

特约专栏

金属熔体结构及其控制技术的研究进展

坚增运¹, 朱 满¹, 介万奇²

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710032)

(2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 综述了国内外在熔体结构研究方面的现状与进展, 介绍了通过控制合金熔体的预结晶状态来改善合金组织和性能的相关技术及成果。可以得出: 温度和压力可使金属熔体发生液/液结构转变, 金属熔体结构随温度的变化存在滞后性, 利用熔体结构随温度变化的滞后性可控制合金的凝固过程、明显细化合金的凝固组织、大大提高合金的力学性能。

关键词: 熔体结构; 液/液结构转变; 滞后性; 过热处理

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)07-0020-07

Progress in the Research of Melt Structure and Its Controlling Technology

JIAN Zengyun¹, ZHU Man¹, JIE Wanqi²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

(2. State Key Lab of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In present paper, the progress in the research of melt structure of metal was reviewed, besides, the concerned technologies and achievements of improving the microstructure and mechanical properties of alloy by controlling the melt status before solidification were presented. It can be reached that there exist liquid-liquid phase transitions induced by temperature and pressure in the melt. The transition of melt structure with temperature is of hysteresis. Applying the hysteresis can control the solidification behavior, greatly refine the as-solidified microstructures and remarkably improve the mechanical properties of alloy.

Key words: melt structure; liquid/liquid phase transition; hysteresis; super heating

1 前 言

许多材料的制备都包含一个由液相到固相的凝固过程。因而, 凝固前液相的结构和性质将对材料的凝固过程、组织和性能产生重要影响。

合金液是由多种尺度和结构单元组成的呈熔融状态的熔体, 熔体结构单元的多种尺度包含从单个原子到不同尺度的原子团簇或原子集团。熔体结构呈现长程无序和短程有序的基本特征^[1-3]。近年来, 国内外学者对金属熔体的结构和性质进行了大量的研究^[4-47]。发现金属和合金的液态结构和性质不仅与金属的种类和合金的成分及压力有关^[2,6,9,19-24], 而且也与熔体的热历史(即熔体的升降温速率、保温温度和保温时间等)有

关^[4,7,12,14,25-28]。并认识到通过控制熔体状态可控制合金的凝固过程、凝固组织和合金性能^[36-47]。

本文主要介绍国内外在熔体结构研究及利用熔体结构随温度变化的滞后性控制合金凝固组织和性能方面的成果与进展。

2 熔体结构的研究方法及进展

目前, 研究熔体结构的方法主要有3类: ①直接测定法, 如X射线衍射、中子衍射和电子衍射等方法, 此类方法可测定出熔体的结构参数, 能定量说明熔体的结构; ②间接测定法, 主要利用金属或合金熔体某些物性参数, 如黏度、密度、电阻和磁化率等与熔体的结构之间的关系, 通过对这些物性参数的测定来间接判断熔体微观结构的变化规律; ③计算机模拟方法, 如蒙特卡罗法(MC)和分子动力学法(MD)等。采用计算机模拟的方法可以全面给出双体分布函数、结构因子、原子间相互作用势函数和键取向序参数等参数, 从而更全面细致的反映熔体的结构信息。

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(50571076, 50671075);

国家973项目(2006CB605202)

通信作者: 坚增运, 男, 1962年生, 教授

2.1 熔体结构的直接测定

X射线衍射、中子衍射和电子衍射是直接获取材料结构信息的3种基本方法,其原理都是利用电磁波或运动电子束、中子束等与材料内部规则排列的原子作用产生相干散射,获取内部原子排列信息,从而得出反映其结构的特征参数。电子衍射适用于测定微细晶体或材料的亚微米尺度结构,中子衍射特别有利于测定材料中轻原子的分布。对于团簇和原子结构有序度的测定与分析,X射线衍射可以在很宽的谱范围内提供大量信息,如:原子密度、配位数、结构因子 $S(Q)$ 、径向分布函数RDF、双体相关函数 $g(r)$ 以及约化径向分布函数等,这些参数反映了熔体的结构特征。相对于中子衍射和电子衍射,X射线衍射所需设备小且操作方便,因而,实验上常采用高温X射线衍射作为测量熔体结构的主要手段。

在纯Cu,纯Al,Al-Si合金熔体中只测取到短程有序结构;而在Cu-Al,Al-Ni,Al-Fe等二元合金熔体中存在短程有序结构和中程有序结构,这种中程有序结构存在一个低温出现、高温消失的演化规律^[2]。图1为Il'inskii等人^[9]采用高温X射线衍射测得的Fe-Al熔体中Fe元素含量与相干散射强度 $I^{\text{coh}}(Q)$ 之间关系,可以看出熔体结构中包含Fe,Al, Fe_2Al_5 和 Fe_3Al 4种原子团。Fe-Al合金中组元成分的变化使得各原子团含量发生变化,然而原子团内部原子成分及排列仍保持恒定^[9]。文献[19-20]研究表明, $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ 合金的液态和非晶合金的结构因子曲线上都存在明显的预峰,预峰所对应的化学短程有序结构单元是以Fe原子为中心的二十面体准晶结构,这种中程有序结构在液态已形成,并保留到非晶中。对M963高温合金的研究表明,其熔体结构与熔体热历史密切相关。1793 K过热时,熔体中存在 Ni_3

