文章编号: 1004-0609(2013)06-1586-05

# SnSb15 合金液-液结构转变的 可逆性及熔体状态对凝固的影响

高文龙,张先锋,丰大顺,祖方道

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

**摘 要:**为了探讨液-液结构转变的可逆性及熔体状态对凝固的影响,利用直流四电极法测量 SnSb15 合金熔体在 三轮连续升降温过程中的电阻率-温度曲线。分析 SnSb15 合金熔体的不可逆和可逆转变的物理内涵,进而讨论不 可逆转变对凝固影响的作用机制。结果表明: SnSb15 合金熔体发生了温度诱导的液-液结构转变,其首轮升温过 程的转变呈不可逆性,而后续降温及升温过程的转变呈可逆特征;且首轮升温过程的不可逆液-液结构转变显著 影响合金的凝固行为和组织,如初生相和包晶相的形核过冷度分别增大 9.7 和 5 ℃,凝固时间分别缩短 2.5 和 4 s, 并且凝固组织明显细化。

关键词: SnSb15 合金; 液-液结构转变; 可逆性; 熔体状态; 凝固行为; 凝固组织 中图分类号: TG146.1 文献标志码: A

# Reversibility of liquid-liquid structure transition and effects of melt state on solidification of SnSb15 alloy

GAO Wen-long, ZHANG Xian-feng, FENG Da-shun, ZU Fang-qiu

(College of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In order to study the reversibility of liquid-liquid structure transition (L-LST) and the effects of melt state on solidification, the electrical resistivity-temperature curves of SnSb15 melt were measured in three heating and cooling cycles by means of DC four-probe method. The physical connotation of irreversible and reversible L-LST was analyzed, and the effects of irreversible L-LST on solidification were also discussed. The results show temperature induced L-LST occurs in SnSb15 melt. L-LST in first heating process is irreversible, but it is reversible in subsequent cooling and heating processes. Besides, irreversible L-LST can significantly affect the solidification behavior and microstructure, i.e. the undercooling degrees for primary and peritectic phase enlarge 9.7 and 5 °C, the solidification time shortens 2.5 and 4 s, respectively. Moreover, the solidification microstructures are refined obviously.

**Key words:** SnSb15 alloy; liquid-liquid structure transition; reversibility; melt state; solidification behavior; solidification microstructure

Sn-Sb 二元合金是一种典型的包晶合金,其作为 轴承合金已被广泛地应用于机械工业,在电子工业中 可作为取代 Pb-Sn 焊料的无铅焊料和锂电池的材料<sup>[1]</sup>, 在石油化工中亦可作为常温、常压条件下的脱硫材 料<sup>[2]</sup>,因此,研究 Sn-Sb 合金具有很大的应用价 值,越来越多的人们对该合金的研究产生浓厚的兴 趣<sup>[3]</sup>。材料的性能取决于材料内部的组织结构,而固 体组织结构却与其母相熔体结构有着直接的联系<sup>[4]</sup>, 因此,探索熔体状态对凝固组织的影响是很有必要的, 也是非常重要的。近年来,随着一些新方法和新设备

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571033)

收稿日期: 2012-08-09; 修订日期: 2012-11-22

通信作者: 祖方遒,教授,博士; 电话: 0551-2905057; E-mail: fangqiuzu@hotmail.com

的采用,人们发现某些单组元液体或合金熔体会随着 温度或压力的变化发生液态结构的转变——液-液结 构转变<sup>[5-11]</sup>。最重要的是液态磷的压力诱导非连续液-液结构转变为人们提供了液态结构转变的直接实验证 据,立即引起科学界的高度重视。而温度诱导非连续 液-液结构转变的发现打破液体结构及性质随温度的 升高而发生连续、渐变的传统观念,也填补了从液相 线附近到液-气临界点之间高温区液态金属现象学的 空白。

