



## 论文

# 金属熔体的结构与性质 I——固-液相变的剩余键数

弭光宝<sup>①②\*</sup>, 李培杰<sup>①②</sup>, 何良菊<sup>①</sup>

① 清华大学 新材料国际研发中心, 北京 100084;

② 清华大学 机械工程系先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084

\* E-mail: mgb07@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2009-12-14; 接受日期: 2010-01-28

国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB613702)和国际科技合作项目(编号: 2007DFC50090)资助

**摘要** 基于金属的固-液相变机制和液态金属的微观不均匀理论, 建立了熔化潜热、汽化潜热与熔点处金属熔体中的剩余键数、近程有序原子数之间的物理模型, 并给出了该模型的数学推导和证明. 该模型只需要晶体结构的基本参数及热物性数据就可以得到金属固-液相变后原子集团内的剩余键数和所包含的近程有序原子数, 为进一步认识熔体结构信息提供了有效的途径. 利用所建立模型计算了铝、镍熔体的剩余键数和近程有序原子数, 计算结果与试验值吻合较好. 同时, 讨论了原子序数对第 I、第 II 主族元素熔体的剩余键数和近程有序原子数的影响.

**关键词** 金属熔体, 原子集团, 剩余键数, 近程有序原子数, 唯象模型, 熔体结构信息

**PACS:** 64.70.Dv, 61.25.Mv, 61.20.Gy

大多数金属熔体在凝固前都需要进行物理或化学方法处理, 如熔体的高温处理工艺<sup>[1,2]</sup>, 利用炉料结构遗传现象<sup>[3]</sup>, 施加电磁、脉冲等外场作用<sup>[4,5]</sup>, 这些加工处理方法的微观机制和处理过程中的规律性研究均基于金属熔体结构及其变化的科学概念, 尤其依赖于熔点附近熔体的结构特征. 当前, 随着液态物理学的发展, 已经提出很多关于描述金属熔体结构和性质的理论或模型<sup>[6,7]</sup>, 这些理论或模型从不同角度定性或半定量地描述了金属熔体的结构特征, 但遗憾的是它们均难以进行定量计算<sup>[7]</sup>.

金属熔化或汽化过程都是在恒温条件下发生的, 相转变过程中单位质量的固(液)物质所吸收的能量即为熔化潜热(汽化潜热), 这些宏观热物理性质变化

与其相应的微观结构改变(如有序到无序、结合键破坏等)是否存在直接或间接的联系? 这是本文重点讨论的问题. 从金属熔化和汽化时的热物理性质变化可知, 金属的汽化潜热远大于熔化潜热. 对于金属液-气相变而言, 原子间的结合键几乎全部被破坏, 而当金属发生固-液相变时, 原子间的结合键只被破坏了很小一部分, 因此文献[8]定性地作出“熔化潜热与汽化潜热的比值就是熔化时结合键中破坏部分的比例”的判断. 那么, 该判断的理论依据是什么, 能否用明确的物理概念和数学模型进行描述? 这一系列的问题有待于进一步给出清晰的回答. 本文作者基于金属的固-液相变机制和液态金属的微观不均匀理论, 以期定量地给出熔点处金属熔体的主要结构

信息.

## 1 模型的建立

一般认为, 金属晶体固-液相变的过程同时存在两种途径: 第一, 通过个别原子分离的途径实现, 即  $a_{n+1} \Leftrightarrow a_n + a_1$ ; 第二, 由原子集团的逐渐分裂来实现, 即  $a_{(i+1)n} \Leftrightarrow a_m + a_n$ , 根据能量最小原理可以判断, 第二种方式占主导. 当金属熔化时, 熔体中原子的局域分布仍然具有一定的规律性, 原子的排列在几十个、甚至几百个或上千个原子间距的范围内, 与固态金属的原子排列方式基本一致, 被称为近程有序结构、准晶体结构或类固态晶体结构, 这些已经是被 X 衍射等试验手段所证明的事实<sup>[9-11]</sup>.

