

共晶 Ga-In 合金的液态结构与粘度研究*

王焕荣 叶以富 闵光辉 滕新营 石志强 秦敬玉

(山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘要 利用液态金属 X 射线衍射仪测试了室温下 Ga-24.6%In 共晶合金的强度曲线、结构因子、双体分布函数以及原子间最近邻距离。结果表明, 液态共晶 Ga-In 合金结构因子的第一峰呈明显的不对称, 表明熔体中仍保留有部分 Ga 的共价键。建立了共晶 Ga-In 合金的结构模型, 利用此模型计算所得结果与用 Gauss 分解所得结果吻合良好。利用回转振动粘度仪进行了粘度测量, 结果表明, 共晶 Ga-In 合金的粘度值在 100—600 °C 范围内满足指数关系, 表明熔体中没有发生结构转变, 并给出了其粘度与温度的关系式。

关键词 Ga-In 共晶合金, 液态结构, 粘度, Gauss 分解

中图分类号 TG146.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0801-04

STUDY ON LIQUID STRUCTURE AND VISCOSITY OF EUTECTIC GALLIUM-INDIUM ALLOY

WANG Huanrong, YE Yifu, MIN Guanghui, TENG Xinying, SHI Zhiqiang, QIN Jingyu

The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: WANG Huanrong, Tel: (0531)2955081-2749, E-mail: whr77@263.net

Manuscript received 2001-01-02, in revised form 2001-03-29

ABSTRACT The liquid structure of Ga-24.6%In eutectic alloy at room temperature was studied by using the X-ray diffractometer for liquid metals, and the intensity curve, structure factor, pair distribution function and the nearest neighbor distance were obtained. The experimental results show that the first peak of structure factor of eutectic Ga-In alloy has pronounced asymmetry, which indicates part of gallium covalence bonds are preserved in melt. A structural model of eutectic Ga-In alloy was constructed. The calculated results through the model are in good agreement with ones through Gauss decomposition. The measured viscosity of eutectic changes exponentially with temperature in the range of 100—600 °C, showing no structural transformation in melt. A formula between viscosity and temperature was given.

KEY WORDS Ga-In eutectic alloy, liquid structure, viscosity, Gauss decomposition

共晶 Ga-In 合金是一种典型的在室温下呈液态的合金, 其熔点约为 16 °C。Gebhardt 等^[1]对不同成分 Ga-In 合金在略高于液相线以上的温度下的液态结构进行过研究, 但对于共晶成分的 Ga-In 合金并未涉及, 而且也没有提出一个很好的模型来解释所得实验结果。本文将利用液态金属 X 射线衍射仪对其在室温下的液态结构进行了研究, 并对其在较大温度范围内的粘度值进行了测定。

1 实验设备及原理

本实验所用的 $\theta-\theta$ 液态金属 X 射线衍射仪为乌克兰国家科学院设计制造。MoK α_1 辐射(波长 $\lambda=0.071$ nm)从样品的自由表面反射后, 经过置于衍射侧的石墨单晶后进入计数器。角精度为 0.001°, 扫描范围 $2\theta=5^\circ-90^\circ$, 所覆盖的波矢量 \vec{Q} 的大小约为 5—120 nm⁻¹; 粘度测试设备为回转振动式高温熔体粘度仪, 其原理是通过测定试样的振动衰减率, 计算出熔体粘度; 差热分析是在德国 Netzsch DSC404 上完成的。

实验所用的 Ga 和 In 的纯度均为 99.99%。按照共晶成分配比, 分别将其做成块状, 然后放于 8 mm×25 mm×30 mm 的 Al₂O₃ 坩埚内, 在光谱纯氩气下于 30 °C 左右将其熔化, 保温一段时间后再自然降

* 国家自然科学基金资助项目 59871025

收到初稿日期: 2001-01-02, 收到修改稿日期: 2001-03-29

作者简介: 王焕荣, 男, 1977 年生, 博士生

至室温, Ga-In 仍保持为液态, 之后开始进行 X 射线衍射实验. 在衍射谱第 1 峰附近, X 射线探测器的总计数超过 3×10^4 , 所以这部分曲线的统计误差和其他不可避免的误差总计为 2%^[2]. 在第 1 峰内, 衍射仪的扫描步长为 $2\theta=0.2^\circ$. 在当前的实验条件下, Q_1 的误差为 0.5%.

