

# 旋转磁场对凝固组织形成的影响<sup>\*</sup>

陈 钊 陈长乐<sup>†</sup> 温晓莉 文 军

(西北工业大学理学院, 陕西省凝聚态结构与性质重点实验室, 西安 710072)

(2008 年 3 月 8 日收到, 2008 年 4 月 11 日收到修改稿)

研究了旋转磁场作用下 Pb-45% Sn 亚共晶合金的凝固组织. 实验发现, 旋转磁场的频率恒定时, 凝固组织的晶粒尺寸随着磁场强度的增强而线性减小, 同时, 初生相的生长形态从枝晶转变为椭球状. X 射线测试结果表明, 初生相 Pb 发生了点阵膨胀, 并且晶格常数随着磁场强度的增强先变大后减小, 磁场强度在此存在一个临界值. 能谱分析显示, 随着磁场强度的增强, 初生相 Pb 内 Sn 的含量逐渐降低. 根据电磁场理论和扩散定律, 对上述现象进行了理论分析, 揭示出旋转磁场引起了液相强烈流动, 加快了溶质原子的扩散以及对熔体的加热效应, 导致了形核率的提高和长大速度的降低.

关键词: 旋转磁场, 液相流动, 晶格常数, 溶质分配

PACC: 4100, 4765, 6110M, 7520E

## 1. 引 言

合金凝固过程中施加磁场可以追溯到 20 世纪初, 人们尝试用磁场对液态金属进行搅拌以改善冶金的组织<sup>[1,2]</sup>. Langenberg 等人<sup>[3]</sup>在钢锭的凝固过程中施加交流磁场, 发现凝固组织晶粒得到了明显细化. Roplekar 等人<sup>[4]</sup>研究了旋转磁场对铝合金中 Si 含量和共晶分数径向和轴向偏析的影响. 旋转磁场强烈的电磁搅拌<sup>[5-7]</sup>作用极大地提高了液相流动对凝固过程的作用效果, 逐步成为研究流动对凝固影响的主要途径. 近年来, 这方面的实验<sup>[8]</sup>和理论研究取得了较大进展, 已经知道旋转磁场具有细化晶粒、消除宏观偏析和柱状晶向等轴晶生长形态的转变等作用<sup>[9-13]</sup>. 同时, 由于旋转磁场作用下的合金凝固过程十分复杂, 对于熔体的形核、生长、扩散、流动及晶粒的细化等方面的具体影响机制尚不清楚. 因此, 以不同凝固条件作为研究对象, 深入细致地研究旋转磁场作用下的合金凝固规律, 具有重要的科学意义.

Pb-Sn 合金是一种低熔点合金, 具有好的湿润性, 并且具有很好的韧性和合理的电导率, 在工业上有重要的应用价值. 在常规条件下的凝固规律已为研究者所熟知. 然而, 在旋转磁场作用下, 初生相的

生长形态、凝固组织形态和溶质分布规律可能呈现出新的特征. 本文将以 Pb-45% Sn 亚共晶合金为研究对象, 通过分析对比研究常规条件和不同条件旋转磁场作用下的凝固组织特征, 进一步揭示旋转磁场对凝固组织的晶体结构、溶质分布和形核的影响规律.

## 2. 实验方法

Pb-45% Sn 亚共晶合金由经过提纯的分析纯 Pb (99.99%) 和 Sn (99.99%) 熔配而成. 每个试样重约 3 g. 实验过程中, 首先利用硅油和加热的方法对分析纯 Pb 和 Sn 进行重复净化提纯. 然后将净化好的 Pb 和 Sn 按所需成分配制成母合金. 装入规格相同的石英试管中, 并向试管中注入 10 ml 硅油, 在硅油保护下过热 50—100 K, 保温数分钟, 再在如图 1 所示的实验装置中进行自然冷却. 加热-冷却过程反复循环 3—5 次. 通过调节电压和更换不同强度的永久磁铁来控制旋转磁场的频率和强度. 合金的凝固温度由 NiCr-NiSi 热电偶测量.

