

金属间化合物 Al_5Fe_2 液固两相结构的相关性*

边秀房 秦敬玉 王伟民 刘相法 马家骥

(山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 通过对金属间化合物 Al_5Fe_2 的液态与固态 X 射线衍射结果的对比, 显示液态及固态结构之间存在密切的相关性. 合金熔体 Al_5Fe_2 中 Fe 原子的最近邻均为 Al 原子, 由此形成的原子团在空间排列成的超结构与 Al_5Fe_2 的晶体结构相似.

关键词 液体结构, 超结构, X 射线衍射

中图法分类号 TGI11.4, TGI15.23 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(1999)01-0019-22

RELATIONSHIP BETWEEN LIQUID AND SOLID STRUCTURE OF Al_5Fe_2

BIAN Xiufang, QIN Jingyu, WANG Weimin, LIU Xiangfa, MA Jiayi

College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Jinan 250061

Correspondent: BIAN Xiufang, professor, E-mail: xfbian@dms.sdut.edu.cn

Manuscript received 1998-04-22, in revised form 1998-08-11

ABSTRACT The close relationship between liquid structure and solid structure of Al_5Fe_2 has been found by a comparison of the results from the X-ray scattering. The nearest neighbours of Fe in the melt Al_5Fe_2 are Al atoms. The superstructure resulted from clusters of Al_5Fe_2 is similar to the solid structure of Al_5Fe_2 .

KEY WORDS liquid structure, superstructure, X-ray diffraction

液体结构研究涉及相变、材料科学与工程以及物理学三个方面^[1]. 液固相变是非常重要的相变之一, 相变的条件、方向和历程都与液态和固态结构有密切关系. 从材料科学与工程的角度来看, 材料的性能往往取决于对熔体的各种处理. 液体的输运特性与其结构的关系则一直是凝聚态物理方面感兴趣的课题.

液体结构与固体(晶体)结构之间存在明显的差别, 液体结构的典型特征是不存在平移对称性. 实验发现, 液态和固体结构之间的联系不仅仅是在原子最近邻上存在相似性, 而且对于某些熔体来说在中程序尺度上也存在关联^[2]. 认识这种联系对于了解液固相变的微观机制, 把握相变的条件和方向, 生产高质量的材料或产生新的物相(如准晶、非晶和其它亚稳相等)具有重要意义.

从相图^[3]上看, Al_5Fe_2 合金具有特殊性, 是 Al-Fe 合金系中金属间化合物熔点最高的, 且固态无相变. 这说明

Fe-Al 异种原子之间的电子杂化作用强, 化学键不易被破坏. 这与量子力学的计算结果^[4]一致. 另外, 文献^[5]表明, 根据合金液体结构的微观多相模型, Al_5Fe_2 熔体是一边界合金, 具有单相组织. 与其它成分的合金相比, 其预峰的高度与位置显示出较大的差异.

上述特点使得利用 Al_5Fe_2 来研究液固结构之间的联系比较直接.

1 实验方法与数据处理

本实验所用的 - 液态金属 X 射线衍射仪的性能与误差分析参见文献^[5].

用 99.999% 的纯铝及 99.98% 的纯铁按一定配比, 分别作成块状, 放于 8mm × 25 mm × 30 mm 的坩埚内. 在光谱纯氦气下于 1650 °C 熔化后保温 1 h, 再降温到 1550 °C, 保温 20 min 后开始进行 X 射线衍射实验. 将冷却至室温的晶体取样观察金相, 是单相组织. 再将此晶体压碎, 在衍射仪上取得固体 X 射线衍射强度.

数据处理的详细过程参见文献^[6]. 其主要步骤是: 进行极化和吸收以及非相干散射校正后, 再利用推广的 Krogh-Moe-Norman 方法, 将测量强度转换成以电子单位表示的每原子的相干散射强度 $I_{\text{cu}}^{\text{oh}}(Q)$

*国家自然科学基金 59671046 及山东省自然科学基金 Y96F05087

资助项目

收到初稿日期: 1998-04-22, 收到修改稿日期: 1998-08-11

作者简介: 边秀房, 男, 1953 年生, 教授, 硕士

$$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) = \sum_i \rho_i^2 \int_0^{r_{\text{min}}} 4 \pi r^2 \left[\sum_j c_j f_j f_j^*(r) - \frac{\sin(Qr)}{Qr} \right] dr \quad (1)$$

