

陈志浩◎著 祖方遒◎导师

二元合金熔体结构转变动力学行为探讨

ERYUAN HEJIN RONGTI
JIEGOU ZHUAN
BIANDONG LIXUE
XINGWEI TANTAO

HUBING BOSHI WENCONG

斛兵博士文丛



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

013028236

TG13
11

二元合金熔体结构 转变动力学行为探讨

陈志浩 著 祖方道 导师



合肥工业大学出版社



北航

C1634784

TG13

11

385850310

图书在版编目(CIP)数据

二元合金熔体结构转变动力学行为探讨/陈志浩著. —合肥:合肥工业大学出版社,2012.10

(斛兵博士文丛)

ISBN 978-7-5650-0412-4

I. ①二… II. ①陈… III. ①二元合金—熔体—结构动力学—研究
IV. ①TG13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 231233 号

二元合金熔体结构转变动力学行为探讨

陈志浩 著

祖方道 导师

责任编辑 王钱超

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2012 年 10 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2012 年 10 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	总 编 室:0551-62903038 市场营销部:0551-62903198	印 张	10
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	153 千字
E-mail	press@hfutpress.com.cn	印 刷	安徽省瑞隆印务有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-0412-4

定价:25.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

《斛兵博士文丛》出版委员会学术委员会

主任委员：徐杻巍

副主任委员：刘光复 赵韩

委员：（按姓氏笔画为序）

刘全坤 刘光复 陈心昭

陈翌庆 罗建平 祖方道

赵韩 徐杻巍 徐科军

梁昌勇

出版编辑委员会

主任委员：刘心报

委员：高隽 陈翌庆 黄康

李克明 孟宪余

史维芳 权怡

出版说明

为贯彻教育部《关于实施研究生教育创新计划 加强研究生创新能力培养 进一步提高培养质量的若干意见》(教研[2005]1号)文件精神,培养研究生创新意识、创新能力,提高研究生培养质量,合肥工业大学设立了研究生科技创新基金,以支持和资助研究生的教育创新活动,为创新人才的成长创造条件。学校领导高度重视研究生教育创新,出版的《斛兵博士文丛》就是创新基金资助的项目之一。

《斛兵博士文丛》入选的博士学位论文是合肥工业大学 2008 届部分优秀的博士学位论文。为提高学位论文的出版质量,《斛兵博士文丛》以注重创新为出版原则,充分展示我校博士研究生在基础与应用研究方面的成绩。

《斛兵博士文丛》的出版,得到了相关兄弟院校和有关专家的大力支持,也得到了研究生导师和研究生的热情支持,我们谨此表示感谢,希望今后能继续得到他们的支持与帮助。

我们力求把这项工作做好,但由于我们经验不足和学识水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者给予批评指正。

合肥工业大学研究生学位论文出版编辑委员会

2011 年 11 月

总 序

胡锦涛总书记指出,为完成“十二五”时期经济社会发展的目标任务,在激烈的国际竞争中赢得发展的主动权,最根本的是靠科学技术,最关键的是大力提高自主创新能力。“提高自主创新能力,建设创新型国家”已明确写进了党的十七大报告。而创新型国家的建设靠人才,人才的培养靠教育。博士生教育与我国科学技术的进步与发展,与社会经济的发展有着直接而密切的联系,是国家创新体系的重要组成部分,研究生尤其是博士研究生培养质量如何,将集中体现一所高校的教育和科研水平。

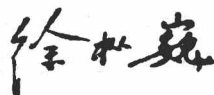
博士论文的研究工作一般都能体现本领域学科发展的前沿性和某些行业多元发展的战略性,应具有一定的创新性。为鼓励广大研究生,特别是博士研究生选择具有重大意义的科技前沿课题进行研究,进一步提高研究生的创新意识、创新精神、创新能力,激励、调动我校博士研究生及其指导教师进一步重视提高博士学位论文质量和争创优秀博士学位论文的主动性和积极性,展示我校博士研究生的学术水平,学校经过精心筹划,编辑出版了《斛兵博士文丛》。

