

参 考 文 献

- 1 York D, Hall C M, Yanase Y, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of terrestrial minerals with a continuous laser. *Geophys R L*, 1981, 8: 1 136~ 1 138
- 2 Dalrymple G B. The GLM continuous laser system for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: description and performance characteristics, new frontier in stable isotopic research: laser probes, ion probes, and small sample analysis. *Geol Surv Bull*, 1988, 1 890: 89~ 96
- 3 Dalrymple G B, Duffield W A. High precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of oligocene rhyolites from the Mogollon-Datil volcanic field using a continuous laser system. *Geophys R L*, 1988, 15: 463~ 466
- 4 戴潼谟, 蒲志平, 许景荣, 等. 连续激光探针质谱 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法测定单矿物颗粒年龄. *地球化学*, 1995, 24(4): 334~ 340
- 5 胡世玲, 郑祥身, 戴潼谟, 等. 激光质谱测定南极乔治王岛北岸 A635 玄武岩微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 的等时年龄. *岩石学报*, 1995, 11(3): 306~ 311
- 6 陈鹤年, 巫全准, 贺菊瑞, 等. 浙闽赣地区中生代火山成因非金属矿床基本特征. *地质专报之四——矿床与矿产*, 第9号, 1988
- 7 王国武. 浙江中生代酸性、中酸性火山岩中非金属矿床成因类型及应用的探讨. *建材地质*, 1992(2): 1~ 6
- 8 汤元林. 浙江苍南矾山破火山与明矾石矿床成因机制探讨. *化工地质*, 1991, 14(3): 8~ 16
- 9 周新华, 任胜利, 储著银, 等. 浙江东部大型_超大型典型非金属矿床的地球化学特征及同位素年代学. *中国科学*, 1998(增刊): 15~ 23
- 10 胡华光, 胡世玲, 王松山, 等. 华东及邻区中、新生代火山岩同位素地质年龄. 见: 吴利仁主编. *华东及邻区中、新生代火山岩*, 北京: 科学出版社, 1984. 56~ 83

(1997-08-06 收稿, 1997-11-17 收修改稿)

液态亚共晶铝铁合金结构因子的预峰

秦敬玉 边秀房 王伟民 马家骥 徐昌业^④

(山东工业大学材料科学与工程学院; ④数理系, 济南 250061)

摘要 利用 $\theta\theta$ 液态金属 X 射线衍射仪, 研究了 675 °C 时 Al_{1.1}%Fe (质量分数, 下同) 合金的熔体结构及其与熔体热历史的关系, 并用纯铝作对比研究. 结果表明, 未过热铝铁合金熔体的结构因子的小角部分出现预峰, 高温过热后预峰消失; 而纯铝熔体的结构因子在过热前后基本不变, 也未出现预峰. 预峰的出现是液体中存在中程序的标志, 预峰直接对应于 Fe₂Fe 原子在中程序尺度上的关联. 以晶体结构作为一级近似, 就可以构造一个液体结构模型. 基本的单元是一个体心立方, 8 个 Al 原子位于它的顶点上, 一个 Fe 原子占据它的中心. 这样的单元沿着体对角线方向平移一个对角线的距离, 能够满足预峰对 Fe₂Fe 原子间距的要求, 并给出一个类 DO₃ 结构. 再将单元之间的空隙用铝的类 fcc 晶胞填充, 那么整个实体的成分约为 Al₇Fe, 与由快速凝固所得的亚稳相 Al₆Fe 的成分相近. 可以推测在液体亚共晶铝铁合金中存在成分近似 Al₆Fe 的原子团簇.

关键词 液态亚共晶铝铁合金 结构因子 预峰 X 射线衍射

快速凝固铝铁基合金是重要的新一代航空、航天及工业用高强、耐热的轻质合金^[1], 熔体

结构的研究是开发这类新材料的基础之一;熔体结构和热力学条件的关系及其对固态组织、性能的影响,已经引起了研究者的兴趣^[2]. 另外,Fe是实用铝合金中主要的杂质元素,研究铝铁合金的熔体结构,对揭示含Fe相在铝合金中的形成及变质机理^[2] also 具有重要意义.

