

液态结构与性质关系 II —— Mg-9Al 熔体的运动黏度及与熔体微观结构的关系*

弭光宝^{1)†} 李培杰¹⁾ Охупкин А В²⁾ Константинова Н Ю²⁾ Сабирзянов А А²⁾ Попель П С²⁾

1) (清华大学新材料国际研发中心, 北京 100084)

2) (Научно-исследовательский центр "Расплав", Уральский Государственный Педагогический Университет, Екатеринбург 620017, Россия)

(2010年10月6日收到; 2011年1月12日收到修改稿)

采用坩锅扭摆振动法测量 Mg-9Al 熔体的运动黏度, 得到 890—1190 K 温区内高精度的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$, 发现升温过程中黏度随温度升高发生异常变化, 当温度升高至 1000—1075 K 时, 黏度由快速增大转变为逐渐减小, 即发生转折变化; 在随后的降温和第二次升温过程中, 黏度随温度变化呈指数规律单调递增(减), 符合 Arrhenius 方程式. 在实验研究基础上, 采用剩余键结构模型和“平均原子集团”演变行为的计算模型讨论 Mg-9Al 熔体的黏度与微观结构之间的相关性, 结果表明: 类 β 相剩余键结构的基本单元中 Al-Al^(B) 键断裂是第一次升温过程中黏度发生转折变化的本质原因; 而在第一次降温和第二次升温过程中, 熔体进入新的动力学平衡状态, Al 原子相对均匀的分布于熔体中, Mg-Al 平均原子集团的尺寸 d_s 及包含的近程有序原子数 N_s 随温度变化呈单调递增(减), 黏度与平均原子集团尺寸之间存在线性的函数关系 $\nu(d_s)$, 即 $\nu = \nu_0 + K \cdot d_s$. 这为揭示合金熔体的结构信息变化及深入认识其黏度变化特性提供了新途径.

关键词: 合金熔体, 结构与黏度相关性, 剩余键结构, 平均原子集团模型

PACS: 66. 20. Ej, 66. 20. Cy, 61. 25. Mv, 36. 40. - c

1. 引言

镁合金因具有良好的铸造性能、力学性能而被广泛应用于交通运输、电子电器和军事工业等领域. 当前, 随着低碳经济和轻量化技术的迅速发展, 对该合金的综合性能提出更高要求, 如何进一步改善合金组织、提高成形性能是广大研究工作者所共同关注的问题.

Mg-9Al 合金是典型的铸造镁铝系合金, 也是应用最为广泛的 AZ91 工业用镁合金的基本组成. 该系合金在低压、高压铸造等液态成形中, 由于自身良好的液态物理性质而主要用于生产薄壁及形状复杂构件. 在目前生产工艺下, 虽然零件的使用性能良好, 但零件的成品率却没有性能指标那么令人满意, 根据液、固态结构的相关性^[1-3], 其中一条重要原因是人们对液态成形前的镁合金熔体结构信

息了解甚少, 缺乏预测产品质量和控制熔体处理工艺的液态物性数据. 这方面的系统研究至今尚无报道主要是镁合金液态物性参数的精确测量十分困难所致. 这与目前固态条件下镁合金的组织性能控制、乃至整个镁工业的发展是不相适应的.

黏度是金属熔体结构的最敏感物性参数^[4-6], 能够揭示出液态结构变化及与固态之间相互联系的信息^[7-9], 且对铸件质量有重要影响^[10]. 自从 Менделеев 首次提出液体黏度与结构之间存在联系以来, 广大科技工作者对黏度的特性和本质进行了较为深入的研究, 提出很多描述熔体黏度与温度、微观结构之间关系的理论模型或经验公式^[11-19], 如根据分布函数建立的 Born-Green 公式、基于空穴理论的 Frenkel 模型及结合 Lindemann 熔化定律导出的 Andrade 关系的 Iida 修正模型等, 为目前通过黏度变化规律认识金属熔体微观结构奠定了很好的基础. 但遗憾的是, 囿于金属熔体微观结构的复杂

* 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(批准号:2007CB613702)和国际科技合作项目(批准号:2007DFC50090)资助的课题

†E-mail: mgl07@mails. tsinghua. edu. cn

性和黏度测量的不稳定性,熔体黏度与微观结构之间的关系仍不十分清楚,特别是对于合金熔体,黏度随着温度变化的微观本质是什么,其结构如何随黏度变化,怎样获得熔体结构信息? 这些问题文献报道尚未给出明确的一致性回答.

鉴于上述,本文精确测量 Mg-9Al 熔体的黏度与温度的关系,同时结合前期研究工作^[20-25],尝试探索镁铝合金熔体的黏度与微观结构之间的内在联系,旨在为揭示合金熔体的结构信息变化规律及深入认识其黏度变化特性提供新的思路.

2. 实验方法

采用坩埚扭摆振动法^[26]对 890—1190 K 温区内 Mg-9Al 熔体的黏度进行测量,实验装置、黏度计算公式及误差分析方法见文献^[20,23].