总的结构因子

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

式中, Q 是入射 X 射线的动量变化量 (nm^{-1}), $Q = 4 \sin \theta / \lambda$ (θ 是散射角, λ 是入射 X 射线的波长); $c_i = N_i / N$ (c_i 和 N_i 分别是 i 型原子分数和散射体积中 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

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

式中, $k_i = f_i / \langle f^2(Q) \rangle^{1/2}$, $\langle f^2(Q) \rangle = \sum_i c_i f_i^2$, ρ_0 和 ρ 分别是原子全密度函数和平均密度 (原子数, 10^3 nm^{-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(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.

2 实验结果和讨论

图 1a 是液态、固态 Al_5Fe_2 相 X 射线衍射强度曲线以及标准衍射线^[7], 图 1b 是液态结构因子.

图 2a, b 则分别是液态 Al_5Fe_2 的 RDF 和偶分布函数 $g(r)$. RDF 第一峰下的面积为平均配位数 N_{min} , 由式(4)给出; $g(r)$ 第一峰位置 r_1 为原子间平均最近邻距离.

从图 1a 可以看出, Al_5Fe_2 液体的衍射花样除了第一峰比较尖锐外, 其它的峰已经变得较为平坦. 固体的衍射花样有五条尖锐的峰, 其中位于 $Q = 110 \text{ nm}^{-1}$ 处的峰尚未在文献中找到对应, 因而其来源不明. 将固体衍射花样与标准衍射谱相比, 分辨率明显降低, 位置相近的衍射线不能被分辨出来, 这与固体样品中所含的大量位错、应力以及样品的尺寸分布有关.

合金 Al_5Fe_2 熔体的衍射主峰的位置 (28.75 nm^{-1}) 与室温固体的衍射主峰 (28.61 nm^{-1}) 符合很好, 而峰宽变大. 这两个峰又与标准谱所给出的两条最强衍射线 (29.78

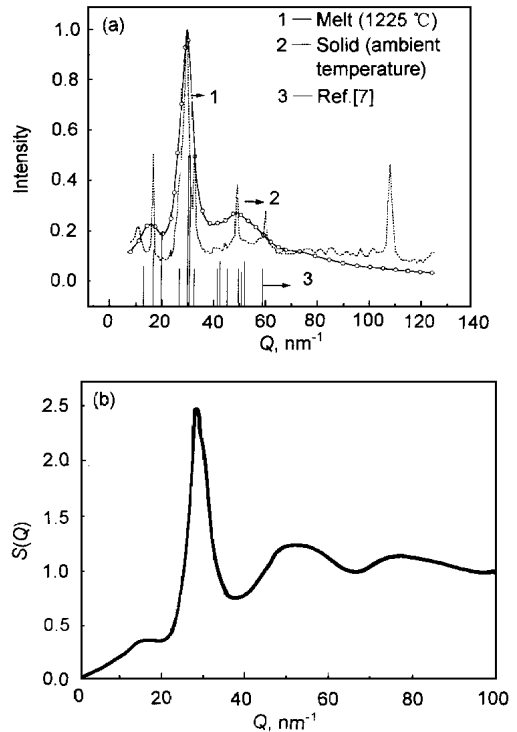


图 1 合金 Al_5Fe_2 在 1225 °C 时的 X 射线衍射图样及结构因子
Fig. 1 X-ray scattering intensity (a) and structure factor (b) of Al_5Fe_2 at 1225 °C

