

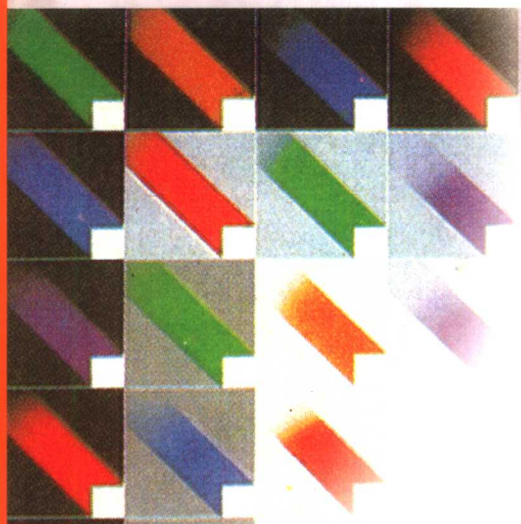
斛兵博士文丛

HUBING BOSHI WENCONG

熔体结构转变 及其对凝固的影响

著 李先芬 ● 导师 祖方遒

合肥工业大学出版社



合肥工业大学研究生科技创新基金资助出版

熔体结构转变及其对凝固的影响

著 李先芬 导师 祖方道

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

熔体结构转变及其对凝固的影响/李先芬著. —合肥:合肥工业大学出版社, 2007. 10
(斛兵博士文丛)

ISBN 978-7-81093-682-8

I. 熔… II. 李… III. 二元合金—熔件—研究 IV. TG13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 161882 号

熔体结构转变及其对凝固的影响

李先芬 著 策划编辑 马国锋 责任编辑 章建郑洁

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2007 年 10 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2007 年 10 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710×1000 1/16
电 话	总编室:0551-2903038	印 张	13
	发行部:0551-2903198	字 数	199 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	合肥创新印务有限公司
E-mail	press@hfutpress.com.cn	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-81093-682-8

定价: 32.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

《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：陈心昭 赵 韩

委 员(按姓氏笔画为序)：

史铁钧 刘全坤 陈心昭

张崇巍 杨伯源 费业泰

赵 韩 钟玉海 徐杻巍

出版编辑委员会

主任委员：吴玉程 马国锋

委 员：朱 红 孟宪余 曹 兵

郭志勇 王连超 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 2006 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

2007 年 11 月

总 序

当今世界科学技术突飞猛进,知识经济飞速发展,以经济和科技为基础的综合国力的竞争日趋激烈。而科技的竞争、经济的竞争乃至综合国力的竞争,归根结底是人才的竞争。面对新的形势、新的要求,党中央先后作出了实施“科教兴国”、“人才强国”战略和走自主创新道路,建设创新型国家的重大决策。胡锦涛同志在党的十七大报告中又提出,建设人力资源强国和创新型国家是我国全面夺取建设小康社会新胜利的两大新目标。高等学校是国家创新体系的重要组成部分,肩负着培养自主创新型人才的历史使命。研究生教育处于高等教育的最高层次,是国家培养高层次创新型人才的主要渠道。研究生,特别是博士研究生科研工作,一般处于本学科的前沿,具有一定的创造性。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,为他们的尽快成才搭建平台,学校经过精心策划,编辑出版了《斛兵博士文丛》。

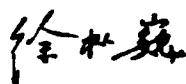
此次入选《斛兵博士文丛》的论著,均为2006年毕业并获得博士学位的博士研究生学位论文,是在广泛动员、严格把关的基础上,根据质量第一、公平公开、规范评审的原则认真遴选出来的。同时这些论著注重坚持基础研究与应用研究并举,是兼顾理论价

值与实践意义的最新研究成果。可以说,这套《斛兵博士文丛》(第一卷)虽然也可能有这样或那样的不足,但基本反映了我校博士研究生所具有的坚实的理论基础、系统的专门知识,以及较高的学术造诣和分析能力;体现了他们崇尚学术、追求真理、勇于创新的科学精神,实事求是、严谨认真的治学态度,不断进取、追求卓越的学术品格;展现了我校“勤奋、严谨、求实、创新”的校风学风。

