

文章编号: 1004-0609(2006)05-0862-05

金属材料在液态和液固转变过程中 磁化率变化的测量方法和装置^①

国洪轩, 侯纪新, 田学雷, 秦敬玉, 陈熙琛

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 提出一种基于电磁感应原理的测量液态金属材料磁化率变化的方法并开发相应装置, 分析该装置的基本工作原理。使用该装置测量 CuSn 合金在温度变化时磁化率的变化情况。实验结果表明, 样品在相变点处其磁化率有明显的变化。液态 CuSn 合金的磁化率的倒数与温度成线性关系, 但在 925 °C 附近, 其斜率有明显的变化。通过液态合金的粘度实验证实, Cu₇₅Sn₂₅ 合金的结构在 925 °C 时发生了相应的变化。

关键词: CuSn 合金; 磁化率; 相变; 液态金属

中图分类号: TG 113.22

文献标识码: A

Method and device for measuring magnetic susceptibility variation of metal materials in liquid state and during solidification

GUO Hong-xuan, HOU Ji-xin, TIAN Xue-lei, QIN Jing-yu, CHEN Xi-chen

(Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education,
Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract Based on the law of electromagnetic induction, a method to measure the magnetic susceptibility variation of liquid metals was proposed and the instrument was developed. The fundamental of the instrument was also analyzed. Using the instrument, the variation of the magnetic susceptibility of CuSn alloys with temperature was measured. The results show that the magnetic susceptibility changes distinctly at the phase transition temperature. Above the melting point, the reciprocal of the magnetic susceptibility exhibits a linear relationship with temperature. At about 925 °C, the slope of the curve changes clearly. The structure of the molten Cu₇₅Sn₂₅ alloy changes at this temperature, which is confirmed by the variation of the viscosity of the molten alloy.

Key words: CuSn alloy; magnetic susceptibility; phase transition; liquid metals

测量液态金属的磁化率是研究液态金属结构变化的一种很有效的方法。Terzieff 等^[1-3]使用 Faraday 方法测量了一系列合金在液态时的磁化率, 研究了 Al-In、Ag-Cr、Cu-Fe 合金中不同合金成分对磁化率与温度关系的影响; Ohno^[4]分析了过渡元素溶解在液态的 In、Sn、Sb、Te 和 Se-Te 合金中的磁化率变化; Uemura 等^[5]分析了 Ti-Cu-Te 体系在液态时的磁化率; Gaucherand 和 Beaunon^[6]使用 Faraday 方法测量 Co-Sn 合金的磁导率, 提出利用

磁导率的变化来表征高居里温度合金的熔化和凝固过程; Simonet 等^[7]利用法拉第方法和中子衍射分析了不同成分 Al-Pd-Mn 合金的磁化率随温度的变化情况, 发现其在液态与固态时有明显的不同; Sidorov 等^[8]在 1997 年根据 Fe-B 和 Fe-C 合金在液态下的磁化率建立了液态下的 Fe-C 相图和 Fe-B 相图。Lueck 等^[9]使用 Faraday 方法研究了 Al₆₅Cu₂₀-Co₁₅ 的磁化率与温度的关系, 发现在固态和液态下合金有不同的磁性质, 认为其存在不同的有序

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571052, 50395101)

收稿日期: 2005-11-22; 修订日期: 2006-02-16

通讯作者: 田学雷, 教授; 电话: 0531-88392727; E-mail: tianxuelei@sdu.edu.cn

形式。

以上测量金属在液态和液固转变过程中磁性质的工作, 主要是利用 Faraday 方法进行的, 其原理是利用测量样品在梯度磁场中的受力情况来测量样品的磁化率。法拉第天平是实现这种方法的具体设备。这种方法能得到精确的样品磁化率, 但需要一个稳定并具有一定强度的静磁场。因此, 这种方法成本较高。

为了研究金属在液态和液固转变时的结构变化, 测量样品电磁性质的变化是重要的研究手段之一。因此本文作者提出了一种能够测量金属在液态和液固转变过程中磁化率变化的测量方法。这种方法为研究金属在液态和液固转变过程中的结构变化提供了一种新的途径。与 Faraday 方法相比, 这种方法简单方便, 易于实施。最后作者测量了一种 CuSn 合金在液态下磁化率随温度变化的情况及在凝固过程中磁化率的变化情况。