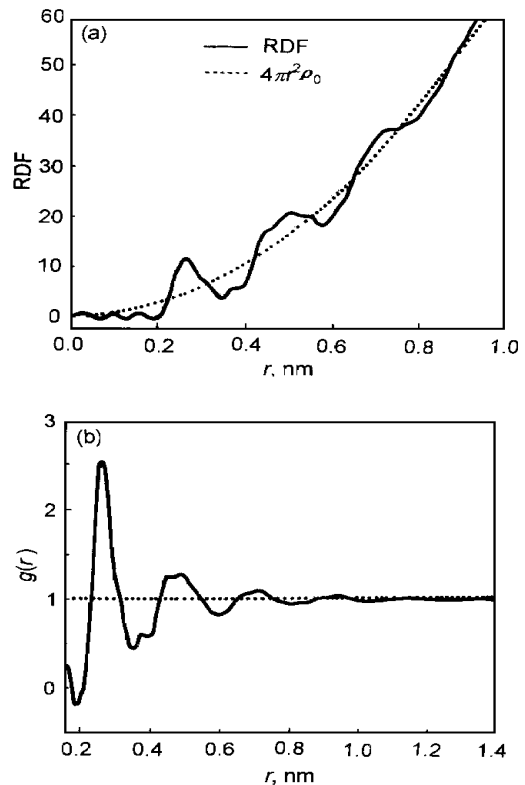


图 2 1225 °C Al_5Fe_2 熔体的径向分布函数及其偶分布函数
Fig. 2 Radial distribution function (a) and pair distribution function (b) of Al_5Fe_2 at 1225 °C

和 30.65 nm^{-1} 符合较好. 在 $40-60 \text{ nm}^{-1}$ 的区间内, 可以分辨出液体曲线的第二峰, 固体曲线的第二、三两峰, 以及标准谱的几条衍射线. 特别值得注意的是在 $10-20 \text{ nm}^{-1}$ 区间内(简称小角部分)三种衍射花样的对应情况. 液体曲线于 $Q = 14.9 \text{ nm}^{-1}$ 处呈现预峰, 固体曲线在 16 nm^{-1} 处呈现一个尖峰, 而标准谱分别在 $12.82, 16.49$ 和 19.6 nm^{-1} 处存在三条较强衍射线.

图 1a 表明, 液体衍射花样与固体衍射花样之间的对应非常好, 合金 Al_5Fe_2 熔体与其固体在结构上存在大的相似性. 一般液体结构的特征是具有短程序, 晶体则不仅有短程序而且有长程序. 在衍射曲线上, 短程序的主要表现是在 $25-35 \text{ nm}^{-1}$ 区间内存在明锐的第一峰, 在实空间, 短程序表现在偶分布函数 $g(r)$ 具有明锐的第一峰. 上述分析说明, 合金 Al_5Fe_2 的液体结构与其晶体结构在短程序尺度上是类似的. 然而短程序的相似性在一般液体结构与固体结构的关系中是常见的. 在衍射曲线的第一峰区域的相似性一般主要说明液体结构与晶体结构在拓扑结构上的相似性, 即液体与相应晶体的平均配位数基本相同, 但是不能说明化学序的相似性. 第一峰的半宽度 $Q = 7.10 \text{ nm}^{-1}$, 所决定的拓扑序尺度为 $\lambda = 2 / Q = 0.885 \text{ nm}$.

在液体或非晶态固体中, 化合物的形成或化学序在衍射曲线上的表现是在 $10-20 \text{ nm}^{-1}$ 区间内出现预峰^[2]. 与此对应, 具有超结构的合金 X 射线衍射花样也在这一区间内表现出超结构的信息, 因而也可以说预峰的出现表示固体的超结构在液体中仍然部分保持着^[8].

在图 1a 中, 3 和 2 两类衍射线都在小角部分出现峰, 当发生固液相变后, 这些峰展宽, 演变成液体衍射曲线上的预峰. 这表明液体中存在超结构效应, 不同元素在液体中的排列存在一定程度的有序. 根据文献[9]的方法, 从图 1b 求出预峰的位置 $Q_p = 14.0 \text{ nm}^{-1}$, 预峰的半宽度为 $Q = 7.64 \text{ nm}^{-1}$, 化学序的准周期 $\lambda = 2 / Q_p = 0.449 \text{ nm}$, 化学序的扩展范围 $\lambda = 2 / Q = 0.822 \text{ nm}$, 比拓扑序的扩展范围稍小. 根据文献[10]中程序的尺度是 $0.5-1.0 \text{ nm}$, 所以化学序与拓扑序都是中程序.

由文献[9]可知, 准周期主要由 Fe-Fe 原子之间的距离决定. 当准周期为 0.49 nm 时, 超结构由图 3 所示的结构单元按共享顶点的方式连接, 形成网络. 结构单元是由 8 个 Al 原子位于顶点组成的立方体, Fe 原子处于立方体的中心, 立方体的棱长约为 0.286 nm . 如果结构单元按照棱共享的方式扩展, 准周期为 0.404 nm . 与文献[9]的结果相比, 可以认为低温时 Al_5Fe_2 的熔体中的超结构是上述两种结构单元连接方式的混合, 高温时则主要是结构单元顶点共享的超结构.

