

金属熔体原子团簇的微观热收缩机制探讨

程素娟¹, 董其国¹, 王忠华², 王 栋¹

(1. 东营职业学院, 山东 东营 257091)

(2. 东营经济技术开发区, 山东 东营 257091)

摘 要: 以多种纯金属及合金的 X 射线衍射实验结果为基础, 结合理论分析, 从自由体积的角度探讨金属熔体原子团簇的微观热收缩现象, 进一步揭示微观热收缩的本质及机制: 熔体中原子团簇的微观热收缩, 是熔体中自由体积膨胀较之宏观体积膨胀更为严重的结果, 团簇结构的变化是导致其出现热收缩的根本原因。

关键词: 熔体; 团簇; 微观热收缩; 自由体积; X 射线衍射

中图分类号: TG146.4⁺31; TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0219-05

金属熔体在熔点以上一定温度范围内, 随着温度的升高, 原子最近邻的距离, 即原子间距不是增大而是减小, 原子团簇收缩, 这一现象定义为金属熔体中原子团簇的“微观热收缩”。作者在文献[1]中首次提出了这种现象, 并对此现象进行了较为系统的研究^[2-5], 发现纯金属 In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn 等在液相线以上较大温度范围内, 原子团簇都存在微观热收缩现象, 不同金属具有不同的热收缩程度及特征^[6]; Cu、Al、Sn 等合金元素对于纯 In 熔体原子团簇的微观热收缩具有一定影响^[3]; 在 Cu-12%In (原子分数, 下同) 和 Cu-23%In 两种合金熔体中, Cu-Cu 类原子团簇随温度的升高发生微观热收缩, 微观热收缩与团簇“热扩散”并存^[2]。

原子团簇的微观热收缩现象已引起有关人员的高度关注, 但是由于此项研究工作刚刚展开, 人们对于它的认识还非常肤浅。近年来在液态金属的研究方面已取得较大进展^[7-13], 但是关于原子团簇微观热收缩方面的报道极少, 有关热收缩机制的探讨目前尚未见报道。

Eyring^[14]等人在液态物质中提出了自由体积的概念, 这是一个与固态中空穴不完全一致的概念。本实验在前期大量实验的基础上, 结合理论分析, 从自由体积的角度来探讨纯金属熔体原子团簇的微观热收缩现象, 进一步揭示微观热收缩的本质及机制, 以期帮助人们理解此现象, 进而了解其对于金属凝固过程的影响并加以控制。

1 自由体积理论

20 世纪 30 年代, 普林斯顿大学的 Eyring^[14]提出: 液体中增加一个“分子洞”, 体系增加的自由能与蒸发一个分子到蒸汽中时体系增加的自由能是相当的。从而认为, 蒸汽中液体分子的浓度与液体中空洞的浓度是一样的。一个分子在空白的体积内具有更高的熵(因为它能向周围很多的方向自由移动), 这表明该分子能达到多种状态, 而不引起能量的增加, 故称空白体积为“自由体积”。同样, 空洞可在液体中具有很多位置, 使体系的能量不变。这些空洞能很自由迅速的移动, 其速度与分子在相应温度下的速度相当; 而空洞以外的液体则接近于晶体, 且或多或少的具有明确的晶格排列。然而, 在空位旁边的原子可以跳进空洞所占的体积, 后面留下一个空洞, 这个过程可以连续进行。

1951 年, Doolittle^[15]意识到, 如用液体中的自由体积替代温度作为主要变量来研究液体物理性质的变化, 将得到更加简单的关系式。Doolittle^[16]认为自由体积是液体在没有相变的条件下, 由于热膨胀而引起的体积增加的那部分体积。相对自由体积比定义为:

$$v_f/v_0 = (v - v_0)/v_0 \quad (1)$$

式中, v_f 是每克液体中的自由体积的总和, v_0 是每克液体外推至绝对 0 度时的体积, v 是每克液体在任意温度下的体积。

Doolittle^[16]又推导出粘度与自由体积这一著名的关系式:

$$\eta = Ae^{B/(v_f/v_0)} \quad (2)$$

收稿日期: 2009-05-20

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(20070410360); 山东省博士后科研项目择优资助项目(200603008); 山东省教育厅科技计划项目

作者简介: 程素娟, 女, 1970 年生, 博士, 教授, 东营职业学院工业工程系, 山东 东营 257091, 电话: 0546-8083307, E-mail: chsj@sdu.edu.cn