数据处理时的详细过程参见文献 [3]. 为了讨论方便, 首先将实验所得到总衍射强度值进行极化和吸收校正, 再利用 Krogh-Moe-Norman 方法, 将测量强度转换成以电子单位表示的每个原子的相干散射强度. Compton 散射利用 Cromer 和 Mann^[4] 给出的值进行修正.

高温熔体粘度测量仪由三部分组成:

(1) 粘度计主体. 主要由振动系统、真空容器、坩埚、加热系统等所组成.

(2) 光学测定系统. 用来测定振动周期以及振动的对数衰减率:

(3) 真空排气系统. 由回转泵和油扩散泵组成.

对数衰减率的测定原理可参见文献 [5], 振动衰减率与运动粘度的关系由 Schvidkovskii 公式^[6] 给出

$$\nu = \frac{I^2(\delta - T\delta_0/T_0)^2}{\pi(mR)^2T\omega^2} \quad (1)$$

其中

$$\omega = 1 - \frac{3}{2}\Delta - \frac{3}{8}\Delta^2 - a + (b - c\Delta)\frac{2nR}{H} \quad (2)$$

式 (1) 中, ν 表示运动粘度, m 表示液体试样的质量, I 表示转动惯量, R 表示坩埚半径, δ 和 δ_0 分别表示装入液态共晶 Ga-In 合金的坩埚和空坩埚的对数衰减率, $\Delta = \delta/2\pi$, T 和 T_0 分别表示熔体和空坩埚的对数衰减周期, 式 (2) 中 H 表示坩埚高度, a, b 和 c 表示系统参数, n 表示水平接触面的数目 (当液体只接触底面而不与上顶面接触时 $n=1$; 液体完全被封闭与上下两个面都接触时 $n=2$). 由动力粘度与运动粘度的关系 $\mu = \rho \cdot \nu$ 可求出动力粘度, ρ 为共晶 Ga-In 合金的熔体密度.

2 实验结果

图 1—3 分别为共晶 Ga-In 合金在室温时的 X 射线衍射强度曲线、结构因子曲线和双体分布函数曲线. 图 4 为共晶 Ga-In 合金在降温过程中的粘度变化曲线, 每一个点均为三次测量结果的平均值.

从图 1, 2 可看出, 在强度曲线和结构因子曲线第一峰右侧均存在一个明显的肩膀, 这与纯 Ga 的结果^[7] 相似, 表明共晶 Ga-In 熔体中仍保留有部分 Ga 的共价键, 熔体具有微观不均匀性, 而动力粘度随温度的变化则表现出典型的指数变化规律.

3 讨论

由共晶 Ga-In 合金的双体分布函数可以确定出其原

子间的最近邻距离为 0.300 nm, 这与纯 Ga 的最近邻距离 0.282 nm^[3] 相比有所增加, 这主要是由于原子半径较大的 In 原子的加入所导致的. In 和 Ga 的原子半径分别为 0.162 nm 和 0.124 nm. 由于共晶 Ga-In 合金中 Ga 原子占绝大多数, 故其液态结构特征主要是由 Ga 原子所决定. 这一点也可以从共晶 Ga-In 合金的 X 射线衍射强度曲线与纯 Ga 的相类似来得到验证. Ga 晶体属于正交晶系, 一个晶胞内的原子数为 8, 其晶体结构较为复杂; 而固体 In 则为体心四方结构, 其晶体结构相对较为简单. 通过对其价电子结构的计算可知^[8], 晶体 Ga 中

