DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.004

外场作用下金属熔体结构转变的研究进展

刘浩翔^{1,2},边张驰^{1,2},卜 凡^{1,2},贺一轩^{1,2},王 军¹,李金山¹

(1.西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072;2.西北工业大学 先进密封材料与润滑研究中心,陕西 西 安,710072)

摘 要:金属熔体微观上是不均匀的,其独特的结构在后续凝固过程中会显著影响材料的微观组织,决定产品的最终性能。研究金属熔体结构及其外场作用下的转变对凝固科学与技术的发展具有重要指导意义。金属熔体中存在不同 类型的短程有序团簇,在外界条件下,原子团簇会发生消解、重排等构型变化,即发生熔体结构转变。熔体结构转变广泛 存在于金属与合金中。系统认识熔体结构转变的物理本质,进而通过外场有效调控熔体结构转变,改善凝固组织,优化 合金综合性能的方法极具前景。本文介绍了金属熔体结构及其转变的概念和相关理论模型,综述了其对凝固行为和性 能调控方面的研究现状。并围绕调控熔体转变过程这一科学问题,详细介绍了在压力、温度等外场下金属熔体结构转变 的研究进展,并提出强磁场在金属熔体结构转变过程中的重要影响,以及多场耦合下金属熔体结构研究的发展方向。

关键词:熔体结构转变;凝固行为;温度场;磁场

中图分类号: TG111.4

文章编号:1000-8365(2022)09-0733-22

Research Progress on the Liquid–liquid Structure Transition in Metallic Melt under the External Fields

文献标识码:A

LIU Haoxiang^{1,2}, BIAN Zhangchi^{1,2}, BU Fan^{1,2}, HE Yixuan^{1,2}, WANG Jun¹, LI Jinshan¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The structure of metal melt is heterogeneous, having a significant effect on the microstructure and phase morphologies in the subsequent solidification process and consequently determining the final performance of the product. The study of the metal melt structure and the transition with external fields also shows the great guidance on developing the solidification science and technology. There exists large quantities of atomic clusters within metal melts. Under external conditions, the clusters will undergo configurational changes such as dissipation and rearrangement, i.e., liquid-liquid structure transition (L-LST) that has been found in many metals and alloys. Getting more knowledge of the physical nature of L-LST systematically, further regulating the L-LST process under the external field, is a promising method to optimize the microstructures and properties of alloys. In this work, the concepts and theoretical models of metal melt structure and its transformation are reviewed generally, followed by the research progress on the L-LST-controlled solidification behavior and properties. Subsequently, the effect of the external fields such as temperature and pressure on the metal melt structure transition is introduced in detail, and the critical roles of strong magnetic field are proposed and emphasized for the first time. The development for research direction of metal melt structure considering multi-field coupling effect is also put forward.

Key words: liquid-liquid structure transition; solidification behavior; temperature field; magnetic field

凝固是自然界常见的液固相变现象,绝大多数 金属材料制备过程中都会经历至少一次凝固过程,

- 基金项目:国家自然科学基金(52104386,52127807);凝固技术国家重点实验室自主课题(2022-TS-08)
- 作者简介: 刘浩翔(2000—), 硕士生. 研究方向:强磁场下共晶高 熵合金凝固行为研究.电话:18049220094, Email: liuhaoxiang@mail.nwpu.edu.cn
- 通讯作者: 贺一轩(1990—),博士,副教授.研究方向:过冷凝固、
 金属熔体结构、磁场调控合金组织性能等研究.
 电话:18792688654, Email: yxhe@nwpu.edu.cn

如铸造、焊接、半固态处理、过冷处理等。凝固过程对 金属材料的力学和物理性能等都有影响。大量研究表 明,材料的凝固过程与金属熔体结构密切相关^[1-6]。经 典热力学理论认为金属熔体是均匀的各向同性的液 体。近几十年的研究表明,金属熔体在微观上存在大 量组分和热力学性质不同的团簇结构,一般可分为 短程有序结构(SRO)、中程有序结构(MRO)、拓扑有 序结构(TRO)等^[7-11]。这些具有不同性质的液态结构 在一定外界条件下会发生转变,这种转变现象被称 为液液结构转变(L-LST)。L-LST 现象广泛存在于各

收稿日期: 2022-08-30

种材料中,如金属熔体^[12-17]、类金属液体^[18-19]和分子 液体^[20-21]。大量研究证明,可以利用液-液结构转变 改变熔体状态,从而影响合金后续的凝固过程^[22-23],如 增大形核势垒^[24],细化晶粒^[22],增强润湿性^[25],优化 凝固产物^[3]等。外场作用下金属熔体结构转变及其 对凝固行为的作用规律是凝固科学研究的新热点, 对提高凝固行为的可控性,提升材料综合性能具有 重要的指导意义^[26-27]。

1 金属熔体结构

1.1 液态的基本特征及其结构模型

液态,作为介于固态和气态之间物质的一种基本态,具有独特的结构和性质。从晶体学角度讲,在固态状态下,原子将周期性占据在晶体三维空间特定结点上,并在平衡位置上做热振动,呈现有序性。 气态的原子和分子排布则呈现完全无序性,其分子 平均间距比本身的尺寸要大得多,宏观上具有较大 的可压缩性,气体分子的统计分布相对于任何一个 分子而言是均匀的。而液态原子的分布则呈现出长 程无序,短程有序的特点。

液态内部存在能量起伏与结构起伏,其结构具 有不稳定性,如在某些外场下,当越过能量势垒后, 会发生内部的结晶成核行为,即凝固过程。金属熔 体的凝固过程吸引了诸多学者关注,但由于熔体是 不透明的,表征困难,研究者们通过各种尝试来表 征金属熔体结构,以期进一步从机制上分析凝固过 程。经过大量实验和经验积累,在固体和气体结构模 型的基础上,通过类比气体结构、晶体结构的方法^[28], 可近似对熔体结构进行初步表征。如随机密堆模型 (Random close packing)^[29.30]、高度无序晶体模型(Highly disordered crystal)^[31]、自由容积模型(Free-volume model)^[28]等,这些模型都描述了液体的长程无序和短程 有序结构。

通常采用随机密堆的硬球模型来描述液体结 构,在此基础上构建不同多面体类型,最常用的5类 多面体结构,如图1所示[32-33]。此结构统计了相邻原 子配位数分布及平均值,其统计结果获得的对分布 函数 g(r) (Pair distribution function) 与液体 Ar 的实 验衍射分析结果符合较好,但该模型对液态结构的 流动性等缺乏定量解释。随后发展了液态结构的缺 陷模型,以期解释实际中液态结构的流动性、黏度、 原子扩散行为等复杂问题,该模型包括高度无序晶 体模型、微晶模型、空穴模型、综合模型等[29],其中综 合模型描述了过热度较小时液态结构特征, 被广泛 接受,其主要观点如下:当金属或合金熔化处于液态 时,内部进行热运动的原子的能量不同,而同一原子 的能量也会随时间不停变化,即"能量起伏"。另外, 熔体是由大量不停运动着的原子团簇组成, 团簇为 有序结构,而团簇与团簇之间的区域则为散乱无序 的原子。这些原子团簇不断地分化组合,由于"能量 起伏",原子会从某个团簇中分化出去,同时又会有 其他原子组合到该团簇中,此起彼伏,不断发生着这 样的涨落过程,团簇的尺寸及其内部原子数量都随 时间和空间发生动态改变,即"结构起伏"。原子团簇 平均尺寸随温度变化,温度越高原子团簇平均尺寸 越小。现有模型可定性描述液态结构,但以上模型对 于过热度更大的情况,以及液态结构的变化均难以 进行定量计算,因此对液态结构的模型仍需要进一步 完善,继续丰富液态物理的现象学,使人们可以更加 深入地认识金属熔体结构的特点和本质。

1.2 描述液态结构的主要参数

在液态结构的各类模型中,目前多采用相关描



述符如对分布函数 g(r)、径向分布函数 RDF (Radial distribution function)和结构因子 S(Q)(Structure factor)等,定量描述液态结构的性质,如局部和平均原子占位、配位数、原子角分布等。

(1)RDF 和 g(r) 对于粒子数为 N,体积为 V 的 任一体系, RDF = $4\pi r^2 g(r) dr$ 被定义为径向分布函数, 表示在距离参考原子处 r 和 r+dr 之间球壳内的平均 原子数,也就是某个原子周围原子分布的统计平均 状况。其中 g(r)的意义是距某一参考粒子 r 处找到另一 粒子的几率,即离开参考原子距离为 r 的数密度对 平均粒子数密度 $\rho_0 = N/V$ 的相对偏差,可表示为:

$g(r) = \rho(r) / \rho_0 \tag{1}$

图 2 所示为典型气态、液态、固态物质结构的 g(r)^[33]。对气体而言,任意位置的原子数密度均可认 为等于整体系统的平均数密度,故 g(r)=1。对晶体而 言,其原子周期性排列,故 g(r)以相应的规律呈分立 的尖峰形态。在液态结构中,g(r)会随着 r 增加,峰形 状钝化,峰值逐渐衰减后趋于气态的特征,即 g(r) =1,这表明液体的原子团簇结构(短程有序的局域范 围)尺寸只有几个原子间距大小。g(r)可通过中子衍 射方法间接确定。目前为止,RDF 是人们能够从实 验中获得的最直接、最主要的有关液态结构信息的 参数,可用 RDF 来定量描述液体中的短程结构。

(2)r₁和 N₁ 在 g(r) 第一个峰的位置,即 r=r₁,表示参考原子至其周围第一配位层各原子的平均原子间距。RDF 第一个峰之下的积分面积,即为配位数 N₁,表示参考原子周围最近邻(第一壳层)原子数,N₁ 与 r₁更细节性地描述了液态结构内部原子排布情况,被认为是液体最重要的结构参数。

(3)结构因子或干涉函数 *S*(*Q*) 根据衍射试验测 定,其与坐标空间中描述液态结构的对分布函数 *g*(*r*) 呈傅立叶变换关系:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$
 (2)

式中,S(Q)与物质结构衍射线方向有关:

$$S(Q) = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{-iQ(k_i - k_j)}$$
 (3)

式中,Q 为波矢函数,可记作 $Q=k\sin\theta;\theta$ 为入射线,反射线与反射面之间的夹角, $i \pi j$ 分别表示不同位置的原子;k 为波矢,记作 $k=\frac{4\pi}{\lambda}$; λ 为波长。一般可从衍射强度 I(Q)计算出 S(Q),从而进一步确定物质的结构,对于液态结构,原子分布不具有周期性。

根据结构因子的形态,金属的液态结构一般存



在3种形式:第1种结构因子的主峰是对称的,包括 Al、Pb、Fe、Ni 等; 第2种的主峰附近会有一类侧峰 (Shoulder),包括 Ga、Ge、Sn、Sb、Bi 等;金属 Mg、Cu、 Hg属于第3组即结构因子具有不对称的第一峰。二 元合金熔体的衍射结构包括以下3类:①整体结构 因子表现出原子随机混合,RDF 图上没有次峰或者 第一峰不对称,不同原子对 i-j 的偏结构因子在相同 原子对(i-i和j-j)之间有最大值。这类合金系在混合 时是吸热的,其吸收热量很少,电阻率随成分变化的 曲线为简单的抛物线,合金组元的尺寸、电荷数以及 电负性都是相似的,如Na-K、Pb-Bi、Al-Mg、Pb-Sn 等:②整体结构因子表现出化合物形成的迹象,即在 第一峰之后有次峰,不同原子对的部分结构因子与 相同原子对相比有一个尖锐的第一峰,且随后有次 峰。这类合金系在混合时表现出大的吸收热,在一定 成分范围内,电阻率呈非连续变化,存在最值,组元 尺寸、电荷数及电负性差别较大。这类合金系有 Ag-Mg、Cu-Mg、Mg-Sn、Al-Au等; ③这类合金结构 上的信息表现介于以上两类之间,在第一峰之后没 有次峰出现,但不同原子对的偏结构因子函数与相 同原子对的很接近。此类合金系主要有 Cu-Sn、 Ag-Sb、Ag-Zn、Cu-Zn 等。