量子力学的计算表明,Al的sp电子与过渡金属的d电子之间存在很强的杂化作用^[3]. X射线衍射和中子散射实验发现,在Al与某些过渡金属为基的液体或非晶体合金的结构因子上呈现出一个共同的特征,即在结构因子的小角度部分存在着预峰(Pre_peak). 目前已经研究过的材料有液体合金Al₈₀Ni₂₀^[4]和Al₈₀[Mn_x(FeCr)_{1-x}]₂₀^[5],以及非晶态合金Al₁TM(TM=Fe, Ni^[4], Mn^[6])₁Si和Al₉₀Fe₇Ce₃^[7]等. 在这些研究中,共同的观点是晶体的某种结构单元还存在于液体中,它们之间的关联导致预峰的出现. 利用预峰可以在中程序(Intermediate_range order)尺度(0.4~1.0 nm)上得到液体或非晶体中原子团簇的结构.

在迄今为数不多的Al-Fe合金液体结构的X射线衍射实验中也发现了上述特征^[8]. 文献[8]中研究了几个成分,并且利用Fe₂Al₅的晶态X射线衍射峰作对比,认为这一特征是Fe₂Al₅原子团簇存在的标志.

本文将研究亚共晶铝铁合金熔体结构的预峰随热历史的变化,并建立可能的结构模型. 这一工作还未见有关报道.

1 实验描述

利用纯铁(约99.9%)与纯铝(99.999%)配制成分为1.0%Fe的亚共晶^[9]合金. 在电阻炉里于800℃熔化并保温1h后烧成试棒,取中间部分作成试样. 再经过适当的处理,去掉氧化膜. 化学分析表明样品的实际成分为1.1%Fe,在实验前后合金的成分基本未变.

•PA•M型液态金属X射线衍射仪由乌克兰金属物理研究所设计制造. 该机的主要性能指标如下:角度精度0.001°,采样时间精度0.001s,温度精度±5℃,最高温度可达到1800℃左右. 仪器的高温样品室包括钨片均热罩、W-Rh热电偶、Ta加热体和水冷电极. 为了减小铝的表面张力的影响,采用尺寸为25mm×30mm×8mm的较大的刚玉样品池. 样品室首先被抽真空至2×10⁻⁶Pa,然后充以高纯He气(99.99%)至1.3×10⁵Pa. 实验时样品以每分钟20℃左右的速度加热至675℃并保温20min, X射线的照射时间约1.5h.

由液态铝样品上反射的X射线,用θ-θ方式测量. X射线(MoKα)的波长λ=0.071nm,石墨单色器放置在反射束中. 散射角2θ从5~90°,覆盖的波矢量Q的大小为5~120nm⁻¹.

2 数据处理

液态和非晶态X射线衍射数据的分析方面已经有很常规的方法^[10]. 为了讨论的方便,下面简述一些要点. 利用推广的Krogh-Moe-Norman方法,测量强度可以被转换成以电子单位表示的每原子的相干散射强度 $I_{\text{coh}}^{\text{e}}(Q)$. 康普顿散射利用Cromer和Mann给出的值修正. 总的结果因子(Ashcroft-Langreth)为

$$S(Q) = \frac{I_{\text{coh}}^{\text{e}}(Q)}{\langle f^2(Q) \rangle} = c_1 k_1^2 S_{11}(Q) + c_2 k_2^2 S_{22}(Q) + 2(c_1 c_2)^{1/2} k_1 k_2 S_{12}(Q), \quad (1)$$

公式(1)中偏结构因子为

$$S_{ij}(Q) = \delta_{ij} + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_j(r) - c_j \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (2)$$

其中 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ 是散射角, λ 是入射 X 射线的波长. $c_i = N_i / N$, c_i , N_i 分别是 i 型原子的份数和散射体积中 i 型原子的数目, N 是散射体积中的总原子数, f_i 是 i 种原子的散射因子. $i, j = 1, 2$.

径向分布函数 RDF (radial distribution function) 可以表示为

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 (c_1 k_1 + c_2 k_2)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty [S(Q) - 1] Q \sin(Qr) dQ, \quad (3)$$

其中 $k_i = f_i / \langle f^2(Q) \rangle^{1/2}$, $\langle f^2(Q) \rangle = \sum_i c_i f_i^2$, $\rho(r)$ 和 ρ_0 分别是原子全密度函数和平均密度.

配位数的计算公式为

$$N_{\min} = \int_{r_0}^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (4)$$

公式(4)中 r_0 和 $r_{\min}$ 分别是径向分布函数第一峰左右两边的最近的零点和极小点的位置. 公式(1)~(4)出自文献[10].