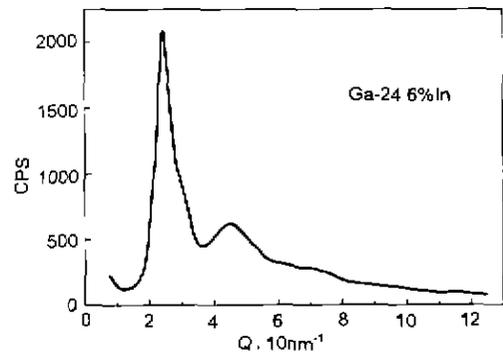


图 1 共晶 Ga-In 合金的 X 射线衍射强度曲线

Fig.1 X-ray diffraction intensity curve of eutectic Ga-In alloy at room temperature

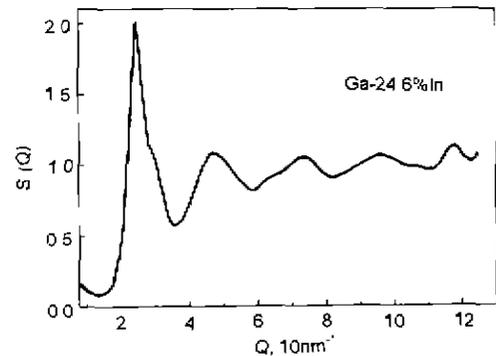


图 2 共晶 Ga-In 合金的结构因子

Fig.2 Structure factor of eutectic Ga-In alloy

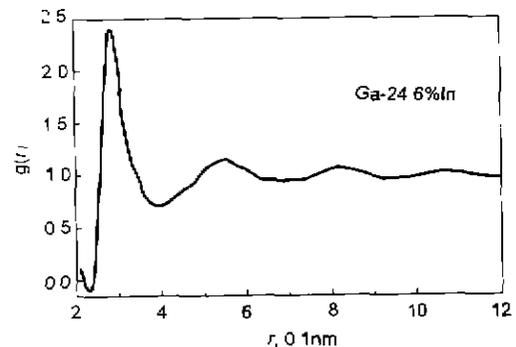


图 3 共晶 Ga-In 合金的双体分布函数

Fig.3 Pair distribution function of eutectic Ga-In alloy

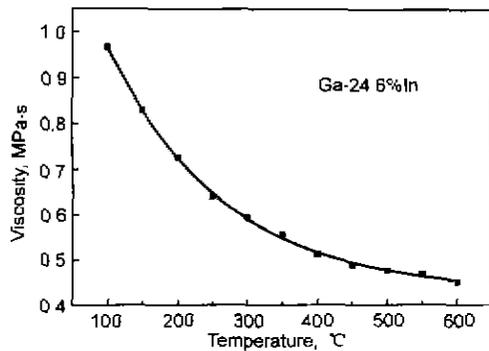


图 4 共晶 Ga-In 合金的粘度与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of viscosity of eutectic Ga-In alloy

最强键上的共价电子数高达 1.0393, 而晶体 In 中最强键上的共价电子数仅为 0.2546, 两者相差近 4 倍. 从中可以推断, 两者形成共晶合金后, 在熔体中 Ga 原子之间仍具有较强的共价键, 容易聚集形成原子团, 而 In 原子则倾向于游离态.

由于液体处于一种动态平衡之中, 原子具有较大的活动空间, 加之 Ga 晶体中原子排列方式复杂和 In 原子间的结合力并不很强等因素的影响, 在熔体中要保持如此复杂的微观环境是非常困难的, 更可能的是原子的排列倾向于某些统计平均值, 如体心立方、面心立方、密排六方以及正二十面体等统计性排列方式.

图 5 是根据上述分析所建立的共晶 Ga-In 合金的原子团结构模型. 其中一个 In 原子位于中心, 8 个 Ga 原子位于顶点, 形成一个简单体心立方结构. 取原子间的最近邻距离, 即 Ga、In 两原子的半径之和为 0.286 nm (体对角线的一半), 则立方体的棱长为 0.330 nm. 若此原子团沿面对角线方向平移一个面对角线的距离, 则中心的两个 In 原子之间的距离为 0.467 nm, 这样的原子团按照共棱的方式相连接, 形成更大的原子团簇. 而原子团簇之间的排列及取向不具有长程序.