建校 62 年来,学校充分发挥人才培养、科学研究和服务社会的功能,为国家和社会培养了一大批杰出人才,一代又一代的莘莘学子在这里勤奋耕耘、茁壮成长。出版《斛兵博士文丛》也是我校实施研究生教育创新工程、培养研究生创新精神、提高研究生创新能力的一个重要举措。合肥工业大学经过 62 年的建设和发展,逐步形成自身的办学特色,也取得许多令人瞩目的成就。我们正在不断改善办学条件,逐步完善相关政策,营造有利于高层次创新型人才尽快成长的良好环境,确保学校多出人才、快出人才、出好人才。

我衷心希望广大研究生特别是博士研究生,发扬我校优良的传统、校风、学风,在合肥工业大学自由宽松、开放和谐、充满生机和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、科研创新能力和综合实力作出更大的贡献,努力把学校建设成为国内先进、国际知名的创新型高水平大学。

合肥工业大学校长
教授、博士生导师



二〇〇七年十一月

致 谢

本文是在丁厚福教授、祖方道教授的悉心指导和关怀下完成的。两位导师渊博的知识、开阔的视野、敏锐而深邃的科学洞察力,以及实事求是、认真、严谨的科研作风无不给予我深切感染和无穷启迪;导师们不仅在学术研究上为我树立了榜样,在教书育人上也是我学习的典范。从他们那获得的知识 and 做人、为师的道理将使我受益终生。在此,向尊敬的丁老师和祖老师致以深深的谢意和衷心的祝福!

感谢余瑾老师、刘兰俊老师在实验研究和理论分析、讨论中给予我的帮助!

感谢博士生席赞、丁国华、陈志浩和硕士生周兵、益汛、沈融融、李强、胡成明等同学在实验或理论探讨中提供的各种帮助和有益的讨论!

感谢合肥工业大学研究生部、材料学院以及其他相关部门的领导和同事们的关怀和支持,感谢材料学院实验测试中心的老师们在就读期间提供的各种帮助。

感谢合肥工业大学出版社领导和责编为本书的出版所付出的艰辛努力!

衷心地感谢我的家人——爱人和女儿,以及我的公公、婆婆对我的理解、鼓励和支持,使我得以顺利完成博士学业。

感谢我的父母和兄、嫂,他们正直、无私、朴实的品格,潜移默化地影响着我在;在我学习之路上,他们多年来的一直关心、鼓励和支持,才使我有机会完成博士学业。

本文的研究工作得到了国家自然科学基金(No. 50371024 and No. 50571033)、教育部科学技术研究重点项目(No. 104106)和安徽省自然科学基金(No. 070416234)的资助,在此表示衷心的感谢!

作 者

2007 年 8 月于合肥

摘 要

液态结构和性质的认识与许多领域的科技进步息息相关,越来越成为凝聚态物理、材料学、生命科学、冶金及化学等领域共同关注的探索对象。不过人们对液态物质结构和性质的认知相对于固态和气态而言要肤浅得多,然而近年来液态领域的研究取得了不少阶段性成就,为人们从理论上进一步探索液态物质的结构本质提供了丰富的现象学依据。由各类衍射技术和计算机模拟揭示出的种种拓扑及化学短程序大大丰富了液态结构短程有序的物理内涵。压力诱导非连续液-液结构转变的直接实验证据打破了液态结构连续渐变的传统观念;合金温度诱导液-液结构转变的发现填补了液相线 T_L 以上高温区液态结构研究的空白,而且必将对凝固微观机制的认识及材料的研发和加工产生深远的影响。

然而,温度诱导液态结构转变的普适性(范围、条件及规律)及其本质尚不清楚;此外,尽管采用“温度处理”、“熔体过热”及“热速处理”等工艺方法改变凝固组织来研究固-液结构依存关系的内容并不鲜见,但温度诱导液-液结构转变影响凝固行为及凝固组织方面的明确而系统的研究未见报道。

本书以部分二元和三元合金为研究对象,以电阻法、热电势法及差热扫描分析(DSC)技术为主要研究手段,研究了二元合金 Pb-Sn、Sn-Bi、Sn-Sb、Pb-Bi、Bi-Sb 和三元合金 Bi-Sb-Sn 等的液态电传输性能随温度的变化关系,分析了上述合金液态性能、结构变化的特征和机理;首次从液-液结构转变是否可逆这一角度探讨了不同组元的二元合金和三元合金液态结构转变的可逆性及其本质。