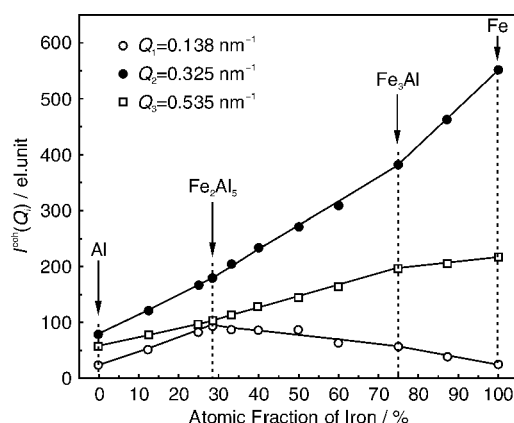


图1 1820 K下Fe-Al合金中Fe元素含量与X射线散射强度 $I^{\text{coh}}(Q_i)$ 之间的关系

Fig. 1 Effect of iron concentration in Fe-Al alloy on X-Ray scattering intensity $I^{\text{coh}}(Q_i)$ at various Q Values at 1820 K

(Al, Ti, Nb)原子团及碳化物,碳化物随熔体温度降低而进一步长大;1873 K过热后, Ni_3 (Al, Ti, Nb)原子团和MC碳化物都将消失,温度降低后, Ni_3 (Al, Ti, Nb)原子团又得以再次形成^[25]。液态X射线衍射分析表明, SiC_p/Al 复合材料熔体中存在Si-Si短程有序原子团,通过SiC与Al熔体的反应而释放出Si原子^[11]。X射线衍射、中子衍射和电子衍射等方法虽然可以直接测定出表征熔体结构的参数,但是,此类方法的测量是非连续的,不能将熔体的结构随温度和时间变化规律连续地测量记录下来。另外,X射线衍射、中子衍射和电子衍射等方法很难对高温高压下熔体的结构进行实验测定。

2.2 熔体结构的间接测定

通过测定熔体结构的敏感物理参量如黏度、密度和电阻率的变化,可间接揭示出熔体结构的变化规律。这些物性参数的变化是熔体微观结构变化的宏观表现。黏度体现的是原子间结合力的大小,密度与熔体原子的配位数及原子间距有关,电阻率主要与熔体的结构类型有关。Lad'yanov等人^[10]通过测定升温 and 降温过程中 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ 熔体黏度随保温时间的变化关系,发现需要一定的保温时间熔体才能达到其在给定温度下的平衡状态,见图2。Brazhkin等^[23]指出,沿熔化曲线上Se熔体的黏度随压力的增加而降低,当压力达到约3 GPa时,黏度

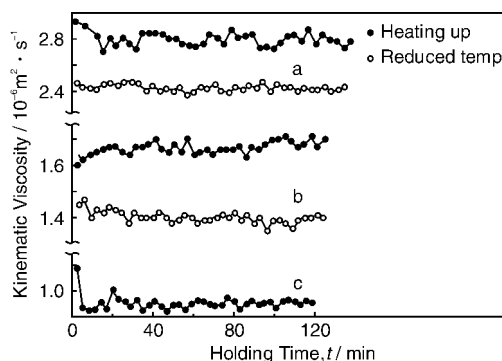


图2 升温 and 降温条件下 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ 熔体的黏度与保温时间的关系:(a)1200 °C,(b)1350 °C,(c)1500 °C

Fig. 2 Time dependences of viscosity in $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ melt after heating up and reduced temperature at the rate of 100 °C/min under isothermal conditions: (a)1200 °C, (b)1350 °C, and (c)1500 °C

值约为40 mPa·s,此时熔体结构经历长环状分子链向短准分子链的转变;当熔体压力进一步增加至4 GPa附近时,黏度急剧降低(约为8 mPa·s),这种突变与熔体结构发生从准分子态到原子态的转变有关。Bi-Zn合金的熔体黏度-温度曲线与液态纯Bi的曲线相类似,在一些临界浓度点附近产生反常现象,即临界点附近存在局部最大值,这主要是由于在临界点附近原子团尺寸或原子间作用力增加所导致的^[29]。液态金属的这些结