如前所述,对于液态结构的探索,目前已通过相 应模型建构结合实验测量,较为成功地描述了液态 结构,取得了阶段性的成果。人们发现,熔体结构并 非宏观上的均匀无序,而是呈现短程有序的不均匀 状态,那么对于熔体有序结构的进一步认识,揭示其 有序结构在热力学和动力学角度下的相互转变规 律,并通过熔体结构的转变过程调节熔体后续凝固 行为和综合性能则变得日趋重要。

2 熔体结构转变

2.1 液液结构转变的转变机制

近年来,在熔体结构转变机制研究方面,国内外 已有大量研究报道。目前大多数学者主要通过模型建构 的方法,如反向蒙特卡洛法^[34]、分子动力学^[35-36]、团簇 对齐法^[27]等,结合实验中熔体结构观测来表示熔体 结构演变前后的结构形态,定性表示结构转变规律, 并探讨其机制。

一种说法认为, 液液结构转变主要是由于温度 引起的团簇原子堆积方式发生改变导致的。Xiong 等^[77]利用团簇对齐法得到了4种不同温度下 Ga 熔 体的平均短程有序原子团簇的三维模拟示意图,如 图 3 所示。在 1 600 K 时, 原子团簇较为杂乱, 呈现 高度无序性,如图 3(d)所示。随着熔体冷却,局部短 程有序结构逐渐出现并增多,在降温至 600 K 时,熔 体内部呈现正交结构类晶体的局部原子堆积、如图 3(a)所示。高能 XRD 的衍射结果也证实了该温度下 局部结构的存在。这说明 Ga 熔体在低温状态下,高 配位数的正交类晶体原子团簇可在加热过程中被打 破,在高温下转变为低配位的无序多面体结构。与之 类似的, Tanaka 等^[37]认为液体中局部择优富集的有 序结构会倾向于向着热力学更加稳定的状态演变, 即熔体结构转变本质为有序度之间的变化、受熔体 局部化学成分和团簇结构的动态波动影响。通过密 度和键序度参数的变化,可预测熔体结构转变现象^[37], 在分子液体的结构研究方面与实验结果相符。该观 点和实验观察结果结合较好,已被广泛接受。

另一方面,Zu等^[38]则认为结构转变是通过熵驱动,使得熔体结构倾向于更加均匀无序的状态(熵增)。液态合金中的短程有序结构具有进一步吸引和团聚长大的趋势(形核结晶),但系统倾向于熵增大的均匀无序状态。在外界提供足够的能量条件下(如外界温度超过临界转折点),熵驱动熔体无序占据优势,会削弱短程有序团簇中的原子键合作用,原子键对发生不可逆性断裂,形成尺度更为细小的团簇直至完全溶解,达到一个相对均匀的液体结构状态。目前对于结构转变在外界能量作用下的焓变和熵变证据,已通过 DSC、DTA 分析等得到验证^[12,39-40]。

目前通过模型构建结合实验探测的手段对熔体



Fig.3 Atomistic morphology evolution in liquid Ga obtained using cluster alignment method^[27]

结构转变机制的研究已取得一定进展,从热力学的 原子团簇演变(包括配位数、密度、有序度等)、熵驱 动等角度阐释了结构转变的成因,这为认识熔体结 构及其转变起到了一定借鉴意义。

2.2 熔体结构转变的表征方法

实验中,关于液液结构转变的研究方法可分为 直接测量法和间接测量法。直接法是指利用衍射技 术、吸收技术和核物理法,如X射线衍射、中子衍 射、电子衍射、X射线吸收精细结构谱学和核磁共振 等测量原子间距、配位数、原子均方位移等,从而精 确定量描述熔体结构,是获得物质熔体结构信息最 直接的方法。间接法则是通过测量对熔体结构转变化 敏感的相关物理参数,来定性表示熔体结构转变 过程。

2.2.1 直接测量法

直接测量法,即直接对熔体结构参数的直接测 试并定量分析其结构特征,如:平均原子间距、最邻 近原子数、原子的均方位移等,一般采用径向分布 函数 RDF 和结构因子 S(Q)等模型来表征液相结构。 直接测量法又分为衍射法和吸收法。常见的衍射法包 括 X 射线衍射法、电子衍射法和中子衍射法^[41]。中 子衍射的长度主要取决于原子核质量,X 射线衍射 的长度取决于核外电子的数量。这两种技术可相互 补充^[42]。但是,由于电中性的中子具有较大磁矩,在 对磁性材料使用中子衍射法时,会产生射线穿透和 磁衍射现象,导致测量结果不准确。

目前使用最多的 X 射线衍射法主要包括能量 色散 X 射线衍射(EDXD)^[43-44]、高能同步 X 射线衍射 (HESXRD)^[3,16,27,45]、小角 X 射线散射(SAXS)^[46]和广角 X 射线散射(WAXS)^[46]等。使用最多的吸收法是 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)^[47],与常用的衍射方法 相比,XAFS 可精确提供特定种类原子周围局部原 子排列的相关信息,而衍射实验只能给出参考原子 周围原子排列的信息,其中参考原子是指样品中所 有原子种类的平均值^[48]。此外,X 射线吸收精细结构 谱的吸收现象主要与 SRO 的大小尺寸相关,因此无 论系统中的原子排列是否具有周期性,XAFS 都是 一种有效的表征方法。

高温下的核磁共振(NMR)技术也可用于检测金 属熔体的结构变化^[49]。图4所示为通过原位高温NMR 实验测得的La₅₀Al₃₅Ni₁₅金属熔体中的奈特位移(K_s) 随温度变化曲线。在液相线温度(970 K)以上,奈特 位移是由于导电电子在原子核上会产生"额外"的 有效磁场而引起的位移,其与原子核自旋等信息密 切相关。故在1033 K 附近发生的 K_s 斜率变化可表





明熔体发生了液液结构转变过程,这与原子自旋核 吸收特定频率的电磁波,从较低的能级跃迁到较高 能级过程有关。

直接测量法可以通过对液态金属结构参数的直 接测试,精确表征熔体结构,但在实际操作中仍存在 设备成本较高,实验条件苛刻等问题。因此,通过测 量与液体结构密切相关的物理参数来探测液液结构 转变的间接测量法应用更为广泛。

2.2.2 间接测量法

间接测量法是指通过测量熔体中结构敏感性物 理参量的变化来表征液液结构转变的方法,其中常 用的物理参量有:密度^[50]、热容^[51]、内耗^[52]、磁化率^[53]、 电阻率^[54]、黏度^[55-57]、比容^[58]等。

Zhou 等^[50]通过测定 Cu₅₀Zr₅₀ 合金在降温过程中 黏度变化来定性表征熔体结构变化,其黏度随温度 变化曲线如图 5(a)所示。在 1 413~1 653 K 范围内 合金的黏度系数随温度降低而增加。当温度降低至 1 413 K 以下时,黏度系数随温度下降出现反常下降 现象。当冷却至 1 373 K 时,黏度系数再次增加。结 合 DSC 分析曲线可知,合金在 1 413 K 附近有一明 显的放热峰,可定性表示为 Cu₅₀Zr₅₀ 合金熔体在该 温度区间内发生了液液结构转变。

Liu 等^[54]分别在 5、10、15 K/min 升温速率条件 下测定了 Sn₅₇Bi₄₃ 合金的电阻率ρ 随温度 T 变化曲 线,如图 5(b)所示。以 5 K/min 的ρ-T 曲线为例,合 金完全熔化后,ρ 随温度升高呈线性增加,而在 900~ 1 100 K 范围内电阻率随外界温度的变化趋势异常, 这是由于合金熔体中具有共价键特性的短程有序结 构被破坏,从而产生更多的自由电子,导致电阻率降 低。当液液结构转变完成后,电阻率又会随温度升高 线性增加。降温曲线与升温曲线呈现相同的趋势,这 说明合金熔体的电阻率是一个结构敏感的物理参



图 5 $Cu_{50}Zr_{50}$ 合金降温过程中黏度随温度变化曲线及 DSC 曲线, $Sn_{57}Bi_{43}$ 合金电阻率随温度变化曲线^[54,56] Fig.5 The equilibrium viscosity of $Cu_{50}Zr_{50}$ melt upon cooling from 1 653 K and the downscan curve of DSC output cooled from 1 673 K at 0.167 K/s, and the ρ -T curves of $Sn_{57}Bi_{43}$ alloy at different heating rates^[54,56]

数,其变化可以间接反映合金熔体中液液结构转变 现象的产生。

通过测量相关物理参量来表征液液结构转变的 间接测量法虽然不如直接法定量,但具有操作相对 简单,成本较低等优点。同时,许多实验方法与设备 都已经较为成熟,如 Zou 等⁽⁴⁾利用自行搭建设备通 过静电悬浮法(Electrostatic levitation)测量熔体密 度随温度变化关系,Jia 等⁽³⁾通过直流四探针法(DC four-probe method)^{[59}测量熔体电阻随温度变换关系 等。通过耦合原位物性测量系统和熔体处理平台, 可有效利用熔体结构敏感的相关物性参数表征熔 体结构转变过程,从而为后续调控熔体结构转变提 供实验可观的数据支持,为后续基于熔体结构转变 调控凝固组织及性能提供基础。

3 外场下的熔体结构转变

3.1 压力诱导熔体结构转变

压力诱导熔体结构转变,表现为在压力作用下, 原子排列、堆砌密度等发生变化。现有研究结果表 明,压力诱导结构转变主要发生在低压下具有开放 型配位的分子结构液态物质中,如局域呈四面体分 子的单组元液体:Si、Ge、C及H₂O等^[60]。一般认为, 在分子液体和离子液体中,液态结构主要以离子键、 共价键等形式存在,在高压作用下,键合作用增 强,独立的小团簇将联结,即由分子液体转变为 聚合物流体。熔体将从低密度液体(LDA)向高密度 液体(HDA)转变^[61-62]。宏观表现为材料的熔点随压力 的变化而产生异常变化,即熔体体积随压力发生 改变。

液态磷在 1 GPa 下几分钟内其密度可由 2 g/cm³ 增加至 2.8 g/cm³,即发生了压力诱导非连续液-液结构 转变^[19]。Mukherjee 等^[63]绘制了氮的熔化温度随压力 变化曲线,如图 6 所示。当压力小于 50 GPa 时,氮的熔



化温度随压力增大而增大,变化率约为35 K/GPa;当 压力超过50 GPa时,氮的熔化温度随压力增大而降低,变化率约为-27 K/GPa。在一般条件下氮以双原 子分子形式存在,由较强的氮氮三键连接,根据理论 计算在约50~75 GPa的压力下,分子氮将转变为单 原子单键的聚合物流体,这与实验结果相对应。因 此认为,低于50 GPa和高于50 GPa的分别是两种 具有不同键合结构的熔体,即在50 GPa时熔体发生压 力引发的液-液结构转变。Mukherjee等^[63]认为是压力 使熔体中的键合结构发生改变,从而诱发液-液结 构转变。如在 Na熔体中,当施加30 GPa压力时,熔 解曲线出现最大值,这可能是由于压缩时液体的电 子结构和构型状态发生变化所致^[64]。

