

液态金属结构研究新进展*

朱震刚[†] 祖方遒 郭丽君 刘长松 单文钧

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘要 文章介绍了用内耗方法研究金属液态结构的新进展,发现了随温度变化金属液态结构发生不连续的变化,并经差热分析、X射线衍射等实验证实了这种变化.这对认知金属液态结构提供了新的实验依据.

关键词 液态结构,内耗,结构转变

The liquid structure of metals

ZHU Zhen-Gang[†] ZU Fang-Qiu GUO Li-Jun LIU Chang-Song SHAN Wen-Jun

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract An introduction to the study of liquid metal structure by means of internal friction methods is given. A discontinuous structural change with temperature is suggested and further verified by differential thermal analysis and X-ray diffraction. This provides new experimental information for understanding the structure of liquid metals.

Key words liquid structure, internal friction, structure transition

在当今的凝聚态物理学研究领域中,有关液态物质的结构、特性及其变化的本质问题研究仍属于滞后的研究领域.传统的观念认为,物质的结构从熔点到液-气临界点是随着温度和压力逐步地、连续地变化的,并且在合金状态相图中液相线以上往往只存在单一的液相区.然而,近年来大量涌现出的实验事实表明,在一些单物质(如C, Ce, Ga, Bi, Si, H₂O, SiO₂, Se以及P)中,在压力诱导下其液态结构会发生不连续变化^[1-9]. McMillan^[1]和 Soper^[6]高度评价了这些新进展对于认识、理解物质的液态结构及其相关的现象学(phenomenology)与新材料开发的重要意义.同时这也引起我们的重视和思考:在温度诱导下液态结构会不会发生不连续变化?因为,对于二元或多元合金体系来说,除了一些具有液相分离的合金体系外,在液相线以上其结构和性质不存在非连续的变化.但是在冶金实践中,人们发现钢、铁及各类有色合金的结构和性能与其母相液体的热历史(特别是加热温度的高低)相关是一种普遍现象,这可能意味着(二元)合金体系在液相线以上液态结构与温度有着紧密联系.

从2000年起,我们利用扭摆方法测定液体粘度原理^[10],对传统葛氏扭摆内耗仪进行改装,以便适合研究物质的液态结构,其改装后的装置如图1所示.其后对二元合金系熔融态粘度,即实验中的 $\tan\phi$ (ϕ 指应变与驱动应力的相位差)进行了一系列详细的有益探索,发现了一个有趣的现象,一些普通的二元系合金,如Pb-Sn, In-Sn, In-Bi等(在它们的相图上无液相分离),在连续升温过程中,熔体的 $\tan\phi$ 突然上升并出现一个明显的峰.众所周知,粘滞系数是结构敏感的物理量,连续升温过程中粘滞系数发生变化,就隐含着熔体在连续升温过程中发生了结构的转变.本文以Pb-Sn, In-Sn二元合金为例进一步说明这一物理现象.

图2是在升温速率为2.5°C/min时,Pb-Sn61.9wt%合金熔体在不同频率条件下的 $\tan\phi$ 与温度之间的关系曲线.由图2可见,该曲线上出现一个明显的峰,其峰温为670°C,且峰温基本上不随频率变

* 国家自然科学基金(批准号:10174082,10244008)资助项目

2003-01-10收到初稿,2003-02-13修回

[†] 通讯联系人, E-mail: zgzhu@issp.ac.cn

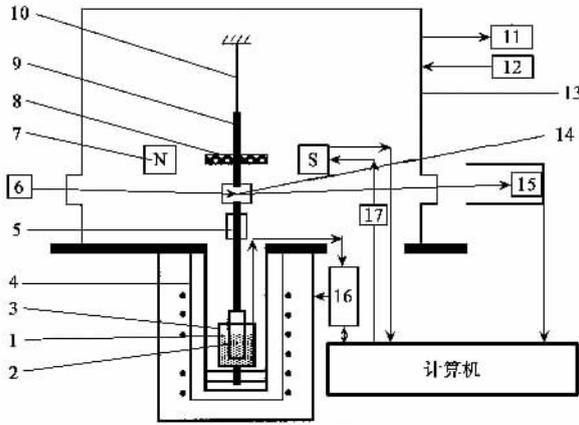


图1 液体扭摆内耗仪示意图

1—试样 2—钟罩形上扭摆 3—坩埚 4—加热炉 5—导向装置；
6—光源 7—驱动线圈 8—磁棒 9—摆杆 10—悬丝 11—真空泵；
12—保护气体 13—真空罩 14—镜子 15—光电接收器；
16—温控仪 17 驱动电源

