

液态纯铁的微观原子模型

王焕荣 叶以富* 王伟民 秦敬玉

(山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061. * 联系人, Email: Yeyifu@dms.sdut.edu.cn)

摘要 利用 q - q 液态金属 X 射线衍射仪研究纯 Fe 的液态结构, 获得了衍射强度、结构因子、双体分布函数以及配位数和原子间距离. 研究表明, 在液态纯铁的结构因子曲线上也存在着预峰(pre-peak). 预峰的出现是熔体中存在中程序的标志. 根据预峰的特性, 提出了液态纯 Fe 结构的原子模型, 即共享顶点体心立方结构与无规密堆积原子分布的加和.

关键词 液态金属 结构因子 预峰 X 射线衍射

液态金属结构研究的重要性已日益引起人们的广泛关注. 因为实验表明, 金属材料使用性能的优劣取决于它的微观组织, 而要寻求其最根本的原因, 则要追溯到金属在熔化时的组织结构随温度的变化情况. 因此研究金属材料的结构在高温条件下随温度变化的规律, 对于寻找控制材料凝固的最佳温度和冷却速率, 以获得最好的材料性能和挖掘现有材料的内在潜力具有重要意义.

纯铁是工业中最常用也是最重要的原材料之一, 在国民经济中发挥着重要的作用. 有关纯铁液态结构方面的报道相对较多. 但是, 在已发表的有关文献中, 绝大多数学者都认为液态纯铁结构因子曲线上没有预峰^[1]. 主要原因是由于早期关于预峰的研究还不够深入, 对这一现象未引起足够的重视; 另外绝大多数学者可能认为这种现象是由实验误差所引起的, 从而在处理衍射原始强度曲线时将其平滑处理掉了. 本文通过 X 射线衍射实验发现, 液态纯铁在结构因子的小 Q 处存在着预峰. 尽管预峰的起源目前还没有统一的观点, 但较为相同的观点认为, 由于晶体的某种结构单元在熔化时仍保持在液态结构中, 它们之间的关联就导致了预峰的出现.

1 实验

实验所采用的原材料为纯铁(质量分数为 99.9%), 经适当处理并除去氧化皮, 然后在高温 X 射线衍射仪上进行测试. ДРАЖМ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. 该仪器的主要性能指标如下: 采样时间精度为 0.001 s, 角度精度为 0.001°, 温度精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 最高温度在 1 800°C 左右. 仪器的高温样品室主要包括钨片均热罩、钽片加热体、W-Rh 热电偶和水冷电极. 为了减小铁的表面张力的影响, 采用尺寸为 25 mm $\times$ 30 mm $\times$ 8 mm 的较大的 Al_2O_3 样品池. 实验时样品以 20°C/min 左右的速度加热至 1 550°C 并保温约 40 min, X 射线的照射时间约 1.5 h.

2 数据处理

对液态和非晶态物质, 其测量的 X 射线衍射强度的数据分析已有很常规的方法^[2]. 为了讨论的方便, 下面给出一些要点. 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个原子的相干散射强度 $I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q)$. 该强度是与 X 射线散射强度的结构敏感部分相关的一个量. Compton 散射利用 Crome 和 Mann 给出的值修正^[3].

$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (1)$$

$$S(Q) - 1 = i(Q) = \frac{I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2}, \quad (2)$$

其中 f 为原子的散射因子, $\langle f^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2$, $\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i \right)^2$, c_i 为 i 型原子的原子份数; $r(r)$ 和 r_0 分别为原子全密度函数和平均原子数密度, Q 为散射矢量, 其模为 $|Q| = 4\pi \sin q / \lambda$, λ 是入射 X 射线的波长, $2q$ 为散射角; $S(Q)$ 为结构因子, $i(Q)$ 通常称为干涉函数.

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

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\delta} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (3)$$

配位数的计算公式为

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

式中 r_0 和 r_{min} 分别是径向分布函数第 1 峰左右两边最近的零点和极小点的位置, (1)~(3)式出自文献[2], (4)式出自文献[1].

3 结果与讨论

图 1~3 分别为实验所得到的液态纯铁的衍射原始强度曲线、结构因子曲线和双体分布函数曲线.