以高纯镁、铝为原料在电阻炉(16 kW)中熔炼制备 Mg-9Al 合金. 当电阻炉中坩埚升温至 500℃ 时,将一级原镁、原铝按比例放入坩埚,通入 CO₂ + 0.5% SF₆ 混合气体进行保护,待炉料全部熔化后,进行搅拌均匀化处理,静置一段时间后进行浇注(金属铸型尺寸为 115 mm × 100 mm,熔炼和浇注温度分别为 700℃ 和 660℃),即获得原始合金试样. 然后,从原始试样内部线切割得到 14 mm × 21 mm 的黏度测试试样. 通过 ICP 分析方法测得试样中 Al 的质量百分数为 9.21%.

黏度测试过程中,为避免 Mg-9Al 熔体的氧化和蒸发对黏度测量产生影响,所采取的处理方法与 Mg 熔体黏度测量前的操作相同^[20]. 利用光电二极管探测坩埚扭摆的对数衰减率、周期等参数,对数衰减率 δ 通过关系式 $\ln t_n = \delta \cdot n + \ln t_0$ (t_0 为悬挂系统扭摆达到一定角度后,激光第一次通过数据采集系统上两个黑色孔的时间; t_n 为激光第 n 次通过两黑色孔的时间)得到(如图 1 所示),扭摆周期 τ 为激光两次通过数据采集系统中心孔的时间. 升温、降温 and 二次升温过程中,每间隔约 30 K 测量一次参数,每个温度重复测量 5 次参数(测量时间约为 20min),每次测量的参数包括 30 组数据,然后取其平均值进行黏度计算,进一步提高了黏度测量精度(相对误差低于 2.5%).

3. 结果与分析

图 2 所示为 890—1190 K 温区内 Mg-9Al 熔体

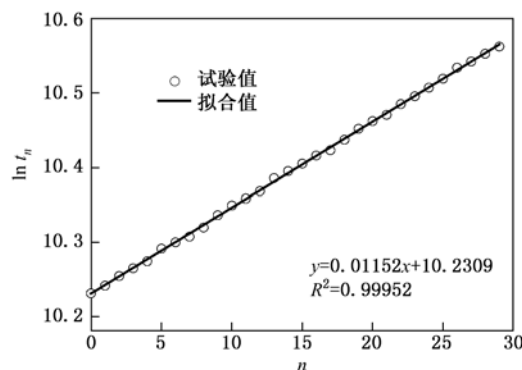


图 1 对数衰减率与测量参数之间的关系

升温 and 降温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$. 从图 2 中可以看出,在升温过程中, Mg-9Al 熔体的黏度随温度升高发生异常变化,当温度升高至 1000—1075 K 时,黏度开始由快速增大转变为逐渐减小,存在发生转折变化的临界温度 T_c (约为 1075 K),即黏度变化具有显著的区间性特征,基本上可分为平稳过渡区(890—1000 K)、急剧上升区(1000—1075 K)和缓慢下降区(1075—1190 K);而在随后的降温过程中,黏度随温度降低而逐渐增大,没有发生异常变化. 比较升温 and 降温过程的黏度值发现,当温度升高至 T_c 温度以上(缓慢下降区),升温 and 降温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$ 相重合.

图 3 是 Mg-9Al 熔体降温和第二次升温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$ 的对比分析结果. 从图 3 中可以看出,在二次升温过程中,黏度随温度升高而逐渐减小,且呈规律性变化. 比较降温和二次升温过程的黏度值发现,相同温度下,二者黏度的最大偏差小于 2.5%,这说明在允许的误差范围内降温和二次升温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$ 相重合,没有产生滞后现象.

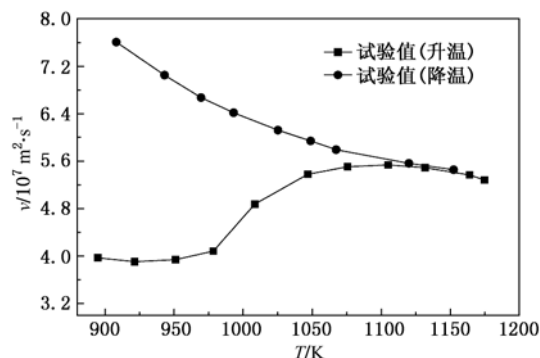


图 2 Mg-9Al 熔体升温 and 降温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$

通过试验数据的非线性回归可以得到降温和

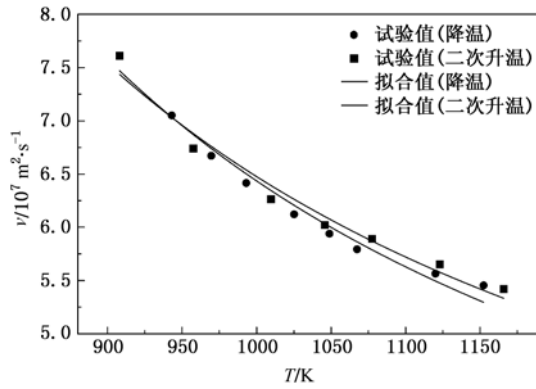


图3 Mg-9Al 熔体降温 and 二次升温过程的黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$