由于合金熔体结构复杂,并且其一般处于高 温,所以直接测量熔体的结构比较困难,人们研究高 温合金熔体主要是从结构衍射、熔体结构敏感物理量 测量和模拟计算等方面展开的,由于测量液体物理性 质的实验难度相对较小,因此,在目前对液态结构的 研究中,物性测试占相对较大的比重。电阻法已被证 实是研究液态结构状态改变的一种简捷、有效的间接 手段<sup>[12-13]</sup>。由 Faber-Ziman 理论<sup>[14]</sup>可知,电阻率是结 构敏感参数之一,其异常变化能够反映熔体结构的变 化。因此,本文作者采用直流四电极法探讨 SnSb15(质 量分数,%)合金熔体在三轮连续升降温过程中的电阻 率与温度的关系,并在此基础上考察液-液结构转变的 可逆性及不同的熔体状态对凝固行为与组织的影响。

### 1 实验

#### 1.1 电阻率实验

实验采用直流四电极法,相关理论细节可参阅文献[15],试样由高纯 Sn(纯度 99.99%)和 Sb(纯度 99.999%)制备而成,配置好的合金在 600 ℃保温熔炼 1 h,熔炼过程中为避免合金的氧化及挥发,用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔剂覆盖试样。熔炼结束后,将试样浇入到电阻率样 杯中进行电阻率实验,实验方法详见文献[16]。整个实 验过程采用氩气保护,升降温速率均为 5 ℃/min。

### 1.2 凝固实验

根据测得的 SnSb15 合金熔体电阻率-温度曲线, 选定首轮升温过程中液-液结构转变前后的两个温度 点为熔体过热处理温度,然后配置两份质量相同的合 金,并制定相应的加热规程进行热处理,两个试样在 取出空冷的过程中,分别使用 NiCr-NiSi 热电偶和 KEITHLEY-2182 型纳伏表测量凝固过程中的冷却曲 线,待试样冷却后,取出打磨、抛光、腐蚀、清洗, 然后进行金相组织观察。

# 2 结果与分析

### 2.1 SnSb15 合金熔体的电阻率—温度曲线

图 1 所示为 SnSb15(液相线温度为 295℃)合金熔 体在三轮连续升降温过程中的电阻率一温度曲线(*ρ*−-*T*),图中 A~F 各曲线(除 C 曲线之外)的 *ρ* 实测值分别 加/减一个不同的定值,以便使曲线分开便于比较。



图 1 三轮连续升降温过程中 SnSb15 合金熔体的 $\rho$ —T曲线 (5 C/min)

**Fig. 1**  $\rho$ —*T* curves of SnSb15 melt in three heating and cooling cycles (5 °C/min)

由图 1 可以看出,在液相线以上几百度的温度范 围内, SnSb15 合金熔体的 *ρ*—*T* 曲线均出现了明显 的非线性变化,且首轮升温后的几轮升降温过程中, *ρ*—*T* 曲线出现了形态相似并且转变温度区间相近的 变化,相应的转变温度区间见表 1 所列。

### 表1 SnSb15 合金 ρ—T 曲线异常变化温度区间

Table 1	Temperature	ranges	of	abnormal	change	regions	on
$\rho$ — <i>T</i> curves of SnSb15 alloy							

Cycling	Temperature/°C				
	First	Second	Third		
Heating	720-1078	516-786	514-789		
Cooling	573-694	578-700	577-711		

从图 1 及表 1 可以看出,在首轮升温过程中, ρ—T 曲线在 720~1 078 ℃出现突变,而在后续的升降 温过程中则呈现出明显的可逆变化特征,只是由于动 力学效应的不同,其异变温度区间向上或向下推移而 有所差异。作为结构敏感物理量之一的液态合金电阻 率,其随温度的变化可以间接的揭示熔体结构的变化,可以推测,SnSb15 合金熔体发生了温度诱导的液-液结构转变。值得注意的是,经过首轮升温的异常转变后,后续降温及升温过程中 $\rho$ —T曲线发生异常变化的方式(转折)与首轮升温的(凸起的宽峰)完全不同;而且, $\rho$ —T曲线发生异常变化的温度区间与首轮的也显著不同。因此,经首轮升温过程的液-液结构转变之后,熔体由原来的结构状态变成了一种新的结构状态,新的熔体在后续降温及升温过程中所发生的液-液结构转变具有自身的可逆性,而不是对首轮升温过程中发生转变的可逆。

