

文章编号: 1004-0609(2005)01-0072-07

Al-18%Si 合金在梯度强磁场中凝固时初生硅的行为^①

冉新天, 任忠鸣, 邓 康, 李 喜, 李伟轩

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 研究了 Al-18%Si 合金在 10 T 梯度强磁场下加热至半固态和全熔态后的凝固过程, 观察了初生硅的分布和形态, 测定了其冷却曲线。结果表明: 在磁场的磁感应强度和磁场梯度的乘积 $B_z \cdot dB_z/dz$ 为正时, 初生硅向上部聚集; 而在 $B_z \cdot dB_z/dz$ 为负时, 初生硅向下部聚集; 在强磁场下, 加热至全熔态冷却下来的凝固组织中初晶硅的形态发生了明显的改变, 由板片状转变为块状, 初晶硅显著细化。对强磁场细化初晶硅的机制进行了探讨。

关键词: 梯度磁场; Al-18%Si 合金; 磁场力; 凝固

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

Behavior of primary Si of Al-18%Si alloy in high gradient magnetic field

RAN Xin-tian, REN Zhong-ming, DENG Kang, LI Xi, LI Wei-xuan

(School of Materials Science and Engineering,

Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The solidification of Al-18%Si alloys heated to the mushy zone or completely melt in a gradient high magnetic field was investigated experimentally. The cooling curves during the solidification were measured, and the morphology of the primary Si was examined. It is shown that the primary silicon grains tend to segregate on the upper portion of the samples with the positive $B_z \cdot dB_z/dz$; while the primary silicon grains tend to gather on the bottom of the samples with the negative $B_z \cdot dB_z/dz$. With the gradient high magnetic field, the silicon grains gathered on the upper portion of the sample are small equiaxed grains, and those on the bottom of the sample are coarse flake, the same for the grains in the case of no magnetic field. These phenomena were discussed according to the magnetization of silicon in a high gradient magnetic field.

Key words: gradient magnetic field; Al-18%Si alloy; magnetic force; solidification

近年来, 强磁场下材料制备过程受到研究者的广泛重视。人们发现, 强磁场不仅可以抑制导电液体中的对流^[1~4], 而且对物体产生与重力同方向或反方向的磁场力, 在凝固过程中改变微观组织和使微观组织定向排列^[5~10]。Beaugnon 等^[11]利用梯度强磁场成功地在室温下将多种抗磁性固体和液体稳

定地悬浮。Asai 等^[12, 13]、Ren 等^[14]利用物质磁化率的差异, 在梯度强磁场下凝固 Al-18%Si 合金, 使初生硅偏聚。研究梯度磁场对金属合金凝固组织和析出相的影响规律, 对于在梯度磁场下实现金属悬浮凝固和制备新材料有非常重要的意义。至今, 已有的研究主要集中在利用物质在梯度磁场中所受

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50234020; 50225416; 59871026); 科技部基础研究快速反应项目以及上海市科委重点基础研究项目和上海市国际合作项目(04DZ14002)

收稿日期: 2004-06-05; 修订日期: 2004-11-08

作者简介: 冉新天(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 任忠鸣, 教授; 电话: 021-56331102; 传真: 021-56332939; E-mail: zmrenb@163.com

磁化力的差异进行悬浮和磁分离, 较少涉及梯度磁场对金属合金形核、生长以及凝固组织形态的影响。本文作者主要研究了梯度强磁场对 Al-18% Si 合金析出相的影响。

1 实验

实验所用低温超导强磁体装置如图 1 所示, 主要由 5 部分组成: 试样架, 水冷铜套, 加热炉, 超导磁体, 温控系统。超导磁体的室温工作通孔直径为 98 mm, 长度为 1 174 mm, 磁场中心的磁感应强度在 0~14 T 之间连续可调, 其方向竖直向上。加热炉的内腔温度最高可达 900 °C; 控温装置采用 WZK-1 型控温仪, 控温精度为 ± 1 °C。

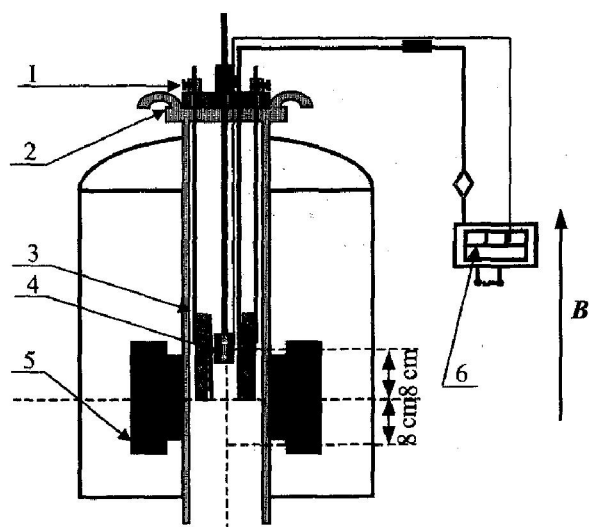


图 1 超导强磁场凝固实验装置示意图

Fig. 1 Superconductor magnet solidification experiment set

- 1—Sample frame; 2—Water-cooling cover;
3—Heater; 4—Sample; 5—Superconductor magnet;
6—Temperature control system

根据磁化原理, 任何物质在梯度磁场中均被磁化和受到力的作用:

$$F_v = \mu_0 (M \cdot \nabla) H = \frac{\chi}{\mu_0 (1 + \chi)^2} (B \cdot \nabla) B \quad (1)$$

式中 F_v 是单位体积物质所受的磁化力, M 是磁化强度 ($M = \chi H$), H 是磁场强度, B 是磁感应强度 ($B = \mu H = \mu_0 (1 + \chi) H$, μ 是磁导率), μ_0 是真空磁导率, χ 是磁化率。