根据液态金属的微观不均匀理论<sup>[12,13]</sup>, 熔化后的金属熔体由带低能量原子的类晶体原子集团和含有高能量激活原子的失稳区域构成. 从化学结合键角度, 激活原子是金属晶体结构中一定数量的结合键被破坏产生的, 而大量没有被破坏的结合键均保留在类晶体结构的原子集团内. 统计意义上, 这些保留下来的结合键使熔体中失稳区域外的原子保持着类固态晶体的近程有序结构, 我们称熔体中保留在所有类晶体原子集团内的化学结合键为金属晶体固-液相变的剩余化学结合键(简称剩余键). 在这个过程中, 所形成的类晶体原子集团的结构与固态晶体点阵排列是有比较显著区别的, 原因是金属固-液相变时原子集团因吸收能量而使其内部原子的键距增大, 进而导致剩余键自身被削弱(以铝为例, 熔化时原子之间的一个结合键被削弱  $1/28$ <sup>[14]</sup>), 即原子之间的相互作用已没有固态强烈, 此时原子之间的键联系虽然被减弱了一小部分, 但是这并不影响原子集团内所包含剩余键的键数(剩余键数). 可见, 剩余键的存在使熔体中大量没有完全发生失稳的原子构成了近程有序排列的剩余键结构, 该结构中主要包含的信息有原子集团内的剩余键数和近程有序原子数.

对于理想金属而言, 假设金属熔化后剩余键均匀地分布在熔体中的多个微小区域内, 形成  $m$  个尺寸均匀、形状规则的原子集团, 在原子集团之间存在因结合键被破坏而产生的少量激活原子, 如图 1 所示. 所以, 统计意义上, 金属固-液相变的瞬间, 熔化潜热

全部用于破坏原子集团之间的结合键, 即等温等压条件下, 金属所吸收的能量全部分配给了熔体中的  $m$  个原子集团

$$\Delta H_m = \sum_{j=1}^m dH_{mj}, \quad (1)$$

式中,  $\Delta H_m$  为熔化潜热;  $dH_{mj}$  为分配到每个原子集团上的熔化潜热.

金属从熔体向气体转变时, 原子集团内的剩余键进一步被破坏, 最终形成类气体的金属蒸气, 如图 2 所示. 多年前已有试验研究结果表明<sup>[15]</sup>, 金属熔体接近汽化温度时, 类气体的金属蒸气中仍存在含有少量原子的微原子集团, 并被固定下来; 而 Honig<sup>[16]</sup> 和 Meloni 等人<sup>[17]</sup>通过对第四主族元素蒸气的质谱分析得到: 类气体分子(微原子集团)中含有多个原子, 如锆集团中含 1~7 个、锡 1~5 个、铅 1~2 个, 即这些金属在蒸气状态区域内仍然有一定数量的微原子集团存在. 综上试验事实, 金属液-气相变过程中, 金属熔体所吸收的能量并没有完全把原子集团拆分成单个原子, 此时类气态的金属蒸气中微原子集团内少量原子同样按照某一种点阵排列方式存在, 金属固-液相变的剩余键大部分已被破坏, 微原子集团内的结合键也已被削弱, 我们称这些保留在微原子集团内且被削弱的化学结合键为金属熔体液-气相变的剩余键结构. 因此, 统计意义上, 金属从熔体向气体转变的瞬间, 汽化潜热全部用于破坏金属固-液相变的剩余键结构, 即等温等压条件下, 金属吸收的能量全部分配给了金属固-液相变的剩余键

$$\Delta H_b = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n dH_{bij}, \quad (2)$$

式中,  $\Delta H_b$  为汽化潜热;  $dH_{bij}$  为分配到每个金属固-液相变的剩余键上的汽化潜热.

于是, 式(2)与式(1)的比值

$$\frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n dH_{bij}}{\sum_{j=1}^m dH_{mj}}, \quad \stackrel{\text{令}}{=} n_1. \quad (3)$$

由于金属从熔体转变为类气态的蒸气后, 形成的微原子集团如同一个个的小分子, 在空间坐标系中共有三个自由度, 即平动、转动和振动, 所以按照统计平均意义上的自由度平均分配原则, 式(3)中, 当  $dH_{bij} / dH_{mj} < 1$  时,  $n_1$  表示原子集团内某个自由度上

可能被破坏的剩余键数, 即当金属熔体汽化时, 金属蒸气中仍然存在微原子集团, 此时金属熔体几乎完全被分裂为多原子气体; 当  $dH_{bij} \Rightarrow 0$ ,  $dH_{mj} \Rightarrow 0$ , 即  $dH_{bij} / dH_{mj} = 1$  时,  $n_1$  表示原子集团内部所有方向上可能被破坏的剩余键数, 即当金属熔体汽化时, 金属蒸气中微原子集团存在的可能性很小, 此时金属熔体的原子集团被分裂为包含少数几个原子的微原子集团甚至单个原子.