这种超结构的主要特征是 Fe-Al 之间的距离 $d_{\text{Fe-Al}} = 0.448 \text{ nm}$, 与晶体 $\text{Al}_3\text{Fe}^{[11]}$ 和 $\text{Al}_5\text{Fe}_2^{[12]}$ 中 Fe-Al 之间的距离基本相同. $d_{\text{Fe-Al}}$ 保持不变的原因是 Fe 的 d 电子与 Al 的 sp 电子之间存在强的杂化作用. 这种杂化作用使得同类

原子相互排斥, 异类原子相互吸引, 并且 $d_{\text{Fe-Al}} < (d_{\text{Fe-Fe}} + d_{\text{Al-Al}}) / 2$. 因此 Al-Fe 合金熔体中 Fe 原子周围几乎完全由 Al 原子配位, 图 3 所示的结构单元只是一个理想模型.

Al-Fe 合金熔体中存在上述原子团簇的设想, 得到了其它研究工作的支持. Egami^[13] 利用 $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Ce}_3$ 非晶体的结构数据, 认为 Al-Fe 合金熔体中存在 Al_6Fe 原子团簇. Turnbull^[14] 由粘度实验数据得到 Fe 周围 Al 的配位数为 7, 根据膨胀实验数据推测的配位数为 12. Fe 在液体 Al 中的扩散存在反常行为^[15], 与 Cu 在 Al 中的扩散系数相比, Fe 的扩散系数仅为 Cu 的 $1/3$. 这些都支持 Al-Fe 合金熔体中存在类似图 3 所示的原子团. 图 3 所示的原子团甚至在 $\text{Al}_3\text{Fe}^{[11]}$ 的晶体中也存在.

由结构单元所连接成的超结构与 Al_5Fe_2 晶体结构是相似的, 两种超结构在实空间的排列都是 Fe 原子被 Al 包围, 几何上取决于长度等于 0.448 nm 的 $d_{\text{Fe-Al}}$ 化学键.

表 1 列出了原子间平均最近邻距离 r_1 和平均配位数 N_{min} . 可以看出, 尽管在熔化前 Al 是面心立方而 Fe 是体心立方, 但是熔化后的 N_{min} 都在 12 左右, 为密排结构. 而 Al_5Fe_2 熔化后的 N_{min} 为 9.61, 结构的致密度明显小于上述两种熔体. 化学键较强的熔体的配位数一般较小. 如果 Al_5Fe_2 的熔体结构是无规密堆积的, 则原子间平均最近邻距离 r_1 应接近 0.275 nm , 比实验值 0.263 nm 明显偏高. 这也反映出 Fe-Al 之间距离减小和化学键较强.

文献[12]认为, Al-Fe 合金熔体中保存着 Al_5Fe_2 的晶体碎片. Al_5Fe_2 中原子的排列是复杂的, 在近邻距离上, Al-Al 有五种距离, Fe-Al 有四种距离, 在液体中要保持上述复杂的微观环境是困难的, 更可能的是原子的排列

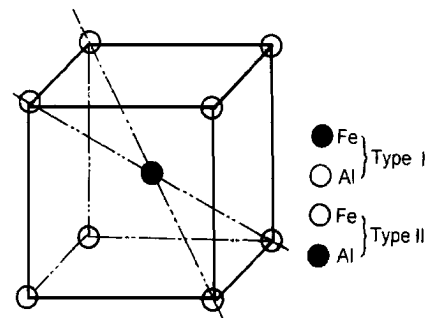


图 3 液体中超结构单元的理想模型

Fig. 3 Ideal model of superstructure cell in Al_5Fe_2 melt

表 1 熔点附近合金 Al_5Fe_2 , Al 和 Fe 熔体的结构参数

Table 1 Structure parameters of Al_5Fe_2 , Al and Fe at about melting point

Melt	$r_1, \text{ nm}$	N_{min}
Al_5Fe_2	0.263	9.61
Al	0.284	12.6
Fe	0.253	12.3