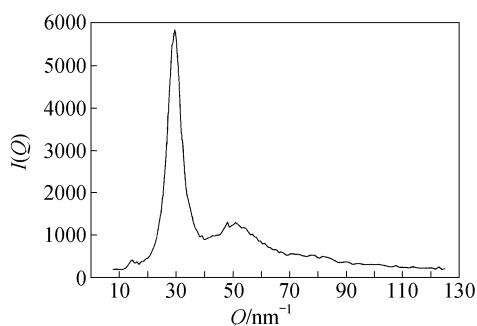


图 1 液态 Fe 的 X 射线衍射原始强度

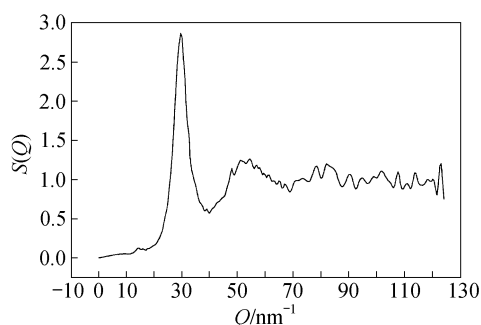


图 2 液态 Fe 的结构因子 $S(Q)$

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 1 区间为 $5 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$. 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 2 区间为 $20 \sim 60 \text{ nm}^{-1}$, 短程序的信息主要集中在这一区间, 尤其是在第 1 峰上. 第 3 区间为 $60 \sim 120 \text{ nm}^{-1}$, 它反映的是短程序尺度以内的信息. 对于 X 射线衍射实验, 第 3 区间的信息量小而误差大, 一般不予讨论^[3].

根据对液体 $\text{Al}_{80}(\text{FeCr})_{20}$ ^[4] 的研究结果, 第 1 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. 对于液态纯铁结构因子上的突起, 本文沿用文献[4]的说法, 仍称其为预峰.

从图 1 和 2 可以看出, 在液态纯铁衍射原始强度曲线和结构因子曲线上约 $Q=14.6\text{ nm}^{-1}$ 处存在着一个预峰. 这一结果与文献[5, 6]较为相似.

图 3 为纯铁在 $1\,550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的双体分布函数 $g(r)$, 根据计算可以得到纯铁的最近邻距离 $r_1=0.261\text{ nm}$ 和配位数 $N_1=9.133$, 与文献[1]的最近邻距离非常相近, 而配位数的差别较大. 但配位数 N_1 与文献[7]所报道的纯铁的配位数为 9.0 相吻合, 从而说明实验结果是较为可靠的.

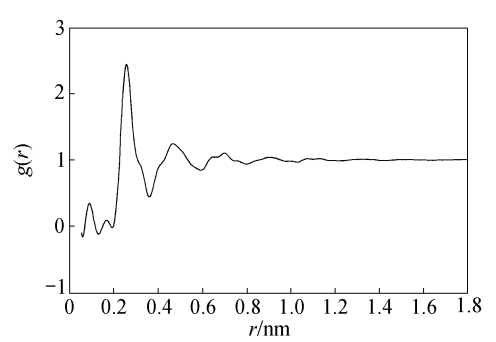


图 3 液态 Fe 的双体分布函数 $g(r)$

表 1 列出了实验所得的液态结构部分参数与文献[1]所报道结果的比较.

表 1 Fe 的液态结构主要参数比较

	温 度/ $^{\circ}\text{C}$	最近邻距离 r_1/nm	配位数 N_1	第 1 峰位置 Q_1/nm^{-1}	预峰位置 Q_p/nm^{-1}
实验值	1 550	0.261	9.133	0.295	14.6
文献[1]	1 550	0.258	10.6	0.298	
误差值	0	1.16%	13.84%	1.01%	

综合比较可以看出, 纯铁熔化以后, 其配位数略有增加, 说明原子之间的堆积密度增加. 液态纯铁结构因子曲线最典型的特征就是在小 Q 处存在一预峰. $S(Q)$ 是非晶态或液态物质的结构信息在倒易空间的表现, 小波矢量 Q 的信息对应于实空间大 r 处结构的相关性. 预峰是同类原子之间关联的表现. 若同类原子间距为 d_{A-A} , 则预峰的位置由下式决定^[8]:

$$Q_p=7.75/d_{A-A}. \tag{5}$$

在液态纯铁中, $Q_p=14.6\text{ nm}^{-1}$ 所对应的实空间尺度为 $d_{A-A}=0.529\text{ nm}$, 即两个铁原子之间的距离 $d_{\text{Fe-Fe}}=0.529\text{ nm}$ (实验值).

因为纯铁在接近液相线温度时转变为 $d\text{-Fe}$, 具有体心立方结构. 当稍高于液相线温度熔化时, 部分 $d\text{-Fe}$ 可能保留在铁熔体中. 这样的体心立方原子团聚集到一起, 形成一个更大的原子团簇, 而原子团簇之间的排列及取向不具有长程序.