此次入选《斛兵博士文丛》的论著,均为2008年毕业并获得博士学位的优秀博士研究生学位论文。我校的优秀博士学位论文评选工作旨在逐步建立有效的质量监督和激励机制,培养和激励我校在学博士生的创新精神,构建高层次创造性人才脱颖而出的优良氛围。同时优秀博士学位论文代表着我校博士生培养的最高水平,对我校博士生教育起到了示范作用。这套丛书中的论文大体上都有以下几个显著特点:一是选题均为本学科的前沿,具有较大的挑战性;二是论文的创新性突出,或是在理论上或是在方法上有创新;三是论文的成果较为显著,大多都在国际学术刊物上发表了与该论文有关的学术论文。

《斛兵博士文丛》的出版也是我校实施研究生创新工程的一个重要举措。伴随着办学条件的不断改善、人才培养政策的日趋完善和高层次创新型人才成长的良好环境的不断构建,一定能达到多出人才、快出人才、出好人才的目标。

我衷心希望广大研究生发扬我校的优良传统,在严谨求实、开放和谐、充满生机与活力的学术环境中奋发努力、锐意进取、勇于创新,通过自己的辛勤劳动和刻苦钻研写出更好的论文,为进一步提高我校的学术水平作出更大的贡献,为把学校建设成为国内先进、国际知名的创新型高水平大学而不懈努力。

合肥工业大学校长
教授、博士生导师



二〇一一年十一月

摘 要

认知液体结构和性质, 涉及诸多领域的科学基础和技术进步。然而, 相对于固态和气态, 人类对液态的认识仍然不足。近年来, 在高温、高压及深过冷条件下, 液态物质的结构多型性 (Polyamorphism) 现象引起了科技界高度关注。越来越多的证据显示, 液态结构及诸种性质随压力或温度的改变而发生异常变化。这些现象打破了人们对液态结构连续渐变的传统认知, 为人们更进一步了解液态物质提供了新的突破口。

作为一个新的研究领域, 温度诱导液-液结构转变 (TI-LLST) 现象在多种合金体系中得到观察与验证, 并在一定程度上探明了其规律及普适性。但到目前为止, 人们对 TI-LLST 的研究多着眼于现象学层面, 对其动力学特征及转变机制、热力学性质, 以及更为微观的电子结构层面的认识还远远不够。这几个方面的不足, 正是本文研究的切入点及主要内容。按照 Y. Marcus 根据相图划分出不同类别的合金液态种类, 本文的研究对象包括 PbSn、InSn、InPb 和 CuSn 等多种合金熔体。研究手段包括: 电阻法、热电势法、DTA 热分析和 X 射线衍射等不同手段, 并采取不同温度的恒温、不同速率的升温及降温等多种规程进行实验, 运用相变动力学理论、热力学理论以及 Fiber-Ziman 电子理论等, 对其转变特征、机制与本质进行了理论分析与探讨。主要结论及创新点归纳如下:

1. 探索了合金熔体结构转变过程的动力学现象和特征, 并运用相变动力学理论对其动力学行为进行了分析。所揭示的创新性结论为: 不同类别合金熔体结构转变过程均属于“形核—长大”类型, 且形核速率为转变的主导控制因素; 但存在两类不同的动力学转变模式, J-M-A 转变模式和“自催化”模式。文中探讨了转变过程的微观物理机制, 并首次对 TI-LLST 转变速度相对通常固态相变而言较慢的普遍特征给予了合理的

解释。

2. 基于变速升温结果,运用 Kissinger 方程,计算、比较了不同合金转变的表观激活能 E_k ,进而分析了不同合金熔体 TI-LLST 的难易程度,即反映打破旧相原子间束缚力能垒大小,如: $\text{InSn80} > \text{InPb80} > \text{PbSn61.9}$;此外,揭示了 TI-LLST 的 E_k 值大小相较一般固体相变而言要小很多。