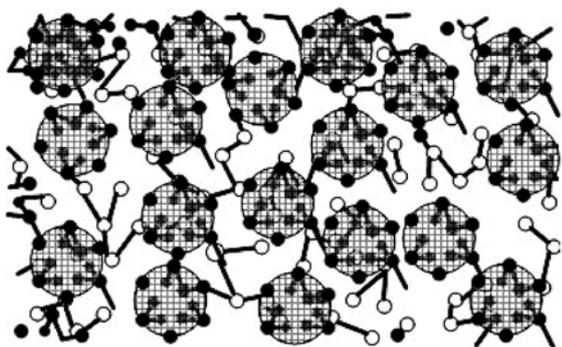


图1 金属晶体熔化后结构模型

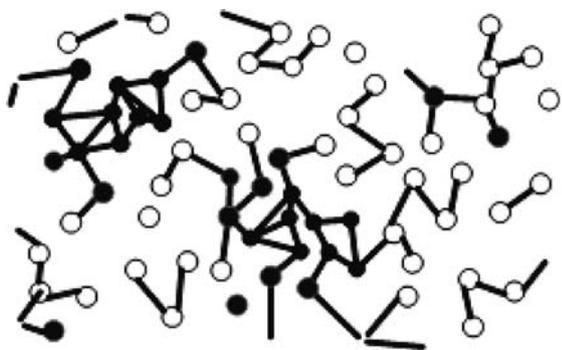


图2 金属熔体汽化后结构模型

可见, 若要进一步破坏金属熔化时原子集团内的剩余键, 将金属熔体汽化为包含更少原子的微原子集团甚至单个原子, 需要破坏原子集团内三个自由度上的剩余键, 所以

$$n = n_1^3, \quad (4)$$

式中,  $n$  为金属熔体汽化时, 原子集团在三个自由度上被破坏的剩余键数, 即金属熔体完全被分裂为包含少数几个原子的微原子集团甚至单个原子时被破

坏的剩余键数.

根据价键形成理论<sup>[18]</sup>, 原子的排列方式及其与周围原子相互作用主要取决于键的强度及其稳定性, 即主要由结合键上的键数决定. 所以, 当金属发生固-液相变后, 原子集团内的剩余键数决定了类固态晶体排列的近程有序原子数. 因此, 考虑到金属晶体的结构特征及其配位数的差异, 可以得到熔点处 ( $T=T_m$ ) 原子集团内近程有序原子数与剩余键数的关系:

$$n_{ij} = \beta \cdot n, \quad (5)$$

式中,  $n_{ij}$  为熔点处原子集团内的近程有序原子数;  $\beta$  为几何形状系数, 与金属晶体结构类型有关的常数.

常数  $\beta$  的确定:

在前述假设基础上, 当立方晶系的金属熔化后, 原子集团也可视为金属原子紧密堆积成的类晶体, 这时原子的配位数很可能高达 8~12, 从而使原子集团内的价电子形成更多的成键电子对. 显然, 原子集团内的剩余键数多于近程有序原子数, 即  $\beta$  的取值不会大于 1. 由于简单立方晶格点阵 ( $sc$ ) 结构的致密度最小, 即原子排列最为松散, 因此选择  $sc$  结构作为参照系进行确定其他结构晶体的  $\beta$  值 (令  $\beta_{sc}=1$ ). 于是, 将其他晶体结构 ( $fcc$ ,  $bcc$  和  $hcp$ ) 的原子排列等效为等表面积的  $sc$  点阵结构, 同时考虑不同结构晶体的配位数对原子集团内近程有序原子数的影响, 所以

$$\beta = \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (6)$$

式中,  $\alpha$  为几何形状因子, 由其他结构晶体的点阵排列等效为  $sc$  结构后的原子数与等表面积  $sc$  结构包含原子数的比值得到 ( $0 < \alpha \leq 1$ );  $\lambda$  为配位数比, 其他结构晶体的配位数与  $sc$  结构之比.