测量设备的结构框图如图 1 所示。由图可见, 该设备用于测量的主要部分为两个完全一致的 C 形铁芯线圈, 测量样品和基准样品就放在 C 形铁芯的缺口处; 测量样品和铁芯之间用隔热材料隔热; 信号发生器发生的正弦交流信号输入测量线圈的初级绕组, 然后从次级绕组中输出; 输出信号经过整流滤波后转变为直流信号并做减法运算, 得到的差动信号经过模数转换后输入计算机采集处理; 同时, 使用温度测量装置测量样品的温度, 经过放大和模数转换后输入计算机采集和处理。

该测量装置的线圈由铁芯和绕组两部分构成, 如图 2 所示。铁芯所用的材料为铁基非晶材料, 具有高饱和磁感应强度、高导磁率和低铁芯损耗的特点。每个铁芯上有两个绕组, 初级绕组为 200 匝, 次级绕组为 1 000 匝。交流信号经过测量线圈后, 得到了初步放大。测量信号自测量线圈和基准线圈出来以后, 经过滤波整流, 转变为表征交流信号幅值的直流信号, 滤波整流模块采用精密绝对值计算电路。在具体的实验中, 为了便于后面的减法运算, 其中的一路信号输出为负值, 相应地使用加法运算器代替减法运算器。经过减法运算, 得到了两路交流信号幅值的差, 这个信号很微小, 在毫伏级左右, 并且残存有滤波不完全的交流信号, 经过进一步放大及滤波处理后, 后得到一个大小在 $\pm 5\text{ V}$ 以内的能够表征样品磁化率的电压信号。

1 测量方法及装置的设计

测量金属在液态和液固转变过程中磁化率变化的方法是基于电磁感应的基本原理, 利用测量交流信号通过测量线圈时产生的感应信号幅值以及样品在测量过程中的温度变化, 从而得到在温度变化过程中样品磁导率的变化。