3. 通过 X 衍射手段所得到了 InSn20 合金熔体结构特征参数,如原子间距、第一配位数、熔体团簇尺度和有序度等,它们在相应转变温度范围内均发生了突变,为液-液结构转变的存在提供了直接证据。利用衍射数据,本文进一步计算得出 InSn20 合金熔体中偶熵随温度的变化,从热力学角度反映了系统有序度的变化,揭示了 TI-LLST 为熵驱动的有序-无序非连续的本质。并运用逾渗理论对合金液-液转变过程的非连续性进行了探讨。

4. 从电子层面探讨了 TI-LLST 的特征与规律。结合电导率、热电势及结构参数,运用 Fiber-Ziman 理论,计算了 InSn 合金转变过程中的费米面电子态密度,揭示了 $N(E_F)$ 和 $dN(E_F)/dE$ 在转变过程中发生突变及其规律。

关键词: 液-液结构转变;相变动力学;表观激活能;电子态密度

Abstract

Compared with solid and gas state, people's knowledge on liquid structures and properties is superficial. In recent years, many respectable staggered achievements have been obtained, they provide abundant phenomenology basis for further exploring the essence of liquid structure theoretically. From press induced liquid-liquid structure transition to temperature induced liquid-liquid structure transition (TI-LLST), more and more evidences suggested the existence of phase transition in liquids. All these presents a challenge to our conventional picture of liquids as entities with a continuously varying averaged structure.

As a new research field, people's knowledge on the TI-LLST of liquid alloy is still phenomenological. There are more works need to be done: the essence and mechanism of TI-LLST of liquid alloy, the kinetics and thermodynamics during transition process, and the exploration of the transition effect on electronic level. They are the subjects of our research in this article. We select different alloys used for study, such as PbSn, InSn, PbIn and CuSn, which belong to different kinds of alloy liquids according to the classification of Y. Marcus. New research methods have been used, such as resistivity, thermoelectricity, DTA and X-ray diffraction. It has been used in the isothermal experiments holding at different temperatures and in the heating experiments with different heating rate. The characteristic, mechanism and essence of TI-LLST have been studied and discussed by using some theories, such as kinetic theory of phase transition, thermodynamics theory and Fiber-Ziman theory. Main

conclusions are summarized as follows:

1. The kinetic behavior in TI-LLST process of those alloys has been investigated through continuous heating experiments and isothermal experiments. Using kinetic theory of phase transition, we found that the kinetic transition process is nucleation-growth type, and the nucleation rate is the dominant factor of the TI-LLST process. There are two different kinds of transition modes: Johnson-Mehl-Avrami transition mode and Self-Catalysis transition mode. The microcosmic physics mechanism of the transition process has been discussed in this paper, and for the first time, the characteristic of TI-LLST (the transition speed of TI-LLST is slower than normal solid state phase transitions) has been explained.

2. Based on the results of heating experiments, the apparent activation energy E_k of TI-LLST has been calculated by using Kissinger equation. E_k is the energy needed to overcome the energy barrier of the structure transition, and could reflect the difficulty level of TI-LLST of different alloy melts, for example, $\text{InSn80} > \text{InPb80} > \text{PbSn61}$. 9. Furthermore, compared with normal solid state phase transition, the E_k value of TI-LLST is much smaller.

3. Through X-ray diffraction experiments, we obtained some parameters reflecting atomic structure character, such as mean nearest neighbor atomic distance, the first coordination number, size of ordering domains and the ordering degree. During the change, a sudden drop happened for both the nearest neighbor distance and the coordination number; the size of short-range orders decreased abruptly. The calculated results of the pair correlation entropy showed that the ordering degree of the melt altered obviously and revealed the discontinuous feature of the TI-LLST. By using percolation theory, the discontinuous feature has been also discussed.

4. Based on the results of electronic transport properties and the calculated mean nearest neighbor atomic distance, the dependence of the

density of electronic states $N(E_F)$ and its gradient value $dN(E_F)/dE$ on temperature were deduced with the help of Faber-Ziman theory, reflecting that the electronic structure of the melt at Fermi level also changes during the transition.