将式(3), (4)和(6)代入式(5)得

$$n_{ij} = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot \left( \frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} \right)^3. \quad (7)$$

式(4)和(7)反映了汽化潜热、熔化潜热等热力学参数与微观结构参数之间的内在联系. 由于它们两侧分别为剩余键数(或近程有序原子数)和能量比值的立方, 所以式(4)和(7)同时揭示出数量与能量比值之间的关系, 简称数-能比方程.

## 2 模型的推导证明

下面将以 *sc* 结构为例, 从晶格点阵排列的几何关系出发, 给出金属固-液相变后原子集团内近程有序原子数的计算模型, 并利用数学归纳法证明.

基本假设:

- 1) 金属为理想的 *sc* 结构晶体;
- 2) 金属熔化后, 形成的原子集团为近程有序结构, 即原子集团内部的原子类似固态晶体的点阵排列;
- 3) 晶胞每个角上的原子定义为原子的等同点 (原子等同点), 含有 1 个 *sc* 结构晶胞的晶体中共有 8 个原子等同点, 如图 3 所示.

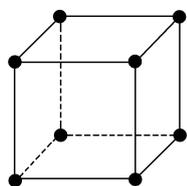


图 3 简单立方晶胞的质点模型

由于 *sc* 结构的配位数  $z_1=6$ , 则每个原子等同点有 3 个悬空化学结合键 (悬空键), 所以含单晶胞的晶体发生固-液相变后, 原子集团的悬空键总数 (悬空键数)

$$n_1=3 \times 8=24. \quad (8)$$

如果原子集团的近程有序结构中包含 8 个 *sc* 结构晶胞, 则共有 27 个原子等同点, 如图 4 所示, 所以原子集团的悬空键数

$$n_2=3 \times 8+2 \times 12+1 \times 6=54, \quad (9)$$

其中, 含 1 个悬空键的原子等同点定义为第一类原子等同点, 含 2 个悬空键的原子等同点定义为第二类原子等同点, 含 3 个悬空键的原子等同点定义为第三类原子等同点.

同理, 当原子集团的近程有序结构中包含 27 个 *sc* 结构晶胞时, 原子集团的悬空键数

$$n_3=96, \quad (10)$$

以此类推,

.....

综上所述, 可以归纳出原子集团的悬空键数  $n_i$  与其内部原子等同点数  $k_i$  的对应关系, 即

$$\text{当 } i=1 \text{ 时, } k_1=(1+1)^3, \quad n_1=24=6 \times (k_1)^{2/3};$$

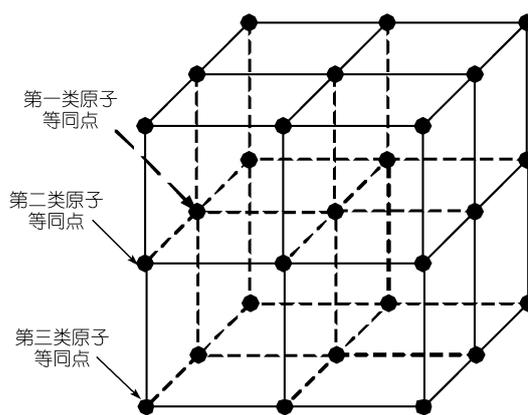


图 4 含有 8 个简单立方晶胞的质点模型

$$\text{当 } i=2 \text{ 时, } k_2=(2+1)^3, \quad n_2=54=6 \times (k_2)^{2/3};$$

$$\text{当 } i=3 \text{ 时, } k_3=(3+1)^3, \quad n_3=96=6 \times (k_3)^{2/3};$$

.....

$$\text{当 } i=j \text{ 时, } k_j=(j+1)^3, \quad n_j=6 \cdot (k_j)^{2/3} = 6 \cdot [(j+1)^3]^{2/3};$$

.....

$$\text{当 } i=n \text{ 时, } k_n=(n+1)^3, \quad n_n=6 \cdot (k_n)^{2/3} = 6 \cdot [(n+1)^3]^{2/3}.$$

等式右侧证明如下:

当  $i=1$  时, 晶胞中只有第一类原子等同点, 则熔化后原子集团的悬空键数

$$n_1=2 \times (3 \times 4 + 2 \times 0 + 1 \times 0 + 0 \times 0) = 24;$$

当  $i=2$  时, 晶胞中有三类原子等同点, 则悬空键数

$$n_2=2 \times [3 \times 4 + 2 \times (2-1) \times 4 + 1 \times (2-1)^2] + (2-1) \times [2 \times 4 + 1 \times (2-1) \times 4 + 0 \times (2-1)^2] = 54;$$

当  $i=3$  时, 晶胞中同样有三类原子等同点, 则悬空键数

$$n_3=2 \times [3 \times 4 + 2 \times (3-1) \times 4 + 1 \times (3-1)^2] + (3-1) \times [2 \times 4 + 1 \times (3-1) \times 4 + 0 \times (3-1)^2] = 96;$$

.....

当  $i=j$  时, 悬空键数

$$n_j=2 \times [3 \times 4 + 2 \times (j-1) \times 4 + 1 \times (j-1)^2] + (j-1) \times [2 \times 4 + 1 \times (j-1) \times 4 + 0 \times (j-1)^2] \\ = 6j^2 + 12j + 6 = 6[(j+1)^3]^{2/3};$$

.....

当  $i=n$  时, 悬空键数

$$n_n=2 \times [3 \times 4 + 2 \times (n-1) \times 4 + 1 \times (n-1)^2] + (n-1) \times [2 \times 4 + 1 \times (n-1) \times 4 + 0 \times (n-1)^2]$$

$$=6n^2+12n+6=6(n+1)^2=6[(n+1)^3]^{2/3}.$$

综合起来, 等式两侧相等.

因此, 原子集团的近程有序结构中, 悬空键数与原子等同点数的关系为

$$n_n = 6 \cdot (k_n)^{2/3},$$

写作

$$n_i = 6 \cdot n^{2/3}, \quad (11)$$

式中,  $n_i$  为原子集团的悬空键数;  $n$  为原子集团内的原子等同点数.

由于原子集团内的所有结合键数为  $6n$ , 则原子集团内剩余键数

$$n_r = 6n - n_i = 6n(1 - n^{-1/3}). \quad (12)$$

设近程有序原子间的结合键能为  $U_0$ , 每个结合键为两个原子所共有, 平均到单个原子上的键能为  $0.5 U_0$ , 则金属的汽化潜热

$$\Delta H_b = 0.5U_0 \times 6n = 3U_0 \cdot n, \quad (13)$$

金属的熔化潜热

$$\Delta H_m = \Delta H_b - \Delta H_r, \quad (14)$$

式中,  $\Delta H_r$  为熔化后近程有序结构中的剩余键能.

由于

$$\Delta H_r = 0.5U_0 \cdot n_r = 3U_0 \cdot n \cdot (1 - n^{-1/3}), \quad (15)$$

将式(13), (15)代入式(14)得

$$\Delta H_m = 3U_0 \cdot n - 3U_0 \cdot n \cdot (1 - n^{-1/3}) = 3U_0 n^{2/3}. \quad (16)$$

式(13)与式(16)的比值

$$\frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} = \frac{3U_0 n}{3U_0 n^{2/3}} = n^{1/3}, \quad (17)$$

所以

$$n = \left( \frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} \right)^3. \quad (18)$$

由于金属熔化后原子集团内所包含的原子等同点数即为近程有序原子数, 因此  $sc$  结构晶体转变为熔体后原子集团内所包含的近程有序原子数

$$n_{ij} = \left( \frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} \right)^3. \quad (19)$$

如前所述, 对于其他结构的金属晶体而言, 需要将其等效为  $sc$  结构, 于是可以得到计算原子集团内所包含近程有序原子数的通式

$$n_{ij} = \beta \cdot \left( \frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} \right)^3, \quad (20)$$

将式(20)与式(7)对比可知, 金属固-液相变后原子集团内剩余键数及近程有序原子数的计算模型得以证明, 综合起来

$$\begin{cases} n = \left( \frac{\Delta H_b}{\Delta H_m} \right)^3, \\ n_{ij} = \beta \cdot n, \end{cases} \quad (21)$$

式中,  $\beta$  为几何形状系数, 对于  $sc$  结构,  $\beta=1$ ; 对于  $fcc$  结构,  $\beta=0.25$ , 对于  $bcc$  结构,  $\beta=0.5625$ , 对于  $hcp$  结构,  $\beta=0.2$ .