实验结束后, 将凝固试样纵剖后镶嵌进行打磨、抛光. 凝固样品的微观组织特征通过 Zeiss Imager A1 型光学显微镜观察, 同时利用 Rigaku D/max-2500 型

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50331040)和国家自然科学基金(批准号: 50171034)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn; zhaoch17@nwpu.edu.cn

X 射线衍射仪和 Oxford INCA Energy 300 能谱分析仪对合金进行相组成分析与溶质含量分析实验.

定义为  $2\theta_{(Pb)_i}$ . 衍射峰偏移角度  $\Delta 2\theta = 2\theta_i - 2\theta_{(Pb)_i}$ .

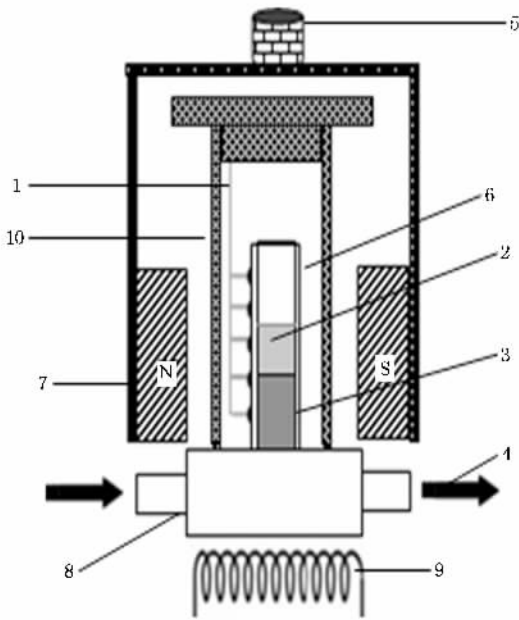


图 1 实验装置示意图(1 为热电偶, 2 为硅油, 3 为试样, 4 为冷却水, 5 为旋转电机, 6 为石英试管, 7 为永久磁铁, 8 为铜缸, 9 为加热线圈, 10 为保温层)

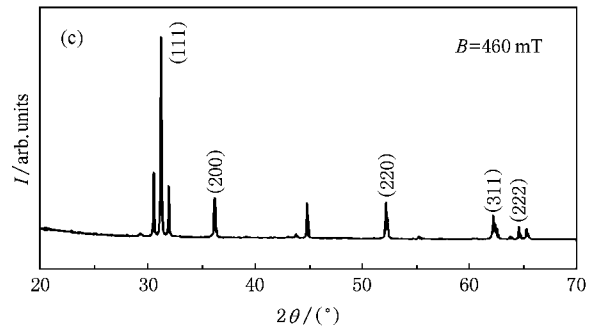
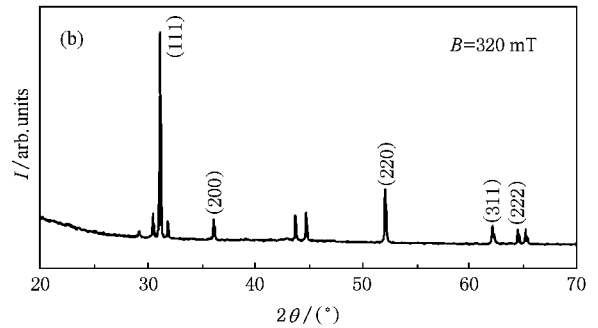
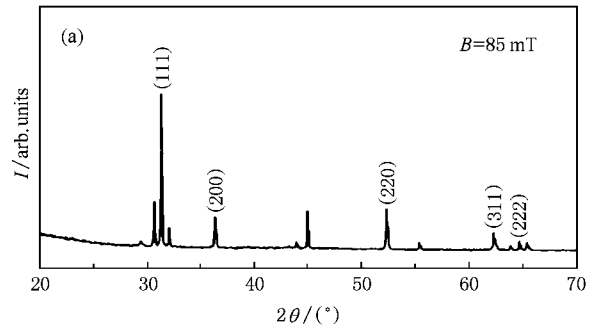


图 2 Pb-45%Sn 亚共晶合金在不同磁场强度下 X 射线衍射图谱

### 3. 实验结果与讨论分析

#### 3.1. 相组成分析

为了进一步研究旋转磁场条件下合金的相组成以及结构参数, 采用 X 射线衍射分析揭示旋转磁场对合金的相组成以及结构参数的影响. 衍射实验条件为: Cu  $K\alpha$  辐射, 管压 40 kV, 管流 200 mA,  $\theta-2\theta$  步进扫描方式, 步长  $0.02^\circ$ .