Keywords: liquid-liquid structure transition; kinetic theory of phase transition; apparent activation energy; density of electronic states

目 录

第 1 章 绪论	(001)
1.1 液态金属结构	(002)
1.1.1 液态金属结构与气、固二态间的关联	(003)
1.1.2 液态金属结构几何模型	(005)
1.1.3 液态金属结构理论描述	(006)
1.1.4 液体结构中的短程序及中程序	(011)
1.2 液态结构研究方法概述	(012)
1.3 液-液转变研究概况	(013)
1.3.1 分子液体中的液-液转变现象	(041)
1.3.2 纯金属及合金中的熔体结构转变	(016)
1.3.3 液-液结构转变机理概述	(026)
1.3.4 相变动力学理论	(028)
1.4 液态金属电子理论	(031)
1.4.1 自由电子理论模型与近自由电子理论模型	(032)
1.4.2 Faber-Ziman 理论	(032)
1.5 本文的研究内容和研究意义	(033)
第 2 章 研究路线及实验方法	(036)
2.1 引言	(036)
2.2 研究路线	(036)
2.3 电阻率法研究概况	(037)
2.3.1 电阻法研究合金熔体结构可行性验证	(040)

2.3.2	实验设备及装置图	(042)
2.3.3	四电极电阻法实验过程及注意事项	(043)
2.4	热电势的测量原理	(046)
2.5	X 射线衍射方法	(047)
2.6	小结	(050)
第 3 章	恒温过程 PbSn 共晶熔体转变动力学行为及机制	(051)
3.1	引言	(051)
3.2	液态纯 Pb、Sn 及 PbSn 合金的研究概况	(051)
3.3	PbSn 共晶合金熔体恒温实验结果	(054)
3.4	PbSn 共晶合金熔体液-液转变过程的动力学行为分析	(057)
3.5	PbSn 共晶在不同保温温度下的液-液转变	(063)
3.5.1	PbSn 共晶熔体 650℃ 下恒温实验	(063)
3.5.2	PbSn 共晶熔体 700℃ 下恒温实验	(065)
3.6	小结	(067)
第 4 章	不同合金液-液转变动力学行为及转变机制的探索	(069)
4.1	引言	(069)
4.2	PbSn 不同成分合金熔体液-液转变动力学行为	(070)
4.2.1	温度诱导液-液转变的扩散理论分析	(072)
4.2.2	PbSn80 和 PbSn40 合金熔体结构转变	(072)
4.3	InSn80 与 InPb80 合金熔体液-液转变动力学行为	(077)
4.3.1	InSn 与 InPb 合金熔体液-液转变研究现状	(079)
4.3.2	InSn80 与 InPb80 保温实验结果及讨论	(080)
4.4	CuSn 合金熔体液-液转变动力学行为	(085)
4.5	小结	(091)
第 5 章	升温过程中合金熔体液-液转变行为探讨	(093)
5.1	引言	(093)
5.2	合金熔体液-液转变升温实验	(094)

5.2.1 升温速率对转变过程的影响	(097)
5.2.2 转变的表观激活能	(099)
5.2.3 转变过程动力学行为机理分析	(102)
5.3 小结	(105)
第 6 章 合金液-液转变过程热力学及费米面电子态变化	(106)
6.1 引言	(106)
6.2 InSn ₂₀ 液态 X 射线衍射实验	(107)
6.3 合金熔体热电势实验	(112)
6.4 InSn 合金液-液转变过程中费米面电子态变化	(114)
6.5 逾渗理论在合金液-液转变中的应用	(119)
6.6 小结	(120)
第 7 章 结论与展望	(122)
7.1 研究工作内容概要	(122)
7.2 主要研究结论	(123)
7.3 创新之处	(125)
7.4 尚需解决的问题	(126)
参考文献	(127)
攻读博士学位期间发表的论文	(139)