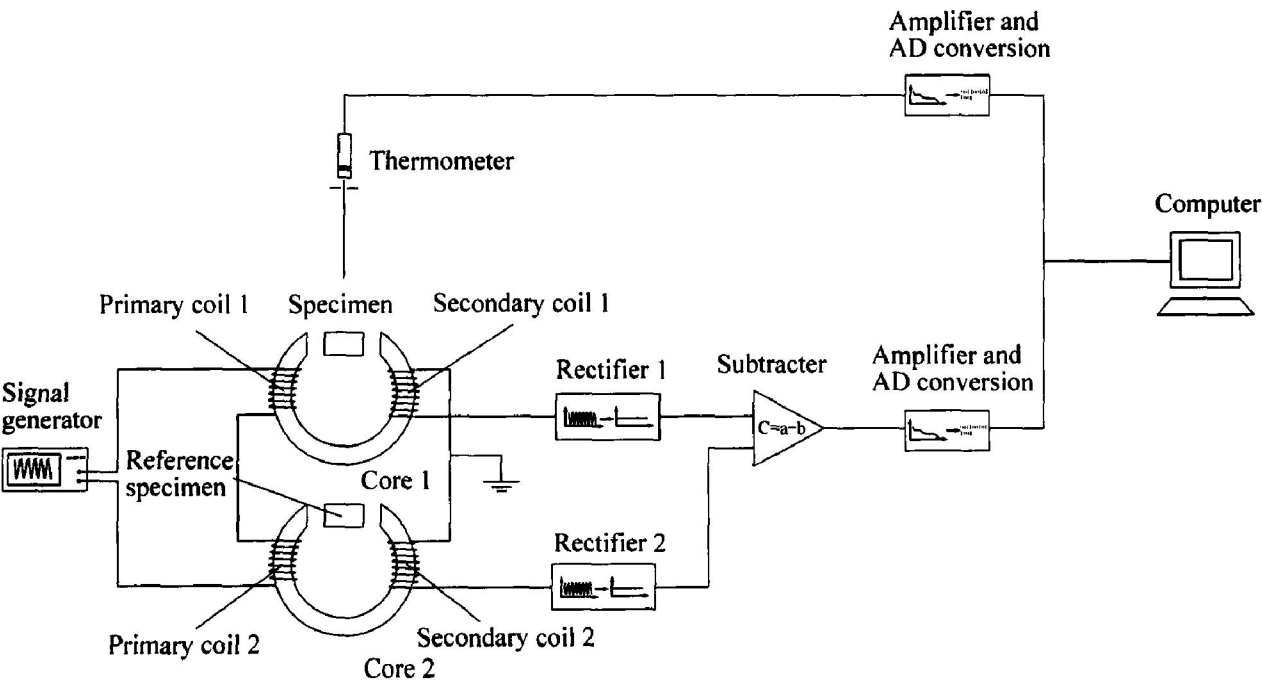


图 1 测量装置结构框图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement device

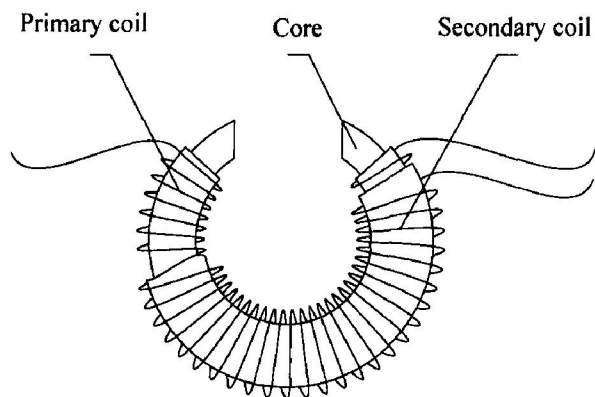


图 2 线圈装配示意图

Fig. 2 Schematic diagram of coil and slug

使用数据采集模块, 将放大后的模拟电压信号转换为数字信号后, 输入计算机, 使用为此装置编写的数据采集和处理程序处理后, 得到随时间变化的温度变化曲线和相应的磁化率变化曲线, 以及随温度变化的磁化率变化曲线。

由于条件限制, 现在不能对本装置进行标定, 所以测量结果在绝对值上没有很大的意义。但是在同一次测量过程中, 观察样品在不同温度下磁化率的相对变化, 进而研究其结构的变化, 为我们理解材料在液态下或凝固过程中的结构变化增加了一种新的途径。由于样品是在空气中自由冷却, 所以样品发生相变的温度与平衡相图中的数据略有不同。

2 测量原理的分析

在该测量装置中, 磁路中铁芯和样品两部分组成。假设磁场完全通过磁路, 忽略泄漏的磁场, 则根据安培环路定理^[10, 11], 有

$$\oint H dl = \sum I$$

即

$$H = \frac{NI}{2\pi R} \quad (1)$$

式中 H 为绕组产生的磁场强度, R 为铁芯的半径, N 为线圈匝数。因为次级绕组中的电流很小, 所以 I 只取初级绕组中的电流强度。

因为输入信号为正弦交流信号, 经过线圈后, 不但正弦交流信号的幅值发生了变化, 同时相位也发生了相应的变化。因此, 样品的磁导率为一个复数磁导率, 设其为 $\mu(\cos \delta + i \sin \delta)$, 由欧拉公式化为指数形式为 $\mu e^{i\delta}$, 其中 μ 为振幅磁导率, δ 为损耗角。

分析磁路的组成, 可以看出, 样品和铁芯串联组成了整个磁路, 设样品的磁导率为 $\mu_1 e^{i\delta_1}$, 铁芯的磁导率为 $\mu_2 e^{i\delta_2}$, 则磁路的磁导率为

$$\frac{\mu_1 e^{i\delta_1} \mu_2 e^{i\delta_2}}{\mu_1 e^{i\delta_1} + \mu_2 e^{i\delta_2}} = \frac{\mu_1 e^{i\delta_1}}{1 + \frac{\mu_1}{\mu_2} e^{i\delta_1 - i\delta_2}} \quad (2)$$