此外,根据前述研究所得结果,以液-液结构转变为新的切入点,研究和探讨了二元合金液-液结构转变对凝固行为和凝固组织的影响以及固-

液结构的依存关系。

主要研究结果如下：

I. 本书所研究的不同组元的 Pb-Sn、Sn-Bi、Sn-Sb、In-Sb、Pb-Bi、Bi-Sb 等二元合金和 Bi-Sb-Sn 等三元合金，除了液态 In-Sb、Zn-Sn 合金的连续渐变外，在首轮升温过程中均发生了温度诱导的液-液结构转变，不同合金系液-液结构转变的规律和特征不同。

II. 以电阻法为研究手段，发现了液态 Sn、Bi、Sb 单组元物质在首轮升温过程中也具有液态结构变化的特征，首次发现了液态 Sn 的液态结构转变具有部分可逆的性质；据此，提出了含 Sn 的 Pb-Sn、Sn-Bi、Sn-Sb 等二元合金和 Bi-Sb-Sn 等三元合金液态结构转变具有的可逆性特征主要与 Sn 的可逆性有关。

III. 含 Bi 或 Sb 的不同成分的 Bi-Sb、Pb-Bi 二元合金在首轮升温过程中，液态合金电阻率-温度曲线上均出现了类似纯 Bi 和纯 Sb 的驼峰形变化特征；而且与纯 Bi 和纯 Sb 一样，这种异常变化在降温过程中均不具有可逆性。从热力学角度分析了这种转变的性质和不可逆的原因。

IV. 根据液态结构变化的研究结论，以液-液结构转变为新的切入点，研究了 Sn-Bi、Bi-Sb 合金液态结构变化对凝固行为和凝固组织的影响。结果表明经液-液结构转变后的合金凝固过冷度提高，凝固组织明显细化；从热力学角度，尝试建立了液-液结构转变的物理模型，并以此进一步分析了液-固结构依存关系。

关键词：温度诱导；电传输性能；液态结构转变；凝固行为和凝固组织；合金

ABSTRACT

The knowledge on nature of liquid structures and properties is closely related to the development of science and technology in many fields; therefore, it has been becoming a common concern for condensed physics, materials science, life science, chemistry, metallurgy and so on. Although the knowledge on liquid structures and properties is more superficial than that of solid and gas, many respectable staggered achievements have been obtained in recent years, which provide abundant phenomenology basis for further exploration of the character of liquid structure from the theoretical point of view. The topological and chemical short-range orders, revealed by various diffraction method and computer simulations, enrich the intrinsic physical meaning on short-range order in liquid structure. The direct evidence of pressure-driven discontinuous liquid-liquid structure transition (L-LST) in liquid phosphorus breaks the traditional concept that liquid structure changes continuously and gradually with temperature and pressure changing. The discovery of temperature-induced L-LST in binary liquid alloys supplies a gap between the liquidus and liquid-gas critical point, which will have a profound effect on the understanding of solidification mechanism, the development of materials and its processing technology.

However, the universality and essence of temperature-induced L-LST, including the temperature range, condition and rule, are still unknown. Moreover, although the technology of melt temperature treatment, melt overheating and thermal-rate treatment are not infrequently adopted to investigate the relation between the melt and solid, clear and systematic investigation is not found yet on the effect of L-LST on the solidification behavior and microstructure.

In the present book, some binary and ternary alloys are chosen as the

investigation object. The electrical transport properties and DSC analysis of liquid Pb-Sn, Sn-Bi, Sn-Sb, Pb-Bi, In-Sb, Bi-Sb binary alloys and Bi-Sb-Sn ternary alloys, et al. are systematically explored with temperature changing. Based on the experimental results, the characteristics, rules and mechanism of L-LST are also analyzed theoretically in this book. For the first time, the reversibility and its character of L-LST in different binary and ternary alloys are also discussed from the L-LST point of view.

Furthermore, based on the prior study and from the new point view of L-LST, the effect of L-LST on solidification behavior and microstructure is investigated.