Wu 等^[65]利用从头算分子动力学方法对碳中存 在的压力诱导的液液结构转变进行了模拟,认为在 低密度和高密度下都存在 sp2 点位,压力诱导的液 液结构转变是在压力的作用下,由 LDA 中的 sp/sp2 型液体向 HDA 中的 sp2/sp3 型液体的连续转变。

除了单质外,Wu等^[60]通过对纳米狭缝约束下的 液态SiC进行研究,发现其中也存在有液液结构转 变过程,认为高压下存在以压缩空间结构为主导因 素控制的液液结构转变,而在低压下为以压力本身 为主导因素控制的液液结构转变。Woutersen 等^[61]通 过红外测量和分子动力学的模拟方法,证明了液态 水中存在压力诱导的液液结构转变。Wojnarowska 等^[67]通过 DSC 及介电测量的方法,证明在离子液体 中广泛存在压力诱导的液液结构转变。

压力诱导的液液结构转变主要发生在分子液体 与离子液体中,而在金属熔体中的影响相对不明显。 压力诱导的液体结构转变在固体物理理论研究等方 面发挥了重要的理论价值,其压力往往在 GPa 量级。

3.2 温度诱导熔体结构转变

金属熔体中的液-液结构转变主要是由温度变 化引起的,即温度诱导熔体结构转变,其在超过合金 熔点 T_m以上的某一温度时(T_{m2}),会表现出与熔体结 构变化敏感的物性参数突变,这一临界转变温度 Tm2 也有学者将其看作是"第二熔点"。根据 T_m和 T_{m2}特 征温度将熔体状态分为两个阶段:①T_m<T<T_{m2},熔体 未经历结构转变,存在大量短程有序团簇; ②T> Tm2, 熔体经历结构转变, 内部不均匀结构基本消失。 目前在许多体系合金的熔体中都发现了温度诱导的 液液结构转变现象,如Zu等^[38]发现在共晶合金体系 (Pb-Sn、Sn-Bi、Pb-Sb等)、无限互溶简单固溶体合金 (Bi-Sb)、包晶合金体系(Pb-Bi、In-Sn、Sn-Sb、Bi-Te 等)、某些固溶体-金属间化合物体系(Bi-In、Cu-Sn、 Cu-Sb、In-Sb、Pb-In 等)以及纯元素(Sn、Bi、Sb)及一 些多组分系统中都存在温度诱导的液液结构转变。 Bian 等对 Ga、In、Sn 构成的 Ga-Sn^[68]、Ga-In^[69]、In-Sn^[70] 等合金进行熔体观察,也证实了其在高温下存在温 度诱导的液液结构转变现象。本研究团队发现在 Co 基二元合金中,如 Co-Sn^[71]、Co-B^[72]等合金体系中也 存在温度诱导的液液结构转变。

3.2.1 温度诱导熔体结构转变分类

根据结构转变的可逆性,将温度诱导熔体结构 转变分为可逆性结构转变和不可逆性结构转变。结 构转变的可逆性主要是由熔体中存在的短程有序结构原子团簇类型不同决定的。Jia 等⁽³⁾发现在 Sn₇₅Bi₂₅ 合金中存在可逆的液液结构转变过程,电阻率在升 温降温阶段变化趋势相似,他们认为这来源于加热 阶段大量具有共价特征的富 Sn 团簇分解,而在后 续冷却过程中被打破的富 Sn 原子团簇再次聚合恢 复,该过程是可逆的。Yu 等⁽²⁾测量了 Bi₂Te₂₇Se₀₃ 合 金的电阻率随温度变化曲线,如图 7(a)所示。随着温 度升高,在 790.6~900.4 °C时, ρ -T 曲线上出现了异常 峰,而在后续冷却过程中 ρ -T 曲线变得平滑,异常峰 消失,表明 Bi₂Te₂₇Se₀₃ 合金在该温度区间内发生了 不可逆性结构转变。

Li 等[73]测量了 Sn-3.5Ag-3.5Bi 合金熔体循环两 次升降温过程中的 p-T 曲线, 如图 7(b) 所示。第1次 升温过程中,熔体结构转变发生在 814~1 120 ℃,降 温过程中熔体结构转变温度为 673 ℃,且未出现升 温阶段的明显峰强变化。在第2次升温过程中,熔体 结构转变温度为786℃,降温过程中熔体结构转变 温度为 673 ℃, 且第 2 次加热-冷却阶段电阻率变 化的趋势接近,转变温度的差异主要来自动力学效 应的影响。上述结果表明,第1次循环过程中发生的 结构转变是不可逆的,且在之后的循环中,熔体的结 构转变为可逆的,在同一熔体中可能同时存在可逆 与不可逆性结构转变,且二者可能相互影响。Li 等[7] 认为在 Sn-3.5Ag-3.5Bi 合金熔体中存在两种类型 的短程有序结构,一种是亚稳态短程有序结构(如 Bi-Bi、65Sn-35Ag等),另一种是具有共价键特性的 较为稳定的短程有序结构(如 Sn-Sn)。亚稳态结构在 较低温度下保持稳定,当温度超过转折点,该结构会 断裂生成新的原子团簇或溶解成更小的短程有序结 构。在后续冷却过程中,该亚稳结构无法恢复,因而 导致了不可逆结构转变。而具有共价键特性的短程 有序结构随温度升高被破坏后,在冷却过程中短程





有序结构重新恢复,表现为一种可逆的结构转变过程。在第1次循环时,亚稳态短程有序结构的存在,束缚了大量的 Sn 原子,使得 Sn-Sn 四面体形成较少,主要为亚稳态有序结构的转变过程,在冷却阶段表现不可逆性的结构转变。在第2次循环时,由于亚稳态有序结构基本已消除,主要为共价键特性的Sn-Sn 四方结构的溶解和重聚,故表现为宏观的可逆结构转变。

3.2.2 温度诱导熔体结构转变的机理

Jia 等¹³利用直流四电极法分别测定了 Sn₇₅Bi₂₅ 合金在 5、10、15 K/min 的升降温速率下电阻率随温 度变化曲线,如图 8(a)所示。3 条 ρ-T 曲线在升降温 过程中均出现了明显拐点,在拐点附近合金的电阻 率呈现不连续变化特征,被认为是与 Sn₇₅Bi₂₅ 合金过 热熔体中发生了温度诱导的熔体结构转变。利用同 步辐射探究了结构转变过程中原子团簇和电子结构 变化,如图 8(b)所示。外界温度未达到发生熔体转变 的温度时, 合金熔体中存在大量具有共价键连接特 征的富 Sn 团簇(Cluster A)。随着温度进一步升高, 富 Sn 团簇跨过势垒发生熔解、共价键断裂,形成具 有四面体短程有序结构特征的原子团簇(Cluster B)、 游离的单离子和自由电子,随着高温下原子的进一 步扩散和结构重排,合金熔体变得更加均匀和无序, 达到了一个新的平衡状态。因此,结构转变前后电阻 率的异常变化,是由于原子团簇被破坏的同时,电子 从局域态向扩展态跃迁的结果。结构转变前后,熔体 的电阻率从 47.8 $\mu\Omega \cdot cm$ 下降到 47.2 $\mu\Omega \cdot cm$, 对应

着熔体中自由电子密度在结构转变过程中的增加。 对 Sn₇₅Bi₂₅ 合金熔体中原子团簇结构因子 S(Q) 进行 表征,如图 8(c)所示,在 650、850、1 050 K 时,第一 主峰位置分别为 22.3、22.4、22.8 nm⁻¹,表明发生结构 转变(1027 K)后,主峰位置向波矢量模增加的方向 明显偏移。对于大多数液态二元合金,2k_F的位置靠 近结构因子的主峰位置。由于电子浓度 n 与费米波 矢k_F的立方成正比。当费米波矢量k_F随温度升高 而增大时,电子浓度 n 随着温度的升高而增加,即在 结构转变后,电子浓度会产生突增现象,这与电阻率 的变化趋势相符。图 8(d)所示为 3 种温度下合金熔 体的径向分布函数 g(r), 随温度增加, 液态 Sn₇₅Bi₂₅ 合金的团簇尺寸分别为 1.32、1.26、1.05 nm, 临近配 位数分别为11.2,10.8和10.1,这说明在熔体结构转 变温度附近,随加热温度升高,熔体体积有明显增 加,使得密度降低,配位数减少。在经过结构转变后, 原子团簇尺寸迅速减小,这是剩余共价键吸热后发 生断裂的结果。以上熔体结构测量的实验证实了温 度诱导结构转变的存在及转变的本质原因。

Zhao 等^[68]研究了 Ga₃₆Sn₂ 合金熔体结构随温度 的变化,图 9(a~b)所示为熔体结构因子 S(Q)以及不 同温度下熔体的对分布函数 g(r)。S(Q)曲线在第 1 个峰的右侧有一个"肩"状侧峰,这是由于熔体中存 在较多的 Ga-Ga 原子对形成的共价键,第 1 个峰高 随温度的升高而降低,则表明熔体的无序程度随着 温度的升高而增加。但是这种变化在液相线附近不 是连续的。在 g(r)图中,熔体的主峰较窄且对称性增



加。此外,在第1个峰和第2个峰之间存在1个特征 峰,这说明熔体中某些原子可以在最近的原子层和 第二原子层之间迁移,随温度变化,其原子移动的 难易程度也会发生变化,导致结构转变。由图9(c~d) 可知,Ga₉₈Sn₂合金熔体黏度随温度降低而连续增 加,在300 K 附近熔体黏度值出现了突变,曲线的斜 率呈现不连续变化。Ga₉₈Sn₂合金熔体的无序度 P_{st} 和配位数 N 随温度变化关系,如图 9(e)所示。P_{st} 越 大表示合金熔体的无序程度越低,因此随温度降低, 熔体有序度增加,原子配位数(CN)增加。在300 K 左 右时,可发现熔体结构有序度和配位数均发生异常 变化,这是由于在300 K 附近时,熔体内部原子重新 排列,Ga₉₈Sn₂合金熔体的结构由高配位多面体团簇 转变为低配位多面体团簇。这也证实了在过冷熔体 中存在温度诱导的结构转变。

Zhang 等^[70]认为在 In-Sn 合金熔体中,温度诱导的液液结构转变与 Sn-Sn 共价键结构变化直接相关。在熔化过程中,熔体中起初存在具有类似 In-Sn 固溶体的四面体结构原子团簇。随着温度的继续升高,局域团簇结构发生解离断裂,In 和 Sn 的原子脱离键合束缚成为自由原子,在强共价键的作用下, Sn 原子以四面体键合的形式聚集为新的结构团簇。当温度进一步升高,四面体 Sn 的共价键发生断裂,四面体结构原子团簇分解。这被认为是 In-Sn 熔体中发生温度诱导的液液结构转变的本质原因。

由上可知,温度诱导熔体结构转变主要是由于 熔体内部亚稳原子团簇的热激活运动引起,熔体中 的团簇在能量起伏和结构起伏共同作用下不断涨 落,处于相对平衡状态。当加热温度超过某一临界值 时,原子键合作用明显削弱,团簇发生分解,导致熔 体结构发生变化,并由此带来一系列特征值变化,如 电阻率、热导率等可间接反映熔体转变过程,而熔体 的结构因子,径向分布函数等则直接量化了结构转 变过程,如配位数、原子均方位移等变化。对于温度 变化引起的熔体信息特征变化,仍需要进一步探究 熔体结构变化的手段,量化温度对熔体结构的影响 规律。

