

以内耗技术探索 Pb-Sn 合金熔体的结构变化*

郭丽君¹⁾ 祖方遒¹⁾ 朱震刚²⁾

¹⁾ 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

²⁾ 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

(2001 年 5 月 30 日收到, 2001 年 7 月 23 日收到修改稿)

以改进的低频扭摆内耗仪研究了液态 Pb-Sn 合金连续升温过程的内耗行为. 结果表明: 合金在液相线以上 500—800℃ 温区内出现内耗峰, 其峰温不随频率变化, 峰高与升温速率成正比, 与振动频率成反比. 这与固态相变内耗峰的特征相吻合, 合金成分不同, 内耗峰峰温不同. 非共晶成分合金熔体的内耗曲线上出现次峰. 这一现象揭示了 Pb-Sn 合金熔体随温度可能发生结构转变. 对 Pb-Sn 合金进行差热分析, 熔体出现的热效应峰与内耗峰的温区大体对应, 进一步揭示熔体的内耗峰可能是由结构转变引起的.

关键词: 液态结构, 内耗, Pb-Sn 合金

PACC: 6125, 6170L

1 引 言

液态物质的结构、性质及其演变规律越来越成为凝聚态物理和材料科学共同关注的一个重要分支和前沿^[1-3]. 然而, 由于现有液态理论及实验手段的局限性, 这一领域尚有许多重要问题需要进一步探索甚至重新认识. 例如, 在科学研究和生产实践中人们发现, 二元(或多元)体系的固体材料的组织结构和性能往往与凝固前的熔体的热历史密切相关^[4,5]. 但是, 在二元(或多元)合金相图上, 液相线以上往往只是标定为一个单一均匀的液相区. 因此, 熔体的结构与热历史相关这一普遍现象仍未得到较好的解释. 对于单组元的液态物质, 许多研究者根据衍射数据作出推论, 认为 Pb, Sn, Bi, Au, Ag, Tl 等纯金属在熔化后, 液体中存在体密排晶状结构、层状晶体以及其他原子集团, 而这些结构在越过临界温度后趋于消散^[6,7]. 近年, 理论及实验研究表明, C, P 等单组元物质在液态下会出现结构转变或相变^[8-10]. 这些研究无疑对认知液体结构及其结构转变规律具有重要意义. 对于多组元合金液, 利用衍射结果推测其液态结构及变化规律虽取得了一定的进展, 但对其内在机制的认识仍不太清楚. 因此, 关于液态结构新的实验手段的研究将是一个比较有意义的课题.

内耗是一个结构敏感物理量, 在固体材料的晶

体结构、缺陷、相变、原子扩散及物理性能的研究中发挥了巨大的作用. 随着内耗技术的发展, 近年其应用已扩展到固液转变及液态领域. 陈刚等用双材料试样方法^[11]测量了向列相液晶、纯铝材料的液-固转变和固-液转变的内耗行为. 梁云峰等人^[12]也用双材料试样方法进一步研究了 Pb-Sn 合金固-液转变过程的内耗行为. 现已能根据内耗测量结果推知液体的黏滞系数^[13]. 本文通过不同成分的液态 Pb-Sn 合金的内耗研究, 发现液相线以上合金均出现明显的内耗峰, 其规律和特征表明 Pb-Sn 合金熔体在连续升温过程中有发生结构转变的可能.

2 实验条件

内耗的测量是在强迫扭摆振动仪上进行的, 但对探测系统作了相应的改造, 采用石英玻璃制成扭摆探头, 并以石英玻璃杯作为熔炼和存放试样的坩埚以防止探头及坩埚与样品之间产生反应. 实验用的原材料是高纯铅和高纯锡, 其纯度均为 99.999%. 将配制好的合金放入电阻加热炉内, 升温至液相线以上 100℃, 保温 30min 后, 风冷成待测样品. Pb-Sn 合金相图见图 1. 测量样品内耗时先将样品加热至熔化, 然后探头深入熔体内部 12mm. 样品测试时一直保持真空, 升温速度为 2.5℃/min 或 6℃/min, 测试频率为 0.5, 2.0 和 4.0Hz.

* 教育部高等学校骨干教师基金资助的课题.