构敏感参数变化的不连续性预示着金属熔体中发生了一系列的结构转变。

温度对于熔体密度的影响随着熔体结构的变化而呈现不同的变化规律。在 300 ~ 800 °C 范围内, $\text{In}_{20}\text{Sn}_{80}$ 熔体黏度随着温度增加呈线性降低关系, 在此过程中未发现异常的温度突变点, 这表明其原子结构转变是个渐变过程^[15]。 $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ 熔体的密度随温度升高而略微降低^[21]。 Ga 熔体的密度随温度的增加呈现出先增加后降低的趋势, 之后, 其密度随温度的变化呈抛物线关系, 这表明 Ga 熔体也具有多种微观结构形式。而升温降温对 Ga 熔体密度的影响不大^[22]。

电阻率是结构敏感参数之一, 在未发生结构突变时, 通常金属或合金的电阻率随温度升高而增大; 但当结构发生突变时, 其值也会在相应位置发生突变。文献[4]的研究结果表明, Sn-Bi40 合金分别在 650, 688, 742 °C 保温时, 其电阻率-时间曲线均出现明显的“S”型上升台阶, 这表明此时熔体结构发生了变化。当温度大于某一临界值时, Sn-Sn 和 Bi-Bi 原子键被打破并形成新的 Sn-Bi 原子键, 引起熔体结构变得更加无序均匀。

2.3 熔体结构的计算机模拟

采用直接法和间接法虽然为熔体结构研究提供了丰富的信息, 然而, 在一些极端条件下或者无法进行实验操作的情况下, 如高温高压下金属熔体结构的研究, 计算机模拟技术提供一些实验无法得到的宝贵信息。

图3为 Jakse 等人^[30]对 Si 的双体相关函数进行分子动力学模拟的结果。当液体冷却至高密度液体时, $g(r)$ 函数上第1个峰值点的宽度增加; 继续冷却至低密度液体时, $g(r)$ 函数上第2个峰值点变化亦清晰可见。这表

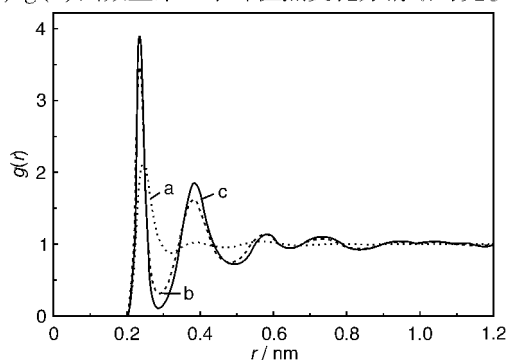


图3 Si 的双体相关函数: 高于熔点的温度 $T = 1750$ K (a), 高密度液体 $T = 1050$ K (b), 低密度液体 $T = 1070$ K (c)

Fig. 3 Pair-correlation function of Si: $T = 1750$ K above the melting point (a), the high-density liquid at $T = 1050$ K (b), and low-density liquid at $T = 1070$ K (c) obtained from the first principle molecular dynamics simulations

明其结构经历了从稳定液体→高密度液体→低密度液体的转变过程^[30]。 Brazhkin 等^[24]采用分子动力学法模拟了 Al_2S_3 熔体的黏度随温度和压力的变化规律, 发现在 0 ~ 2.5 GPa 之内, Al_2S_3 熔体黏度随压力增加而急剧增加; 当进一步增加压力后, 黏度随压力的增大而突然降低。因为在压力作用下, Al_2S_3 熔体结构经历了从分子态→共价态→玻璃态的转变; Al_2S_3 熔体黏度在共价态最高, 玻璃态时最低, 在分子态时则介于前两者之间。 Y. Senda 等^[31]采用分子动力学法模拟了高温高压下液态磷的液/液相结构转变的微观机制。计算得出的结构因子与 X 射线衍射实验所得出的结果相一致, 认识到电子结构的转变是造成非金属型分子态液体向金属型聚合态液体转变的原因。

液态时, 黏度和密度等敏感物性参数随温度、压力等的变化而具有不连续性, 这预示着金属熔体中必然伴随着液/液结构转变的发生, 这种液/液结构转变也广泛存在于半导体材料及氧化物等材料中^[32-35]。合金的熔炼和凝固过程一般多在常压下进行, 因此, 由温度引起的熔体结构和性质变化更具实际意义。