The results are summarized as follows:

I. L-LST exists in almost all investigated liquid binary alloys except In-Sb and Zn-Sn during heating process in the first cycle within measured temperature range, and the L-LST temperatures are all far above their liquidus;

II. It is observed that L-LST exists in Sn, Bi, Sb one-component system during heating process in the first cycle. For the first time, the characteristic of partial reversibility of L-LST is revealed in liquid Sn. Furthermore, it is suggested that the partial reversibility in Sn-including alloys such as Pb-Sn, Sn-Bi, Sn-Sb binary alloys and Bi-Sb-Sn ternary alloy, et al. is mainly related to that of Sn;

III. Hump phenomena on resistivity-temperature curves can be obviously observed in liquid Bi-Sb, Pb-Bi alloys with different composition, which is similar to that of pure liquid Bi or Sb. The anomalous changes are all irreversible during cooling process, and the transition character is analyzed according to thermodynamics.

IV. Based on the results of L-LST, investigations on the effect of L-LST on solidification have been carried out in Sn-Bi and Bi-Sb alloys. And from the point of thermodynamics, we try to build a L-LST model to elucidate the reason of microstructure fining and under-cooling increasing.

KEY WORDS: Temperature-induced; Electrical transport properties; Liquid-liquid structure transitions; Solidification behavior and microstructure; alloys

目 录

第 1 章 对液态结构的认识和研究进展	(001)
1.1 对液体的一般认识	(002)
1.2 液态结构的描述	(004)
1.3 液态结构的主要研究方法	(010)
1.4 近年来液态结构研究的新进展	(015)
1.5 液态合金的热历史对凝固组织及性能影响的有关研究	(018)
1.6 本书主要内容	(020)
参考文献	(021)
第 2 章 电阻法研究液态结构转变的可行性及可靠性	(032)
2.1 引言	(032)
2.2 电阻法的测量原理及实验装置	(033)
2.3 电阻法实验的可行性及可靠性验证	(036)
2.4 液态电子结构模型及电子运输性质	(046)
2.5 本章小结	(050)
参考文献	(051)
第 3 章 共晶系 Pb-Sn 和 Sn-Bi 合金熔体结构随温度的变化	(052)
3.1 引言	(052)
3.2 Pb-Sn 合金电阻率随温度的异常变化	(055)
3.3 不同成分 Sn-Bi 合金熔体结构变化的电阻法研究	(058)
3.4 纯 Pb、纯 Sn 和纯 Bi 的电阻率随温度的变化关系	(062)

3.5 分析与讨论	(070)
3.6 共晶成分 Pb - Sn 合金、Sn - Bi 合金热电势随温度的变化 ...	(084)
3.7 本章小结	(091)
参考文献	(092)
第 4 章 匀晶系 Bi - Sb 合金及纯组元 Bi、Sb 的熔体结构转变	(100)
4.1 引言	(100)
4.2 不同成分 Bi - Sb 合金电阻率随温度的变化关系及可逆性研究	(103)
4.3 纯 Bi 和纯 Sb 的电阻率随温度的异常变化及其动力学特征	(113)
4.4 本章小结	(124)
参考文献	(125)
第 5 章 Pb - Bi 和 In - Sb 的熔体结构转变及可逆性	(130)
5.1 引言	(130)
5.2 不同成分的 In - Sb 合金电阻率随温度的变化	(130)
5.3 不同成分的 Pb - Bi 合金电阻率随温度的变化及可逆性分析	(135)
5.4 不同合金系的熔体结构变化特征比较与讨论	(138)
5.5 本章小结	(140)
参考文献	(141)
第 6 章 Sn 对熔体结构转变可逆性影响的探讨	(143)
6.1 引言	(143)
6.2 一些含 Sn 二元合金液态结构转变可逆性的进一步探讨	(144)
6.3 一些加 Sn 的三元合金液态结构转变可逆性探索	(152)
6.4 不同合金系的液态结构可逆变化特征简单比较	(155)
6.5 本章小结	(156)
参考文献	(157)