图 2 给出了不同磁场强度下 Pb-45%Sn 亚共晶合金 X 射线衍射图谱(XRD)的典型实验结果. 图 2 (a)(b)和(c)分别是磁感应强度为 85, 320 和 460 mT 的 XRD 谱图. 图 2 中  $(hkl)$  标出的是 Pb 相的衍射峰, 其余的都是 Sn 的衍射峰. 由图 2 可以明显看出, 不同条件下的合金样品的凝固组织均由  $\alpha$  (Pb) 固溶体、 $\beta$  (Sn) 和共晶 ( $\alpha + \beta$ ) 组成. 该结果与旋转磁场条件下 Pb-45%Sn 亚共晶合金的相组成以及平衡相图上标出的成分相同, 说明旋转磁场并没有改变 Pb-45%Sn 亚共晶合金的相组成. 但是, 磁场的加入使得 Pb 固溶体衍射峰位置相对于纯 Pb 衍射峰位置发生了偏移. 在这里, 将无磁场条件下第  $i$  个  $(hkl)$  衍射峰定义为  $2\theta_i$ , 加磁场条件下第  $i$  个  $(hkl)$  衍射峰

图 3 为不同磁场强度下  $\Delta 2\theta$  和  $2\theta$  的关系曲线. 统计结果表明, 旋转磁场作用下 Pb 相的衍射峰相对于无磁场条件下的衍射峰向低角度方向偏移. 根据布拉格公式  $2d\sin\theta = \lambda$  可知, 晶格发生膨胀. 我们知道 Pb 的原子体积为  $1.817 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而 Sn 的原子体积为  $1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 由于 Sn 的原子体积小于 Pb 的原子体积, 无法作为置换原子占据 Pb 原子的位置使得晶格发生膨胀, 因此只能作为间隙原子, 占据 Pb 晶胞内的间隙位置, 引起晶格膨胀. 根据 XRD 实验中测出的晶面间距和晶面指数参数, 对 Pb 固溶体的晶格常数进行了定量分析. 在此基础上, 得出了晶格常数与磁感应强度的变化关系, 如图 4 所示. Pb 固溶体仍保持了纯 Pb 的立方结构:

$a = b = c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . 磁场的加入使得晶格常数变大, 并且随着磁场强度从 0 增大到 320 mT, 相应晶格常数从 0.49412 nm 增大到 0.49449 nm, 但是, 当磁场强度增大到 460 mT 时, 晶格常数反而降到 0.49434 nm. 这是因为旋转磁场加速了溶质原子的扩散, 提高了 Sn 原子占据 Pb 晶胞内间隙位置的几率. 另外, 当磁场强度达到一定程度, 溶质原子受到的 Lorentz 力的作用变得很强, 驱使溶质原子高速运动, 这样由此提高了 Sn 原子与 Pb 原子的碰撞几率, Sn 原子就有可能置换晶胞中 Pb 原子, 导致晶格有所收缩. 两种作用的相互竞争决定了晶格最终变化. 图 4 给出了晶格常数的定量分析结果, 发现 Pb 固溶体的晶格常数  $C$  在 0 到 320 mT 范围内与磁场强度  $B$  呈线性关系形式为