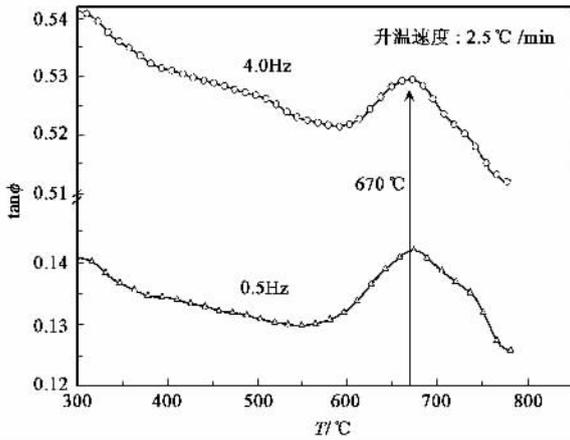


图2 Pb-Sn61.9wt%合金熔体 $\tan\phi$ 随温度的变化曲线

化,峰高随频率的增加而降低,这一特点与固态相变内耗峰的特征基本一致^[11]。这一现象表明,熔体在连续升温过程中有发生结构转变的可能。为了进一步探索 $\tan\phi$ 峰的内部机制,对相同试样进行差热分析,其升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。结果显示,合金在液相线以上存在明显的热效应,这种热效应的数值比液-固转变热效应的数值要小,但其性质是一样的(如图3所示)。比较 $\tan\phi$ 曲线和差热分析曲线,发现 $\tan\phi$ 峰温区与热效应峰温区大体一致,其差别可能是由于不同测量方法反映了不同扩散行为特征及不同升温速率引起的。这一实验结果进一步表明熔体的 $\tan\phi$ 峰可能是由熔体的结构转变引起的。X射线衍射技术是探索一定温度下合金液态统计平均结构的强大武器,但由于 Pb 元素对仪器的污染性,就目前实验条件,无法对 Pb-Sn 合金液中出现的

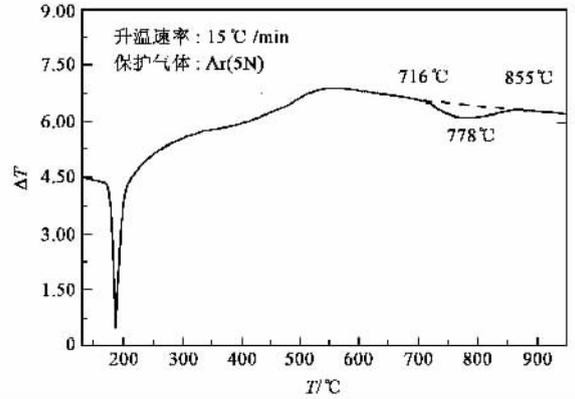


图3 Pb-Sn61.9wt%合金的差热分析曲线

结构转变及其内部机制做进一步的阐明。

但对 In-Sn 合金熔体,对其液态结构做了 X 射线分析。结果显示,合金熔体的第一近邻配位数 (N_1) 和第一近邻峰位置 (r_1) 随温度上升先减小,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现一个明显的转折,然后随温度的升高而增加,在配位数 (N_1) 和第一近邻峰位置 (r_1) 与温度的关系曲线上出现一个明显的山谷。且配位数 (N_1) 和第一近邻峰位置 (r_1) 与温度关系曲线上山谷的温区与 $\tan\phi$ 峰温区基本吻合(如图4所示)。这一现象表明,熔体中出现的 $\tan\phi$ 峰是由熔体的结构

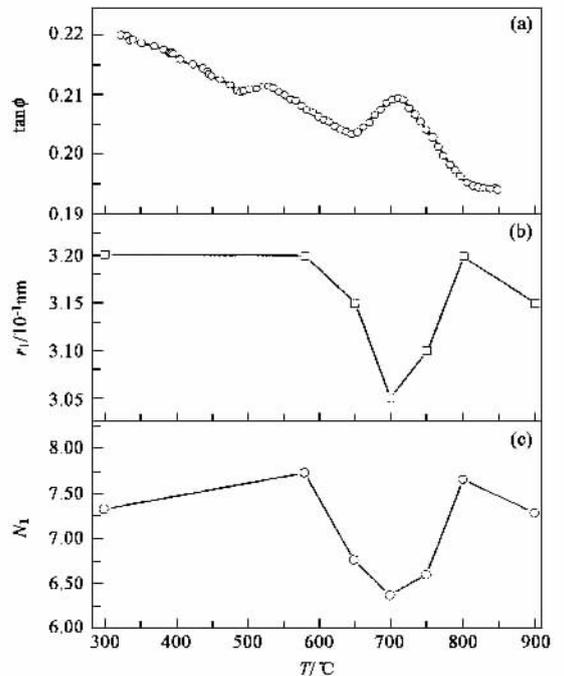


图4 In-Sn80wt%合金熔体的衍射曲线和 $\tan\phi$ 实验曲线 (a) $\tan\phi$ 与温度的关系曲线 (b) 第一近邻峰位置 (r_1) 与温度的关系曲线 (c) 配位数 (N_1) 与温度的关系曲线