式中, η 为粘度系数, v_f/v_0 为相对自由体积比, A, B 对于简单物质而言是常数。

Cohen^[17]继承和发展了 Eyring 及 Doolittle 关于液体中自由体积的理论, 并用“自由体积”这一工具来分析液体的结构与有关的物理性能如粘度、扩散系数等, 以及液体-非晶态结构转变。在使用自由体积这一概念时, 有 4 点假设: (1) 每一个分子皆具有一个容纳自己的体积 v ; (2) 当 v 达到某临界值 v_c , 超出的部分可以认为是自由的; (3) 分子的移动是液体中的空洞的体积大于某个临界值 v^* , 基本上与分子体积 v_m 相当时才发生, 从而导致其中自由体积的重新分布; (4) 自由体积的重新分布不消耗局域自由能。

第一条假设当每一分子在其近邻原子所限定的范围(常称作“胞”或“笼”)内运动时是有效的。Kirkwood 认为这些“胞”存在于液体中^[18], 并为简化之, 认为分子“胞”是相似的, 形成了有规律的点阵, 并给出了自由能:

$$F = \sum_i f_i - TS_c \quad (3)$$

式中, f_i 是分子在“胞”内运动时的自由能, S_c 是共有熵, T 是温度。上面的假设经过分子动力学的模拟计算得到了支持。

多个事实表明, 在液体的凝聚程度足够高的情况下, 液体中存在分子“胞”结构, 这一点可以对第一条假设做一些修正, 可以认为, 上式中的一个分子胞的 f_i 只与其体积有关, 如 $f_i=f(v)$, 则体系的自由能为:

$$F = N \int P(v)[f(v) + kT \ln P(v)]dv - TS_c \quad (4)$$

式中, $P(v)$ 指 1 个分子胞具有体积 v 的可能性, 自由能函数 $f(v)$ 有两个部分组成, 一部分为将分子从分子胞体积 v 内移走要耗去的能 $f_0(v)$, 另一部分是把分子胞的体积从平均体积 v_1 增加到体积 v 时所需要的能 $f_1(v)$ 。为简化起见, 模型的自由能为:

$$f(v) = \begin{cases} f_0 + 0.5k(v-v_0)^2, & v < v_c \\ f_0 + 0.5k(v-v_0)^2 + \xi(v-v_c), & v > v_c \end{cases} \quad (5)$$

式中, 参数 $f_0, v_0, k, v_0 < v_c < v_1$, 是温度与粒子密度的函数, f_0 和 v_0 是不相干的。由上式可知, 把分子胞分为两类, 一类是 $v > v_c$, 可称之为类液体, 另一类 $v < v_c$, 可称之为类固体。只有类液体才有自由体积, 可表示为:

$$v_f = v - v_c, v > v_c \quad (6)$$

2 原子团簇的微观热收缩机制

随着温度的升高, 金属熔体的宏观体积与密度发

生变化, 文献[19]提及的大量实验表明, 液态金属的宏观体积和密度与温度之间的关系可用下列公式表达:

$$\rho = \rho_m + \lambda(T - T_m) \quad (7)$$

$$V = V_m[1 + \alpha_m(T - T_m)] \quad (8)$$

式中: T ——熔点以上任意温度;

T_m ——金属的熔点;

ρ ——任意温度 T 下熔体的密度;

ρ_m ——在熔点 T_m 时熔体的密度;

V ——任意温度 T 下熔体的体积;

V_m ——处于熔点时熔体的体积;

λ ——温度系数, 在整个液相区内, λ 不是一个常数, 而是有一个范围;

α_m ——膨胀系数, 可以用下式表示:

$$\alpha_m = -\lambda / \rho_m \quad (9)$$

$$-\lambda = -(\partial \rho / \partial T)_p$$

表 1 给出了所研究的几种纯金属的与热膨胀有关的参数^[19]。

由表中数据以及式(7)和(8)可知, 对于金属 In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn、Ga 来说, 随着温度的升高, 熔体发生的变化都是宏观体积膨胀, 密度减小。

根据 X 射线衍射分析^[6], 金属 In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn、Ga 的微观变化可分为两种情况: 一种是熔体的平均最近邻原子间距 r_1 和原子配位数 N_s 随着温度的升高总体上呈现增加的趋势, 原子团簇膨胀, 团簇内的原子密度减小, Ga 属于这一类; 另一种是 r_1 和 N_s 随着温度的升高总体上呈现减小的趋势, 原子团簇收缩, 团簇内的原子密度增大, In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn 属于这种情况。