3 实验结果与讨论

图1~4中的纵轴代表 X 射线被大块凝聚态物质中每个原子散射的平均强度与被孤立原子所散射强度的比值, 是无量纲的量. 横轴代表散射矢量 Q 的大小.

根据 Fourier 变换的性质, 可以将 Q 大于 5 nm^{-1} 的结构因子曲线在横轴方向分成 3 个区间. 第一区间是 $5 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ 内, 这个区间的曲线反映的是中程尺度的性质. 当不存在中程序时, 曲线呈抛物线状, 存在中程序时, 一般表现为预峰的存在. 第二区间为 $20 \sim 60 \text{ nm}^{-1}$, 短程序的信息集中在这一区间, 尤其是在第一峰上. 第三区间是 $60 \sim 120 \text{ nm}^{-1}$, 它反映的是短程序尺度以内的信息; 对于 X 射线衍射实验它的信息量小而误差大, 一般不予讨论.

根据对液体 $\text{Al}_{80}(\text{FeCr})_{20}$ ^[5] 的研究结果, 第一区间内总结构因子 $S(Q)$ 上的突起(hump), 必然表现为偏结构因子 $S_{ij}(Q)$ 上的预峰, 并统一称为预峰. 对于液体亚共晶 Al-Fe 合金的总结构因子上的突起, 本文沿用文献[5]的说法, 称其为预峰.

图1是 675°C 时亚共晶铝铁合金熔体的结构因子, 及其小角度部分的放大. 不过热(nonsuperheated) 曲线的热历史: $20 \rightarrow 675^\circ\text{C}$, 以下将相应熔体称为未过热亚共晶铝铁合金熔体; 过热(superheated) 曲线的热历史: $20 \rightarrow 675^\circ\text{C}$ (保温 2 h) $\rightarrow 1050^\circ\text{C}$ (保温 20 min) $\rightarrow 675^\circ\text{C}$, 以下将相应熔体称为过热亚共晶铝铁合金熔体. 从图1可以看出, 在第二区间内, 过热后与过热前的结构因子吻合得相当好, 而在第一区间内, 两者有明显的差别. 在约 13.3 nm^{-1} 处, 未过热的曲线上出现预峰, 过热曲线上预峰消失. 预峰净值的得到了两条曲线相减的方法.

图2是 675°C 过热和不过热纯铝熔体的结构因子. 可以看出两者在第一和第二区间内吻合得很好, 不存在上述差别. 这与纯铝能用无规密堆硬球模型描述相符合.

图3是 675°C 纯铝与过热的亚共晶铝铁合金熔体的结构因子. 对比后发现的 Q 区间 $5 \sim 72 \text{ nm}^{-1}$ 的部分 2 条曲线吻合程度还相当好.

为了说明随着含铁量增加预峰的变化, 将 1550°C 的 $\text{Al}_{87.5}\text{Fe}_{12.5}$ 和 $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ 的结构因子示于图4中. 可以看出 2 个结构因子上都出现与图1中形状类似位置(14 nm^{-1} 左右) 相近的预峰, 只是预峰的高度有所增加.