$$C = 4.94198 + 5.19495 \times 10^{-6} B. \quad (1)$$

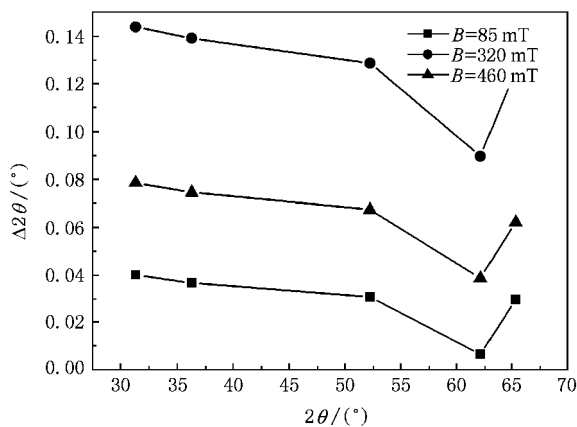


图 3 XRD 图谱中 Pb 衍射峰的偏移

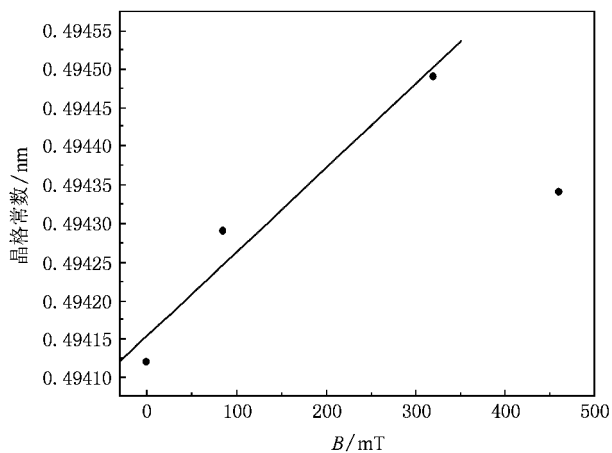


图 4 Pb 固溶体的晶格常数随磁场强度的变化关系

### 3.2. 旋转磁场作用下的凝固组织特征

图 5 是旋转频率为 36 Hz, 不同磁场强度下的凝固组织. 如图 5(a) 所示, 当施加微小磁场 85 mT 时, 初生相 Pb 主要以枝晶形式生长, 枝晶完整, 一次晶臂较长, 并且明显可见二次晶臂. 当磁场强度升至 460 mT 时, 发现初生相 Pb 的生长形式发生了改变, 只有少量短小枝晶存在, 主要以椭球状形式生长, 如图 5(b). 随着磁场强度从 85 mT 升高到 460 mT, 晶粒大小从 103.91  $\mu\text{m}$  减小到 35.57  $\mu\text{m}$ . 对晶粒大小随磁场强度的变化进行了定量分析如图 6, 得出如下近似函数关系:

$$\lambda = 117.629 - 0.174B. \quad (2)$$

图 5 和图 6 表明, 初生相 Pb 的生长形式和晶粒大小随着磁场强度的改变发生了显著的变化. 通常晶粒大小用单位体积中晶粒数目  $Z$  来表示, 它决定于凝固过程中形核率  $I$  和长大速度  $V$ , 三者之间有如下关系<sup>[14]</sup>:

$$Z = 0.9 \left( \frac{1}{V} \right)^{3/4}. \quad (3)$$

可见晶粒大小随形核率的增大而减小, 随长大速度的减小而减小. 合金熔体在旋转磁场作用下凝固时, 对于旋转磁场存在着相对运动, 势必产生感应电流, 同时感应电流与旋转磁场相互作用使熔体受到 Lorentz 力的作用. 根据电磁场理论可以得到 Lorentz 力<sup>[15]</sup>的表示式为

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \frac{1}{\mu} (\nabla \cdot \mathbf{B}) \mathbf{B} - \frac{1}{2\mu} \nabla B^2, \quad (4)$$

式中,  $\mu$  为真空磁导率, 等式右边第一项是有旋分量, 导致金属熔体的强迫流动, 使熔体内部温度场和溶质场均匀化的作用, 第二项为无旋分量, 是一个有势力. 合金凝固过程中, 旋转磁场有旋分量部分使得熔体中各部分的温度梯度很小, 抑制了晶粒的长大速度, 初生相可以在整个熔体中同时非均匀形核. 另外, 熔体在旋转磁场中流动时, 伴随产生热效应, 根据 Rosensweig<sup>[16]</sup>的理论, 粒子在旋转磁场中的功率损耗  $P$  可表示为