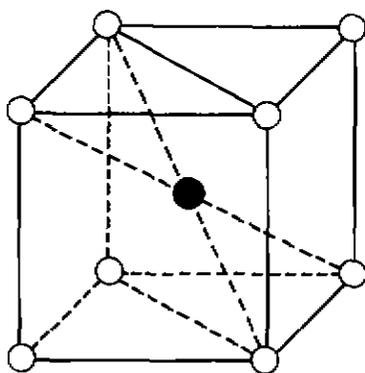


图 5 共晶 Ga-In 合金的原子团结构模型

Fig. 5 Structural model of atomic cluster of eutectic Ga-In alloy (○ Ga atom)

实验结果证实了上述推断. 图 6 是共晶 Ga-In 合金的径向分布函数在 0.200—0.500 nm 范围内 Gauss 分解示意图. 从图中可看出, 共晶 Ga-In 合金的径向分布函数在该范围内可以分解为 3 个 Gauss 峰, 其位置分别在 0.290、0.350 和 0.465 nm. 其中第一峰对应 Ga-In 原子间距, 即最近邻距离, 第二峰对应 Ga-Ga 原子间距, 即次近邻距离, 而第三峰对应 In-In 原子间距, 即第三近邻距离. 表 1 为 Gauss 分解所得结果与由模型计算所得结果的比较.

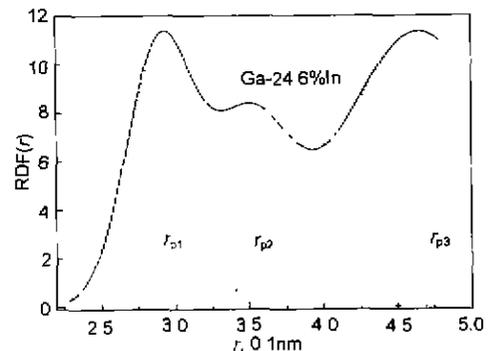


图 6 共晶 Ga-In 合金径向分布函数 Gauss 分解

Fig. 6 Gauss decomposition of radial distribution function of eutectic Ga-In alloy

表 1 Gauss 分解与模型计算所得结果比较

Table 1 Comparison between the results obtained by Gauss decomposition and modeling

Gauss peaks	r_i , nm		Corresponding atoms	Error %
	Gauss decomposition	Modeling calculation		
1	0.290	0.286	Ga-In	1.4
2	0.350	0.330	Ga-Ga	5.7
3	0.465	0.467	In-In	0.4

从表 1 中可以看出, 根据 Gauss 分解所得到的结果与由模型计算的结果吻合很好. 由此可见, 用共享棱边体心立方结构的原子团模型来解释实验结果是较为合理的.

金属熔体的粘度与其结构之间存在密切的联系. Gui^[9] 通过对液态亚共晶 Al-7%Si 和过共晶 Al-18%Si 合金的粘度测量发现, 两种成分的 Al-Si 合金均存在突变点. 液态亚共晶 Al-7%Si 合金的粘度值在 750 和 950 °C 附近存在突变; 而过共晶 Al-18%Si 合金粘度值的突变点发生在 810 和 1000 °C 左右. 作者据此认为两种成分的液态 Al-Si 合金均存在三种不同的结构区域. 文献 [5] 的作者也认为纯 Al 的熔体结构在 780 和 950 °C 附近发生的突变导致了其粘度的突变. 从液态 Ga-In 合金粘度的测量结果来看, 共晶 Ga-In 合金的粘度随温度的变化在 100—600 °C 较大温度范围内没有明显的突变, 表明在共晶 Ga-In 熔体中, 随着温度的升高, 熔体中没有发生结

构的转变,从而说明 Ga, In 两种原子在熔体中按照图 5 所示的方式进行排列较为稳定. 通过对粘度与温度的变化关系进行指数拟合可以得到两者之间的如下定量表达式

$$\mu = 0.42599 + 0.54055 \exp\left[\frac{-t(t-100)}{168.50611}\right] \quad (3)$$

其中 μ 是动力粘度, mPa·s; t 为熔体温度, °C. 由此得到室温 (20 °C) 下的理论计算粘度值应为 1.295 mPa·s, 与实验所得结果 1.274 mPa·s 是相吻合的, 从而说明在 600 °C 以下的温度范围内, 此公式是正确的.