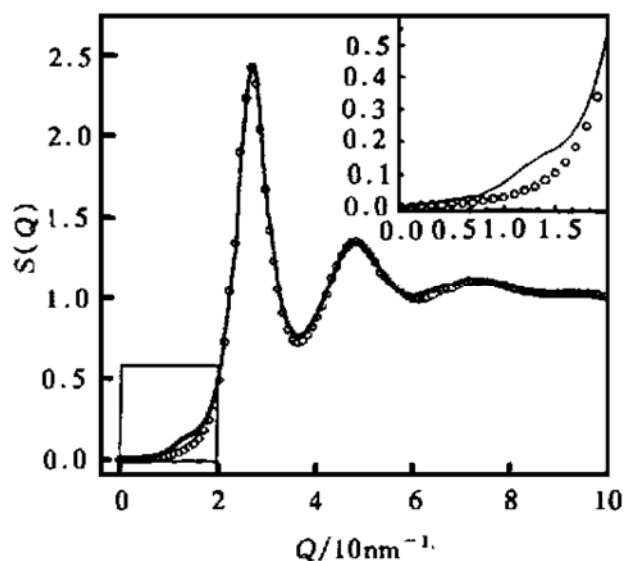


图1 亚共晶铝铁合金熔体的结构因子

——为不过热, $\circ\circ\circ$ 为过热

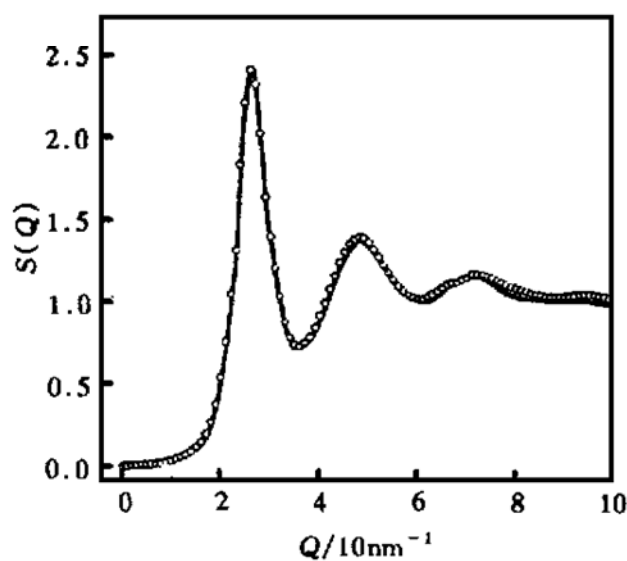


图2 纯铝熔体的结构因子

——为不过热, $\circ\circ\circ$ 为过热

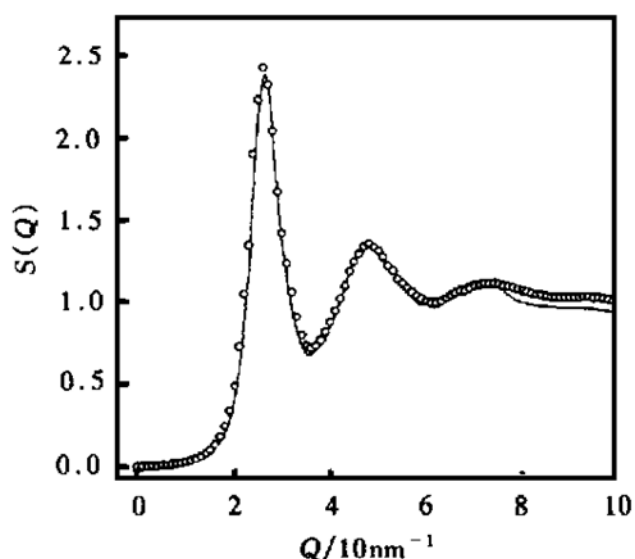


图3 纯铝(实线)和亚共晶铝铁合金($\circ$)熔体的结构因子

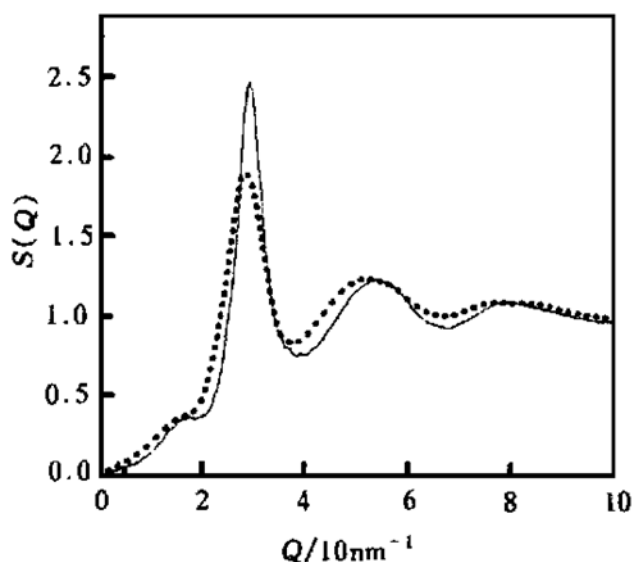


图4 $\text{Al}_{87.5}\text{Fe}_{12.5}$ (虚线)和 $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ (实线)的结构因子

表1中列出了纯铝及亚共晶铝铁合金熔体的结构参数. 对于合金熔体而言, 过热的与不过热的参数相比, 第一峰位 Q_1 和加权的原子间的最近邻距离 r_1 基本不变, 过热后第一峰的高度 $S(Q_1)$ 变小 ($2.46 \rightarrow 2.43$), 加权配位数 $N_{\min}$ 变大, 并且平均密度 ρ_0 也变大. 这说明过热后亚共晶铝铁合金熔体中原子的排列更密.