3 熔体热历史对合金凝固过程的影响

上述研究表明, 熔体熔炼温度可显著改变金属熔体的结构和性质, 这必然对其凝固过程产生重要的影响。文献[36]指出, 当 Ni 基高温合金中含 0.002% 碳时, 随着熔体温度的升高 (< 1650 °C), 合金的形核过冷度先增加后减小; 继续升高熔体温度, 合金的形核过冷度将急剧增大, 当熔体温度达到 1760 °C 时, 合金的过冷度达到最大值; 之后, 熔体温度的进一步升高将导致过冷度迅速减小。熔体过热处理后, Sn-Bi40 合金凝固时, 初生相和共晶组织的过冷度分别为 13 °C 和 8.4 °C, 较未处理前得以显著提高^[4]。耿兴国等^[37]指出, 熔体过热处理使得熔体结构发生不可逆转变, 减少了非均匀形核质点的数量, 引起原子团尺寸的变化。DSC 测试表明, Ga 熔体的形核过冷度随着熔体升温后保温时间的延长而增大, 随熔体降温后保温时间的延长而减小, 表现出明显的滞后性, 见图4^[38]。形核过冷度的滞后性与熔体中原子团尺寸随温度变化的滞后性有关。文献[38]建立了熔体中原子团尺寸随温度变化的滞后性理论模型, 由此可预测出形核过冷度的滞后幅度。

陈光等^[26]发现, 熔体热历史对定向凝固合金的液/固界面形态产生影响。随着熔体过热温度的增加和过热时间的延长, 液/固界面稳定性降低, 发生由平界面→浅胞状→胞状界面的演化; 相反, 随着低温静置时间的延长, 液/固界面稳定性提高。

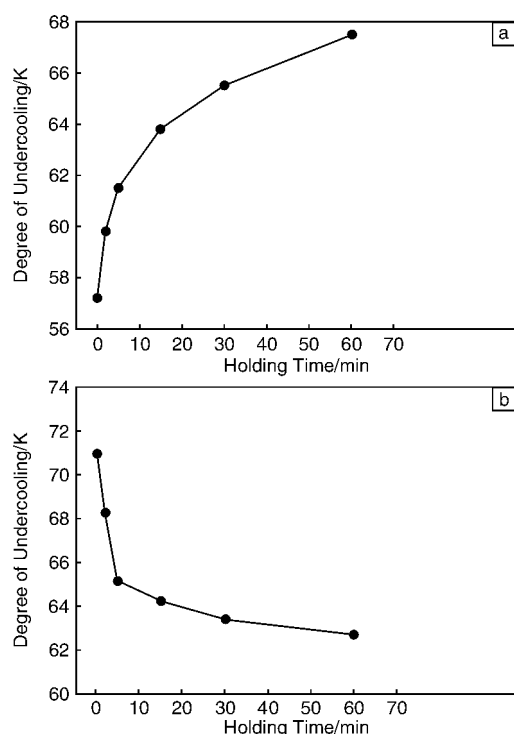


图4 Ga 熔体形核过冷度随保温时间的变化：(a)升温至 373 K 保温，(b)降温至 313 K 保温

Fig. 4 The dependence of nucleation undercooling on holding time: (a) heated to 373 K and (b) decreased to 313 K

4 熔体过热处理技术

以上结果说明，熔体温度变化后需要一定的时间，熔体的结构才能达到其在给定温度下的平衡状态，即熔体结构转变存在滞后性。利用熔体结构的滞后性，采用熔体过热处理技术以使高温熔体的均匀结构得以保留至低温，进而达到细化组织、改善合金性能的目的。

根据熔体冷却的方法，可将熔体过热处理分为以下两种方式：①简单过热法，即将熔体过热到液相线以上某一温度保温一段时间后直接浇注；②热速处理，通常是将金属或合金熔体过热到液相线以上某一温度进行保温，然后再迅速冷却到浇注温度进行浇注。高低温熔体混合法、冷料激冷法、熔体激冷法等方法是实现热速处理的重要手段，它们都是通过对熔体的预结晶状态的控制来改变其凝固过程，从而达到细化组织提高性能的目的。

4.1 简单过热法

采用简单过热法时，熔体过热温度和保温时间的控制是两个极其重要的参数，它广泛应用于铝镁合金领域，从而改善合金的性能。理论研究表明^[39]，过热度的增加减小了 A356 合金熔体中有效形核质点的数量。

图5给出了不同工艺条件下晶粒尺寸与熔体浇注温度之间的关系，晶粒尺寸随浇注温度的增加而增加；高过热温度浇注时，晶粒尺寸显著增大。介万奇等^[27]指出，对 Al-7Si-0.55Mg 合金进行过热处理可以使共晶硅产生良好的变质效果，当熔体温度过热至 900 °C 时，其变质效果与添加 Sr 变质效果相当；同时，二次枝晶间距减小，富铁相的形态和分布得以改善。过热处理后，合金的抗拉强度(R_m)、屈服强度($R_{p0.2}$)和延伸率(A)显著增加，熔体过热温度高于 845 °C 时，其强度仍然与加入 0.002% Sr 时持平，见表 1。