3.2.3 温度诱导熔体结构转变的影响因素

在温度诱导熔体结构转变过程中,熔体团簇的成分状态、加热冷却速率等对结构转变过程的影响也不可忽略。Zou等^[50]发现在 Ni₅₀Ti₅₀ 合金熔体中,熔体密度与外界温度呈非线性变化,如图 10(a)所示。 但在 Ni₅₅Ti₄₅ 和 Ni₄₅Ti₅₅ 合金中则没有发现该反常现象,如图 10(b)所示。表明了结构转变与合金成分的 相关性。这可能与不同成分合金在熔化过程中,熔体 内部原子团簇的结构类型、成键难易程度、原子扩散 等因素有关,仍需要进一步探究。

本研究团队^[72]选取了成分为 $Co_{80}B_{20}$ 的过共晶 合金、 $Co_{81,5}B_{185}$ 的共晶合金以及 $Co_{83}B_{17}$ 的亚共晶合 金,探究在 Co-B 体系中液液结构转变与合金 Co 含 量变化之间的关系。由于原子间键合和破坏需要吸 收和释放能量,在发生液液结构转变时不可避免地 伴随着热效应的产生,因此对不同成分的 CoB 合金 选用以 20 °C/min 的升降温速率进行热分析表征, 结果如图 11 所示。对于所有成分合金,在 T_m 以上升 温过程中均存在一个吸热峰,而在冷却过程中没有。



Fig.9 The evolution of structure with temperature in liquid GaSn alloy^[68]





过共晶合金 $Co_{80}B_{20}$ 的峰值温度约为 1 363.4 C,共 晶合金 $Co_{81,5}B_{185}$ 的峰值温度约为 1 382.7 C,亚共 晶合金 $Co_{83}B_{17}$ 的峰值温度约为 1 392.1 C,如图 11 (a~c)所示。说明在 3 种成分合金熔体中均存在不可 逆的温度诱导结构转变,且随 Co 含量升高,合金熔 体结构转变温度逐渐升高。在合金熔体中存在的富 Co 和 Co₃B 短程有序原子团簇类型的数量和尺寸会 随合金成分变化,而局部短程有序原子团簇的类型则 直接导致了不同的结构转变温度。

此外,探究了升降温速率对熔体结构转变的影 响,对共晶成分合金以 10 ℃/min 的升降温速率进 行了 DSC 测试,如图 11(d)所示。结果发现其峰值温 度与 20 ℃/min 升降温速率下结果相差不大,这说明 升降温速率对结构转变温度没有显著影响。如前所 述,Jia 等^[3]测量了不同升降温速率下 Sn₇₅Bi₂₅ 合金熔 体的 *ρ*-*T* 曲线,发现熔体结构转变温度随升温速率 的增加而向高温区转移,随冷却速率的增加而向低温 区转移,表现出明显的动力学效应,即温度诱导结构 转变中存在类似的"热滞"(Hysteresis effect)效应^[74], 并随着温度变化率的增加而变得更加明显。这说明 熔体结构转变过程既包括不同化学成分团簇的转 变,也包括相同化学成分团簇结构的物理性转变过 程。因此,凡是影响熔体成分,原子迁移等过程的参 量,如合金成分(固态相组成)、加热冷却速率等均会 对温度诱导的结构转变过程产生影响。

3.2.4 温度诱导熔体结构转变对形核的影响

形核作为凝固过程的初始阶段,对材料的最终性能有重要影响。形核过程是发展先进材料微结构的关键。形核是指在母相中形成等于或大于临界半径的新相晶核尺寸的过程,在这个过程中系统必须克服形核势垒,才能形成可以稳定长大的晶核^[75]。而熔体内部存在的诸多有序结构则可能是金属熔体中形成晶核的形核点,从而促进形核过程,而形核点的 类型、数目、尺寸改变都会极大影响形核过程。根据 经典形核理论,形核过程可分为均匀形核和非均匀 形核。均匀形核是指在过冷金属熔体中,依靠金属熔 体本身的能量变化获得驱动力,由晶胚直接形核的 过程,过冷度一般为 0.2 倍的熔点。非均匀形核是指 在过冷熔体中,晶胚依附在其他物质表面上形核的 过程,由于非均匀形核所需激活能低,与均匀形核相 比更易发生。

Yu 等^[22]通过对加热过程中 Bi₂Te₂₇Se₀₃ 合金电 阻率进行测量,发现该体系中存在温度诱导结构转 变现象,并进一步探究了在不同熔体状态下的凝固 行为。如图 12 所示,经过液液结构转变的试样,形核 过冷度明显增大,凝固平台时间缩短。根据经典形核 理论可知,形核过冷度的表达式为:

$$\Delta T = \frac{2\sigma_{\rm SL}V_{\rm s}T_{\rm m}}{\Delta H_{\rm f}r^*} \tag{4}$$

式中,*V*s、*T*m、*H*f分别为晶体摩尔体积、合金熔点和熔化焓。在熔点以上很大的温度范围内,熔体中存在大量与固体结构相对应的短程有序结构原子团簇,这些原子团簇可以成为非均匀形核(异质形核)的形核促进剂。当过热度超过第2熔点*T*m2时,原子团簇中的原子键会进一步断裂,形成更小的新团簇,直至团簇结构消失,这会使临界形核半径*r**变小,同时会加剧固液界面处的错配度,使得固液界面能*o*st升高,因此过冷度随之增大。Mahata等^[76]从分子动力

学模拟的角度证实了在凝固形核前期, 熔体中已存 在的短程有序结构会充当形核质心,控制形核过程。 当熔体内部不存在团簇结构而形成完全均匀状态 时,需要无限大的过冷度才能促进形核,故在实际中 很难发生。

本研究团队^[12]发现 Co₇₆Sn₂₄ 合金中存在的液液 结构转变会对形核过冷度有显著影响,在经历液液 结构转变后,Co₇₆Sn₂₄ 合金的平均稳定过冷度从 36 K 增加到 224 K,如图 13(a)所示。在 Co₈₈B₁₇ 合金 中也存在了类似现象,存在一临界过热温度(即熔体 结构转变温度),使得合金熔体过冷度从 80 K 剧增 至 180 K,如图 13(b)所示^[15]。同时,其他两类过共晶 和亚共晶的 Co-B 合金中也有该现象^[72]。这种现象从 温度诱导熔体结构转变完成后(第二熔点 *T*_{m2}^[15,71]之 上)抑制非均匀形核,提高形核过冷度,促进均匀形 核的角度同样可以获得满意的解释。

经典形核理论围绕的核心问题是熔点之下合金 形核和生长,而对于熔点之上,尤其是考虑了温度诱 导熔体结构转变(第二熔点)对形核影响方面,经典 形核理论并未给出与实际结果相符的解释。Tournier 等^[77-79]考虑熔点之上第二熔点的存在,认为应基于熔 体结构及其转变重新审视经典形核理论,由此提出 了修正的形核模型,并对实际过程中存在熔体结构 转变现象的形核问题给予了较好的解释。Tournier



图 13 Co₇₆Sn₂₄、Co₈₃B₁₇ 百金时过行反随过涨度文化曲线⁴⁻¹² Fig.13 Mean undercooling of Co₇₆Sn₂₄ and Co₈₃B₁₇ alloy processed at different overheating temperatures^[12,15]

认为,合金在熔融过程中导带电子的激发所释放的 能量相当于含有 n 个自由电子的粒子的费米能量, 因此每单位体积熔体的形成会产生 1 个单位的界面 静电能 $ε_V$,该能量的存在使得原子团簇可以稳定存 在于熔点以上的金属熔体中。这些原子团簇在临界 温度 T_0 (即第二熔点, T_{m2})以下时都可以存在,且在过 冷熔体中可以充当形核质点,从而降低了形核的临 界能垒,利于非均匀成核。因此 $ε_V$ 可以作为与体积 自由能变化有关的参数,引入经典形核理论自由能 变化 Δ*G* 与晶胚半径 *R* 的关系中,如下式所示:

$$\Delta G_{\rm ls} = (\Delta G_{\rm v} - \varepsilon_{\rm v}) 4\pi \frac{R^3}{3} + 4\pi R^2 \sigma_{\rm ls}$$
⁽⁵⁾

式中, $\Delta G_{\rm V} = \Delta H_{\rm m} \theta / V_{\rm m}, \sigma_{\rm ls} (V_{\rm m} / N_{\rm A})^{-1/3} = \alpha_{\rm ls} \Delta H_{\rm m} / V_{\rm m}, \theta = T / T_{\rm m}$ -1, $\sigma_{\rm ls}, V_{\rm m}, \Delta H_{\rm m}$ 分别为合金固液界面能、液相摩尔 体积和熔化潜热; $\alpha_{\rm ls}$ 为与固态晶胚结构相关的常 量因子。

当 ΔG_{ls} 对 R 偏导为 0 时,可求得在考虑熔体结构情况下的临界晶核半径 R^* ,即:

$$\frac{\partial \Delta G_{\rm ls}}{\partial R} = 0 \tag{6}$$

将(5~6)两式结合可得:

$$R^* = -2 \frac{\alpha_{\rm ls}}{\theta - \varepsilon_{\rm ls}} \left(\frac{V_{\rm m}}{N_{\rm A}} \right)^{\frac{3}{3}}$$
(7)

由此可知,当 $\theta < \varepsilon_{ls}$ 时, R^* 为正,说明此时原子团 簇可以稳定存在,而当 $\theta > \varepsilon_{ls}$ 时, R^* 为负,说明此时原 子团簇不能稳定存在,将会自发熔解断裂,并产生均 一的熔体结构。因此原子团簇可以稳定存在的临界 温度,即为结构转变温度 $T_0=(1+\varepsilon_{ls})T_{mo}$ 、 ε_{ls} 与 θ 的关 系可写为 $\varepsilon_{ls}=a(1-b\theta^2)$,其中a和b参数与合金各相 的性质及外场类型有关。在对温度诱导的 Co-B 共 晶合金熔体结构转变中,a取 0.217,b取 2.5,通过上 式可以计算出结构转变点,即第二熔点 T_{m2} 的数值, 计算结果与实验观察到过冷度突变的临界温度值基 本吻合,这表明过冷度的剧变是由原子团簇在温度 达到第二熔点后结构发生分解导致的,同时也印证 了 Tournier 考虑熔体结构影响下的修正形核理论的 正确性。

3.2.5 熔体结构转变对凝固组织的影响

Li 等^[25]实验测得 Sn-0.7%Cu(质量分数)合金结 构转变温度区间为 825~1066 ℃。为了探究熔体结 构转变过程对合金凝固组织的影响规律,将样品1在 720 ℃保温 15 min 后冷却,将样品 2 在 1 100 ℃保温 15 min 冷却至 720 ℃ 保温 10 min, 使样品 2 凝固前 温度与样品1保持一致后冷却,两种样品的凝固组 织分别如图 14(a~b)所示。经过结构转变后凝固(样 品 2)时,合金凝固组织尺寸更细,更均匀。未发生结 构转变的 Sn-0.7%Cu(质量分数)熔体内部由于有较 多尺寸较大的原子团簇,在结构和能量的波动影响 下,这些团簇可以很容易地达到临界形核半径尺寸, 或作为异质形核点,从而在较低的过冷条件下成核; 而发生液液结构转变后,大尺寸的原子团簇会吸收足够 的能量分解成较小的原子团簇,熔体变得更加无序 和均匀,在这种条件下,熔体需要更大的过冷才能形 核。同时过冷度越大,临界尺寸形核点的密度越大, 形核速度越快,而温度越低导致原子扩散速率越低, 生长速度越慢。故从形核和生长两方面分析,经过液 液结构转变的熔体凝固后凝固组织更加细小均匀。