对于第二种情况, 随着温度的升高, 金属 In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn 熔体的宏观体积膨胀, 密度减小, 而原子团簇发生了微观热收缩, 微观密度增大。宏观热膨胀与微观热收缩同时存在于熔体中, 二者并不矛

表 1 几种液态纯金属的热膨胀参数

Table 1 Thermal volume expansion parameters for pure liquid metals

Metal	$\rho_m / \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$-\lambda / \times 10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$V_m / \times 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$\alpha_m / \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$
Ga	6.10	5.1-7.3	11.4	0.92
In	7.03	6.8-9.4	16.3	0.97
Ge	5.49	4.7-4.9	13.2	0.89
Ag	9.33	9.1-9.7	11.6	0.98
Cu	8.00	7.2-10.0	7.94	1.0
Al	2.38	2.4-4.0	11.3	1.5
Sn	6.98	5.4-7.1	17.0	0.87

盾，这种现象可由自由体积理论来很好地解释。

根据自由体积理论以及液态结构的研究成果，在液态金属中真正处于杂乱状态的原子数目很少，大多数原子由于相互作用而聚集，形成具有一定结构的原子团簇，熔体可认为是由大量的原子团簇、自由体积以及极少量的自由原子所组成，如图 1 所示。

随着温度的升高，自由体积会发生变化，如膨胀或收缩、重新分布等，参照液体中体积膨胀的概念，可以用膨胀系数 α_f 来描述自由体积的膨胀， α_f 可以由下式得到^[20]：

$$\alpha_f = \Delta V_f / (V_f \Delta T) = -(1/N)(\Delta N / \Delta T) \quad (10)$$

式中， V_f 为自由体积， ΔV_f 为自由体积的变化量， N 为原子配位数， ΔN 为原子配位数的变化量。

根据式(10)，自由体积随温度的变化与原子配位数的变化密切相关。随着温度的升高，如果原子配位数 N 增加，膨胀系数 α_f 为负值，则自由体积收缩；如果 N 减小，膨胀系数 α_f 为正值，则自由体积膨胀。

随着温度的升高，熔体的宏观体积与熔体内的自由体积均发生变化，两种变化综合作用的结果即导致了原子团簇尺寸的变化。在宏观体积膨胀和自由体积收缩的情况下，原子团簇必然膨胀，金属 Ga 即属于这种情况；在宏观体积膨胀和自由体积也膨胀的情况下，原子团簇是膨胀还是收缩，就要看宏观体积膨胀与自由体积膨胀哪一个的作用更大，反映在原子间距的变化上，可以用下列数学表达式来定量的计算^[20]：

$$\Delta r_1 = (r_1/3)(\Delta V/V_m - \Delta V_f/V_f) = (r_1/3)(\alpha_m - \alpha_f)\Delta T = (\Delta r_1)_m - (\Delta r_1)_f \quad (11)$$

式中： ΔT ——熔点以上的过热度， $\Delta T = T - T_m$ ；

Δr_1 ——过热度 ΔT 时的原子间距变化量；

$(\Delta r_1)_m$ ——由于宏观体积膨胀引起的原子间距变化量， $(\Delta r_1)_m = (r_1/3)\alpha_m\Delta T$ ；

$(\Delta r_1)_f$ ——由于自由体积膨胀引起的原子间距变

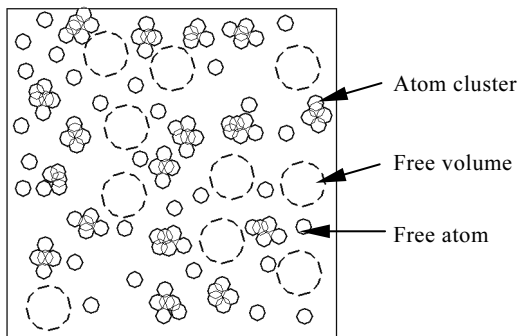


图 1 熔体微观结构示意图

Fig.1 Micro-structure of melt

化量， $(\Delta r_1)_f = (r_1/3)\alpha_f\Delta T$ 。

式(11)体现了原子间距随温度的变化是熔体宏观体积膨胀与自由体积膨胀综合作用的结果，宏观体积的膨胀可以通过测量熔体密度随温度的变化计算得到，自由体积的膨胀可以从原子配位数随温度的变化计算得到。如果宏观体积膨胀的作用大， $\alpha_m > \alpha_f$ ，则 $\Delta r_1 > 0$ ，原子团簇膨胀，如图 2a 所示；如果自由体积膨胀的作用大， $\alpha_m < \alpha_f$ ，则 $\Delta r_1 < 0$ ，则原子团簇收缩，如图 2b 所示。