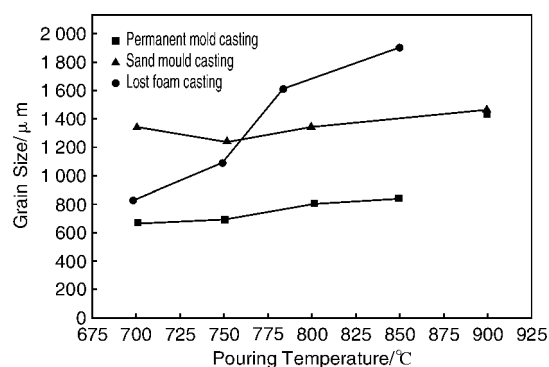


图5 不同工艺条件下晶粒尺寸与浇注温度之间的关系

Fig. 5 Variation of grain size with pouring temperatures under various processing conditions

表1 Al-7Si-0.55Mg 合金经 T6 热处理后的力学性能

Table 1 Mechanical properties of Al-7Si-0.55Mg alloys after T6 heat treatment

Superheated temperature/ $^{\circ}\text{C}$	R_m/MPa	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A/\%$	HB/MPa
720	305	260	5.0	1 060
810	330	280	3.0	1 070
845	340	270	8.5	1 060
945	330	275	7.0	1 060
720(0.005% Sr)	330	275	8.5	1 040

对 Mg-1.5Si-1Zn 合金的研究表明，初生相 Mg_2Si 和汉字状 Mg_2Si 共晶随着过热温度的增加均得以显著细化^[28]。文献^[40]研究表明，过热处理温度越高，材料的耐磨性越好；这主要是因为过热处理后组织中形成细小弥散分布的初生硅。此外，熔体过热还将对合金的流动性产生影响，实验表明，过热度每增加 1 $^{\circ}\text{C}$ ，流动性的长度就增加 1%^[41]。

4.2 热速处理法

采用热速处理可以最大限度地将高温所形成的组织结构保留至低温，对组织的改善也更明显。热速处理法

导致凝固时形核数量增多,从而有利于组织细化。

坚增运等^[42]对 Al-18% Si 合金采用高低温熔体混合处理工艺,混合后合金组织呈现单一均匀的初生硅和共晶组织,初生硅尺寸由处理前的 80 μm 减小到 20 μm , R_m 和 A 分别提高了 32.61% 和 206.4%^[42]。这是由于高低温熔体混合后形成一种既有原子分布均匀的高温熔体,又具有低温熔体性质的大量 Si 原子和 Al 原子偏聚团存在的非均匀体的混合物。关绍康等^[43]将 1 013 $^{\circ}\text{C}$ 的高温熔体与 650 $^{\circ}\text{C}$ 低温熔体相混合后于 710 $^{\circ}\text{C}$ 下浇注得到的铸锭组织最好,初生硅分布均匀且尺寸约为 25 μm , R_m 增加 43% ~ 60%, A 增加 19.2% ~ 102%, HB 增加 19% ~ 26.6%。文献[44 - 45]表明,高低温 A356 熔体混合后,初生 α -Al 枝晶转变成等轴晶且尺寸显著减小,二次枝晶间距也略微降低,合金延伸率的改善最为明显。

表 2 给出了 Al-4.7% Cu 合金熔体过热温度(T_s)、低温温度(T_0)熔体在低温的保温时间(t_h)对 Al-4.7% Cu 合金中一次枝晶间距 λ_1 、抗拉强度 R_m 和延伸率 A 的影响^[46-47],熔体过热处理后,一次枝晶间距减小,抗拉强度和延伸率增大。此外,熔体过热还将对其晶体取向产生影响,随熔体过热温度提高,(100)晶面衍射强度减弱,表明晶粒产生择优取向。

表 2 熔体过热处理对 Al-4.7% Cu 合金枝晶间距和性能的影响

Table 2 Effect of melt superheating treatment on the primary dendrite spacings and properties of Al-4.7% Cu alloy

Melt treatment	$\lambda_1/\mu\text{m}$	R_m/MPa	$A/\%$
$T_s = T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 60\text{ min}$	230.9	162.6	12.7
$T_s = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 60\text{ min}$	185.2	174.5	17.7
$T_s = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 60\text{ min}$	158.9	181.6	17.3
$T_s = 1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 60\text{ min}$	147.4	209.4	17.8
$T_s = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 90\text{ min}$	194.1	173.1	17.1
$T_s = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_h = 120\text{ min}$	233.3	172.6	15.5

对 DD3 单晶高温合金熔体进行超温处理结果表明,随着熔体温度的增加(1 500 $^{\circ}\text{C}$ → 1 640 $^{\circ}\text{C}$ → 1 780 $^{\circ}\text{C}$),合金的一次枝晶和二次枝晶的细化率分别达到 15% ~ 29% 和 14% ~ 31%,枝干与枝间 γ' 相的尺寸减小, γ' 相变得更加规整,见图 6^[14]。随着熔体超温处理温度的升高,DD3 单晶高温合金在 1 040 $^{\circ}\text{C}$ /190 MPa 条件下的高温持久寿命由 24.3 h 增加至 32.5 h 和 39.8 h。