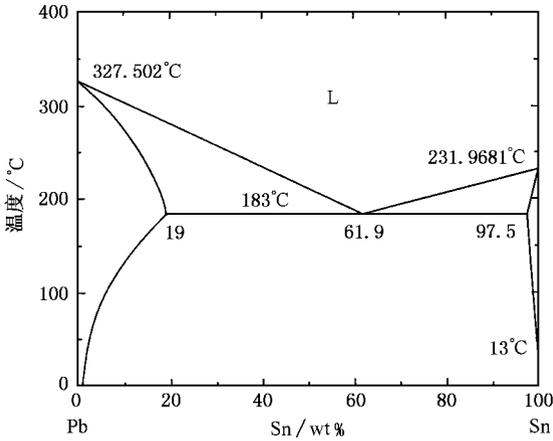


图 1 Pb-Sn 合金相图

作为对内耗峰的验证,对 Pb-Sn 合金样品进行了差热分析.实验仪器为美国杜邦公司生产的 PET-DA-1700 型差热分析仪. DTA 样品的成分及熔炼条件与内耗样品对应相同.样品质量为 50mg,在氩气保护下,以 15°C/min 的升温速率加热至 950°C.

3 实验结果和分析

图 2 为升温速率为 2.5°C/min,实验系统本身(未装样品)在不同频率下的内耗与温度关系曲线.实验结果显示:系统的内耗随温度的升高线性地减小,同一温度下,频率越高,系统内耗越大.

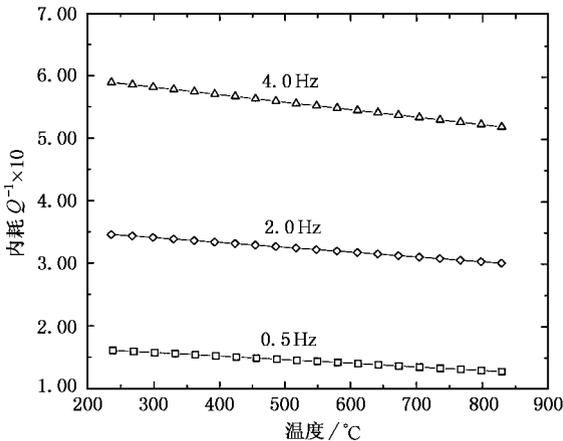


图 2 升温速率为 2.5°C/min,不同频率下的实验系统的内耗-温度曲线

图 3 是升温速率为 2.5°C/min, Pb-Sn61.9 合金熔体在不同频率条件下的内耗与温度之间的关系曲线.由图 3 可见,该内耗曲线上存在显著的内耗峰,其峰温为 670°C,且峰温基本不随频率变化.由表 1

的实验数据可知,同一成分的合金熔体的内耗峰峰高随升温速率的增大而增大,随频率的增大而减小.这些特征与固态相变内耗峰的特征相吻合.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.对相同的试样进行 DTA 分析,其升温速率为 15°C/min.结果显示,合金在液相线以上存在明显的热效应,其热效应峰的起始温度为 716°C,峰温为 778°C,终止温度为 855°C.这种热效应的数值比液固转变热效应数值要小(见图 4),但其性质是一样的.比较分析内耗曲线和差热分析曲线,发现内耗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所引起的.这一实验结果进一步表明熔体的内耗峰可能是由熔体的结构转变引起的.对于 Pb-Sn 二元合金,在正常熔炼条件下,其固态组织中存在富 Pb、富 Sn 和先共析相,这些相,在合金熔化后,合金熔体中将遗传保留 Pb-Pb, Sn-Sn 同类原子集团.这些原子集团在连续升温过程中,单一原子集团内部的键能^[14]受到破坏,存在重新组合新的原子集团的可能性.

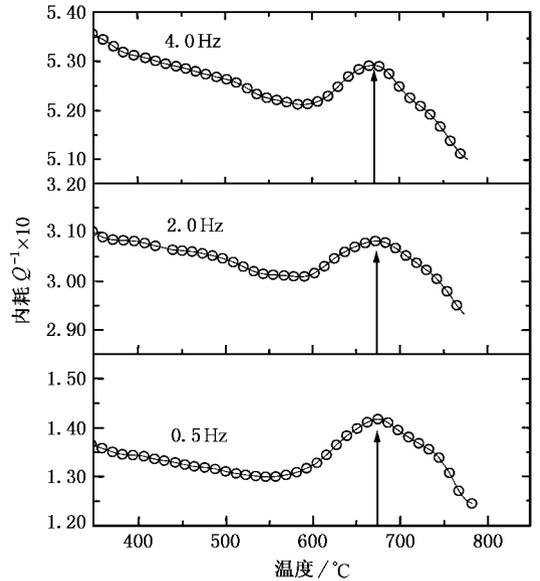


图 3 升温速率为 2.5°C/min,不同频率下的 Pb-Sn61.9 合金液的内耗温度曲线

表 1 Pb-Sn61.9 合金液不同升温速率,不同频率下的内耗峰高值($\Delta Q \times 10^2$)