李先芬<sup>[17]</sup>认为液态纯 Sn 存在一种可逆的短程序 结构,它是呈四面体结构的 Sn-Sn 共价键团簇。对 于 SnSb15 合金而言,由于固态组织中具有 Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>化 合物,熔化后的熔体在一定的温度范围之内,既存在 具有共价特征的 Sn 的四面体短程序(可逆类原子团 簇),又存在对应于 Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>固态化合物的 Sn-Sb 亚稳态 化学短程序(不可逆类原子团簇)。在首轮升温过程中, 随着温度逐渐升高,熔体中的这些微观结构开始逐渐 失稳。当达到某个温度时,这些亚稳的微观结构获得 足够的能量, Sn-Sb 亚稳态化学短程序开始被打破, 同时进行的还有可逆类原子团簇——Sn 的四面体短 程序的打破,这些变化将会引起液态结构的变化,包 括键合方式、最近邻原子间距的变化、第一配位数的 改变等,这些都会影响电子密度和导电电子平均自由 程的大小,从而导致电阻率的异常变化。在随后的降 温过程中, 被打破的 Sn 的破碎四面体结构又重新结 合 Sn 原子形成具有共价键特征的四面体短程序,表 现为一种可逆过程。因此, SnSb15 合金液-液结构转 变的可逆性与具有共价键特征的 Sn 四面体短程序的 打破和重建有关。那么,为什么在首轮升温过程中, 对应于后续降温和升温过程中可逆转变的温度范围, 却未观察到发生 Sn 的四面体短程序的打破的现象(见 图 1 中  $\rho$ —T 的 A 曲线)。这是由于 Sn-Sb 亚稳态化学 短程序的存在, 束缚了大量的 Sn 原子, 所以在较低 温度下 Sn 的四面体短程序难以被打破。只有到更高 温度范围,随着 Sn-Sb 亚稳态化学短程序的消散,释 放出大量的 Sn 原子, Sn 四面体短程序才得以打破。 在后续降温和升温过程,由于 Sn-Sb 亚稳态化学短程 序不复存在,熔体中 Sn-Sn 共价键团簇随温度发生可 逆转变的特性得以充分展现。

# 液-液结构转变前后 SnSb15 合金的凝固行为与 凝固组织

根据 SnSb15 合金熔体 ρ—T 曲线发生异常变化的

温度区间,选取 700 ℃和1 100 ℃两个温度点制定相 应的熔炼、保温规范:一组试样在 700 ℃保温1h,另 一组在1 100 ℃保温 40 min 后再转入 700 ℃保温 20 min,然后分别取出空冷,凝固过程中测得的冷却曲 线如图2所示。



**图2**不同温度保温的SnSb15合金空冷凝固曲线及一次微分曲线

**Fig. 2** Cooling curves and its first derivative curves of SnSb15 alloy held at different temperatures: (a) Before L-LST; (b) After L-LST

表 2 所列为对应的空冷凝固特征参数,其中  $T_1$ 、  $T_2$ 为初生相和包晶相的开始形核温度, $\Delta\theta_1$ 、 $\Delta\theta_2$ 为初 生相和包晶相的开始形核过冷度, $t_1$ 和  $t_2$ 为初生相和 包晶相的凝固反应时间,t为总的凝固时间。

由于初生相或包晶相开始形核时,固相所占的比例很小,其热效应不明显,冷却曲线上不会出现明显 的变化,很难确定凝固开始的准确位置,所以定义其 一次微分曲线上冷却速率陡然上升时,对应的温度为 开始形核温度,对应的时间为开始形核时间,初生相 的开始形核时间到包晶相的开始形核时间定义为初生 相的凝固时间,包晶相的开始形核时间到一次微分曲 线的负峰值对应的时间定义为包晶相的凝固时间。

#### 第23卷第6期

表 2 SnSb15	合金的空冷凝固特征参数
------------	-------------

Table 2	Solidification	parameters (	of SnSb15	cooled in air
---------	----------------	--------------	-----------	---------------

State	$\theta_1/^\circ C$	$\theta_2/^\circ C$	$\Delta \theta_1/^\circ C$	$\Delta \theta_2/^\circ C$	$t_1/s$	$t_2/s$	t/s
Before L-LST	287.5	248.0	7.5	2.0	43	61	104
After L-LST	277.8	243.0	17.2	7.0	40.5	57	97.5