从式(21)可知, 对于  $sc$  结构的金属, 当发生固-液相变后, 原子集团内所包含的近程有序原子数与可能被破坏的剩余键数目相等; 对于其他结构的金属, 原子集团内的近程原子数明显低于剩余键数.

### 3 模型的应用举例

#### 3.1 铝、镍熔体的剩余键数和近程有序原子数

铝、镍的热物理性参数及基本结构参数为<sup>[19,20]</sup>: Al 为  $fcc$  晶格结构,  $T_m=933$  K,  $\Delta H_b=294.0$  kJ/mol,  $\Delta H_m=10.7$  kJ/mol; Ni 为  $fcc$  晶格结构,  $T_m=1726$  K,  $\Delta H_b=380.7$  kJ/mol,  $\Delta H_m=17.6$  kJ/mol.

根据式(21)可以获得熔点处铝熔体的剩余键结构参数: 剩余键数  $n=20686$ 、近程有序原子数  $n_{ij}=5171$ . Левин 等人<sup>[21]</sup>研究铝熔体熔点附近的晶体结构时, 用试验方法确定了熔体中有序结构区域的大小, 即原子集团平均尺寸为  $32.0 \text{ \AA}$  (这与 Архаровт 和 Баум 等人<sup>[1]</sup>关于原子集团的平均尺寸在  $20\sim 50 \text{ \AA}$  范围内的观点是一致的), 计算结果与试验值之比近似为  $1.14$ , 可见在纳米尺度范围内考虑到试验条件限制, 二者是基本吻合的; 对于镍熔体,  $T_{Ni}=1726$  K 时, 计算得到:  $n=10121$ ,  $n_{ij}=2530$ , 而该金属在  $1743$  K 时的衍射分析结果表明<sup>[11]</sup>, 原子集团内包含原子数  $n_{ij}=1825$ , 由于随着温度的升高, 原子集团内包含的原子数不断减少, 同样, 计算结果与试验值符合较好.

#### 3.2 原子序数对剩余键数和近程有序原子数的影响

图 5 是利用式(21)计算得到的第 I、第 II 主族元

素熔体的剩余键结构参数, 主要包括剩余键数和近程有序原子数, 晶体结构参数及热力学数据来源于文献[19,20]. 图 5 中虚线连接的是第 I、第 II 主族元素原子集团内的近程有序原子数的变化. 可见, 随着原子序数(周期数)的增加, 第 I 主族元素的近程有序原子数不断减少, 原因是第 I 主族元素的所有晶体结构均为 *bcc* 点阵排列, 随着原子序数的增加, 一方面原子本身的尺寸逐渐增大, 另一方面原子之间的

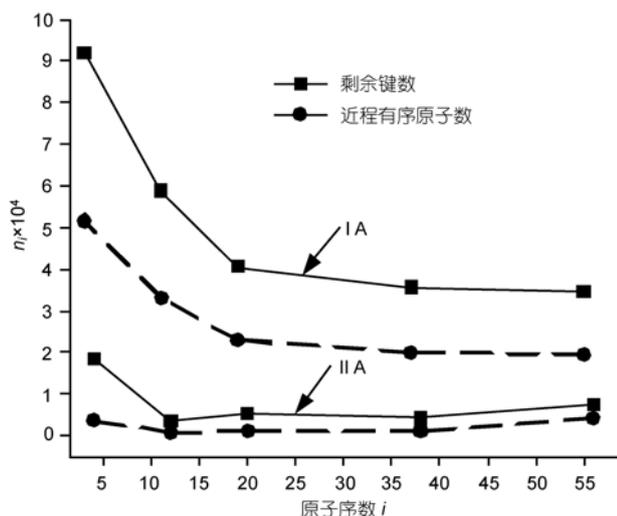


图 5 原子序数对第 I、第 II 主族元素剩余键结构参数的影响

结合力不断减弱, 因而在金属发生固-液相变过程中, 被破坏结合键的比例增加, 即原子集团内的剩余键数逐渐减少, 所以原子集团内所包含的近程有序原子数逐渐减少; 对于第 II 主族元素, 原子集团内近程有序原子数并不随原子序数增加发生规律性变化, 主要由于第 II 主族元素的晶体结构随着周期数的增加呈 *hcp-fcc-bcc* 转变.