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 H_0 f \frac{2\pi ft}{1 + (2\pi ft)^2}, \quad (5)$$

式中,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $\chi_0$  为平衡磁化率,  $H_0$  为旋转磁场的强度,  $f$  为旋转磁场的频率,  $t$  为弛豫时间. 可见, 随着磁场强度、频率和作用时间的提高, 将在熔体局部产生高温, 同时在局部高温和 Lorentz 力的作用下, 正在长大的晶体被击碎, 凝固前沿的枝晶受

到熔蚀,枝晶臂将从根部脱落,成为凝固时的晶核,从而增加了金属液中的晶核数量.在晶粒长大过程中,晶粒之间的碰撞和熔体的冲刷力造成了初生相

规则程度下降,使得初生相形态从枝晶转变为球状晶.以上两方面原因导致了凝固组织细化和生长形态的改变.

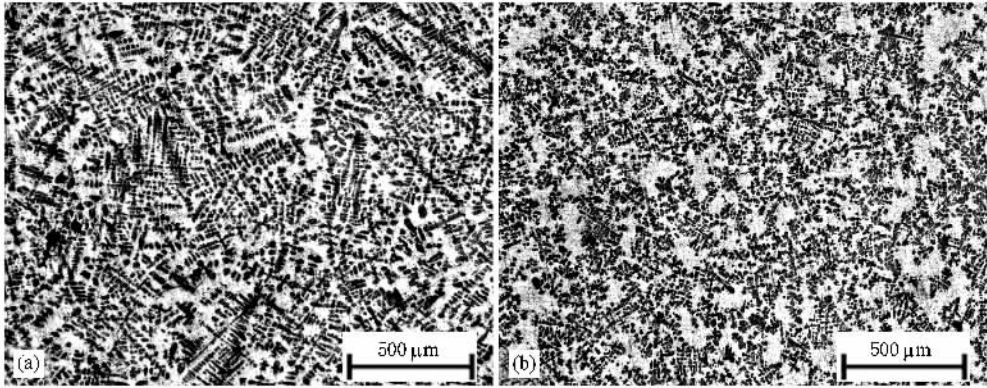


图5 Pb-45%Sn 亚共晶合金在旋转频率为 36 Hz 和不同磁场强度下的凝固组织 (a)  $B = 85 \text{ mT}$  (b)  $B = 460 \text{ mT}$

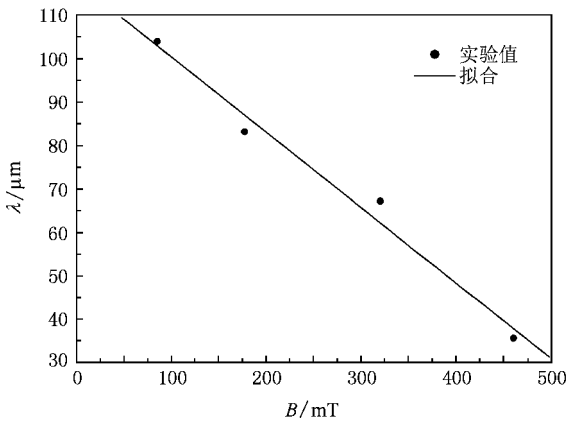


图6 初生相 Pb 晶粒大小随磁场强度的变化关系

### 3.3. 旋转磁场作用下的溶质分布

采用能谱分析方法对不同磁场强度下凝固组织中初生相 Pb 内 Sn 的质量百分含量进行了测定.常规条件下,初生相 Pb 内 Sn 的含量为 23.545%,大于平衡相图中 Sn 的最大含量 19.2%.旋转磁场作用下,磁场强度为 85 mT,Sn 含量为 22.62%,进一步加大磁场到 460 mT,Sn 含量降低到 18.82%,小于平衡相图中 Sn 的最大含量.如图 7 所示.通常情况下,枝晶生长过程中除液相流动引起的长程溶质再分配外,溶质的传输主要在枝晶本身和枝晶间的液相内进行.固、溶实质上是溶质原子扩散的过程,根据 Arrhenius 公式,溶质扩散系数为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (6)$$