由表 2 可以看出,经历液-液结构转变的 SnSb15 合金空冷凝固时,无论初生相还是包晶相,其开始形 核温度均降低,形核过冷度分别提高了 9.7 ℃和 5 ℃, 相应的凝固时间分别缩短了 2.5 s 和 4 s,这表明液-液结构转变前后不同的熔体状态对 SnSb15 合金的凝 固行为有着较为显著的影响。

图 3 所示为 SnSb15 合金的空冷凝固组织,其中 亮白色组织为 Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>化合物,黑色组织为包晶相 β-Sn 固溶体。通过对比发现,液-液结构转变之后熔体的 凝固组织中, Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>化合物及包晶相 β-Sn 均得以明显 细化,而且分布也更加均匀。以上结果表明:由于 液-液结构转变后 SnSb15 合金熔体状态发生改变,导 致其凝固行为和凝固组织有了明显的变化。



图 3 SnSb15 合金的空冷凝固组织 Fig. 3 Solidification microstructures of SnSb15 alloy cooled in air: (a) Before L-LST; (b) After L-LST

根据凝固形核及生长的经典理论<sup>[18]</sup>,晶体形核率 以及生长速度均与其过冷度紧密相关。对于未发生

液-液结构转变的熔体(如 700 ℃熔配的合金熔体),其 中仍存在对应于 Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 固态化合物的 Sn-Sb 亚稳态化 学短程序,在熔体冷却过程中较低的过冷度下,它们 即可成为初生相的晶核而发生凝固。而对于已发生不 可逆转变的合金熔体(如1100℃熔配的合金熔体),其 中对应于 Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 固态化合物的 Sn-Sb 亚稳态化学短程 序已完全消散,因而在熔体冷却过程中初生相的形核 变得困难,只有获得较大的过冷度才可能开始形核而 发生凝固。这正是液-液结构转变之后合金熔体的凝 固过冷度明显增大的原因(见表 2)。由于形核过冷度的 增大,晶体形核率增大而初生相晶粒发生显著细化则 成为必然。由于包晶转变与初生相密切相关, 随之包 晶相的细化也不难理解。此外,液-液结构转变后, 合金熔体在更大的过冷度下形核,熔体中的形核核心 相对较多,而且生长速度较快,同时每个核心都在不 断长大,所以固相分数的增长速率较快,从而导致结 构转变后初生相和包晶相的凝固时间缩短。(也见表2 相应数据)。

# 3 结论

在三轮连续升降温过程中, SnSb15 合金熔体的电阻率-温度行为出现异常变化,由于电阻率的结构敏感性,此现象提示该合金熔体发生了温度诱导的液-液结构转变。其首轮升温过程的转变呈不可逆性,而后续降温及升温过程的转变呈可逆特征。分析认为,首轮升温的不可逆转变对应于 Sn-Sb 亚稳态化学短程序的消散,后续降温及升温过程的可逆转变则对应于 Sn 四面体短程有序结构的打破和重建。

2) 首轮升温的不可逆液-液结构转变对 SnSb15 合金的凝固行为和组织产生显著影响,初生相和包晶 相的形核过冷度增大,凝固时间减少,从而使形核率 增大,凝固组织得到明显的细化,且分布更加均匀。

#### REFERENCES

- NOREN L, WITHERS R L, SCHMID S, BRINK F J, TING V. Old friends in a new light: "SnSb" revisited[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179: 404–412.
- [2] 吴志明, 马金花, 云 志, 史美仁.锡锑金属间化合物脱除汽 油中的硫[J]. 化工学报, 2006(8): 1974-1978.
  WU Zhi-ming, MA Jin-hua, YUN Zhi, SHI Mei-ren. Desulfurization of gasoline using intermetallic SnSb[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006(8): 1974-1978.
- [3] 关翔锋,朱定一,陈丽娟,汤 伟. Sn-Sb 包晶合金的快速凝

固[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 93-98.

