍射花样

Figure 6.4 Bright-field TEM image and selected-area diffraction pattern of Cu-25%Sn alloy quenched from 900℃

图 6.4 为 900℃熔体快速凝固 Cu-25%Sn 合金薄带的 TEM 组织形貌与选区电子衍射花样。900℃熔体是低过热的，熔体中存在中程有序结构，按照金属遗传性理论，中程有序这一结构信息能够部分保留至固态。图 6.4(a)的微观组织形貌为尺寸约 30nm 的花蕊状颗粒。其衍射斑点为多晶环，经标定为 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ [311] 相，其余部分为 α -基体， $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相簇状分布于基体之上。图 6.4(b)为板条状 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ [125]相，宽度约为 50nm，其电子衍射花样呈明暗相间的多晶衍射环。图 6.4(c)所示的微观组织为大尺寸块状结构，晶粒间界弯曲，并有 L-相^[2]（图中箭头处）析出，晶粒间界由于 L-相的粗化而产生位错，在晶粒上产生微小的裂纹。由以上分析可知，Cu-25%Sn 合金熔体的中程有序原子团簇在快速凝固组织中体现为 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相。

不同热历史制度的合金熔体快速凝固，可以得到微观结构不同的固态组织。早在 1927 年法国学者 Levi^[7]就提出金属的遗传性理论，按照这一理论探讨 Cu-Sn 这一古老的合金体系的液-固遗传性，对于研制和开发高性能 Cu-Sn 新材料具有重要的理论指导意义。

6.3 本章小结

不同的过热度使熔体具有不同的微观结构, 900℃低过热 Cu-25%Sn 合金熔体中存在中程有序结构, 1400℃高过热时只存在短程有序结构; 两种热历史不同的合金熔体快速凝固组织有着根本的差别; 中程有序原子团簇在快速凝固组织中体现为 $\text{Cu}_4\text{Sn}_{11}$ 相, 在晶粒间界上有 L-相析出。

参考文献

1. 关绍康, 熔体热经历对快凝铝铁基合金中相形成的影响机制, 1997, 11, p20-23, 铸造。
2. N. Kuwano and C. M. Wayman, Microstructural Changes in an Aged Cu-15.0 at % Sn Shape Memory Alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol, 24, No. 7 (1983), pp.504-509
3. N. Kuwano and C. M. Wayman, Precipitation Processes in a β -Phase Cu-15 at % Sn Shape Memory Alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol, 24, No. 7 (1983), pp.561-573
4. N. Kuwano and C. M. Wayman, Cooperative Effects between γ_1' and β_1' Martensites in a Cu-15.0 at% Sn Alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol, 24, No. 7 (1983), pp.499-503
5. Yoshiaki Iijima, Kazutomo Hoshino and Ken-ichi Hirano, Thermodynamic Factor and Vacancy Flow Term for Interdiffusion in Copper-rich Cu-Zn, Cu-In and Cu-Sn Alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol, 25, No.4 (1984), pp.226-233
6. Katsutoshi Ono, Seiji Nishi and Toshio Oishi, A Thermodynamic Study of the Liquid Cu-Sn and Cu-Cr Alloys by the Knudsen Cell-Mass Filter Combination, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, Vol, 25, No.11 (1984), pp.810-814
7. Andre Levi. Heredity in Cast Iron. *The Iron Age*, 1927; (6): 960

第七章 结论

本文研究了 Cu-Sn 合金熔体的中程有序结构及其与快凝组织相关性,探讨了中程有序结构的演变行为,并初步探索了中程有序原子团簇的液固相关性,主要结论如下:

1. 纯 Cu 和纯 Sn 的熔体结构中不存在中程有序;在 Cu-Sn 合金熔体的结构因子上出现预峰, Cu 和 Sn 原子之间由于电负性差较大,存在较强的相互作用,预峰对应于化合物相的形成,或者说是异类原子之间的聚合,预峰所对应的中程有序结构的演变与其 Cu-Sn 二元相图存在密切的相关性。
2. Cu-Sn 合金熔体结构因子上的预峰是温度的函数,同一熔体过热度不同时中程有序结构发生重大转变;从预峰所对应的结构单元尺寸和结构单元相关尺寸随温度的变化趋势可知, Cu-Sn 合金系中的中程有序结构具有较大的波动性,达到临界温度时发生从中程有序向短程有序的转变。
3. Cu-Sn 合金熔体的粘度-温度曲线上存在异常转变点,粘度的突变与中、短程有序团簇之间的转变有着紧密而直接地联系。
4. 不同的过热度下的熔体具有不同的微观结构,低过热 Cu-Sn 合金熔体中存在中程有序结构,高过热时只存在短程有序结构;两种热历史不同的合金熔体的快凝组织有着根本的差别;中程有序原子团簇在快凝组织中体现为 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相,在其晶粒间界上有 L-相析出,快速凝固过程中 L-相的粗化使 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相上产生微小裂纹。

致 谢

本文是在导师边秀房教授的亲切关怀与悉心指导下完成的。从论文选题到撰写的过程中,导师边秀房教授倾注了大量的心血。导师渊博的学识,严谨的治学态度,敏锐的科学洞察力深深影响着我,导师精心营造的求是、团结、勤奋的科学氛围,呕心沥血创造的科研条件是我们不断向前发展的前提条件。副导师秦绪波高工在课题研究中提供了大量宝贵意见,他严谨的工作与科研作风,使作者受益匪浅。三年来,两位导师在学业上严格要求,在生活上关怀备至,为作者早日成材倾注了大量心血,这将永远使学生铭记在心,也必将激励学生终生奋发向上、锐意进取。在此,作者谨向两位导师致以最崇高的敬意!

材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室的刘相法老师、田学雷老师、王伟民老师、秦敬玉老师、杨华老师、王丽老师以及济南大学的耿浩然老师等给予作者许多有益的指导。论文的液态结构实验得到了秦绪波老师、王伟民老师、秦敬玉老师的大力协助,DSC实验得到张均艳老师的大力帮助,山东省科学院的韩锡贵、山东大学透射电镜室刘玉先老师、肖立美老师对实验的测试工作也提供了大量的帮助,承蒙贾玉波同志在实验上所给予的大力协助。作者对于各方面的帮助表示衷心地感谢!

感谢已毕业博士生孙民华、潘学民、王焕荣、张忠华、李成栋、滕新营等各位师兄;在读博士生陈莹、程素娟、胡丽娜、田卫星等;我的同学王胜海、司鹏超、耿红霞等;师弟(妹)周建坤、尹奎波、赵岩、张博、林涛、姚秀军、张妍宁等;与他们交流对我的研究工作启发很大,并将使我终生受益。

特别感谢我的父母!多年来,他们用朴实的话语鼓励我,辛勤地劳作支持我,使我能够安心读书,他们是我心中最敬重的人。

再次感谢材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室给予我帮助的所有老师和同学!

薛宪营

2004 月 4 月于山东大学南校区

附录：攻读硕士学位期间发表的论文

1. X.-Y. Xue, X.-F. Bian, H.-X. Geng, M.-H. Sun and X.-B. Qin. Relativity of medium-range order in molten Cu-Sn alloys and phase diagram. *Materials Science and Technology*, **19** (2003) 557-560 (SCI)
2. Xian-ying Xue, Xiu-fang Bian, Hong-xia Geng. Structural evolution of medium range and short range order with temperature in Cu-25wt.%Sn. *Materials Science and Engineering A*, **363** (2003) 134-139 (SCI)
3. Bian Xiufang, Sun Minhua, Xue Xianying, Medium-range order and viscosity of molten Cu-23%Sn alloy. *Materials Letters*. **57**(2003): 2001-2006 (SCI)
4. Geng Hong-xia, Geng Hao-ran, Xue Xian-ying, Yu Ke, Liu Jian-tong, Variations for Pure Cu Melt Viscosity with Different Temperatures, *Chinese Physics Letters*. **20** (2003) 1102-1104 (SCI)
5. Geng, Hongxia; Geng, Haoran; Xue, Xianying. The effect of Ce on the hydrogen Content and liquid structure of Al-16%Si melts. *Materials Characterization*, **51**(2003) 29-33 (SCI)
6. 耿红霞, 耿浩然, 薛宪营. Ce 对过共晶 Al-Si 合金熔体粘滞性和结构的影响, *稀有金属材料与工程*, **32**(2003) 471-474 (SCI)