熔体结构转变引起的晶粒细化效应在许多合金 体系中都得到了证实。图 15 所示为 Sn₅₇Bi₄₃ 共晶合 金在不同熔体状态下凝固的显微组织^[80]。经过结构 转变的样品微观组织有一定程度的细化,共晶组织的 片层间距明显减小。席赟等^[81]通过电阻率突变表征 Bi₂Te₃ 合金熔体结构转变,发现经历结构转变的合 金凝固过冷度增大,凝固潜热释放更加剧烈,凝固组 织明显细化。

Wang 等^[82]通过对测量 Zr₂Ni 合金液体的密度 和黏度随温度的变化,发现该合金熔体中存在结构 转变,在发生结构转变前后,合金形核的过冷度分别 为 74~136 K 及 275 K (0.2 *T*_m)。通过测量枝晶生长 速度与过冷度,发现枝晶的生长速度随过冷度增加 呈抛物线关系,如图 16(a)所示。分别选取过冷度为 34、137、270 K 的合金凝固组织进行对比,结果如图



图 14 Sn-0.7%Cu(质量分数)合金凝固组织^[25] Fig.14 Solidification microstructures of Sn-0.7%Cu(mass fraction) alloy^[25]



(c) ΔT=137 K下凝固组织

(d) ΔT=270 K下凝固组织

图 16 Zr₂Ni 合金枝晶生长速度与过冷度的关系及在不同过冷度下的凝固组织^[23]

Fig.16 The relationship between the growth velocity of dendrites and undercooling ΔT in the Zr₂Ni alloy and the undercooled microstructures with the distinguished undercoolings^[82]

16(b~d)所示。过冷度为 34 K 和 137 K 的样品为未 经历结构转变熔体凝固形成,熔体状态相似。34 K 凝固微观组织为板条状粗枝晶,当 ΔT 增加到 137 K 时,凝固组织形貌转变为片状枝晶,这是由于过冷度 引起的生长差异造成的尺寸细化效应。由图 16(a)知 过冷度为 137 K 和 270 K 的合金样品熔体状态不同 但生长速度相同,过冷度 270 K 下经历熔体结构转 变的样品微观组织变得更细,这是由熔体状态本身 造成的晶粒尺寸细化效应导致。

由熔体结构转变带来的组织细化、缺陷减少等效应,将对合金的力学强度、磁性、导热性等物理性能产生显著提升。Li等^[83]通过原位散射技术揭示了Mg₆₅Cu₁₅Ag₁₀Gd₁₀金属玻璃(MG)在加热过程的液液结构转变行为,并探讨其对合金性能的影响。图17(a~d)所示为Mg₆₅Cu₁₅Ag₁₀Gd₁₀、Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀合金在加热过程中的SAXS谱图,揭示了液态结构随温度变化引起的纳米尺度演变。与Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀不同,可清楚

观察到 Mg65Cu15Ag10Gd10 为 1.2~1.7 nm-1 时, SAXS 强 度在转变温度附近有上升和下降过程。如图 17(c)所 示,随着温度进一步升高,在1.42~1.53 nm⁻¹范围内 的积分值有所上升,这被认为是在加热过程中,尺寸 为4nm的新相先析出,随后消失。而Mg65Cu25Gd10 在整个加热过程中并没有出现明显 SAXS 强度变 化,如图 17(d)所示。图 17(e~f)所示为纳米压痕测量 得到的 Mg65Cu15Ag10Gd10 MG 的载荷-位移曲线,随 着退火温度的升高,位移量逐渐减小,从室温加热到 T_c(玻璃化温度),模量先增大后减小,硬度呈现连续 增加的趋势。在Tg温度以下,合金的弛豫过程对力 学性能的变化起主导作用。在接近结构转变的温度 区域,模量和硬度均呈波浪状变化,这说明结构转变 过程协同热处理也可以调节其力学性能。研究认为, 在结构转变温度时形成的液态结构比在 T。时形成 的玻璃态结构具有更高的硬度和模量,而结构转变 引起的纳米尺度结构非均质性会导致变化的蠕变抗





力,从而提升宏观性能。

综上,合金熔体在温度控制下,当在熔点之上达 到第二熔点 T_{m2}后,将发生结构转变过程,从实验和 模拟角度均证实了该过程的存在,表现为原子团簇 尺寸、形态、成分发生变化,从而影响熔体结构的均 匀程度。当发生结构转变时,由于异质形核点的大幅 减少,熔体需要更大的过冷才能形核。过冷度增大使 形核率增大,合金组织更加细化,缺陷变少,合金性 能提升。

3.3 磁场诱导的熔体结构转变

除了前述的压力、温度诱导结构转变外,其他外 场诱导的熔体结构转变也引起了广泛关注。近年来, 随着先进加工工艺的发展,强磁场作为一种非接触、 密度大、方向性可控、绿色无污染的外加能量场,对 物质有多种力和能量的作用,如洛伦兹力、热电磁 力、磁化力、磁化能等,该作用会对材料制备过程中 的流动、传热和传质产生影响,在金属、合金的凝固 等过程中影响溶质扩散行为,控制相的析出、调控组 织形貌与取向等,进而获得优化的组织与性能,提升 材料品质。将强磁场这一极端物理场引入熔体结构 及其转变的调控,可从本源揭示强磁场下熔体结构 转变对凝固组织和性能的影响规律,发展先进的材 料加工技术。本研究团队^[84]提出了强磁场诱导熔体 结构转变的概念,对完善强磁场科学领域具有一定 的理论指导意义。

3.3.1 磁场诱导的熔体结构转变实验测量装置

为探究强磁场对熔体结构的影响,本研究团队[85] 开发了可以原位测量磁化率的强磁场下加热平台。 平台耦合了可以同时原位测量熔体温度和磁化强度 变化的红外测温仪及磁测量天平装置,用以实时监 测合金熔体在加热冷却过程中的温度和磁化强度变 化。目前利用该平台完成了多种类型合金样品的磁 场处理实验,如Co-B、Co-Sn、Co-Cu 合金等,获得了 熔体实时磁化强度随温度的变化关系。图 18 所示为 采用无液氦直冷式超导强磁体实现强磁场环境,磁 场强度最高为12T。磁体内沿Z轴方向磁场强度及 磁场梯度的分布,如图 18(a) 所示。将样品置于图中 A 处的梯度磁场位置,在磁化作用同磁场梯度的耦 合下,样品受到磁化力的作用,受力分布如图 18(b) 所示。横向磁场梯度产生的磁化力环状分布且指向磁 体中心轴,使样品稳定居于磁体中心轴线上。纵向 磁场梯度产生的磁化力 Fz 竖直向下,该力可以表 示为:

$$F_Z = mM_{\rm m} \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}Z} \tag{8}$$

式中,m为样品质量,M_m为样品质量磁化强度, dB/dZ为磁场在Z轴方向上的磁场梯度。因此,在已 知样品质量和磁场梯度的情况下,基于法拉第天平 原理,通过高精密分析天平测量强磁场下样品受力 即可获得样品某一温度的质量磁化强度。熔融玻璃

包覆与循环过热相结合的方法可实现合金宽温度范 围的过热和过冷。如图 18(c) 所示,采用高纯 B₂O₃ 熔 融玻璃包覆和循环过热相结合的净化方法可防止样 品氧化,也可通过循环的过热过冷有效吸附熔体中 的杂质,最大限度消除熔体内部的异质形核点,排除 杂质因素对实验结果的影响,实现合金宽温度范围 的过热和过冷。耦合上述两种方法实现大温度区间 内磁化强度随温度变化的原位测量表征熔体结构转 变。实验装置如图 18(d) 所示,在磁体中心孔放置能 使温度达到1700℃的高温加热炉,通过温度控制 器设置控温程序和 PID 反馈调节实现炉体温度可 控。采用抗磁性石英管及碳纤维支架将样品自由悬 挂于天平下,通过计算机实时采集双色红外测温仪 和天平读数,经过简单数学处理,即可获得样品加热 冷却过程中每一时刻样品温度和磁化强度数据。金 属熔体磁化强度随温度的变化遵从居里--外斯定 律.即:

$$\frac{1}{M} = \frac{T - \theta_{\rm P}}{HC} \tag{9}$$

式中, θ_P 为顺磁居里温度; H 为磁场强度; C 为与材 料结构有关的居里常数。因此,将实时采集的数据做 1/M-T 曲线,根据曲线的斜率变化即可表征由强磁 场诱导的熔体结构转变,斜率变化的拐点对应温度 即为该种条件下熔体结构转变的临界温度 T₀。

可将磁化强度-温度关系通过居里外斯定律进 行拟合,探究强磁场影响下的熔体结构参数。不同 熔体结构对应的顺磁居里温度和居里常数可分别由 直线外推与温度轴交点和测量直线斜率得到。 3.3.2 磁场诱导的熔体结构转变本质探究

在 1.56 T、23.235 T/m 的外场下,获得了Co_{81.5}B_{18.5} 合金熔体的磁化强度随温度变化曲线 (*M-T* 曲线), 如图 19(a)所示^[53]。材料的磁性是结构敏感参数,因 此可用 *M-T* 曲线斜率变化来表征合金结构转变。在 加热过程中,随着温度升高,合金的磁化强度迅速降 低。接近1250℃时,磁化强度突然下降,这对应于 初生 α-Co 相发生铁磁-顺磁居里转变的过程,M-T 曲线斜率发生变化。当接近1380℃时,由于共晶反 应的 α-Co 发生了居里转变, M-T 曲线斜率发生第2 次变化。两种 α-Co 居里转变温度不同是由于两种 α-Co相固溶的 B原子浓度不同。而在冷却过程中, 液体的磁化强度随温度降低没有明显变化, 直到降 至形核温度 T_N时,由于再辉,熔体温度迅速升高,开 始成核和晶体生长,故对应的磁化强度也迅速增加, 这是由于在一般情况下,固相的磁化强度较之于液 相高,这取决于磁性原子耦合作用的强弱。随着温度 继续降低,在冷却过程中发现 880 ℃ 附近,磁化强 度的斜率再次发生变化,这对应的是固态转变,即 Co₃B→Co₂B+α-Co,生成了铁磁性 α-Co 相,导致磁 化强度迅速增加。说明了磁化强度的变化可很好地 解释熔体加热冷却整个阶段过程中的转变。

磁场对熔体结构特征的影响可体现在对过热、 过冷熔体的磁性参数的改变,如居里温度、居里常 数、磁矩等。当温度高于合金熔点时,样品完全转变 为顺磁液体,符合居里-外斯定律,由(式 9)知,以T为横坐标,1/M 为纵坐标作图,这条斜线的x 轴截距 (与x 轴的交点)即为合金熔体的顺磁-铁磁居里转 变温度。图 19(b)所示 Co_{81.5}B_{18.5} 共晶合金 1/M-T 曲 线,由图可知在加热过程中,合金熔体的曲线斜率在 T_0 (约为1553 K)处发生了突变,表明温度位于 T_0 上 下的熔体具有不同的顺磁居里温度, T_0 处曲线斜率 变化可以说明 Co_{81.5}B_{18.5} 合金熔体发生了液液结构 转变。过热液体和过冷液体具有不同的居里转变温 度,分别以 θ (p1)和 θ (p2)表示。而这条斜线的斜率则 可表示合金熔体的居里常数C,在过热液体和过冷 液体中分别以 C_1 和 C_2 表示。