图 4 是根据上述讨论所建立的液态纯 Fe 的原子团簇几何模型. 图 5 则是液态纯 Fe 的结构示意图. 在 Fe 原子团簇几何模型中, 其中的一个 Fe 原子位于立方体中心, 其余 8 个 Fe 原子则位于顶点上, 形成一个简单体心立方结构. 取铁原子的最近邻距离即体对角线的一半为 0.261

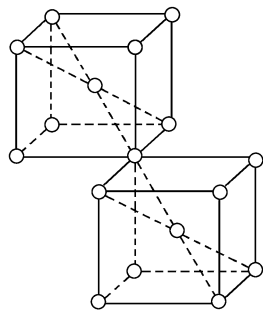


图 4 液态纯 Fe 原子团结构模型

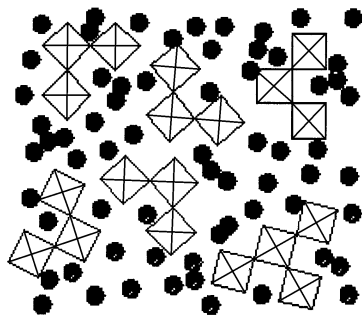


图 5 液态纯 Fe 结构示意图

nm, 则立方体的棱长为 0.301 nm. 晶胞沿如图所示的体对角线方向平移一个对角线的距离, 即两个晶胞共享一个顶点, 则位于中心的两个 Fe 原子之间的距离为 0.522 nm(计算值), 与实验所得到的 $d_{\text{Fe-Fe}} = 0.529 \text{ nm}$ 相比, 误差仅为 1.3%. 若沿面对角线方向平移一个对角线的距离, 则所得到的 $d_{\text{Fe-Fe}} = 0.370 \text{ nm}$, 与实验值之间相差较大. 由此可以设想, 在纯铁熔体中存在着类似于高温 $d\text{-Fe}$ 的简单体心立方结构的原子团簇, 原子团簇之间的 Fe 原子则呈无规分布.

在通常情况下, 不同的金属或合金熔体产生预峰现象的原因不尽相同. 如 Mg 基合金熔体结构因子上的预峰被认为是由于熔体中的化学短程序引起的^[9], 而 K-Pb 的预峰随温度变化则被认为是液体中发生了相变^[10]. 根据上述分析, 对于熔融纯铁结构因子上出现的预峰可以认为是与熔体中的化学键有关, 即预峰产生的直接原因是原子集团中中心铁原子之间的相互作用.

早期的研究者由于没有注意到液态纯铁衍射原始强度曲线上的预峰, 从而认为纯铁的液态结构与 Al 等元素类似, 是典型的无规密堆积模型^[11]. 本文根据预峰提出的上述结构模型, 把熔体看成是由原子团簇和无序区所组成的, 具有更大的合理性. 因为根据麦克斯韦速度分布规律, 熔体中的原子不可避免地会形成较紧密排列的区域和较疏松排列的区域. 前者易于形成较大的原子集团区, 而后者则易于形成无序区.

4 结论

(1) 稍高于液相线温度的液态纯铁结构因子曲线在小 Q 区间内存在预峰.

(2) 液态纯铁结构因子曲线上的预峰是具有简单体心立方结构单元的 Fe 原子团簇之间相互作用的结果.

(3) 稍高于液相线温度的纯铁, 其微观结构为共享顶点体心立方结构组成的铁原子团簇与无规密堆积原子分布的加和.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 59871025).

参 考 文 献

- 1 Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. New York: McGraw-Hill, 1980. 27~36, 244~245
- 2 Waseda Y, Shinoda K, Sugiyama K, et al. High temperature X-ray diffraction study of melt structure of silicon. J Appl Phys, 1995, 34 (8): 4124~4128
- 3 秦敬玉, 边秀房, 王伟民, 等. 液态亚共晶铝铁合金结构因子的预峰. 科学通报, 1998, 43(13): 1445~1450
- 4 Maret M, Pasturel A, Senillou C, et al. Partial structure factors of liquid $\text{Al}_{80}(\text{Mn}_x(\text{FeCr})_{1-x})_{20}$ alloys. J Phys France, 1989, 50: 295~310
- 5 Kita Y, Zeze M, Morita Z. Structural analysis of molten Fe-Si alloys by X-ray diffraction. Transactions ISIJ, 1982, 22: 571~576
- 6 Iida T, Guthrie R. The physical properties of liquid metals. Oxford: Clarendon Press, 1993. 39~46
- 7 布·刘克斯著. 铸铁冶金学. 上海工业大学译. 北京: 机械工业出版社, 1979. 1~7
- 8 Cervinka L. Several remarks on the medium-range order in glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 232-234: 1~17
- 9 Buhler E, Lamparter P, Steeb S. X-ray diffraction study on the structure of molten $\text{Mg}_x\text{Zn}_{100-x}$ -alloys. Z Naturforsch, 1987, 42a: 507~510
- 10 Saboungi M L, Bioquist R, Volin K J, et al. Structure of liquid equiatomic potassium-lead alloy: A neutron diffraction experiment. J Chem Phys, 1987, 87 (4): 2278~2281
- 11 黄胜涛. 非晶态材料的结构和结构分析. 北京: 科学出版社, 1982. 263~332

(1999-12-06 收稿, 2000-05-08 收修改稿)