| T (°C/min) | $f/0.5\text{Hz}$ | $f/2.0\text{Hz}$ | $f/4.0\text{Hz}$ |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| 2.5 | 1.25 | 1.01 | 0.88 |
| 6.0 | 1.428 | 1.037 | 1.011 |

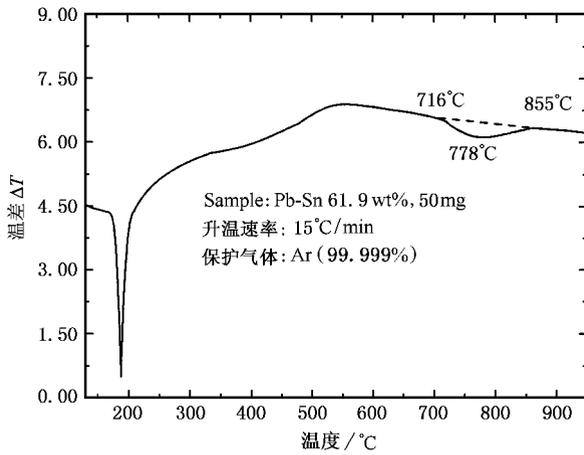


图4 Pb-Sn61.9合金升温时的差热分析曲线

图5是升温速率为 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率为 0.5Hz 不同成分Pb-Sn合金液的内耗温度曲线.由图可见,不同成分的合金液的内耗曲线上均出现显著的内耗峰.对于Pb-Sn80合金液,其内耗曲线上出现两个内耗峰,其次峰(峰高小的内耗峰)和主峰(峰高大的内耗峰)峰温分别为 501°C 、 650°C .随着合金液中Sn的百分含量的降低,其峰温发生改变.共晶成分的合金液的峰温为 670°C ,但其内耗曲线上未出现次峰,亚共晶成分的合金液均出现次峰,含40%Sn的合金的主峰温和次峰温分别为 735°C 、 540°C ,含40%Sn的合金的主峰温和次峰温分别为 615°C 、 555°C .

内耗实验中,非共晶成分的试样有次峰,而共晶成分的试样无次峰的现象,从另一个侧面反映了固体中富Pb和富Sn相遗传下来的同类原子集团对内耗峰形成的影响.改变合金的成分,内耗峰发生变化,且峰高也发生改变(见图5).这一现象表明合金的化学成分对内耗峰的形成有较大的影响.合金熔体自低温升向高温,熔体存在着原子迁移现象.对于二元合金系统,根据Darken^[15]原子扩散理论,其扩散系数可被表示成

$$D_{\alpha\beta} = (\chi_{\beta} D_{\alpha} + \chi_{\alpha} D_{\beta}) \left(1 + \frac{d \ln f_{\alpha}}{d \ln \chi_{\alpha}} \right), \quad (1)$$

式中 f_{α} 是组分 α 的活度系数, D_{α} 和 D_{β} 分别是组分 α 和 β 自扩散系数.由(1)式可知,合金组成不同,其

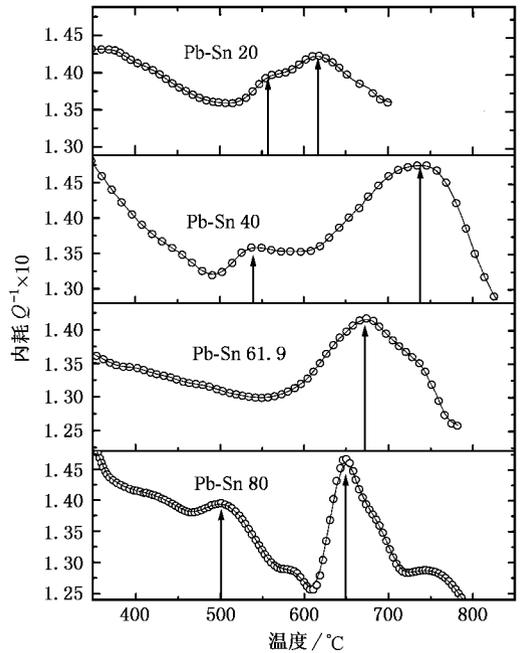


图5 升温速率为 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试频率为 0.5Hz 的不同成分Pb-Sn合金液的内耗温度曲线