在高于熔点但低于液液结构转变点的温度范围

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





内,晶体的原子键只会部分断裂。当温度到达液液结构转变点时,原子团簇中的共价键断裂,从而产生较小尺寸的新团簇,导致熔体的居里转变温度和居里 常数 C 发生突变,居里常数 C 可以进一步表示为^[86]:

$$C=2N_{\rm A}\mu_{\rm P}^2 Dk_{\rm B}^{-1}$$
 (10)

式中, $N_{\rm A}$ 和 $k_{\rm B}$ 分别为阿伏伽德罗常数及玻尔兹曼 常数,D为无量纲常数,取0.7221。由上式知,居里 常数主要与顺磁矩 µr 有关, 根据 1/M-T 曲线的斜 率,结合上式,可定量计算出强磁场下熔体结构转变 前后熔体的顺磁矩,发现在结构转变前,熔体的顺磁 矩较小,而转变后熔体的顺磁矩增加,这是由于在熔 体转变未完成时,熔体内存在的共价键的会削弱μ, 对熔体磁性的贡献^[86]。即由于共价键的存在,熔体内 部存在有序结构,使得磁矩呈现宏观有序排列所需 要的能量较高,故液液结构转变前的熔体其μ,较 小,而对于熔体结构转变后的熔体,共价键断裂,自 由电子增加,故 µ。增大,这与居里常数的计算结果一 致。由图 19(b)知,在没有外加磁场时,Co81.5B185 共晶合 金熔体发生结构转变的温度约为1656.8 K^[72],当施 加磁场后该液液结构转变温度降低为1553K。说明 施加磁场对合金熔体状态及结构转变温度都有显著 影响。本研究团队[15,71]在 Co-Sn 合金中也发现了类似 现象,磁场施加后,合金熔体的液液结构转变温度 从1590K降低到1528K。

在 1.56 T 静磁场以及 23.235 T/m 梯度磁场下, 在较低过热温度(1 470 K)时,合金熔体磁化率的变 化如图 20 所示^[84]。在前期升温和降温过程中,磁化 率曲线开始出现斜率偏离,已确定了强磁场下熔体结 构转变的临界温度 T₀=1 508 K,由此可知,熔体的过 热温度低于熔体转变温度,但高于熔点 T_m=1 406 K, 故不发生熔体结构转变。熔体内存在较多未熔化的 中短程类固态结构,异质形核点较多,熔体不均匀, 容易在小过冷度下发生形核与长大。

值得注意的是,在冷却过程中,过冷熔体的磁化 率相对于同一温度下加热过程中的固相要更高,即 通过强磁场调控过冷熔体凝固,可在小过冷状态下 获得相对固体结构磁化率更高的液态结构。如图 20(a)中虚线框所示,液相的磁化率高于固相的现象 也在过冷态纯 Co 金属的实验中发现过。关于此现 象产生的可能原因,一般认为是磁场诱导过冷熔体 内部产生强烈的磁有序结构,这是由于液态结构中 Co原子间距比固态结构的间距小,更容易产生耦合 作用的结果。但该体系是二元合金,强磁场下 Co-B 原子对的耦合作用也更加复杂,且只有在冷却阶段 才会有此异常磁性现象。笔者团队认为强磁场的引 人使得熔体内部产生大量磁性团簇结构,冷却过程 中,团簇结构会发生迁移,聚集,其排布方向会沿着 磁场方向定向排列,成为凝固形核点,由此导致了过



图 20 在 1.56 T 静磁场以及 23.235 T/m 梯度磁场下、在较低过热温度下(1 470 K)时 Co₈₁₅B₁₈₅ 合金熔体的 M-T 曲线及 M⁻¹-T 曲线^[84]

Fig.20 Temperature dependence of magnetization (M-T) for Co_{81.5}B_{18.5} alloy with a low overheating temperature of 1 470 K measured in field of 1.56 T with field gradient of 23.235 T/m and inverse magnetization (1/M) plotted against temperature^[84]

冷熔体在未形核前,其磁化率随温度降低而高于同 温度固相的现象。根据混合定则,可以初步计算出熔 体在未发生形核前,有约63%原子排列为富Co的磁 性团簇结构,剩余37%则为顺磁性纯液相。这是强 磁场诱导熔体内产生磁性团簇结构的典型特征。

需要指出的是,由于熔体状态下的结构表征及 其转变必然在高温作用下进行,因而排除温度影响 因素单纯考虑强磁场的作用是不可行的,因此团队 通过比较有无磁场作用下熔体在高温时的转变特 征,来定性反映磁场协同高温带来的熔体结构转变, 与纯温度引起的熔体结构转变相比,提出磁场诱导 下熔体结构转变的概念。该作用过程有两种解释: 一是强磁场的引入可以改变纯温度诱发的结构转 变温度(即第二熔点),但结构转变的本质仍为原子 团簇结构的分解和聚合过程;另一种则是强磁场 的引入使得结构转变的类型和成分发生改变,如 二十面体转变为十二面体,团簇的元素分布转变 等,宏观上也会表现为结构转变温度的改变,但此 时的转变温度已不可认为是纯温度诱导时的第二 熔点。目前对于以上两类解释只是提出合理的假 设,仍需通过模拟表征,结构测量实验等相关手段 予以不断修正。

3.3.3 磁场诱导熔体结构转变的影响因素

强磁场诱导结构转变过程也受诸多因素影响, 如外场强度、合金成分等。为探究外场强度对磁场 诱导液液结构转变的影响,研究团队^[53]对 Co₈₁₅B₁₈₅ 共晶合金分别在 0.52 T 和 2.6 T 磁场强度下的熔体 结构转变温度 To进行表征,结果如表1所示。研究 发现, 液-液结构转变温度 T_0 与外场强度无关。 降温 阶段时的过冷熔体的居里温度点 $\theta_{\rm p}(L)$ 随磁场强度 升高而明显降低,这是由于降温过程中,强磁场的引 入,促进了初生 α-Co 相的形成^[87],且随着磁场强度 增加,更多的 α-Co 相形成,导致熔体成分中顺磁相 的比例更多,因此熔体的居里转变点明显下降。而金 属熔化过程中,未超过熔体结构转变温度时,α-Co 晶体间的原子键只会发生部分断裂,在一定范围内 的过热熔体中仍存在类固相的有序结构,因此固相 不同使得未发生液液结构转变时的熔体状态不同。 而随温度继续升高,在经历液液结构转变后,短程有

表1 Co_{81.5}B_{18.5}合金在不同磁场强度下测得的相关参数^[53] Tab.1 The measured parameters of the Co_{81.5}B_{18.5} eutectic alloy under different magnetic field intensity^[53]

anoy under unterent magnetic neid intensity									
外场强度	T_0/K	$\theta_{\rm P}(L_1)/{\rm K}$	$\theta_{\rm P}(L_2)/{\rm K}$						
0.52 T	1 551.0±3.0	1 328.5±0.3	1 099.0±0.2						
1.56 T	1 552.5±7.3	1 304.5±1.4	1 096.5±0.4						
2.60 T	1 553.1±9.4	1 279.5±2.6	1 090.4±0.3						

序结构被破坏,形成相对均匀的液相结构,因此 θ_{P} (L_{2})与外场强度无关。

为探究合金成分对磁场诱导的液液结构转变的 影响,分别选取成分为 CossB17 的亚共晶合金和成分 为 Co₈₀B₂₀ 的过共晶合金测定其在强度为 1.56 T、梯 度为 23.235 T/m 的外加磁场下的 1/M-T 曲线[®],在该 两种合金熔体中均存在液液结构转变。与无磁场条 件相比,两种合金在磁场下的液液结构转变温度均 有所降低,存在与 Cost.B185 合金中类似的磁场诱导 液液结构转变行为。其特征参数随 Co 元素含量变 化,如图 21 所示。液液结构转变临界温度 T。以下熔体 1的顺磁居里温度 $\theta_{\rm P}(L_1)$ 及 T_0 以上熔体 2 的顺磁居 里温度 $\theta_{\rm P}(L_2)$ 均随着 Co 含量的增加而升高,这是由 于局部有序结构的类型、数量和大小随 Co 的含量改 变而改变。熔体中存在富 Co 型和 Co₃B 型两种类型 的原子团簇,Co₃B型原子团的磁矩 (1.12 µ_B)⁸⁸,小于 Co²⁺的磁矩(3.7 μ_B)^[89]。因此,随着 Co 含量的增加, Co²⁺的增加使得磁矩增加,居里温度升高。同时,与 正交的 Co₃B 型原子团簇相比,富 Co 型原子团簇为 FCC 结构,团簇结构更为紧密堆砌。因此,由于磁矩 对相邻电子自旋的影响, 富 Co 型原子团簇具有更 高的居里温度,且当它们彼此靠近时,这种效应变得 更强。同时,这种效应会导致顺磁矩 μ_{P} 的值降低,使 居里常数降低。

2000]	3-Co)		* 1 • 0	
1750	Composi	tion:80	81.5	83		• 0	(LII)
1750		I	ML				
1500	1431 K	H	IML		1 400	5 K	α-Co
	B		•	•			
1250	ů				1 1 1 8	3 K	
1000		+		-			
7	5 7	Atomi	31 c. ner	8 Cen	4 t.cobs	87 alt	

图 21 Co-B 相图富 Co 区域部分,图中各符号为实验所测得的特征参数点,虚线为预测变化趋势^图

Fig.21 Co-rich region of the Co-B phase diagram. The symbols are the points for determining the characteristic parameters. The green dashed line is drawn as guides to the eyes, which

represents the estimated increase tendency of the relevant data of different compositions for $T_0^{[8]}$

随着 Co 元素含量的增加,特征参数的增加趋势也不同。在成分改变量相同的情况下,T₀、θ_f(L₁)、θ_f(L₂)从 Co₈₀B₂₀到 Co₈₁₅B₁₈₅的变化量分别为 51、72、76 K,而从 Co₈₁₅B₁₈₅到 Co₈₃B₁₇的增加量仅为 6、12、10 K,这是由于 B 原子在 Co 相中的固溶度不同。在 Co₈₃B₁₇合金中存在大量的初生 Co 相,由于非平衡效应,初生 Co 相和共晶反应形成的 Co 相中固溶的 B 原子含量有所不同^[90]。初生 Co 相中固溶的 B 原

子含量大于共晶反应形成 Co 相中固溶的 B 原子含量、初生 Co 相中固溶的 B 原子会使电子自旋波动更加明显,磁矩更加无序,从而降低居里转变温度^[91]。因此,Co_{81.5}B_{18.5} 到 Co₈₃B₁₇的磁性能增量比从 Co₈₀B₂₀ 到 Co_{81.5}B_{18.5} 的磁性能增量更低。

3.3.4 磁场诱导熔体结构转变对凝固行为的影响

He 等^[84]考察了不同熔体状态下合金的凝固行

为,结果如图 22 所示。在1800 K 过热温度下进行 保温后凝固的样品 1 与在 1470 K 过热温度下进行 保温后凝固的样品 2 相比,形核过冷度和再辉峰明 显增大,凝固时间缩短,即经过液液结构转变的样品 与未经过液液结构转变的样品相比,其形核过冷度 和再辉峰明显增大,凝固时间缩短。

类似的,利用 Tournier 对经典形核理论进行修



图 22 Co₈₁,B₁₈₅ 共晶合金的冷却曲线^[84]

Fig.22 Melt processing history and the corresponding solidification behavior of the Co_{81.5}B_{18.5} eutectic alloy^[84]