式中,  $D_0$  为扩散常数,  $R$  为气体常数,  $Q$  为扩散激活

能,  $T$  为绝对温度.根据热力学知识,磁场作用下扩散激活能为

$$Q = \Delta U - VH \cdot B. \quad (7)$$

可见扩散激活能较常规下变小,扩散系数  $D$  增大.定义溶质扩散程度估计参数  $\alpha$  为

$$\alpha = D \frac{t}{L^2}. \quad (8)$$

式中,  $t$  为扩散时间,即局部凝固时间,  $L$  为扩散长度,可用半晶粒间距表示.旋转磁场作用扩大了扩散系数  $D$ ;另一方面,由于晶粒组织得到了细化,减小了  $L$  值,所以  $\alpha$  值增大.因此,旋转磁场加强了液体的流动,带动了液相溶质中原子的扩散,降低了扩散层的厚度,促使凝固边界层溶质富集区过多的溶质很快传输和扩散,使得初生相 Pb 内 Sn 的质量百分含量  $C_s$  降低.

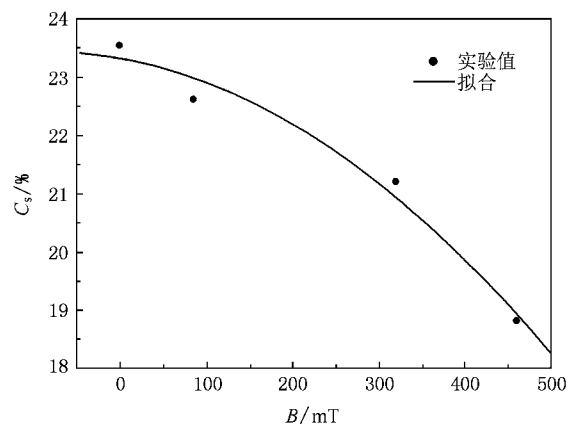


图7 初生相 Pb 中 Sn 质量百分含量与磁场强度的关系

## 4. 结 论

本文对比研究了不同条件旋转磁场作用下 Pb-45% Sn 亚共晶合金的凝固组织变化, 并对结果进行了定量测定和分析, 得出以下主要结论:

1. 旋转磁场导致金属熔体的强迫流动, 使熔体内部温度场和溶质场均匀化, 抑制了晶粒的长大速度, 初生相可以在整个熔体中同时非匀质形核, 提高了形核率, 旋转磁场的热效应导致熔体内部的局部高温, 熔蚀着凝固前沿的枝晶, 造成枝晶臂从根部脱落, 成为凝固时新的晶核, 最终细化了晶粒, 改变了初生相的生长形态.

2. 旋转磁场加速了熔体中溶质原子的扩散, 提

高了 Sn 原子占据 Pb 晶胞内的间隙位置的几率; 同时, 溶质原子在 Lorentz 力作用下高速运动, 促使了 Sn 原子与 Pb 原子的碰撞, 提高了 Sn 原子从 Pb 晶胞内置换 Pb 原子的概率. 两种作用的相互竞争, 导致了初生相 Pb 的衍射峰相对于无磁场条件下的衍射峰向低角度方向偏移, 晶格发生膨胀, 晶格常数随着磁场强度的增强先变大后减小, 磁场强度在此存在一个临界值.

3. 旋转磁场加强了熔体的流动, 促进了液相溶质中原子的扩散, 同时降低了扩散层的厚度, 加快了凝固边界层溶质富集区过多的溶质的传输和扩散, 导致随着磁场强度的增强, 初生相 Pb 内 Sn 的质量百分含量逐渐减少.