在此说明一点，式(11)是将 Simmons 和 Balluffi^[21]用来计算固体中空穴浓度的方法应用于液体，进行定性分析是非常准确的，定量计算则会有一定偏差。

根据式(11)可以计算出熔体在温度升高过程中 r_1 的变化。以 Cu 为例^[6]，计算液态 Cu 在升温过程中的 $(\Delta r_1)_m$ ， $(\Delta r_1)_f$ 和 Δr_1 ，将计算结果示于图 3，图中“■”表示实验结果。可以看出，根据公式计算所得的液态 Cu 的 $\Delta r_1 < 0$ ，表明 r_1 随着温度的升高而减小，原子团簇发生微观热收缩，与实验结果一致， Δr_1 的计算值与实验值之间存在较小偏差。

同样可以根据式(11)对液态 In、Ge、Ag、Al、Sn 的情况进行计算，计算结果表明，这几种金属的原子间距随温度的变化都属于图 2b 所示的情况。

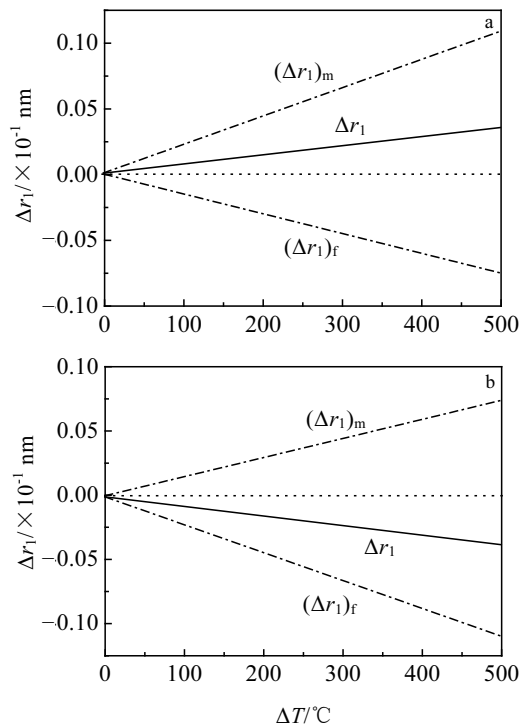


图 2 液态金属的 Δr_1 与 ΔT 的关系

Fig.2 Relationship between Δr_1 and ΔT for liquid metals: (a) $\Delta r_1 > 0$ and (b) $\Delta r_1 < 0$

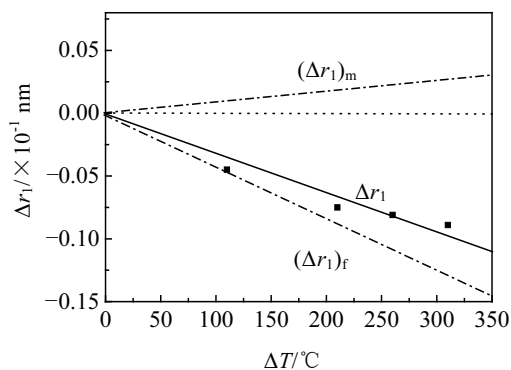


图 3 液态 Cu 的 Δr_1 与 ΔT 的关系

Fig.3 Relationship between Δr_1 and ΔT for liquid Cu

综上所述，对于 In、Ge、Ag、Cu、Al、Sn 等金属熔体来说，计算和实验的结果都表明，在液相线以上一定温度范围内，最近邻原子间距 r_1 随着温度的升高而减小，原子团簇发生微观热收缩，这是熔体中自由体积膨胀较之宏观体积膨胀更为严重的结果，原子配位数的减小起了非常重要的作用。在金属熔体中，随着温度的升高，自由体积膨胀并重新分布，而且自由体积的膨胀大于宏观体积的膨胀，致使原子团簇之间的空穴浓度增加，从而导致了原子团簇的收缩，原子团簇的微观热收缩与宏观体积膨胀同时存在。

原子团簇的微观热收缩，并不是随着温度升高团簇尺寸及体积的简单减小，它反映的是团簇结构的变化，团簇结构的变化是导致其出现热收缩的根本原因，正是团簇的结构发生了变化，才引起团簇原子间距的减小以及团簇的收缩，团簇结构的突然变化引起微观热收缩的异常，这也体现了原子团簇结构变化的复杂性和多样性。