转变引起的。同时也表明 In-Sn 合金液在一定的压

力下随温度会发生结构的不连续转变。

这一发现和上面提到的在压力诱导下液体结构发生不连续变化的事实告诉人们,长期以来认为“液体的结构从熔点到液-气临界点随温度和压力是连续地逐步变化”的认识是不全面的,不够准确的,应该变化。因此,这项成果对人们认知液态物质结构和性质有着重要意义,研究工作发表在文献 [10 ,12—14]上。

参 考 文 献

- [1] McMillan P. Nature ,2000 ,403 :151
 [2] Poole C A. Grande T ,McMillan P. Science ,1997 ,275 :322
 [3] Lacks D J. Phys. Rev. Lett. ,2000 ,84 :2881
 [4] Mishima O ,Stanley H E. Nature ,1998 ,392 :164
 [5] Koga K ,Tanaka H ,Zeng X C. Nature ,2000 ,408 :564

- [6] Soper A K ,Ricci M A. Phys. Rev. Lett. ,2000 ,84 :2881
 [7] Glosli J N ,Ree F H. Phys. Rev. Lett. ,1999 ,82 :4659
 [8] Raty J Y *et al.* J. Phys : Condens. Matter ,1999 ,11 :10243
 [9] Katayama Y *et al.* Nature ,2000 ,403 :170
 [10] Zu F Q ,Guo L J ,Zhu Z G *et al.* Phys. Lett. Sinca. ,2002 ,19 :94
 [11] 冯端等. 金属物理学(第三卷). 北京:科学出版社,1999
 [Feng D *et al.* Metal Physics , Vol. 3. Beijing : Science Press ,1999(in Chinese)]
 [12] Zu F Q ,Zhu Z G ,Guo L J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2002 ,89 :125505-1
 [13] Zu F Q ,Zhu Z G ,Guo L J *et al.* Phys. Rev. B ,2001 ,64 :1802031-1
 [14] Zu F Q ,Zhu Z G ,Zhang B *et al.* J. Phys. : Condens. Matter ,2001 ,13 :11435

· 物理新闻与动态 ·

对纳米粒子的调控 (Manipulating nanoparticles)

光镊子(一组聚焦的光束)擅长于捕获和移动毫米大小的粒子,但纳米量级的粒子常常可以从它的支配下逃脱。目前东京大学的 Takuya Iida 和 Hajime Ishihara 两位教授提出了一个新的理论,他们认为让激光束的频率与半导体纳米粒子的内部能级差发生共振,那么光镊子就能提高一百万倍的捕获能力,同时光镊子还可对纳米材料中粒子的大小与形状进行分类。众所周知,对微小物体的大小与形状作出分类是一件极其重要的工作。例如 DNA 分子链断裂碎片的大小可以决定基因序列生长的速度,又如在材料科学中能对粒子的取向进行选择的话,就有可能对许多物质的形状作精确的加工。

光镊子捕获能力的提高来自于电场的作用,通常光镊子的电场比较集中于其焦点处,而焦点周围的电场相对较弱,这样电场梯度力将趋使粒子靠近光束的中央。由于电场的振荡“畸变”或极化也能使中性粒子感受到电场的作用。当粒子的大小比光波波长要小很多时,这些粒子受电场的影响就小得多,因而容易逃脱。为了克服这个困难,两位科学家就想利用激光频率与粒子的电子态间的能级差相共振,这时推动分子尺度的粒子运动的是强劲的辐射压强,而不仅仅是焦点附近的捕获作用。共振的作用加大了粒子的极化效应,从而增大了光子的散射。他们以 10 nm 大小的氧化锌和氯化铜粒子为例,计算出在共振情况下光镊子捕获的能力要比不在共振时提高近一百万倍。另一方面,如果使两束激光以相对方向进行传播,这时就能产生一列驻波,而总的电场梯度将引导粒子趋向驻波的节点。在计算中,他们还发现推动力的大小与被推动物体的形状和大小有很大的关系,传播的光束可以将一定大小或形状的对象从它的混合群体中分离出来,并且驻波还能让它们排列成一种周期的模式。因此他们认为,这个研究工作有可能开辟了一条利用激光的手段对纳米粒子和生物分子进行分类的途径。

对于他们的工作,美国芝加哥大学的 D. Grier 和 P. Guyot - Sionnest 等教授认为,利用共振的方法是可以提高光镊子的捕获能力,但对于能提高一百万倍的结论觉得有点不太可信,另外辐射光束还可能会烧毁纳米粒子,使它们发生熔化。这些都有待于今后实验的验证。

(云中客 摘自 Physical Review Letters ,7 February ,2003)