- 
- [ 1 ] Vives C 1986 *J. Cryst. Growth* **76** 170
- [ 2 ] Mao D H , Yan H Z 1991 *Light Alloy Fabrication Technology* **19** 10 ( in Chinese ) [ 毛大恒、严宏志 1991 轻合金加工技术 **19** 10 ]
- [ 3 ] Langenberg F C , Pestel G , Honeycutt C R 1961 *TMS-AIME* **221** 993
- [ 4 ] Roplekar J K , Dantzing J A 2001 *Int. J. Cast. Met. Res.* **14** 79
- [ 5 ] Wen Z J , Fu D B , Ting J L , Guo M Y 2008 *Mater. Lett.* **62** 1585
- [ 6 ] Mitric A , Duffar T 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 1511
- [ 7 ] Nafisi S , Emadi D , Shehata M T , Ghomashchi R 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **432** 71
- [ 8 ] Gao A , He J C , Liu T , Wang Q , Wang C J , Zhang C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 767 ( in Chinese ) [ 高 翱、赫冀成、刘 铁、王 强、王春江、张 超 2008 物理学报 **57** 767 ]
- [ 9 ] Willers B , Eckert S , Michel U , Haase I , Zouhar G 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **402** 55
- [ 10 ] Nikrityuk P A , Eckert K , Grundmann R 2006 *Int. J. Heat Mass Trans.* **49** 1501
- [ 11 ] De H L , Ye H J , Gui S G , Rong F Z , Zhen H L , Rong Z 2007 *J. Mater. Sci. Lett.* **189** 13
- [ 12 ] Yan H Z , Zhong J , Mao D H , Zhao X L 1996 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **6** 158 ( in Chinese ) [ 严珩志、钟 掘、毛大恒、赵啸林 1996 中国有色金属学报 **6** 158 ]
- [ 13 ] Meng X H , Chen C L , Hong Z Y , Wang J Y 2006 *Science in China ( Series E )* **49** 274
- [ 14 ] Shi D K 2002 *Fundamentals of Materials Science* ( Beijing : China Machine Press ) p203 ( in Chinese ) [ 石德珂 2002 材料科学基础 ( 北京 : 机械工业出版社 ) 第 203 页 ]
- [ 15 ] Dong J , Cui J Z , Ding W J 2006 *J. Cryst. Growth* **295** 179
- [ 16 ] Srinivasan G , Rasmussen E T , Gallegos J , Srinivasan R , Bokhan Yu I , Laletin V M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408

# Influence of rotating magnetic field on the formation of solidification microstructure<sup>\*</sup>

Chen Zhao Chen Chang-Le<sup>†</sup> Wen Xiao-Li Wen Jun

( School of Science ,Shaanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties ,Northwestern Polytechnical University ,Xi'an 710072 ,China )

( Received 8 March 2008 ; revised manuscript received 11 April 2008 )

## Abstract

The solidification microstructures of Pb-45% Sn hypoeutectic alloy in rotating magnetic field ( RMF ) were investigated. When the rotating frequency keeps constant ,the grain size reduces linearly with the increase of magnetic intensity and structure of the primary phase changes from the dendrite to spherical crystals. X-ray diffraction ( XRD ) measurement indicates that the RMF causes the lattice expansion of primary phase ( Pb ) ,and the lattice parameter increases at first and then decreases with the increase of RMF intensity. Therefore ,there is a critical value of magnetic intensity. Moreover ,the Sn content in primary phase ( Pb ) reduces gradually with the increase of magnetic intensity. The results are analyzed theoretically based on electromagnetism field theory and scattering law. It is revealed that RMF causes severe fluid flow ,and accelerates the diffusion of solute atom and heats the melt ,which results in the increase of nucleation rate and the decrease of growth velocity of crystal.

**Keywords** : rotating magnetic field , fluid flow , lattice parameter , solute distribution

**PACC** : 4100 , 4765 , 6110M , 7520E

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Program of National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50331040 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60171034 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : chencl@nwpu.edu.cn ; zhaoch17@nwpu.edu.cn