二次升温过程的黏度-温度关系拟合曲线 $\nu(T)$, 如图3中曲线3, 4所示, 黏度随温度变化关系如下式所示:

$$\nu_c = 1.474 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{12252.659}{8.314T}\right), \quad (1)$$

$$\nu_{2H} = 1.655 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{11343.278}{8.314T}\right), \quad (2)$$

式中, ν_c , ν_{2H} 分别为降温和二次升温过程的运动黏度 (m^2/s); T 为绝对温度 (K).

从(1), (2)式中可以看出, Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程中黏度随温度的变化规律呈指数关系, 且很好地符合 Arrhenius 方程式^[27]:

$$\nu = A \cdot \exp\left(\frac{H_\nu}{RT}\right) \quad (A, H_\nu, R \text{ 均为常数}). \quad (3)$$

将降温和二次升温过程测得的黏度视为其中一个过程的试验值进行综合分析, 可以得到关系式

$$\nu = 1.640 \times 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{11368.361}{8.314T}\right). \quad (4)$$

可见, Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程的黏度

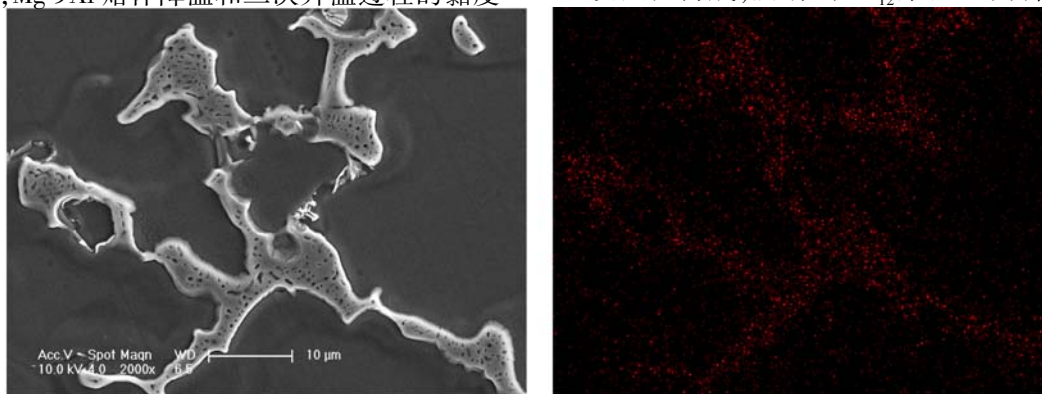
是温度的单值函数, 即在所测量温区内, Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程的黏度的温度变化特性可用(4)式表示.

4. 讨 论

4.1. 黏度异常变化的剩余键结构分析

由 Mg-9Al 合金的非平衡凝固组织及 Al 元素分布的 EDS 面扫描结果^[28,29], 微观组织由 α (Mg) 相固溶体及 β ($Mg_{17}Al_{12}$) 相金属间化合物组成, 其中粗大的 β 相以部分或全部离异共晶方式呈网状沿晶界析出, 部分离异共晶体中 β 相上存在着岛状的 α 相, 完全离异共晶体中只含有 β 相, 且 Al 元素呈网状分布于晶界中, 如图4所示, 这些共晶团、原子富集区等导致合金固态组织中存在微观不均匀结构. 根据固、液相变的剩余键及熔体结构的微观不均匀性^[21,24,30-32], 这种固态组织中的微观不均匀结构一直影响到液相线以上一定温区内熔体的近程有序 (亚稳相) 结构, 就类固态原子集团内部结构而言, 液、固态微观结构中原子排列的差别是非本质的, 因而可以应用“固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory of solids and molecules, EET^[33])”分析与计算液相线以上一定温区的熔体结构信息变化.

由 α , β 相的 EET 理论计算结果建立的剩余键结构模型^[21,22,24,25], 熔体中存在 Mg—Mg, Al—Al 及 Mg—Al 等形式的化学键, 其中类 β 相剩余键结构中的 12 个 Al 原子 (Al_{12} 集团) 由共价电子对数分别为 0.3453 和 0.1840 的 Al—Al 最强键和 Al—Al 次强键构成, 所有的 Al_{12} 集团之间都是通过共