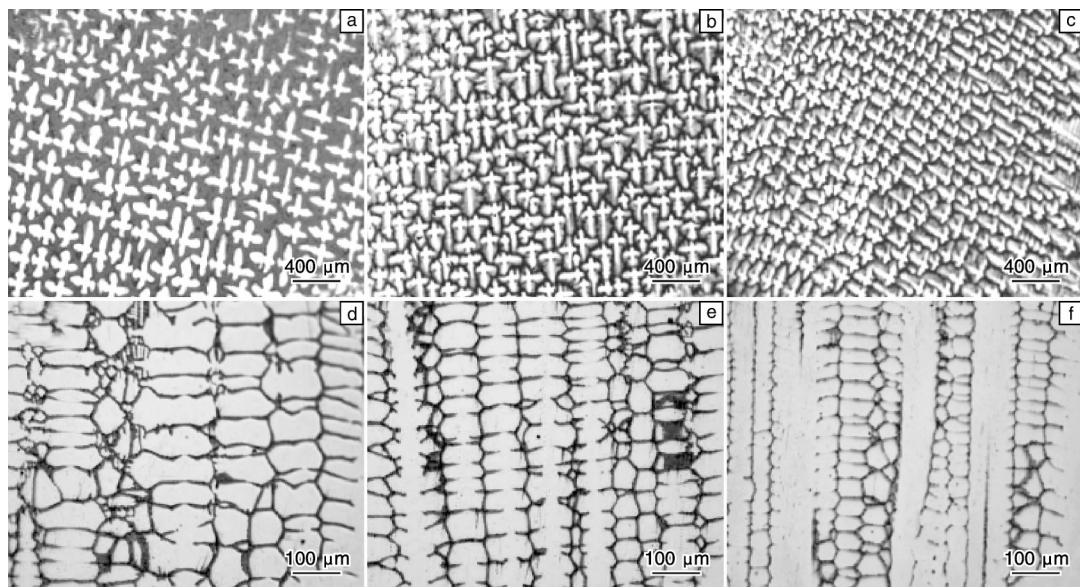


图 6 DD3 单晶高温合金熔体不同超温处理温度对应的枝晶形态(凝固速率 $R = 50\text{ }\mu\text{m/s}$)

Fig 6 Metallographic morphologies of DD3 superalloy at different superheating temperatures (Solidification rate $R = 50\text{ }\mu\text{m/s}$):

$T_s = 1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a, d), $T_s = 1\ 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b, e), and $T_s = 1\ 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c, f)

5 结 语

温度和压力可使金属熔体发生液/液结构转变,金属熔体结构随温度的变化存在滞后性,利用熔体结构随

温度变化的滞后性可控制合金的凝固过程、明显细化合金的凝固组织、大大提高合金的力学性能。随着凝固技术和团簇物理学的发展,人们对熔体本质的认识不断加深,但目前还没有一个全面细致的理论模型来描述合金

熔体的结构。因此,在实验和分子动力学模拟的基础上,从原子尺度上认识熔体结构和熔体中原子团簇的形成与演化规律,获得熔体中液/液结构转变内在机制,掌握熔体结构随温度变化的滞后性规律及熔体热历史与合金组织性能之间的内在关系具有极其重要的理论意义与实际意义。