因为 $|e^{i\delta_1 - i\delta_2}| \leq 1$, 并且选用的铁芯材料为非晶铁芯, 其磁化率远大于样品的磁化率, 即 $\mu_2 \gg \mu_1$, 所以整个磁路的磁导率近似等于样品的磁导率 $\mu_1 e^{i\delta_1}$ 。

则通过次级绕组的磁通量为

$$\Phi = BS = \mu_1 e^{i\delta_1} HS \quad (3)$$

式中 S 为样品在磁路中的横截面积。

则次级绕组的输出电压为

$$E = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d(\mu_1 e^{i\delta_1} SH_m \sin(\omega t))}{dt} = \mu_1 e^{i\delta_1} SH_m \omega \cos(\omega t) \quad (4)$$

经过整流滤波, 测得的电压有效值为

$$E = \frac{\sqrt{2}}{2} \mu_1 SH_m \omega = \frac{\sqrt{2}}{2\pi R} \mu_1 S \omega NI_m \quad (5)$$

即测量值与样品的幅值磁化率成正比。

3 结果与分析

使用此装置测量了 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金在温度变化时磁化率的变化。试样由纯度为 99.999% 的纯铜和 99.9% 的纯锡经过电弧炉在 1200 °C 以上熔炼而成。使用分析天平称得试样的质量为 25.00 g。在测量过程中, 试样在测量装置中自由冷却, 并由测量装置记录样品在冷却过程中的磁化率变化。同时, 使用 Raynger 3i 红外测温仪测量样品的温度。在本次试验中, 使用的交流信号的频率为 1 kHz。测量结果如图 3 和 4 所示。

图 3 中包括两条曲线, 一条曲线表示在测量过程中样品的温度变化; 另一条曲线表示在测量过程中样品的磁化率变化。从图 3 中可以看到, 当样品发生相变的时候, 由于放热的原因, 其温度曲线的斜率发生了变化, 同时还可以看到, 其磁化率曲线的斜率也发生了相应的变化。如图所示, 在 A 点处, 温度曲线和磁化率曲线都发生了明显的变化, 对应 CuSn 相图, 这个拐点标志着 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金中 γ 相的生成; 在 B 点之后, 样品的温度曲线下降速度加快, 标志着在 B 点处, 新相生成的过程结束; 在 B 和 C 点之间, 磁化率的变化并不明显, 而在 C 点之后, 磁化率曲线明显下降, 同时, 温度曲线的斜率也发生了明显的变化, 这种现象标志着 CuSn

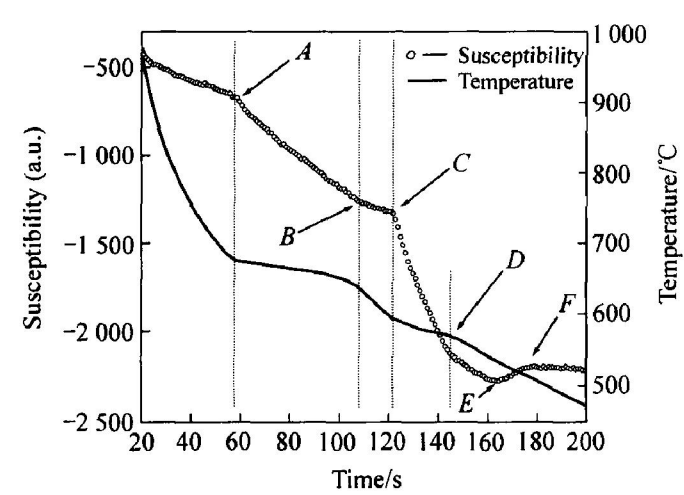


图 3 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的磁化率与温度随时间的变化曲线

Fig. 3 Dependence of magnetic susceptibility and temperature of $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ on time

合金中 ϵ 相从 γ 相中析出; 在 E 点和 F 点之间, 磁化率曲线的回升标志着发生了熔晶反应。因为在熔晶变化的过程中, 热量变化并不明显, 所以温度曲线的斜率没有发生明显的变化。 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金的磁化率随温度变化的曲线如图 4 所示。