(a) 二次电子像

(b) Al 面扫描

图4 Mg-9Al 合金微观组织的 EDS 分析 (a)二次电子像;(b)Al 面扫描

价电子对数分别为 0.1833 和 0.1390 的 Al—Mg^{III(C)} 键和 Al—Mg^{III(D)} 键连接在一起的. 在升温过程中, 当温度超过熔点时, 由于键结构的不均匀性(共价电子数在键路上的不均匀分布), 导致相对较弱的 Al—Mg^{III(D)} 键承受不了太大的集中应力首先发生断裂而使结构的一部分开始解体^[33], 此时, 虽然固态 β 相晶体结构已经被破坏, 但包含 Al—Al^(A) 最强键、Al—Al^(B) 次强键的 Al₁₂ 集团和 Al—Mg^{III(C)} 键构成的类 β 相剩余键结构仍然相对稳定地保留在熔体中. 因为 α 相的共价电子对数(0.1185)远小于 Al—Al 键的共价电子对数, 因而 β 相剩余键结构中的 Al₁₂ 集团将一直存在于液相线以上一定的温区内, 其基本结构单元如图 5 所

示, 图 5(a) 中 Mg^{II}, Mg^{III} 原子为激活原子, 图 5(b) 结构单元中包含 Mg^{II} 与 Mg^{III} 原子. 随着温度的继续升高, 当 Al—Mg^{III(C)} 键被破坏后, 类 β 相剩余键结构的两类基本单元中仅保留 Al—Al 键构成的 Al₁₂ 集团. 所以, 液相线以上一定温区内, Al₁₂ 集团为类 β 相剩余键结构的基本单元, 类似 Al 的“超原子”结构^[34]. 从图 5 中可以看出, 类 β 相剩余键结构中 Al₁₂ 基本单元处于“悬空”状态, Al—Al 键外的镁原子时而被连接, 时而又会散去, 处于随机的异相波动(同种元素原子之间的起伏变化为均相波动、异种元素原子之间的起伏变化为异相波动)中. 只有当温度升高至某一临界温度 T_c 时, Al₁₂ 基本单元结构才会被破坏.

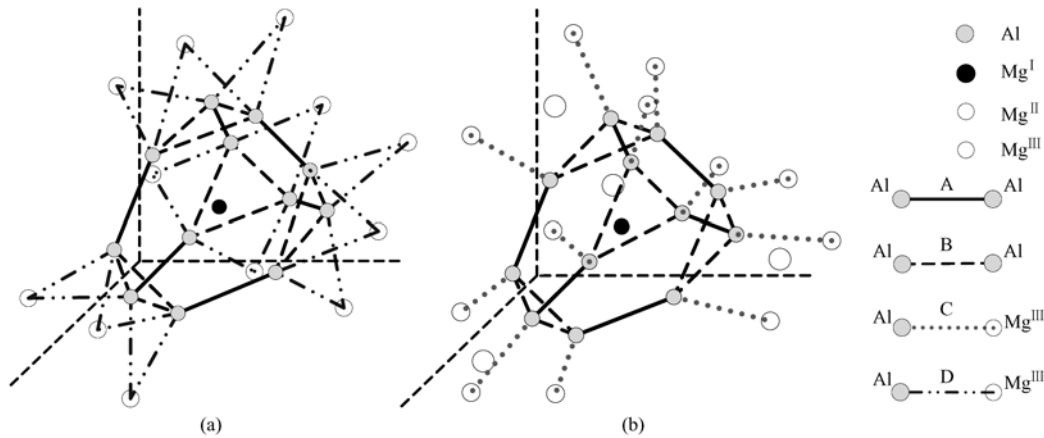


图 5 类 β 相剩余键结构中的 Al₁₂ 基本单元 (a) 不含 Mg^{II}, Mg^{III} 原子; (b) 含 Mg^{II}, Mg^{III} 原子

据上述 Mg-9Al 熔体结构信息变化的分析, 将比较容易理解升温过程中黏度的异常变化. 当合金熔体的温度高于液相线, 含 Al₁₂ 基本单元的类 β 相剩余键结构在熔体中形成微观不均匀结构, 随着温度的继续升高, 一方面, 熔体中 Mg-Mg 原子集团的尺寸不断减小、激活 Mg 原子的相对浓度增大^[20], 使熔体的自由体积相对增加, 宏观上表现为黏度逐渐减小(Frenkel 空穴模型^[12]), 且数值相对较小; 另一方面, 类 β 相剩余键结构中的 Al—Mg^{III(C)} 键不断被破坏, 熔体中激活 Al 原子的相对浓度增大, 激活 Mg 原子与 Al 原子、Al₁₂ 基本单元之间的相互作用使熔体结构的微观不均匀性加强, 宏观上表现为黏度增大, 综合两方面, 因此平稳过渡区的黏度变化不很显著. 当温度继续升高至 1000—1075 K 时, Al₁₂ 基本单元中的 Al—Al^(B) 次强键不断被破坏, 熔体中激活 Al 原子的相对浓度迅速增大且在温度驱动下分布