3 结 论

1) 熔体中原子团簇的微观热收缩，是熔体中自由体积膨胀较之宏观体积膨胀更为严重的结果，原子配位数的减小起了非常重要的作用，微观热收缩与宏观体积膨胀并存，二者并不矛盾，是对立的统一。

2) 原子团簇的微观热收缩，并不是随着温度升高团簇尺寸及体积的简单减小，它反映的是团簇结构的变化，团簇结构的变化是导致其出现热收缩的根本原因，团簇结构的突然变化引起微观热收缩的异常。

参考文献 References

[1] Cheng Sujuan, Qin Xubo, Bian Xiufang *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2002, 12(3): 494

[2] Cheng Sujuan, Wang Weimin, Bian Xiufang *et al.* *Physics Letters A*[J], 2004, 331(6): 387

[3] Cheng Sujuan, Bian Xiufang, Wang Weimin *et al.* *Physica B: Physics of Condensed Matter*[J], 2005, 366(1-4): 67

[4] Cheng Sujuan, Bian Xiufang, Qin Xubo *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2002, 9(2): 85

[5] Cheng Sujuan, Bian Xiufang, Zhang Jingxiang *et al.* *Materials Letters*[J], 2003, 57(26-27): 4191

[6] Cheng Sujuan(程素娟). *Micro-Thermal Contraction of Atom Clusters in Metal Melts*(金属熔体原子团簇的微观热收缩现象)[D]. Jinan: Shandong University, 2004

[7] Bian Xiufang(边秀房), Liu Xiangfa(刘相法), Ma Jiaji(马家骥). *Heredity of Cast Metals*(铸造金属遗传学)[M]. Jinan: Shandong Technology Press, 1999: 27

[8] Qin Jingyu, Bian Xiufang, Slijusarenko S I *et al.* *J Phys: Condens Matter*[J], 1998, 10: 1211

[9] Pan Xuemin(潘学民), Bian Xiufang(边秀房), Qin Jingyu(秦敬玉) *et al.* *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2001, 17(8): 708

[10] Qin Jingyu, Bian Xiufang, Wang Weimin *et al.* *Science in China (E)*[J], 1998, 41(2): 182

[11] Li Hui, Wang G H, Zhao J J *et al.* *J Chem Phys*[J], 2002, 116(24): 10 810

[12] Brian G Moore, Afraa A Al-Quraishi. *Chem Phy*[J], 2000, 252: 337

[13] Bian Xiufang, Sun Minhua, Xue Xianying *et al.* *Materials Letters*[J], 2003, 57: 2001

[14] Eyring H. *J Chem Phys*[J], 1936(4): 238

[15] Doolittle A K. *J Appl Phys*[J], 1951, 22(12): 1471

[16] Doolittle A K. *J Appl Phys*[J], 1951, 22(12): 1471

[17] Cohen M H, Grest G S. *Phys Rev B*[J], 1979, 20(3): 1077

[18] Hill T L. *Statistical Mechanics*[M]. New York: McGraw-Hill, 1956

[19] Takamichi Iida, Roderick I L Guthrie. *The Physical Properties of Liquid Metals*[M]. Oxford: Clarendon press, 1993

[20] Ocken H, Wagner C N J. *Phys Rev*[J], 1966, 149(1): 122

[21] R O Simmons, Balluffi R W. *Phys Rev*[J], 1962, 125(3): 862

Mechanism of Micro-Thermal Contraction of Atom Clusters in Metal Melts

Cheng Sujuan¹, Dong Qiguo¹, Wang Zhonghua², Wang Dong¹

(1. Dongying Vocational College, Dongying 257091, China)

(2. Dongying Economic Development Zone, Dongying 257091, China)

Abstract: Micro-thermal contraction phenomenon of atom clusters in metal melts was discussed based on the X-ray diffraction experimental results of many pure metals and alloys, theoretical analysis and the free volume theory. The essentials and the mechanism of micro-thermal contraction were revealed. The micro-thermal contraction is the result of the expansion of free volume which is stronger than the expansion of melt volume. The structural change of clusters is the fundamental cause of thermal contraction.

Key words: melt; cluster; micro-thermal contraction; X-ray diffraction

Corresponding author: Cheng Sujuan, Ph. D., Professor, Industry Engineering Department, Dongying Vocational College, Dongying 257091, P. R. China, Tel: 0086-546-8083307, E-mail: chsj@sdu.edu.cn