第1章 绪论

人们把有一定体积为自由状态,且不具有永远保持自身形态作用力的凝聚物质统一定义为液体。液体作为物质的主要形态之一,其种类十分复杂。如按液体中组元的特点和相互作用,可分为简单液体和复杂液体^[1]。按液体结构和内部作用力,则可分为原子液体、分子液体、离子液体等等。这些种类繁多的液体与固体、气体一起,共同组成了我们眼前多彩的自然界。

作为涉及多学科、有广泛应用背景的液态物理研究,其与化学化工、材料科学、生命科学及能源、环境、矿物学等的发展紧密相关,并且一直是凝聚态物理在工业和理论领域中最热的课题^[2~4]。对液体进行研究不仅能认知这一基本物态,而且直接关系到对材料制备机理的了解、对物相的获取、对质量和成分的控制以及对工艺的改进。材料制备多以液态为母相,液体的结构和性质,对所形成的固体材料的结构和性能有重要影响^[5,6]。为了获得理想的金属材料,离不开对液态金属及合金的研究。无论是相对传统的冶炼、铸造,还是各种新材料的研究和开发,如非晶、准晶、纳米晶、高熵合金等具有先进性质的功能材料,或具有特殊光、电、声、热、磁等性能的各类材料,这些新材料的获得大都涉及了由液态向固态的转变过程。特种条件下(如电磁场、高压、微重力、超重力等物理场下)的现代凝固技术均需考虑液体的相关物理性质。性能优异的非晶、微晶、纳米晶材料的凝固,各种低维功能晶体的液相生长,也受到与传热及(或)传质相关的液相性质和微观结构的制约。探索液态物质的结构和性质,对液态物理的科学领域和新材料的开发实践具有重大意义。

出于上述原因,并且随着近年来理论和实验技术的发展,人们越来越重视液态物理方面的研究,关于液态物理研究的学术论文篇数增长很快。

1990 年关于液体研究的第一届专门国际学术会议在欧洲举办,之后成为每 3 年召开一次的例会。此外,还有液态与非晶态金属国际学术会议(International Conference on Liquid and Amorphous Metals),2007 年 7 月在俄罗斯的叶卡特琳堡举行了第十三届会议。在我国,近年来对这一领域的研究工作也走上了快车道,愈来愈多的物理学家投入到液态研究领域,并形成多学科的交叉。中国物理学会主办的全国液态和软物质物理学术会议,自 1996 年到 2006 年共举办了 5 届,会议规模与档次逐次提高。2006 年 11 月在广州中山大学举办的第五届会议中,与会专家学者八十余人,会议内容包括了复杂液体和溶液、与生命科学有关的软物质、液态金属和团簇、液-固和玻璃化转变等等,为我国液态和软物质领域的工作者提供了学术上相互了解和交流的机会。但总体而言,目前国内在液态金属乃至液态物理等方面的研究仍然相对薄弱,有待于科学工作者的深入开拓。

探索液态金属结构转变的现象与规律,从而为进一步认知液态物质的本质作出贡献,这是本文研究的出发点。只有较清楚地了解液态研究的历史和现状以及所存在的问题,才能在研究中做到有的放矢。为此,本文将在下面几节中对此进行简要的概述。

1.1 液态金属结构

本文主要的研究对象为液态金属。如前所述,液体结构的不稳定性和不确定性使得人们难以用一定的模型对其进行描述^[7~12],而且也难以找到理想的表述方法来描述液体的原子组态。目前,主要还是用与研究固体相并行的理论及实验方法来研究液体。经过多年的理论积累和实验研究,人们对液态金属结构的认识越来越深入,并达成了一些共识:液态金属是由许多“游动的原子集团”及少量自由原子所组成,集团内可看作是空位等缺陷较多的固体,保持固体的原子排列特征。集团之间的结合遭到很大破坏,并存在着空穴。液体中的热运动很强,存在很大的能量起伏,所有原子集团都处于瞬息万变的状态。温度越高,原子集团越小,“游动”越快^[13]。

合金熔体结构则更为复杂,熔体中不仅存在着游动的原子集团、空穴和