比较均匀, 此时激活 Mg 原子、Al 原子和 Al—Al^(A) 最强键形成新的较大尺寸的 Mg-Al 原子集团, 非平衡熔体中的微观不均匀结构基本上被消除, 存在的是大量时聚时散的原子集团和激活原子, 熔体转变为新的动力学平衡状态(Скребицов 效应——炉料遗传性消失^[35]), 一方面含 Al₁₂ 基本单元的类 β 相剩余键结构被破坏, 熔体中局域的自由体积减小, 另一方面更多的 Al, Mg 原子相结合使其原子自身或集团之间的作用加强($n^{Mg-Mg} < n^{Mg-Al} < n^{Al-Al}$, 纯 Mg 的键路 $n^{Mg-Mg} = 0.1099$ 、纯 Al 的 $n^{Al-Al} = 0.250$ ^[33]), 综合两方面, 所以宏观上表现为熔体黏度急剧上升(其物理本质有待于进一步探讨). 这个从微观结构不均匀到相对均匀的变化属于 $L' + L'' \rightarrow L^*$ 型温度诱导液-液相结构转变(L' , L'' 为不同类型的近程序结构, L^* 为新的近程序结构)^[36-38]. 当温度升高至 T_c 以上时, 随着熔体温度的继续升高, 新

形成 Mg-Al 原子集团的尺寸不断减小、激活原子浓度逐渐增大,宏观上表现为黏度逐渐减小. 从下面降温和二次升温过程的黏度与微观结构关系讨论中可以进一步理解缓慢下降区的黏度变化.

4.2. 黏度与原子集团尺寸的关系

4.2.1. 原子集团的尺寸

如前分析,当 Mg-9Al 熔体的温度升高至 T_c 后,微观不均匀结构(亚稳相)基本消失,熔体进入新的动力学平衡状态,此时的熔体状态更加接近于金属溶液^[39,40]. 根据液态结构中原子集团演变行为的物理模型^[21,22],假设所有的 Al 原子均匀分布于 Mg-Mg 原子集团中,形成相对均匀的异相波动 Mg-Al 原子集团. 于是,类似固溶体一级近似范围内溶质和溶剂的原子平均,在统计平均意义上,可以得到计算原子集团内包含的近程有序原子数基本方程(简称“平均原子集团”模型).

设 x 和 $(1-x)$ 分别是 Mg-Al 平均原子集团中 Al 和 Mg 的原子百分含量, N_{Al} , N_{Mg} 分别为原子集团内包含的 Al 和 Mg 原子数,用符号“S”表示平均值. 则有

$$N_s = N_{Al}x + N_{Mg}(1-x). \quad (5)$$

Mg-Al 平均原子集团内的 Al, Mg 原子间距由 EET 理论中的单键半距公式得到,即

$$R_s(1) = R_{Al}(1)x + R_{Mg}(1)(1-x). \quad (6)$$

将“平均原子集团”模型代入金属熔体结构信息计算模型^[22],得到

$$N_s = \beta \frac{Z_1^3}{8} \cdot \left[\frac{1 + C_0}{C_0} \exp\left(\frac{Q}{k} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right) - 1 \right]^3, \quad (7)$$

$$d_s = 2R_s(1) \cdot [(\alpha \cdot N_s)^{1/3} - 1], \quad (7)$$

式中, N_s 为平均原子集团内包含的原子数; d_s 为统计意义上平均原子集团的尺寸; k 为玻尔兹曼常数; α , β 为形状系数; Z_1 为金属熔化前的配位数; Q 为激活能; C_0 为熔点处激活原子的相对浓度; T_m 为熔点的绝对温度; T 为熔体的绝对温度.

将铝、镁的热物理性参数及基本结构参数^[33,41]代入(7)式,得到平均原子集团内包含的近程有序原子数-温度关系曲线 $N_s(T)$ 和平均原子集团的尺寸-温度关系曲线 $d_s(T)$, 如图 6 和图 7 所示. 从两图中可以看出,在降温和二次升温过程中,随着温度的降低或升高,平均原子集团的 N_s 和 d_s 单调增大或减小.