表1 纯铝及亚共晶铝铁合金熔体的结构参数

熔体	热历史条件/ $^{\circ}\text{C}$	$S(Q_1)$	Q_1/nm^{-1}	r_1/nm	$N_{\min}$	$\rho_0^{\text{a)}}$
Al	675	2.43	26.35	0.283	11.79	0.050 5
Al 1.1% Fe	未过热 675	2.46	26.25	0.285	12.20	0.045 2
Al 1.1% Fe	过热 675	2.43	26.26	0.283	12.60	0.049 6

a) ρ_0 的单位是原子 $\times 10^3/\text{nm}^3$

过热前后熔体结构因子的差别,突出表现在纯铝结构因子没有预峰,而亚共晶铝铁合金的结构因子上有预峰的变化. $S(Q)$ 和 RDF 之间由 Fourier 变换所联系, $S(Q)$ 是非晶态物质的结构信息在倒空间的表现,小波矢量 Q 的信息对应于实空间大 r 处结构的相关性. 在多种由 A 和 B 2 种元素所组成的物质中,预峰是同类原子之间关联的表现. 若同类原子间距为 d_{AA} , 则预峰的位置由公式^[11] $Q_p = 2\pi/d_{AA}$ 决定. 在亚共晶铝铁合金中 $Q_p = 13.3 \text{ nm}^{-1}$ 所对应实空间尺度是 $d_{AA} = 0.472 \text{ nm}$. 因为 $d_{AA} > r_1$, 所以 A 是 Fe 原子并处于 Al 原子的包围之中.

在上述分析的基础上,可以设想该合金熔体中原子团簇的结构是,以 Fe 原子居中,周围有若干个 Al 原子包围它,形成一个原子团,若干个原子团聚集在一个小区域内,形成一个更大的原子团簇,原子团之间的排列以及取向不具有长程序;其中原子团之间的距离,即 Fe 与 Fe 原子之间的距离平均是 0.472 nm .

分别取 Fe 原子周围分布着 3~8 和 12 个 Al 原子的情况,以形成正多面体晶格结构为液态结构的一级近似,考虑原子排列的几何要求. 取 $d_{AlAl} = 0.283 \text{ nm}$, $d_{FeAl} = 0.248 \text{ nm}$ ^[12], 在计算中发现,只有 8 个 Al 原子形成简立方而 Fe 原子处于简立方的中心的原子团模型,才能较好解释实验结果.

图 5 是根据上述计算所建立的原子团的结构模型. 处于中心的是 Fe 原子,周围 8 个顶点上是 Al 原子. 立方体的棱长是 $d_{AlAl} = 0.283 \text{ nm}$, 所以体对角线的一半即 $d_{Fe-Al} = 0.245 \text{ nm}$, 接近于 0.248 nm . 原子团沿如图所示的体对角线平移一个对角线的长度, 则 $d_{FeFe} = 0.490 \text{ nm}$, 接近于实验值 0.472 nm , 差别仅 3.8%. 将图 5 所示的立方体在体对角线的 8 个方向上平移一个体对角线的长度,形成类 DO_3 结构^[13], 再将含 Fe 单元之间的立方空间用 Al 的面心立方晶胞填入,则这个原子团簇的成分约是 Al_7Fe , 接近于由快速凝固所得的亚稳相 Al_6Fe 的成分. 这一结果与文献[14]关于富

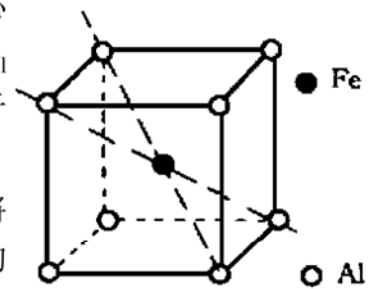


图 5 原子团结构模型

Al 的 Al_7Fe 熔体中存在 Al_6Fe 原子团簇的推论是一致的. 可以设想在亚共晶合金熔体中存在着接近于 Al_6Fe 的原子团簇, 在快速凝固时该团簇保留到固态, 在缓冷条件下原子团簇发生重组, 形成 Al_3Fe 相. 熔体过热后大的原子团簇被破坏, Fe 以较分散的方式分布到 Al 原子中间, 从整体来看熔体更接近于无规密堆硬球结构的特征.

4 结论

(1) 亚共晶铝铁合金熔体的结构因子在小 Q 区间内存在预峰, 过热后预峰消失.