参考文献 References

- [1] Iida T, Rodarick I L. *Properties of Liquid Metals*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1993: 148.
- [2] Bian X F, Pan X M, Qin X B, *et al.* Medium-Range Order Clusters in Metal Metals [J]. *Science in China (Series E)*, 2002, 45(2): 113–119.
- [3] Wunderlich B. One Hundred Years Research on Supercooling and Superheating[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 461: 4–13.
- [4] Chen H S, Zu F Q, Chen J, *et al.* The Effect of Melt Overheating on the Melt Structure Transition and Solidified Structures of Sn-Bi40 Alloy[J]. *Science in China (Series E)*, 2008, 51(9): 1 402–1 408.
- [5] Vasin M G, Lad'yanov V I. Structural Transitions and Nonmonotonic Relaxation Processes in Liquid Metals[J]. *Physical Review E*, 2003, 68(5): 051202–(1–6).
- [6] Wang W M, Bian X F, Qin J Y, *et al.* The Atomic-Structure Changes in Al–16 Pct Si Alloy above the liquidus[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 2 163–2 168.
- [7] Chen Z W, Jie W Q, Zhang R J, *et al.* Superheat Treatment of Al–7Si–0.55Mg Alloy Melt[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 2 183–2 185.
- [8] Geng Xingguo(耿兴国), Chen Guang(陈 光), Fu Hengzhi(傅恒志). 熔体过热对定向凝固界面形态稳定性的影响[J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2002, 38(3): 225–229.
- [9] Il'inskii A, Slyusarenko S, Slukhovskii O, *et al.* Structure of Liquid Fe–Al Alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 325: 98–102.
- [10] Lad'yanov V I, Bel'tyukov A L, Maslov V V, *et al.* Viscosity of Glass Forming Alloys Based on Fe–Si–B System[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(32–40): 3 264–3 268.
- [11] Fan T X, Yang G, Zhang D, *et al.* Temperature Dependence of Melt Structure in SiC_p/Al Composites above the Liquidus[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93: 208–216.
- [12] Yin F S, Sun X F, Li J G, *et al.* Effects of Melt Treatment on the Cast Structure of M963 Superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 425–429.
- [13] Kim T H, Goldman A I, Kelton K F. Structural Study of Supercooled Liquid Silicon[J]. *Philosophical Magazine*, 2008, 88(2): 171–179.
- [14] Zou Minming(邹敏明). *Research of Superheat Treated Directional Solidification Structure and Properties for Single Crystal Superalloy Melt*(单晶高温合金熔体超温处理定向凝固组织与性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009.
- [15] Kaban I, Gruner S, Hoyer W, *et al.* Effect of Temperature on the Structure of Liquid In₂₀Sn₈₀ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353: 1 979–1 984.
- [16] Huang X M, Zhao Y Q, Lu K Q, *et al.* Density, Surface Tension and Viscosity of BaB₂O₄ Melt [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 165: 413–420.
- [17] Toyoda S, Fujino S, Morinaga K, *et al.* Density, Viscosity and Surface Tension of 50RO–50P₂O₅ (R: Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn) Glass Melts [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 321: 169–174.
- [18] Frantz J D, Mysen B O. Raman Spectra and Structure of BaO–SiO₂, SrO–SiO₂ and CaO–SiO₂ Melts to 1 600 °C [J]. *Chemical Geology*, 1995, 121: 155–176.
- [19] Audebert F, Arcondo B, Rodriguez D. Short Range Order Study in Al–Fe–X Melt Spun Alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2001, 360–362: 155–160.
- [20] Zhan L, Wu Y S, Bian X F, *et al.* Short-Range and Medium-Range in Liquid and Amorphous Al₉₀Fe₅Ce₅ Alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 262: 169–176.
- [21] Li C, Scripa R N, Ban H, *et al.* Thermophysical Properties of Hg_{0.2}Cd_{0.2}Te Melt: Density, Conductivity and Viscosity[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 1 179–1 184.
- [22] Geng Haoran(耿浩然), Wang Guizhen(王桂珍), Qi Xiaogang(齐效刚). Ga 熔体的密度–温度特性[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2008, 37(10): 1 742–1 745.
- [23] Brazhkin V V, Funakoshi K, Kanzaki M, *et al.* Nonviscous Metallic Liquid Se [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99: 245 901–(1–4).
- [24] Brazhkin V V, Kanzaki M, Funakoshi K. Viscosity Behavior Spanning Four Orders of Magnitude in As–S Melts under High Pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 115 901–(1–4).
- [25] Yin F S, Sun X F, Guan H R, *et al.* Effect of Thermal History on the Liquid Structure of a Cast Nickel-Base Superalloy M963 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 364: 225–228.
- [26] Chen Guang(陈 光), Yu Jianwei(俞建威), Xie Faqin(谢发勤), *et al.* 熔体过热历史对 Ni 基高温合金定向凝固界面形态的影响[J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2001, 37(5): 488–492.
- [27] Jie W Q, Chen Z W, Reif W, *et al.* Superheat Treatment of Al–7Si–0.55Mg Melt and Its Influences on the Solidification Structures and the Mechanical Properties[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34: 799–806.
- [28] Lu Z H, Wang H Y, Zheng N, *et al.* Effect of Melt Superheating Treatment on the Cast Microstructure of Mg–1.5Si–1Zn Alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43: 980–984.
- [29] Murdriy S, Plevachuk Yu, Sklyarchuk V, *et al.* Viscosity of Bi