4.2.2. 黏度与原子集团尺寸的关系

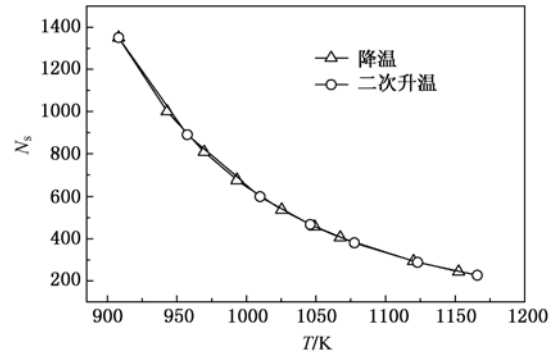


图 6 Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程中平均原子集团的 N_s 变化

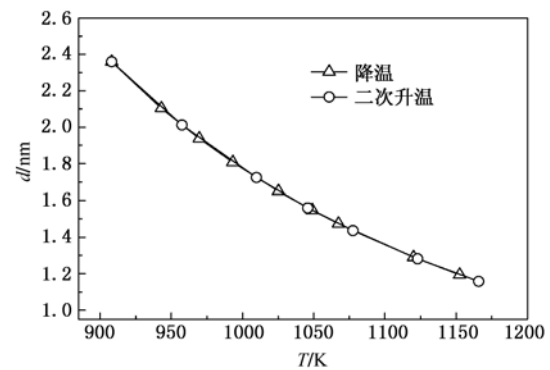


图 7 Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程中平均原子集团的 d_s 变化

图 8 是 Mg-9Al 熔体降温和二次升温过程的黏度与原子集团尺寸之间的关系曲线 $V(d_s)$. 从图 8 中的试验值 1, 2 可以看出,降温和二次升温过程的黏度随平均原子集团尺寸的增大近似分布在一条直线上,即熔体黏度随原子集团尺寸的增大而呈线性增加. 可见,当熔体进入新的平衡状态后,黏度随温度的规律性变化反映了熔体中平均原子集团的演变行为.

通过拟合 Mg-9Al 熔体黏度的试验值(图 8 中 1, 2 所示)和原子集团尺寸的理论计算值,得到二者之间的函数关系式

$$\nu_c = 3.105 \times 10^{-7} + 1.866 \times 10^{-7} \cdot d_s, \quad (8)$$

$$\nu_{2H} = 3.353 \times 10^{-7} + 1.745 \times 10^{-7} \cdot d_s. \quad (9)$$

从(8),(9)式可以看出,Mg-9Al 熔体的黏度 ν 与平均原子集团的尺寸 d_s 之间存在一一对应关系,即黏度随温度的变化规律呈线性关系,可归纳为通式

$$\nu = \nu_0 + K \cdot d_s, \quad (10)$$

式中, ν_0 , K 均为常数; T 为绝对温度(K); d_s 为 T 温

度下平均原子集团的直径(nm).

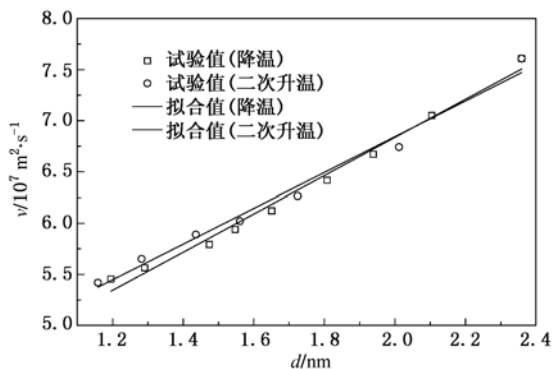


图8 Mg-9Al 熔体降温 and 二次升温过程的黏度 - 平均原子集团尺寸关系曲线 $\nu(d_s)$

同样地,将降温 and 二次升温测得的黏度视为其中一个过程的试验值,得到关系式

$$\nu = 3.306 \times 10^{-7} + 1.753 \times 10^{-7} \cdot d_s. \quad (11)$$

比较(8), (9)式和(11)式可知,在允许的误差范围,黏度是合金熔体的主要结构信息——平均原子集团尺寸的单值函数,即 Mg-9Al 熔体微观结构的黏度变化特性可用(11)式表示.

(11)式定量描述了 Mg-9Al 熔体的宏观黏度与微观结构信息之间的对应关系,综合(7)式和(11)式可以得到液相线以上一定温区内 Mg-9Al 熔体进入相对均匀状态后的运动黏度. 这为计算镁铝合金熔体的黏度及深入认识其微观本质提供了新的途径.

5. 结 论

本文采用坩埚扭摆振动法精确测量了 890—

1190 K 温区内升温、降温和二次升温过程的 Mg-9Al 熔体的运动黏度,其相对误差低于 2.5%. 在升温过程中,黏度随温度的升高而发生异常变化,当温度升高至 T_C 以上时,黏度变化从急剧上升区进入缓慢下降区,并与降温过程的黏度相符合;在二次升温过程中,黏度随温度变化呈指数规律单调递减,符合 Arrhenius 方程式,黏度-温度关系曲线 $\nu(T)$ 与降温过程相重合. 在黏度测量和计算的基础上,采用剩余键结构模型分析了升温过程中黏度的异常变化,类 β 相剩余键结构中的 Al—Mg^{III(C)} 键被破坏使平稳过渡区的黏度变化不显著,Al₁₂ 基本单元中的 Al—Al^(B) 次强键断裂使熔体中激活 Al 原子浓度突然增大,更多的激活 Mg 原子、Al 原子和 Al—Al^(A) 最强键形成新的相对均匀的原子集团,熔体进入新的动力学平衡状态,宏观上表现为黏度的快速增大,该转变属于 $L' + L'' \rightarrow L^*$ 型温度诱导液-液相结构转变;利用建立的合金熔体结构信息计算模型(平均原子集团模型)研究了熔体发生液-液相结构转变后 Mg-Al 平均原子集团的演变行为,通过数据综合分析发现,降温和二次升温过程的黏度与平均原子集团尺寸之间存在线性函数关系,即 $\nu = \nu_0 + K \cdot d_s$,该线性关系定量描述了 Mg-9Al 熔体的宏观黏度与微观结构信息之间的对应关系. 这为揭示合金熔体的结构信息变化和深入认识黏度的微观本质提供了新思路.