物质的结构变化往往伴随着物质与环境热量的交换, 反映在 DSC 曲线上则是吸热峰或放热峰的存在. Qin^[10] 通过对纯 Sn 的 DSC 实验发现, 大约在 884—1210 °C 之间存在一个明显的放热峰, 表明熔体中发生了结构转变, 其位置在 978 °C 附近; 而由液态 X 射线衍射仪所得结构参数发生突变的温度区间为 800—1200 °C, 两者具有良好的一致性. 图 7 是共晶 Ga-In 合金在升降

温过程中的 DSC 曲线. 从图中可以看出, 共晶 Ga-In 合金在升降温的过程中均没有热量的突然变化.

图 7 中升温曲线在 300—350 °C, 降温曲线在 350—400 °C 均出现转折, 但经放大后并未发现有明显的变化, 分析认为, 这是由于实验误差所造成的, 并非熔体中出现了结构的变化.

4 结论

综合上述分析, 可得出以下结论:

- (1) 共晶 Ga-In 合金在室温下的液态结构可用共享棱边体心立方结构与无规密堆积原子分布的加和进行描述.
- (2) 共晶 Ga-In 合金的液态结构在温度升高的过程中没有发生明显的改变.
- (3) 在 600 °C 以下温度范围内, 共晶 Ga-In 合金的动力粘度与温度之间存在指数关系.

参考文献

- [1] Gebhardt B, Halm T, Hoyer W. *J Non-Cryst Solids*, 1995; 192-193: 306
- [2] Kita Y, Zeze M, Morita Z. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1982; 22: 571
- [3] Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill, 1980: 27
- [4] Cromer D T, Mann J B. *J Chem Phys*, 1967; 47: 1892
- [5] Sun M H, Geng H R, Bian X F, Liu Y. *Acta Metall Sin*, 2000, 36: 1134
(孙民华, 耿浩然, 边秀房, 刘燕. 金属学报, 2000; 36: 1134)
- [6] Lida T, Guthrie R I L. *The Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clavendont Press, 1955: 123
- [7] Inui M, Takeda S. *J Phys Soc Jpn*, 1992; 61: 1585
- [8] Zhang R L. *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 299
(张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 299)
- [9] Gui M C. *Ph. D. Thesis*, Harbin Institute of Technology, 1994: 41
(桂满昌. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1994: 41)
- [10] Qin J Y. *Ph. D. Thesis*, Shandong University of Technology, Jinan, 1998: 66
(秦敬王. 山东工业大学博士学位论文, 济南: 1998: 66)

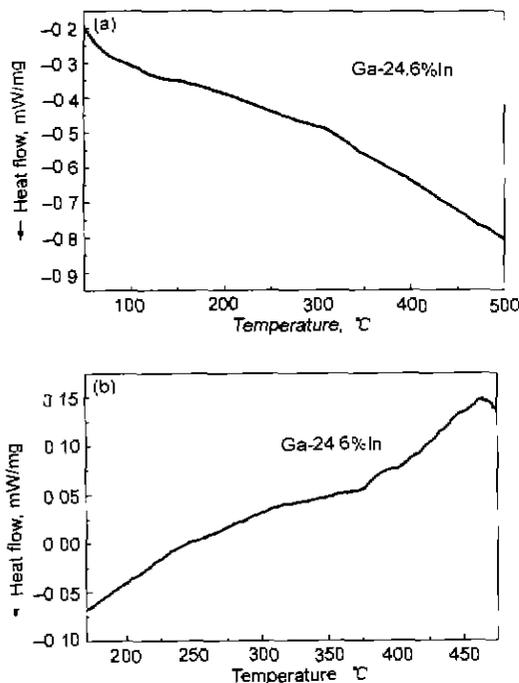


图 7 共晶 Ga-In 合金在冷却过程中的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of eutectic Ga-In alloy during heating (a) and cooling (b)