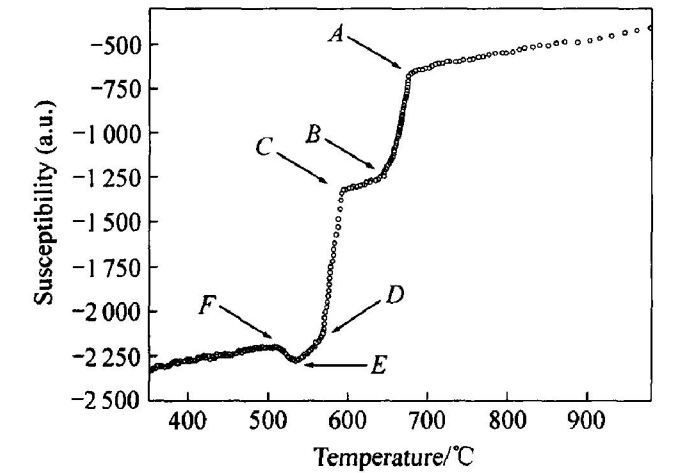


图 4 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的磁化率随温度的变化曲线

Fig. 4 Dependence of magnetic susceptibility of $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ on temperature

如图 5 所示, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金在液态下的磁化率的倒数与温度成线性关系。但在温度为 $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 直线的斜率发生了明显的变化。参照 CuSn 合金的高温 X 射线衍射^[12] 分析结果, 该合金在液态下存在中程有序^[13, 14]。本文作者认为 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金的液态结构在 $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处发生了变化。为了验证这个结果, 本文作者使用回转振动式高温熔体粘度计^[15] 测量了 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金在高温下的粘度变化情况, 测量结果如图 6 所示。由图可见, 样品粘度的对数值

与温度的倒数存在线性关系。液态 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的粘度随温度的升高而降低, 并满足指数变化的关系, 这种现象与 Arrhenius 方程的描述是一致的^[16]。但曲线在温度 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间发生了明显的变化, 这意味着样品的粘度在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内发生了变化。结合 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金在液态下磁化率的变化情况, 作者认为液态合金的结构在 $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近发生了变化。

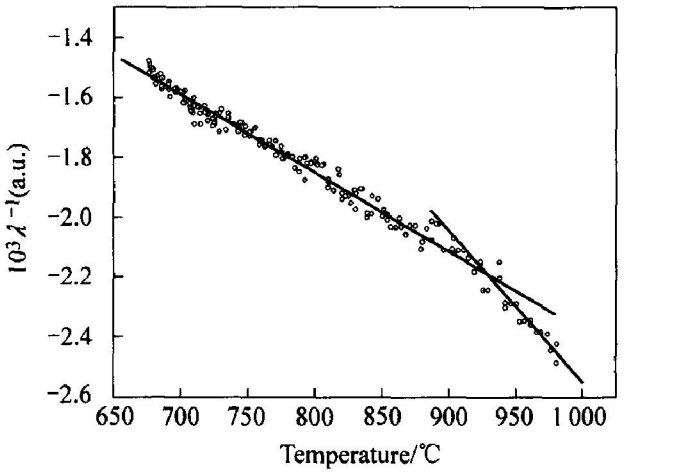


图 5 液态下 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的磁化率的倒数随温度的变化曲线

Fig. 5 Dependence of inverse magnetic susceptibility of liquid $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ on temperature

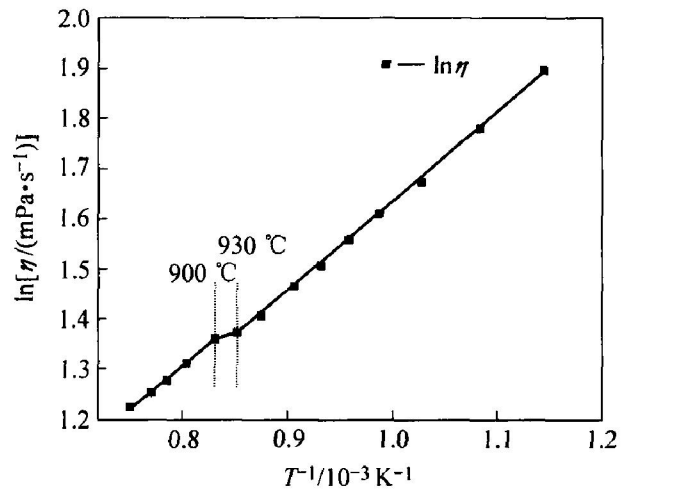


图 6 液态下 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的粘度随温度的变化曲线

Fig. 6 Dependence of viscosity of liquid $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ alloy on temperature