作者感谢中国科学院物理研究所王强老师在黏度测量精度方面提出的意见和东北大学乐启焯老师在试样制备方面提供的帮助.

[1] Baum B A 1988 *Melts* 2 18 (in Russian) [Баум Б А 1988 *Расплавы* 2 18]
 [2] Nikitin V I 2002 *Foundry* 10 8 (in Russian) [Никитин В И 2002 *Литейное Производство* 10 8]
 [3] Chen H S, Zu F Q, Chen J, Zou L, Ding G H, Huang Z Y 2008 *Sci China Technological Sciences* 51 1402
 [4] Glazov V M, Vobst M, Timoginko V I 1989 *Research method of liquid metal and semiconductor property* (Moscow: Metallurgical Industry Press) P48—50 (in Russian) [Глазов В М, Вобст М, Тимогинко В И 1989 *Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников* (Москва: Металлургия) с. 48—50]
 [5] Kurmaskii A I 1960 *Memoir* (vol. 1) (Moscow: Soviet Union Academy of Sciences Press) (in Russian) [Курнаков Н С 1960 *Собрание избранных труд* (Том. 1) (Москва: Изд-во АН СССР)]
 [6] Bachinskii A I 1960 *Science memoir* (Moscow: Soviet Union Academy of Sciences Press) (in Russian) [Бачинский А И 1960 *Собрание избранных труд* (Москва: Изд-во АН СССР)]
 [7] Baum B A, Hassin G A, Tyagunov G V 1984 *Liquid Steel* (Moscow: Metallurgical Industry Press) P6 (in Russian) [Баум Б А, Хасин Г А, Тягунов Г В 1984 *Жидкая сталь* (Москва: Металлургия) с. 6]

- [8] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [9] Geng H R, Sun J C, Yang Z X, Wang R, Ji L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1320 (in Chinese) [耿浩然、孙春静、杨中喜、王瑞、吉蕾蕾 2006 物理学报 **55** 1320]
- [10] An G Y 1990 *Casting Forming Theory* (Beijing: Mechanism Industry Press) 27—34 (in Chinese) [安阁英 1990 铸件形成理论 (北京:机械工业出版社) 第27—34页]
- [11] Born M Green H S 1947 *Proc. Roy. Soc. A* **190** 455
- [12] Frenkel J I 1935 *Nature* **136** 167
- [13] Banchinkov G M 1947 *Theory for liquid viscosity* (Moscow: National Science and Technology Press) P 7—71 (in Russian) [Панченков Г М 1947 Теория вязкость жидкостей (Москва: ГНТИ) с. 7—71]
- [14] Iida T, Rodarick I L 1993 *The Properties of Liquid Metal* (Oxford: Clarendon Press) p148
- [15] Frenkel J I 1958 *An Introduction to Metal Physics* (Moscow: National Press of Physics-Mathematics) p236—252 (in Russian) [Френкель Я И 1958 Введение в теорию металлов (Москва: Государственное Издательство Физико-Математической Литературы) с. 236—252]
- [16] Shpilrain E E, Fomin V A, Skovorotko S N 1983 *Research of viscosity for liquid metal* (Moscow: Science Press) p10—54 (in Russian) [Шпильрайн Э Э, Фомин В А, Сквородько С Н 1983 Исследование вязкости жидких металлов (Москва: Издательство Наука) с. 10—54]
- [17] Kim W, Chair T S 2001 *Bull Korean Chem. Soc.* **22** 43
- [18] Popel P S, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U 2007 *J. Non-Crystall Solids* **353** 3243
- [19] Wang Y Q, Wu Y Q, Bian X F 2007 *Chinese Science Bulletin* **52** 1441
- [20] Mi G B, Li P J, Ohapkin A V, Konstantinova N Yu, Sabirzianov A A, Popel P S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046601 (in Chinese) [弭光宝、李培杰、Охапкин А В, Константинова Н Ю, Сабирзянов А А, Попель П С 2011 物理学报 **60** 046601]
- [21] Mi G B, Li P J, He L J 2010 *Sci. China. Phys. Mech. Astron* **53** 1571
- [22] Mi G B, Li P J, He L J 2010 *Sci. China. Phys. Mech. Astron* **53** 1830
- [23] Mi G B, Li P J, He L J 2010 *Sci. China. Phys. Mech. Astron* **53** 2054
- [24] Mi G B, Li P J, He L J, Popel P S 2010 *Rare Metal Materials and Engineering* **39** 1881
- [25] Mi G B, Li P J, He L J, Wang 2009 *J. Rare Metals* **28** 52
- [26] Shvidkovskii E G 1955 *Some problems in the viscosity of molten metals* (Moscow: Gostekhizdat) P83 (in Russian) [Швидковский Е Г 1955 Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов (Москва: Гостехиздат ГИТТЛ) с. 83]
- [27] Chhabra R P, Seth D K 1990 *Z. Metallkde* **81** 264
- [28] Mi G B, Li P J, He L J 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 2074 (in Chinese) [弭光宝、李培杰、何良菊 2009 中国有色金属学报 **19** 2074]
- [29] Mi G B, Li P J, He L J 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 1372 (in Chinese) [弭光宝、李培杰、何良菊 2009 中国有色金属学报 **19** 1372]
- [30] Yershov G S, Bychnov Yu B 1979 *Regeneration of high strength aluminum alloy* (Moscow: Metallurgy Press) p5—60 (in Russian) [Ершов Г С, Бычнов Ю Б 1979 Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья (Москва: Металлургия) с. 5—60]
- [31] Li P J 1994 *Ph D Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) p64—72 (in Chinese) [李培杰 1994 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学) 第64—72页]
- [32] Brodova I G, Popel P S, Barbin N M 2005 *Melt-basis for formation of structure and properties of aluminum alloy* (Ekaterinburg: Izd. -vo UB RAS) p17—59 (in Russian) [Бродова И Г, Попель П С, Барбин Н М 2005 Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН) с. 17—59]
- [33] Zhang R L 1993 *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules* (Jilin: Jilin Science and Technology Press) (in Chinese) [张瑞林 1993 固体与分子经验电子理论 (长春: 吉林科学技术出版社)]
- [34] Arnold G L, Anbar A D, Barling J, Lyons T W 2004 *Science* **304** 84
- [35] Skrebcev A M 2008 *Casting Process* **5** 9 (in Russian) [Скребцов А М 2008 Процессы литья **5** 9]
- [36] Zu F Q, Zhu Z G, Guo L J, Zhang B, Shui J P, Liu C S 2001 *Physical Review B* **64** 180203
- [37] Zu F Q, Zhu Z G, Guo L J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 1
- [38] Guo L J, Zu F Q, Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 300 (in Chinese) [郭丽君、祖方遒、朱震刚 2002 物理学报 **51** 300]
- [39] Baum B A 1979 *Metal liquid — problem and assumption* (Moscow: Science press) p120 (in Russian) [Баум Б А 1979 Металлические жидкости—Проблемы и гипотезы (Москва: Наука) с. 120]
- [40] Popel P S 1988 *Ph. D. Dissertation* (Ekaterinburg: USTU-UPI) p280—320 (in Russian) [Попель П С 1988 Диссертация доктора физ. мат. наук (Екатеринбург: УрГТУ-УПИ) с. 280—320]
- [41] Dean J A 1999 *Lange's Handbook of Chemistry* (15th Ed.) (New York: McGraw-Hill) p6. 124