正后的模型来解释团簇的存在对形核的影响。由于 熔化后熔体中残存的团簇会降低形核所需的能垒 ΔG^* ,通过引入新的参数 ε_v 来对经典型形核论中的 ΔG^* 表达式进行修正, ε_v 表示界面静电能,即团簇和 熔体之间的费米能量差:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3(\Delta G_V - \varepsilon_v)^2} \tag{11}$$

 ΔG 为液体和固体的吉布斯自由能差,可通过 Turnbull 等^[92]提出的公式求出:

$$\Delta G = \Delta H_{\rm f} \frac{\Delta T}{T_{\rm m}} \tag{12}$$

固液界面能(σsL)可由以下公式得出^[93]:

$$\sigma_{\rm SL} = \alpha \Delta S_{\rm f} \frac{T_{\rm m} - \Delta T}{\left(N_{\rm A} V_{\rm m}^2\right)^{1/3}} \tag{13}$$

式中, α 、 ΔS_{f} 、 V_{m} 分别表示 Turnbull 常数、合金的混 合熵和摩尔体积。团簇和熔体之间的费米能量差 ε_{V} 可以表示为^[79]:

$$\varepsilon_{\rm V} = \varepsilon_{\rm SL} \frac{\Delta S_{\rm f}}{V_{\rm m}} \tag{15}$$

 ε_{SL} 为每个 ε_{V} 所代表的熔化潜热分数,可表示 为 $\varepsilon_{SL}=a(1-b\theta^{2}), a \ \pi b$ 为与合金体系相关的常数,其 中 θ 为过热度,定义为 $\theta=T/T_{m}-1$ 。

在该工作中,参考 Fe₈₃B₁₇ 合金参数选取 *a*=0.3, *b*=187.65。因此可以算出 Δ*G*^{*} 随 θ 变化的曲线,如图 23 所示。开始阶段 Δ*G*^{*} 随 θ 的升高先呈缓慢上升趋 势,随温度升高,在 θ 接近 $\theta_0=T_0/T_m-1$ 时迅速上升。 当 $\theta > \theta_0$ 时,Δ*G*^{*} 基本不再随 θ 变化;当 $\theta < \theta_0$ (未经历 液液结构转变)时,熔体中存在大量短程有序原子团





Fig.23 The energy barrier ΔG^* dependent on θ for nucleation of $\text{Co}_{185}\text{B}_{815}$ eutectic alloy with experiencing LLST and without experiencing LLST (marked by the red pentagram). The case with magnetic field-induced LLST in this work and

temperature-induced LLST are described by blue and green lines with symbols, respectively. θ_0 is the critical transition point of LLST for $\text{Co}_{185}\text{B}_{81.5}$ alloy, which could be manipulated by the application of magnetic field^[84]

簇,这些团簇的存在通过引入界面静电能 ε_v 来降低 ΔG^* ,同时,随着温度升高,原子团簇大小不断降低, 导致 ΔG^* 缓慢上升,合金均匀形核难度增加。当接 近 θ_0 时,原子团簇开始溶解,熔体结构更加均匀,当 原子团簇被破坏时, ε_v 消失, ΔG^* 快速上升;当 $\theta > \theta_0$ 时,原子团簇被完全破坏,熔体呈现完全均匀无序 态, ΔG^* 不再随 θ 变化。与Co-B合金中温度诱导的 液液结构转变对比^[72],如图中绿线所示,可定性比较 磁场对液液结构转变的影响。熔体中残存的团簇受 温度和磁场的影响,临界过热度 θ_0 从 0.176 降低到 0.073(临界过热温度 T_0 从 1 653 K 降低到 1 508 K), 说明磁场的施加降低了熔体结构转变温度,即有利 于熔体结构的转变。这可能是由于磁场通过能量场 改变了原子团簇的聚集状态。目前认为,强磁场可能 通过促进局部择优排列的磁有序团簇结构,提供了 更多形核位点,来降低凝固形核势垒。在低于结构转 变温度范围内,随温度增加,有序团簇的数目和尺寸 均不断减小,而强磁场的施加一方面会引起磁有序 团簇的增加;另一方面,根据居里外斯定律,其对磁 有序结构的影响会随着温度升高急剧下降,故合金 的形核势垒会升高,在高于结构转变温度时,熔体是 均一无序的,强磁场的引入则会进一步起到搅拌和 净化熔体作用,提高形核势垒。这与图中曲线的变化 趋势较为符合。然而,对于磁场影响熔体状态的具体 机制需要后续更深入地研究。

4 总结与展望

合金熔体结构在微观上是不均匀的,其对于冶 金过程中的组织演变、固相生成次序、固相生长及材 料的最终性能有重要影响。明确合金熔体结构及其 转变条件,以及转变背后的科学机制,进而通过外场 有效调控熔体转变过程影响后续凝固行为和性能表 现,不仅对阐明外场下熔体处理问题具有重要的理 论价值,对于铸造、焊接和过冷处理等领域实际生产 也具有工程指导意义。本文描述了熔体结构及其转 变这一广泛存在的物理现象,简要介绍了熔体结构 及其转变的表征和测量方法,重点综述了在压力场, 温度场以及首次提出的强磁场等形式调控熔体结构 转变过程,进而对凝固形核过程、凝固组织和性能产 生影响的国内外研究进展。

由于强磁场具有无接触、无污染和直接作用的 特点,对合金凝固的各个环节均能产生重要影响。 随着近年来超导磁体技术的发展,可产生的磁场强 度不断提高,磁场成为调控金属凝固过程的重要手 段。结合熔体处理研究领域和强磁场这一优势,本 研究团队提出了通过强磁场这一外场来影响和表征 熔体结构及其转变的概念,并在 Co-B、Co-Sn 体系 中证实了该磁场诱导熔体转变的现象的存在。与纯 温度诱导的结构转变相比,磁场诱导的结构转变温 度普遍更低,认为是由于磁场通过能量场改变了原 子团簇的聚集状态,加速了团簇的分解。另一方面, 磁场的引入会产生磁有序结构团簇等,这与磁场对 熔体内部原子的作用力有关。但对于磁场影响熔体 状态的具体机制需要后续结合直接观测熔体结构和 模拟计算的方法进行更深入的研究。

熔体结构转变对合金后续凝固过程及微观组织

等方面有显著影响,故可通过控制合金熔体的结构 转变过程来调控合金微观组织,以达到设计所需的 合金性能的效果。磁场诱导结构转变作为一个新的 概念,不仅有助于从理论上丰富强磁场熔体处理科 学理论,解释强磁场对液液结构转变的影响机制及 其对凝固行为和综合性能的影响,同时也为我们提 供了另一种调控合金组织及性能的方法。但目前,磁 场下的熔体结构转变亟需深入到微观结构方面的研 究,而不仅仅是通过间接的物性参数变化定性表示。 在未来,利用不断发展的新技术手段,通过同步辐 射、X射线精细谱、结合分子动力学模拟等,有望突 破强磁场诱导熔体结构转变的科学难题,继续深入 探究多场耦合下熔体结构演变行为,系统与综合利 用外场下的熔体结构及其转变,更好地指导凝固过 程,获得更高品质组织和性能的材料。

参考文献:

- WANG H F, SU H J, ZHANG J, et al. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 430-437.
- [2] ZHAO Y F, KOIZUMI Y, AOYAGI K, et al. Isothermal γ→ε phase transformation behavior in a Co-Cr-Mo alloy depending on thermal history during electron beam powder-bed additive manufacturing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 50: 162-170.
- [3] JIA P, LI X L, ZHANG J Y, et al. Liquid-liquid structure transition and its effect on the solidification behaviors and microstructure of Sn₇₅Bi₂₅ alloy[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263: 218-227.
- [4] ZOU P F, ZHENG C H, HU L, et al. Rapid growth of TiNi intermetallic compound within undercooled Ti₅₀Ni₅₀ alloy under electrostatic levitation condition[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021,77: 82-89.
- [5] LI H G, HUANG Y J, SUN J F, et al. The relationship between thermo-mechanical history, microstructure and mechanical properties in additively manufactured CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021,77:187-195.
- [6] SUN X J, HE J, CHEN B, et al. Microstructure formation and electrical resistivity behavior of rapidly solidified Cu-Fe-Zr immiscible alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 44: 201-208.
- [7] ZU F Q, CHEN J, LI X, et al. A new viewpoint to the mechanism for the effects of melt overheating on solidification of Pb-Bi alloys[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24: 2378-2384.
- [8] HE Y X, LI J S, LI L Y, et al. Composition dependent characteristic transition temperatures of Co-B melts [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 522: 119583.
- [9] GENG H R, ZHANG G L, WANG Z M, et al. Density-temperature properties of Ga-Sb alloy melt[J]. Applied Physics A, 2010, 98: 227-232.

- [10] QIN J Y, QIN X B, WANG W M, et al. Model on medium range order in liquid Al-Fe alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(6): 1068-1073.
- [11] 翟薇,常健,耿德路,等.金属材料凝固过程研究现状与未来展望[J].中国有色金属学报,2019,29(9):1953-2008.
- [12] QIU X X, LI J S, WANG J, et al. Effect of liquid-liquid structure transition on the nucleation in undercooled Co-Sn eutectic alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016,170: 261-265.
- [13] KELTON K, LEE G W, GANGOPADHYAY A, et al. First X-Ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier[J]. Physical Review Letters, 2003, 90: 195504.
- [14] REN N N, SHANG B S, GUAN P F, et al. General structural and dynamic characteristics beneficial to glass-forming ability of Fe-based glass-forming liquids[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 481:116-122.
- [15] WANG J, HE Y X, LI J S, et al. Overheating dependent undercooling in a hypoeutectic Co-B alloy[J].Materials Chemistry and Physics, 2015, 149-150: 17-20.
- [16] STOLPE M, JONAS I, WEI S, etal Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply undercooled Zr₅₈₅Cu₁₅₆Ni₁₂₈Al₁₀₃ Nb₂₈ bulk metallic glass forming melt[J]. Physical Review B, 2016, 93(1): 14201.
- [17] LI M W, HUANG Y J, XUE P, et al. Temperature-induced atomic structural evolution in a liquid Ga-based alloy[J]. Vacuum, 2019, 170: 108966.
- [18] ZHANG S L, WANG L M, ZHANG X Y, et al. Polymorphism in glassy silicon: Inherited from liquid-liquid phase transition in supercooled liquid[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 8590.
- [19] KATAYAMA Y, MIZUTANI T, UTSUMI W, et al. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus[J]. Nature, 2000, 403 (6766): 170-173.
- [20] MURATA K I, TANAKA H. Microscopic identification of the order parameter governing liquid-liquid transition in a molecular liquid[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(19): 5956-5961.
- [21] MOSSES J, SYME C D, WYNNE K. Order parameter of the liquid
 liquid transition in a molecular liquid[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(1): 38-43.
- [22] YU Y, WU Z, COJOCARU-MIRÉDIN O, et al. Dependence of solidification for Bi₂Te_{3-x}Se_x alloys on their liquid states[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 2463.
- [23] LI X Y, ZU F Q, GAO W L, et al. Effects of the melt state on the microstructure of a Sn-3.5%Ag solder at different cooling rates[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(15): 5677-5682.
- [24] KELTON K F, GREER A L, HERLACH D M, et al. The influence of order on the nucleation barrier[J]. MRS Bulletin, 2004, 29(12): 940-944.
- [25] LI X F, ZHANG F, ZU F Q, et al. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification and wettability of Sn-0.7Cu solder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 472-475.
- [26] REN N N, HU L, WANG L J, et al. Revealing a hidden dynamic signature of the non-Arrhenius crossover in metallic glass-forming liquids[J]. Scripta Materialia, 2020, 181: 43-47.