互扩散系数不同.原子从一个位置跃迁到另一个位置,原子必须具备一定的活化能.根据Eyring的热激活理论,其扩散系数与温度、活化能可表示成

$$D = D_0 \exp(-\Delta Q/RT), \quad (2)$$

式中 ΔQ 为活化能, R 为气体常数, T 为温度.由(1)(2)式可知,其组分不同,原子迁移所需的活化能不同,其合金熔体发生结构转变所处的温度也不同,转变程度也不同.因此,Pb-Sn二元合金熔体组成不同时,其内耗峰峰温也不同,峰高也不同.

4 结 论

1. 通过不同成分的液态Pb-Sn合金的内耗研究,发现合金在液相线以上均出现明显的内耗峰,其特征和规律与相变内耗峰特征符合.

2. 通过液态Pb-Sn合金的内耗研究,表明内耗技术是适合研究合金熔体结构的一种较好的实验手段,这有助于进一步开拓内耗的研究领域.

- [1] Sette F and Krisch M H 1998 *Science* **280** 1550
- [2] Poole P H , Grande T , Angell C H and McMillan P G 1997 *Science* **275** 322
- [3] Wang N , Zhang J , Wei B B and Dai G Z 2000 *Chin . Phys .* **9** 532
- [4] Kita Y , Van Zytveld B 1994 *J . Phys . :Condens . Matter* **6** 81
- [5] Bian X F *et al* 1996 *Chinese Science Bulletin* **41** 1237(in Chinese)
[边秀房等 1996 科学通报 **41** 1237]
- [6] Lamparter P and Steeb S 1976 *Z . Naturforsch* **31A** 99
- [7] Richter H and Breitung G 1970 *Z . Metalk* **61** 28
- [8] James N. Glosli and Francis H. Ree 1999 *Phys . Rev . Lett .* **82** 4659
- [9] Togaya M 1997 *Phys . Rev . Lett .* **79** 2474
- [10] Voshinori Katayama , Takeshi Mizutanl , Wataru Mtsuml 2000 *Nature* **403** 170
- [11] Chen G , Zhu Z G and Shui J P 1999 *Chin . Phys . Lett .* **16** 589
- [12] Liang Y F , Zhu Z G , Shui J P 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1327(in Chinese) 梁云峰、朱震刚、水嘉鹏 2000 物理学报 **49** 1327]
- [13] Chen G , Zhu Z G , Shui J P 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 421(in Chinese) 陈刚、朱震刚、水嘉鹏 1999 物理学报 **48** 421]
- [14] Kita Y , Van Zytveld J B , Morita Z and Lida T 1994 *J Phys . :Condens . Matt .* **6** 811
- [15] Darken , Trans L.S. 1948 *Amer . Inst . Mining Eng .* **175** 185

Structure change of Pb-Sn melts explored with the improved internal friction technique

Guo Li-Jun¹⁾ Zu Fang-Qiu¹⁾ Zhu Zhen-Gang²⁾

¹⁾ Department of Material Science and Engineering , Hefei University of Technology , Hefei 230009 , China)

²⁾ Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids , Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China)

(Received 30 May 2001 ; revised manuscript received 23 June 2001)

Abstract

During a continuous heating process , the internal friction of liquid Pb-Sn alloys is measured by an improved torsion pendulum. A peak is observed at the temperature range from 500°C to 800°C . The position of the peak does not change with frequency. The height of the peak increases with heating rate , but decreases with frequencies . This character is the same as that of solid phase transitions . The position of the peak varies with chemical composition of the alloy . A subsequent peak is observed in liquid non-eutectic alloys . This indicates that the occurrence of structure transition is possible in liquid Pb-Sn alloys . Through differential thermal analysis , it is found that the temperature range is similar for the thermal peak and the internal friction peak in the same sample . This will further confirm that the internal friction peak may originate from structure transition .

Keywords : liquid structure , internal friction , Pb-Sn alloys

PACC : 6125 , 6170L