第 7 章 熔体结构转变对凝固行为和凝固组织的影响	(159)
7.1 引言	(159)
7.2 凝固实验的保温温度选择及实验过程	(160)
7.3 熔体结构转变对共晶系 Sn - Bi 合金的凝固组织及行为的影响	(161)
7.4 熔体结构转变对匀晶 Bi - Sb10wt%合金的凝固组织及行为的影响	(172)
7.5 熔体结构转变对二元合金凝固影响的模型分析	(180)
7.6 本章小结	(185)
参考文献	(185)
第 8 章 总结与展望	(187)
I. 研究工作内容概要	(187)
II. 主要研究结论	(188)
III. 创新之处	(189)
IV. 尚待进一步解决的问题	(189)

第1章 对液态结构的认识 和研究进展

随着社会和科学技术的进步,人们越来越重视各种新材料的研究和开发,诸如发展和探索非晶、纳米晶、单晶,制备超强、超韧、超硬、超导、高温等各类材料。这些材料的获得大多数都涉及由液态母相向固态的转变,而作为母相——液态的结构和性质对所形成的固体材料的结构和性能有着重要的影响。然而,人们对液态物质的认知比固态及气态要肤浅得多,因为与物质的固态和气态相比,了解与认识物质的液态要困难得多。这有两方面的原因,其一是缺乏理想的液态模型。对气态的研究,可用理想气体状态方程 $PV = nRT$ 描述,再扩展到真实气体;对于固态可用理想晶体模型来描述,在此基础上研究固体的无序及缺陷等;而对于液态目前还没有成熟的理论模型给予液体结构满意的描述。其二是由于液态本身既无序又存在很强的相互作用。此外物质的液态大多存在于高温,而且没有固定的形状,给各种测试分析带来不便。同时,与固态相比,液体原子没有自己恒定的平衡位置,始终在运动,因而其结构存在着不稳定性。但对液态物质的微观结构及其随外界条件(温度、压力、电磁场等)或组分变化的研究,有利于认识液—固相变及固态物质的形成和制备机理。液态物理学的研究指出,液态物质的物理及热力学性质主要取决于其液体结构。可见液态结构的研究对凝聚态物理、材料科学、材料制备工艺等领域都是十分重要的,尽管液态结构的研究存在诸多不便,但人类对液态的研究从未间断,并且取得了许多瞩目的阶段性成就,特别是近几十年来对液体结构的研究有了许多新的突破。

1.1 对液体的一般认识

1.1.1 液体的概念

液态作为物质的主要形态之一大量而广泛地存在。一般认为,有一定体积可为自由状态、且不具有永远保持自身形状作用力的凝聚物质即定义为液体。从微观的角度来看,液态和非晶态的原子均为无序分布,有些液体中还会存在某种有序结构^[1]。

自然界有千万种不同的液体,按液体结构和内部作用力可将其分为:原子液体(如液态金属、液化惰性气体),分子液体(如极性与非极性分子液体),离子液体(如各种简单的及复杂的熔盐)等。

液态金属具有很复杂的相互作用,包括离子之间、离子—电子间以及电子之间。比较液态金属和熔点附近晶态固体的原子间距和配位数是很有趣的。晶态具有配位数 $Z = 12$ 的密堆结构,液态总是 Z^l 小于 Z^s 。根据最近邻原子数 $Z^l < Z^s$, 还是 $Z^l > Z^s$, 把液态金属分为两类。在前一类中,金属原子间以金属键连接,晶态时具有密堆结构;液态也具有密堆结构,但由于熔化时膨胀,配位数降低。属于这一组的金属有 Ag、Al、Au、Cd、Hg、Pb、Tl 和 Zn。后一类中,原子间存在共价键,在液体中,热激活破坏了原有的最近邻几何结构,这样,虽然液态是密排的,但最近邻间距相对变小,配位数比固态大。属于这一类的有 Bi、Ga、Ge、In、Sb 和 Sn^[2]。

1.1.2 液体与固体、气体的异同点比较

1. 表观性质比较

从表观上看,液体与气体一样可完全占据容器的空间并取得容器内腔的形状,但液体与固体一样具有自由表面,而气体不具有自由表面;与固体相像,液体可压缩性很低,这一点与气体又恰恰相反;液体最显著的性质之一是具有流动性,不能够像固体那样承受剪切应力,表明液体的原子或分子之间的结合力没有固体中的强,这一点类似于气体^[3]。