Relationship between liquid structure and property II — Kinematic viscosity of Mg-9Al melt and its relationship with the microstructure *

Mi Guang-Bao^{1)†} Li Pei-Jie¹⁾ Ohapkin A V²⁾ Konstantinova N Yu²⁾ Sabirzianov A A²⁾ Popel P S²⁾

1) (National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Research Center "Melt", Ural State Pedagogical University, 26 Cosmonavtovst, Ekaterinburg 620017, Russia)

(Received 6 October 2010; revised manuscript received 12 January 2011)

Abstract

The method of crucible rotating oscillation damping is employed to measure the kinematic viscosity of Mg-9Al melt, and the curve of viscosity ν versus temperature T from 890 K to 1190 K is obtained. It is found that there is an abnormal change for the viscosity in the first heating process, i. e., when the temperature is increased to 1000—1075 K, the viscosity varies from increase to decrease. However, in the subsequent cooling process and the second heating process, the viscosity increases (decreases) monotonically according to an exponential law with temperature, which accords with the Arrhenius equation. Based on the residual bond model and the calculation model for evolution behavior of "average atomic cluster", the correlation between viscosity and microstructure of Mg-9Al melt is discussed. The results show that the breakage of Al-Al^(B) bonds in basic unit of β phase-like residual bond structures causes an abnormal change of viscosity in the first heating process; in the subsequent cooling process and the second heating process, the melt reaches a new dynamic equilibrium state, and Al atoms are uniformly distributed in the melt. At this time, the size of Mg-Al average atomic cluster d_s and the number of short-range order atoms N_s inside them increase (decrease) monotonically with temperature, and the relationship between viscosity ν and size of average atomic clusters d_s is expressed as a linear function, i. e., $\nu = \nu_0 + K \cdot d_s$, which presents a new way for revealing micro-structure change of alloy melt and further understanding the change characteristic of viscosity.

Keywords: alloy melt, correlation between structure and viscosity, residual bond structure, average atomic cluster model

PACS: 66. 20. Ej, 66. 20. Cy, 61. 25. Mv, 36. 40. - c

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613702) and International Cooperation Program in Science and Technology (Grant No. 2007DFC50090).

† E-mail: mgb07@mails.tsinghua.edu.cn