## 4 结论

1) 基于金属晶体的固-液相变机制和液态金属的微观不均匀理论, 建立了熔化潜热、汽化潜热与金属熔体中剩余键结构参数(原子集团内剩余键数、近程有序原子数等)之间的唯象模型, 并揭示出该模型及相应参数的物理含义;

2) 从晶格点阵的几何关系出发, 利用数学归纳法证明了原子集团的悬空键数与其内部原子等同点数的对应关系, 进而给出所建立模型的数学推导过程;

3) 利用所建立模型计算了熔点处铝、镍熔体的剩余键结构参数, 计算结果与试验值吻合比较好;

4) 对于第 I 主族元素熔体, 随着原子序数的增加, 剩余键结构参数逐渐减小, 而对于第 II 主族元素, 剩余键结构参数变化没有显著的规律性, 主要是第 II 主族元素的晶格结构差别比较大所致.

## 参考文献

- 1 Баум Б А. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. Москва: ИКЦ Академкнига, 2002: 214—228
- 2 Скребцов А М, Иванов Г А, Кузьмин Ю Д, и др. Влияние скорости охлаждения металлического расплава на возникновение в нём структурных перестроек. Известия высших учебных заведений, Чёрная Металлургия, 2009, (1): 3—5
- 3 Никитин В И. Наследственность и технологии геновой инженерии в литых сплавах. литейное производство, 2002, 10: 8—10
- 4 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术. 北京: 机械工业出版社, 1998. 416—427
- 5 张震斌, 王建中, 齐锦刚, 等. 脉冲电场作用下合金熔体原子团簇尺度变化模型. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2008, 38(7): 1050—1054
- 6 Еланский Г Н, Кудрин В А. Строение и свойства жидкого металла-технология-качество. Москва: Металлургия, 1984. 24—36
- 7 刘全坤, 祖方遒. 材料成形基本原理. 北京: 机械工业出版社, 2005. 10—18
- 8 李言祥, 吴爱萍. 材料加工原理. 北京: 清华大学出版社, 2005. 13—14
- 9 Ляшко А С, Полтавцев Ю Г. Рентгенографическое исследование жидкого галлия в широком интервале температуры. Украинский Физический журнал, 1968, 13(9): 1579—1583
- 10 Кпименков Е А, Гельб П В, Баум Б А, и др. О структуре ближнего порядка в жидком железе, кобальте и никеле. Доклад АН СССР, 1976, 230(1): 71—73
- 11 Скребцов А М. Температура Разрушения Кластеров Металлического Расплава Академика В.И Архарова или Только Потеря Наследственных Свойств Шихты? Эффект А.М Скребцова. Процессы литья, 2008, (5): 9—15

- 12 Баум Б А, Хасин Г А, Тягунов Г В и др. Жидкая сталь. Москва: Металлургия, 1984. 5—20
- 13 Ершов Г С, Бычков Ю Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. Москва: Металлургия, 1979. 5—60
- 14 胡汉起. 金属凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 15—16
- 15 Белашенко Д К. Структура жидких и аморфных металлов. Москва: Металлургия, 1985. 192
- 16 Honig R E. Mass spectrometric study of the molecular sublimation of germanium, stannum, plumbum. *J Chem Phys*, 1953, 21(3): 126—131
- 17 Meloni G, Schmude R W, Kingcade J E. Thermodynamic stability of Sn<sub>4</sub>, Sn<sub>5</sub>, Sn<sub>6</sub>, and Sn<sub>7</sub> clusters by Knudsen cell mass spectrometry. *J Chem Phys*, 2000, 113(5): 1852—1856
- 18 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 56—63
- 19 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999. 6.124—6.142
- 20 甘肃师范大学简明化学手册编写组. 简明化学手册. 兰州: 甘肃人民出版社, 1980. 25—28
- 21 Левин Е С, Гельд П В, Якубчик В П. Исследование структуры алюминия вблизи точки плавления. *Известие. АН СССР Металлы*, 1975, (2): 13—22