- Zn liquid Alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 4 415 - 4 417.
- [30] Jakse N, Pasturel A. Liquid-Liquid Phase Transformation in Silicon-Evidence from First-Principles Molecular Dynamics Simulations [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99: 205 702 - (1 - 4).
- [31] Senda Y, Shimono F, Hoshino K. The Metal-Nonmetal Transition of Liquid Phosphorus by ab Initio Molecular-Dynamics Simulations [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14: 3 715 - 3 723.
- [32] Ito K, Moynihan C T, Angell A. Thermodynamic Determination of Fragility in Liquids and a Fragile-to-Strong Liquid Transition in Water [J]. *Nature*, 1999, 398: 492 - 495.
- [33] Aasland S, McMillan P F. Density-Driven Liquid-Liquid Phase Separation in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Nature*, 1994, 369: 633 - 636.
- [34] Greaves G N, Wilding M C, Feam S, *et al.* Detection of First Order Liquid/Liquid Phase Transitions in Yttrium Oxide-Aluminum Oxide Melts [J]. *Science*, 2008, 322: 566 - 570.
- [35] Boates B, Bonev S A. First-Order Liquid-Liquid Phase Transition in Compressed Nitrogen [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 015 701 - (1 - 4).
- [36] Kolotukhin E V, Tjagunov G V. Crystallization of Superalloys with Various Contents of Carbon [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 53: 219 - 227.
- [37] Geng Xingguo (耿兴国), Chen Guang (陈光), Fu Hengzhi (傅恒志). 过热合金熔体的几种物性滞后效应 [J]. *Material Science and Engineering* (材料科学与工程), 2002, 20 (4): 549 - 551.
- [38] Jian Zengyun (坚增运), Zhou Jing (周晶), Chang Fangge (常芳娥), *et al.* 由形核过冷度研究 Ga 熔体原子团尺寸变化的滞后性 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009, 45 (9): 1 146 - 1 152.
- [39] Venkataramani R, Simpson R, Ravindran C, *et al.* Effect of Melt Superheat on Maximum Nuclei Density in A356 Alloy [J]. *Materials Characterization*, 1995, 35: 81 - 92.
- [40] Zhang Rong (张蓉), Shen Shujuan (沈淑娟), Liu Lin (刘林). 过热处理对 Al-Si 过共晶合金耐磨性能的影响 [J]. *Tribology* (摩擦学学报), 2000, 20 (5): 344 - 347.
- [41] Ravi K R, Pillai R M, Amaranathan K R, *et al.* Fluidity of Aluminum Alloys and Composites-A Review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 456: 201 - 210.
- [42] Jian Zengyun (坚增运), Yang Gencang (杨根仓), Zhou Yaohe (周尧和). Al-18% Si 合金的温度处理 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1995, 5 (4): 133 - 135.
- [43] Guan Shaokang (关绍康), Shen Ningfu (沈宁福), Shi Guangxin (石广新). 熔体预处理对过共晶 Al-Si 合金组织及性能的影响 [J]. *Journal of Zhengzhou Industrial University* (郑州工业大学学报), 1999, 20 (2): 5 - 7.
- [44] Wang J, He S X, Sun B D, *et al.* Grain Refinement of Al-Si Alloy (A356) by Melt Thermal Treatment [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 141: 29 - 34.
- [45] Wang J, He S X, Sun B D, *et al.* Effects of Melt Thermal Treatment on Hypoeutectic Al-Si Alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 338: 101 - 107.
- [46] Si Naichao (司乃潮), Sun Keqing (孙克庆). 熔体过热处理对 Al-4.7% Cu 合金定向凝固力学性能及晶体取向的影响 [J]. *Casting* (铸造), 2007, 56 (7): 683 - 686.
- [47] Si Naichao (司乃潮), Sun Keqing (孙克庆), Wu Qiang (吴强). 熔体过热处理对 Al-4.7% Cu 合金定向凝固组织的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2007, 17 (4): 547 - 553.

中科院地质与地球物理研究所研究发现 粒径分布对磁铁矿磁化率变温曲线的影响

磁化率作为衡量物质被磁化难易程度的物理量, 在环境磁学中有着广泛的应用。通常, 磁化率受磁性矿物的种类、粒径大小、分布以及测量频率、温度等因素影响。为了正确判断样品磁化率可能反映的环境信息, 识别出粒径分布对磁化率的影响非常关键。前人利用合成磁性矿物研究过粒径分布对磁化率的影响, 但因样品粒度和强磁相互作用难以控制, 实验不能给出定量关系; 而利用模拟手段研究如何通过磁化率反演粒径分布信息的工作也不完善。

中科院地质与地球物理研究所古地磁与年代学实验室的硕士研究生赵翔宇和导师刘青松研究员利用经典的 Néel 理论与粒径分布的概念构建模型, 模拟了单畴磁铁矿的磁化率随温度变化 ($\kappa-T$) 曲线。研究表明, 磁铁矿的粒径分布能够影响磁化率及解阻温度, 首先, $\kappa-T$ 曲线上因磁铁矿解阻形成的 Hopkinson 峰随分布变宽而变宽; 其次, 增加中值粒径或增加分布宽度可以使解阻温度明显升高; 另外, 磁化率最大值与粒径分布宽度具有对数函数关系。利用该模型对黄土样品加热产物的 $\kappa-T$ 曲线进行拟合, 得到了较好的效果, 说明该模型对于反演天然样品的粒径分布具有一定的实用性。

(摘自: 中国科学院网站)