4 结论

1) 提出了一种基于电磁感应方法的测量材料的磁化率变化方法并研制了相应装置, 测量了 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金在温度变化过程中的磁化率变化, 分析了样品在磁化率变化与结构变化之间的关系。

2) 对比样品在测量过程中的温度变化曲线及CuSn相图,发现在CuSn合金发生相变时,磁化率曲线的斜率发生了明显的变化。

3) 液态Cu₇₅Sn₂₅合金的磁化率的倒数与温度成明显的线性关系,但其斜率在925℃处发生了明显的变化。作者认为在此温度时,液态Cu₇₅Sn₂₅合金的结构发生了相应的变化,高温粘度仪的测量结果证实了这一点。

REFERENCES

- [1] Terzieff P, Luck R. Magnetic investigations in liquid Al-In[J]. J Alloys Compd, 2003, 360(1-2): 205-209.
- [2] Terzieff P, Luck R, Auchet J. Electronic properties of dilute Cr in liquid silver[J]. J Alloys Compd, 1998, 274: 148-152.
- [3] Terzieff P, Gasser J G. Magnetic susceptibility and electrical resistivity of dilute liquid copper-iron alloys[J]. J Phys Condens Matter, 1996, 8: 7041-7048.
- [4] Ohno S. Magnetic properties of transition metal solutes in liquid In, Sn, Sb, Te and Se-Te alloy solvents[J]. J Non Cryst Solids, 1984, (61-62): 1341-1346.
- [5] Uemura O, Tamura T, Staow T. Semiconducting behavior in the molten Ti-Cu-Te system[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1987, 9(28): 685-691.
- [6] Gaucherand F, Beaunon E. Magnetic susceptibility of high-Curie-temperature alloys near their melting point[J]. Phys B: Condens Matter, 2001, 294-295: 96-101.
- [7] Simonet V, Hippert F, Klein H, et al. Local order and magnetism in liquid Al-Pd-Mn alloys[J]. Phy Rev B, 1998, 58(10): 6273-6286.
- [8] Sidorov V, Popel P, Son L, et al. Phase transitions and phase diagrams for liquid iron-based melts[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 226-228: 317-320.
- [9] Lueck R, Kek S. Magnetothermal analysis of the decagonal phases Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ and Al₇₀Ni₁₅Co₁₅[J]. J Non Cryst Solids, 1993, 153-154: 329-333.
- [10] 秦曾煌. 电工学(第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
QIN Zeng-huang. Electrotechnology (5th edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.
- [11] 冯慈璋, 马西奎. 工程电磁场导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
FENG Cizhang, MA Xikui. Introduction of Engineering Electromagnetic Field[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [12] 张迎九, 谢佑卿, 李为民, 等. Ni₃Al的德拜温度及物理性质[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 114-118.
ZHANG Ying-jiu, XIE You-qing, LI Wei-min, et al. Debye temperature and physical properties of Ni₃Al[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 114-118.
- [13] XUE Xian-ying, BIAN Xiufang, GENG Hong-xia. Structural evolution of medium range and short-range order with temperature in Cu-25wt% Sn[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A363: 134-139.
- [14] BIAN Xiufang, SUN Min-hua, XUE Xian-ying. Medium-range order and viscosity of molten Cu-23% Sn alloy[J]. Mater Lett, 2003, 57: 2001-2006.
- [15] CHENG Su-juan, BIAN Xiufang, ZHANG Jing-xiang, et al. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt[J]. Mater Lett, 2003, 57: 4191-4195.
- [16] Iida T. The Physical Properties of Liquid Metals[M]. Oxford: Clarendon Press, 1993. 185-189.

(编辑 何学锋)