(2) 预峰是异类原子团簇存在的标志. 亚共晶铝铁合金的熔体中存在成分接近于 Al_6Fe 的大原子团簇, 高温过热后这种原子团簇被破坏.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 59671046)资助项目.

参 考 文 献

- 1 陈隆庆, 沈宁福, 孙国雄. Al-Fe-V-Si 快速凝固热强铝合金中“块状相”的产生条件. 金属学报, 1995, 31B(7): 296~299

一类高斯过程在高水平 u 上的逗留

谢盛荣

(西南师范大学数学系, 重庆 630715)

在此设 $\{X(t), T_1 \leq t \leq T_2\}$ 是一可分、可测的高斯过程, 具有零均值. 假定其协方差函数 $\Gamma(s, t)$ 具有连续一阶偏导, 当 $s \neq t$ 时相关系数 $r(s, t) \neq 1$. 在 $[T_1, T_2]$ 上方差函数 $\sigma^2(t) > 0$ 有 m 个局部极大点依次为

$$T_1 < t_1 < t_2 < \dots < t_m < T_2,$$

简记 $\sigma(t_i) = \sigma_i$. 假定存在 $v = v(u) \uparrow \infty (u \uparrow \infty)$, 使下列极限存在为非零实数: 对 $1 \leq i \leq m$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{u^2}{v} \sigma'(t) = g_i, \quad t \text{ 介于 } t_i \text{ 与 } t_i + s/v \text{ 之间}$$

与

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{u^2}{v} (\Gamma(t_i + s/v, t))'_t = h_i, \quad t \in (t_i + s/v, t_i + s'/v),$$

其中实数 $s < s'$.

引入以下记号: 将 $[T_1, T_2]$ 分成 m 个不相交的区间 $I_1, \dots, I_m$ 使 $t_i \in I_i$. 令

$$J_i(u) = \{s: \sigma(s) \geq \sigma_i / \sqrt{1 + \sigma_i^2/u}\} \cap I_i, \quad 1 \leq i \leq m,$$

- 2 Narayanan A L, Sumuel F H, Gruzleski J E. Crystallization behavior of iron-containing intermetallic compounds in 319 Aluminium alloy. Metall Mater Trans, 1994, 25A: 1 761~ 1 772
- 3 Manh D Nguyen, Mayu D, Pasture A, et al. Electronic structure and hybridization effects in transition-metal-polyvalent-metal alloys. J Phys F: Met Phys, 1985, 15: 1 911~ 1 927
- 4 Maret M, P T, Pasturel A. Structure of liquid Al₈₀Ni₂₀ alloy. Phys Rev B, 1990, 42: 1 598~ 1 604
- 5 Maret M, Pasturel A, Senillou C, et al. Partial structure factors of liquid Al₈₀(Mn_x(FeCr)_{1-x})₂₀ alloys. J Phys France, 1989, 50: 295~ 310
- 6 Robertson J L, Moss S C, Kreider K G. Comparison of amorphous and quasicrystalline films of sputtered Al_{0.72}Mn_{0.22}Si_{0.06}. Phys Rev Lett, 1988, 60: 2 062~ 2 065
- 7 Hsieh H Y, Egami T, He Y, et al. Short range ordering in amorphous Al₉₀Fe_xCo_{1-x}. J Non-Cryst Solids, 1991, 135: 248~ 254
- 8 Шт А шт а • •, •• АБШТ КЦ • •, • Шт а ошт а • •. • ШТКШ аШ • а • Шт а • • • КОКШТ ШТШЦ • • а КОШ КЦ ЦКШ КЦ • А оа •, 1986, 31(7): 1 045~ 1 051
- 9 蒙多尔福 LF 著. 王祝堂, 等译. 铝合金的组织与性能. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 244~ 245
- 10 Wasada Y. The structure of non-crystalline materials. New York: McGraw-Hill, 1980. 27~ 36
- 11 Hoyer W, Jodicke R. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys. J Non-cryst Solids, 1995, 192/193: 102~ 105
- 12 Black P J, Cundall J A. The structure of aluminium-iron alloys. Acta Cryst, 1966, 20: 417~ 424
- 13 McKamey C G, DeVan J H, Tortorelli P F, et al. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. J Mater Res, 1991, 6(8): 1 779~ 1 978
- 14 Egami T. The atomic structure of aluminum based metallic glasses and universal criterion for glass formation. J Non-Cryst Solids, 1996, 205/207: 575~ 582

(1997-06-01 收稿, 1997-12-04 收修改稿)