GUAN Xiang-feng, ZHU Ding-yi, CHEN li-juan, TANG Wei. Rapid solidification of Sn-Sb peritectic alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 93–98.

[4] 陈 光,颜银标,崔 鹏.非平衡凝固新型金属材料[M].北 京:科学出版社,2004:191-196.

CHEN Guang, YAN Yin-biao, CUI Peng. New metallic materials of non-equilibrium solidification[M]. Beijing: Science Press, 2004: 191–196.

- [5] KATAYAMA Y, MIZUTANI T, UTSUMI W, SHIMOMURA O, YAMAKATA M, FUNAKOSHI K . A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus[J]. Nature, 2000, 403: 170–172.
- [6] ZU Fang-qiu, ZHU Zhen-Gang, GUO Li-jun, QIN Xu-bo, YANG Hua, SHAN Wen-jun. Observation of an anomalous discontinuous liquid-structure change with temperature[J]. Phys Rev Lett, 2002, 89(12): 125505–125508.
- [7] ZU Fang-qiu, ZHU Zhen-gang, ZHANG Bo, FENG Yi, SHUI Jia-peng. Post-melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, 13: 11435–11442.
- [8] WU Yu-qin, BIAN Xiu-fang, MENG Qing-ge, ZHAO Yan, MAO Tan, ZHANG Yan-ning. A critical transition state in liquid metals[J]. Materials Letters, 2007, 61: 2434–2438.
- [9] POOLE P H, GRANDE T, ANGELL C A, MCMILLAN P F. Polymorphic phase transition in liquids and glasses[J]. Science, 1997, 275: 322–323.
- [10] 李友芬,孙根生,武世民,黄芝英,顾学范. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基导电陶瓷 高温电阻率的测试和研究[J].中国有色金属学报,1997,7(1): 159-161.

LI You-fen, SUN Gen-sheng, WU Shi-min, HUANG Zhi-ying, GU Xue-fan. Measurement and study of resistivity of conductive ceramics based on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(1): 159–161.

[11] 姜国圣, 王志法, 张迎九, 许 桢, 刘 芳, 赵小明. DG 合金 电阻性能的影响因素[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 395-398.

JIANG Guo-sheng, WANG Zhi-fa, ZHANG Ying-jiu, XU Zhen, LIU Fang, ZHAO Xiao-ming. Factors affecting DG alloys electrical resistivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 395–398.

- [12] LI Xian-fen, ZU Fang-qiu, LIU Lan-jun, LI Ji-gang, CHEN Jie, HU Cheng-ming. Effect of Sn on reversibility of liquid-liquid transition in Bi-Sb-Sn alloys[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2008, 453: 508-512.
- [13] 陈红圣,祖方遒,陈 杰,邹 丽,丁国华,黄中月.熔体过热 对 Sn-Bi40 合金熔体结构转变及凝固组织的影响[J].中国科 学 E 辑, 2009, 39(1): 141-145.

CHEN Hong-sheng, ZU Fang-qiu, CHEN Jie, ZOU Li, DING Guo-hua, HUANG Zhong-yue. The effect of melt overheating on liquid-liquid structure transition and solidified microstructures of Sn-Bi40 alloy[J]. Science in China Series E, 2009, 39(1): 141–145.

- [14] FABER T E, ZIMAN J M. A theory of the electrical properties of liquid metals[J]. Phil Mag, 1965, 11: 153–173.
- [15] MONAGHAN B J. A four-probe dc method for measuring the electrical resistivities of molten metals[J]. Int J Thermophys, 1999, 20: 677–690.
- [16] LI Xian-fen, ZU Fang-qiu, DING Hou-fu, YU Jin, LIU Lan-jun, LI Qiang, XI Yun. Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb-Sn alloy[J]. Physica B, 2005, 358: 126–131.
- [17] 李先芬. 共晶系和勾晶系二元合金熔体结构转变及其对凝固的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006: 52-53.
  LI Xian-fen. Liquid-liquid structure transitions in eutectic and solid-solution binary alloys and their effects on solidification[D].
  Hefei: Hefei University of Technology, 2006: 52-53.
- [18] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 42-62.

HU Han-qi. Principles of metal solidification[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 42–62.

(编辑 李艳红)