- [27] XIONG L H, WANG X D, YU Q, et al. Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium [J]. Acta Materialia, 2017, 128: 304-312.
- [28] COHEN M H, TURNBULL D. Molecular transport in liquids and glasses[J]. The Journal of Chemical Physics, 1959, 31(5):1164-1169.
- [29] BERNAL J D. A geometrical approach to the structure of liquids[J]. Nature, 1959, 183: 141-147.
- [30] DYRE J C. Simple liquids' quasiuniversality and the hard-sphere paradigm [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28:323001.
- [31] FINNEY J L, WOODCOCK L V. Renaissance of bernal's random close packing and hypercritical line in the theory of liquids [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(46): 463102.
- [32] 李先芬. 共晶系和匀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.
- [33] 祖方遒. 液态合金结构变化的研究[D]. 合肥:中国科学院固体物 理研究所,2002.
- [34] KIM T H, KELTON K F. Structural study of supercooled liquid transition metals[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126 (5): 54513.
- [35] WANG W Y, HAN J J, FANG H Z, et al. Anomalous structural dynamics in liquid Al₈₀Cu₂₀: An ab initio molecular dynamics study [J]. Acta Materialia, 2015, 97: 75-85.
- [36] ZHAO G, MU H F, TAN X M, et al. First-order liquid-liquid phase transition in AsS melt caused by change of intermediate-range order[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 404:135-139.
- [37] TANAKA H. General view of a liquid-liquid phase transition [J]. Physical Review. E, Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics, 2000, 62: 6968-6976.
- [38] ZU F Q. Temperature-Induced Liquid-Liquid transition in metallic Melts: A brief review on the new physical phenomenon[J]. Metals, 2015: 395-417.
- [39] JIA P, ZHANG J Y, TENG X Y, et al. Liquid phase transition of Sn₅₀Bi₅₀ hypereutectic alloy and its thermodynamic and kinetic aspects[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 251: 185-189.
- [40] KOBAYASHI M, TANAKA H. The reversibility and first-order nature of liquid-liquid transition in a molecular liquid [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13438.
- [41] DEMMEL F, FRAILE A, SZUBRIN D, et al. Experimental evidence for a dynamical crossover in liquid aluminium[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(45): 455102.
- [42] LE COQ D, BYTCHKOWV A, HONKIMAKI V, et al. Neutron and X-ray diffraction studies of TeCl₄ and TeBr₄ liquids [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(2-9): 259-262.
- [43] HOLLAND-MORITZ D, SCHENK T, CONVERT P, et al. Electromagnetic levitation apparatus for diffraction investigations on the short-range order of undercooled metallic melts[J]. Measurement Science and Technology, 2005, 16(2): 372-380.
- [44] KIMURA H, WATANABE M, IZUMI K, et al. X-ray diffraction study of undercooled molten silicon [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(5): 604-606.
- [45] GE J C, HE H Y, ZHOU J, et al. In-situ scattering study of a liquid-liquid phase transition in Fe-B-Nb-Y supercooled liquids and

its correlation with glass-forming ability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 831-839.

- [46] GREAVES G N, WILDING M C, FEARN S, et al. Liquid-liquid transitions, crystallization and long-range fluctuations in supercooled yttrium oxide-aluminium oxide melts[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009,355(10):715-721.
- [47] LAHIRI D, SHARMA S, VERMA A, et al. Investigation of short-range structural order in Zr₆₀₅Cu₁₂Ni₁₁Al₇₅ and Zr₄₁₅Ti₄₁₅Ni₁₇ glasses, using X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulations [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2014, 21(6): 1296-1304.
- [48] LUO W K, MA E. EXAFS measurements and reverse Monte Carlo modeling of atomic structure in amorphous Ni₈₀P₂₀ alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(10-11): 945-955.
- [49] XU W, SANDOR M T, YU Y, et al. Evidence of liquid-liquid transition in glass-forming La₅₀Al₃₅Ni₁₅ melt above liquidus temperature[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 7696.
- [50] ZOU P F, WANG H P, YANG S J, et al. Anomalous temperature dependence of liquid state density for Ni₅₀Ti₅₀ alloy investigated under electro static levitation state [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 681: 101-104.
- [51] BREAUX G A, NEAL C M, CAO B P, et al. Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 atoms[J]. Physical Review Letters, 2005, 94: 173401.
- [52] ZU F Q, ZHU Z, GUO L, et al. Liquid-liquid phase transition in Pb-Sn melts[J]. Physical Review B, 2001, 64(18): 180203.
- [53] HE Y H, LI J S, WANG J, et al. Temperature-induced structure transition in a liquid Co-B eutectic alloy [J]. Materials Letters, 2019, 234: 351-353.
- [54] LIU R X, JIA P, LI M Y, et al. Structure transition of Sn₅₇Bi₄₃ melt and its thermodynamic and kinetic characteristics[J]. Materials Letters, 2015, 145: 108-110.
- [55] BELTYUKOV A, LADYANOV V, STERKHOVA I. Effect of small nickel additions on viscosity of liquid aluminum[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296: 111764.
- [56] ZHOU C, HU L N, SUN Q J, et al. Indication of liquid-liquid phase transition in CuZr-based melts [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(17): 171904.
- $[57] LIU B B, HU L, WANG Z Y, et al. Viscosity, relaxation and fragility of the Ca_{68}Mg_{15}Zn_{20} bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2019, 109: 8-15.$
- [58] LI J Z, RHIM W K, KIM C P, et al. Evidence for a liquid-liquid phase transition in metallic fluids observed by electrostatic levitation[J]. Acta Materialia, 2011, 59(5): 2166-2171.
- [59] MONAGHAN B J. A Four-Probe dc method for measuring the electrical resistivities of molten metals[J]. International Journal of Thermophysics, 1999, 20(2): 677-690.
- [60] POOLE P H, GRANDE T, ANGELL C A, et al. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses[J]. Science, 1997, 275: 322-323.
- [61] WOUTERSEN S, ENSING B, HILBERS M, et al. A liquid-liquid transition in supercooled aqueous solution related to the HDA-LDA transition[J]. Science, 2018, 359: 1127-1131.
- [62] ZHAO G, WANG H, HU D M, et al. Anomalous phase behavior of first-order fluid-liquid phase transition in phosphorus[J]. The Jour-

nal of Chemical Physics, 2017, 147(20): 204501.

- [63] MUKHERJEE G, BOEHLER R. High-Pressure melting curve of nitrogen and the liquid-liquid phase transition [J]. Physical review letters, 2007, 99: 225701.
- [64] GREGORYANZ E, DEGTYAREVA O, SOMAYAZULUM, et al. Melting of dense sodium[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(18): 185502.
- [65] WU C J N, GLOSLI J N, GALLI G, et al. Liquid-liquid phase transition in elemental carbon: A first-principles investigation[J]. Physical Review Letters, 2002, 89: 135701.
- [66] WU W K, ZHANG L N, LIU S D, et al. Liquid-liquid phase transition in nanoconfined silicon carbide [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(8): 2815-2822.
- [67] WOJNAROWSKA Z, CHENG S N, YAO B B, et al. Pressure-induced liquid-liquid transition in a family of ionic materials [J]. Nature Communications, 2022, 13: 1342.
- [68] ZHAO X L, BIAN X F, WANG C C, et al. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy[J]. Chinese Journal of Physics, 2018, 56(6): 2684-2688.
- [69] ZHAO X L, BIAN X F, LI X X, et al. Local structure of supercooled liquid Ga₉₀In₁₀ alloy[J]. Chinese Journal of Physics, 2021, 73: 74-80.
- [70] ZHANG K, BIAN X F, YANG L, et al. The evolution of covalent bonding structures of liquid In-Sn alloys[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(12): 2141-2145.
- [71] WANG J, LI J S, HU R, et al. Evidence for the structure transition in a liquid Co-Sn alloy by in-situ magnetization measurement[J]. Materials Letters, 2015, 145: 261-263.
- [72] HE Y X, LI J S, WANG J, et al. Liquid-liquid structure transition and nucleation in undercooled Co-B eutectic alloys [J]. Applied Physics A, 2017, 123(16): 391.
- [73] LI X Y, ZU F Q, WU W, et al. Liquid-liquid structure transition in Sn-3.5Ag-3.5Bi melts[J]. Phase Transitions, 2012, 85(12): 1091-1097.
- [74] 坚增运,杨晓琴,魏超锋,等.从液态镓的电阻率研究其结构变 化的滞后性[J].西安工业大学学报,2009,29(5):437-442.
- [75] RUSSO J, TANAKA H. Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters [J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 145(21): 211801.
- [76] MAHATA A, MUKHOPADHYAY T, ASLE ZAEEM M. Liquid ordering induced heterogeneities in homogeneous nucleation during solidification of pure metals[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 106: 77-89.
- [77] TOURNIER R F. Crystallization of supercooled liquid elements induced by superclusters containing magic atom numbers[J]. Metals. 2014: 4, 359-387.
- [78] TOURNIER R F. Predicting glass-to-glass and liquid-to-liquid phase transitions in supercooled water using classical nucleation theory[J]. Chemical Physics, 2018, 500: 45-53.
- [79] TOURNIER R F. Presence of intrinsic growth nuclei in overheated and undercooled liquid elements[J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 392(1): 79-91.
- [80] LI M Y, ZHANG Y X, WU C, et al. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn₅₇Bi₄₃ alloy[J]. Applied Physics A, 2016, 122: 171.

- [81] 席赟,黄中月,祖方遒. Bi₂Te₃合金熔体结构变化对凝固行为及 凝固组织的影响[J]. 铸造技术,2012, 33(12): 1424-1427.
- [82] WANG L, HU L, YANG S J, et al. Liquid state property and intermetallic compound growth of Zr₂Ni alloy investigated under electrostatic levitation condition[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 711: 227-230.
- [83] LI K H, GE J L, LIU S N, et al. In situ scattering study of multiscale structural evolution during liquid-liquid phase transition in Mg-based metallic glasses[J]. Rare Metals, 2021, 40: 3107-3116.
- [84] HE Y X, BU F, WU Y H, et al. Liquid state dependent solidification of a Co-B eutectic alloy under a high magnetic field [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116: 58-71.
- [85] WANG J, HE Y X, LI J S, et al. Experimental platform for solidification and in-situ magnetization measurement of undercooled melt under strong magnetic field [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(2): 025102.
- [86] OUDET X. Paramagnetism: An alternative view II: The Curie constant[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1991, 98 (3): 307-332.
- [87] WANG J, LI J S, HU R, et al. Magnetic field enhanced phase pre-

cipitation in an undercooled Co-Sn alloy [J]. Materials Letters, 2015, 139: 288-291.

- [88] SHINOHARA T, WATANABE H. Nuclear magnetic resonance of Co₅₉ in ferromagnetic cobalt compounds Co₃B and Co₂B[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1965, 20(11): 2020-2027.
- [89] GHASEMI A. Compositional dependence of magnetization reversal mechanism, magnetic interaction and Curie temperature of Co_{1-s}Sr₃Fe₂O₄ spinel thin film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 467-477.
- [90] HERLACH D M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic metls[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1994, 12(4-5): 177-272.
- [91] LOPEZ-DOMINGUEZ V, HERNANDEZ J, TEJADA J, et al. Colossal reduction in curie temperature due to finite-size effects in CoFe₂O₄ nanoparticles[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25: 6-11.
- [92] TURNBULL D. Formation of crystal nuclei in liquid metals [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(10): 1022-1028.
- [93] SPAEPEN F, MEYER R B. The surface tension in a structural model for the solid-liquid interface[J]. Scripta Metallurgica, 1976, 10(3): 257-263.