如图 1 所示, 实验中的磁场在 x 和 y 方向是对称的, 故可以认为只在 z 方向上存在梯度。因此,

式 (1) 可简化为

$$F_v = \frac{\chi}{\mu_0 (1 + \chi)^2} (B \cdot \nabla) B = \frac{\chi}{\mu_0 (1 + \chi)^2} B_z \frac{dB_z}{dz} \quad (2)$$

式中 B_z 是磁场区域内竖直方向 (z 方向) 上的磁感应强度。由式 (2) 可知, 乘积 $B_z \cdot dB_z/dz$ 代表了磁场提供磁化力的能力, 该乘积越大则磁化力越大。

实验中, 测定了磁场中心轴线上的磁场分布。将磁场线圈垂直方向的中心设为坐标原点, 该处磁场强度最大; 取竖直向下的方向为正方向。测定的磁场中心轴线上 B_z 和 $B_z \cdot dB_z/dz$ 的分布曲线, 分别如图 2 和 3 所示。

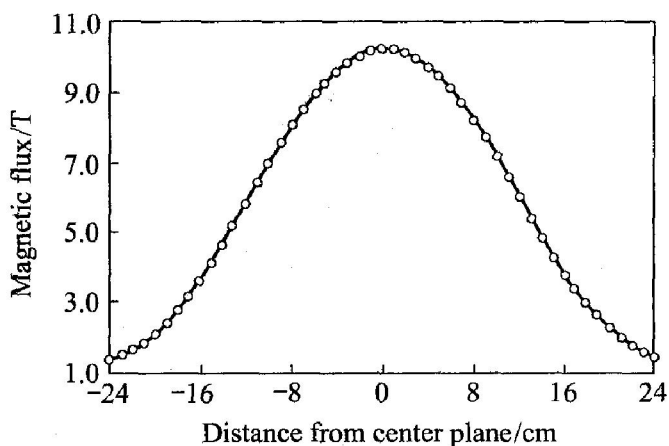


图 2 磁场中心区域磁感应强度 B 拟合曲线

Fig. 2 Simulated curves of distribution of magnetic field

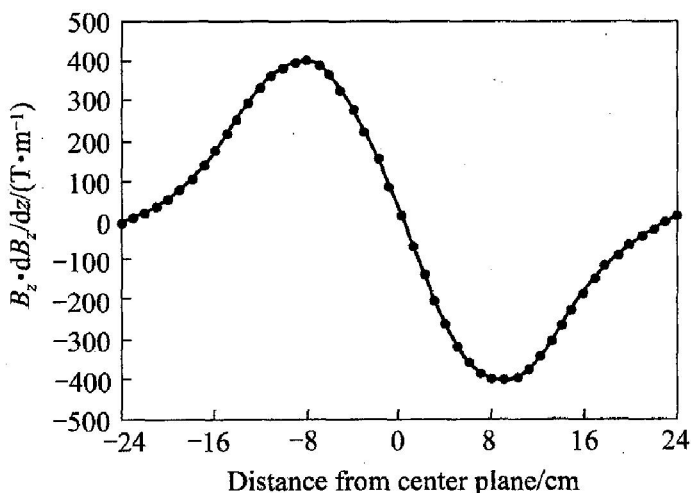


图 3 磁感应强度和磁场梯度的乘积 $B_z \cdot dB_z/dz$ 的分布曲线

Fig. 3 Distribution of parameter $B_z \cdot dB_z/dz$

由图 2 和 3 可知: 1) 磁场中心的磁场最大但梯度很小, 近似等于零, 所以 $B_z \cdot dB_z/dz$ 为零; 2) 随着距离磁场中心距离的增加, $B_z \cdot dB_z/dz$ 绝对值逐渐增大, 并且在距离磁场中心的地方达到最大

值, 约为 $\pm 400 \text{ T}^2/\text{m}$, 在这两点物体将受到最大向上或向下磁力; 然后随着距离的增加, $B_z \cdot dB_z/dz$ 绝对值逐渐开始减小, 在远离磁场中心超过 $\pm 23 \text{ cm}$ 后趋于零。

选用 99.5% 的铝和 99.9% 的硅在感应炉内熔炼出 Al-18% Si (质量分数) 合金, 然后浇注到内径 10 mm 的石墨铸模中, 快速冷却以获得成分均匀的 Al-18% Si 合金棒。将合金棒截成 15~20 mm 长的小段, 装入内径为 10 mm 封口的石墨棒中, 并固定在不锈钢棒上。

实验分为两组: 加 10 T 磁场和不加磁场的, 实验时先将试样放入图 1 所示的加热炉中加热至预先设定的温度, 进入半熔区或全熔区, 保温一定时间后随炉降温至室温。试样置于磁场中 $B_z \cdot dB_z/dz$

最强处, 经测定降温速度约为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。然后取出试样, 沿磁场方向(纵向)切开, 制成金相样品, 在显微镜下观察金相组织。

2 结果

2.1 梯度强磁场对合金半固态凝固组织的影响

图 4 所示为无磁场和加磁场 ($B = 8.1 \text{ T}$, $B_z \cdot dB_z/dz = 400 \text{ T}^2/\text{m}$) 下合金加热至 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 炉冷所得试样纵截面的宏观组织和微观组织。从图 4(a)、(b) 可以看到, 加磁场条件下初晶硅发生了明显的迁移, 基本都偏聚到试样上部五分之三的区域; 从图 4(c)、(d) 可以看到初晶硅的形态都是小块状, 形态基本没有改变; 但是加磁场条件

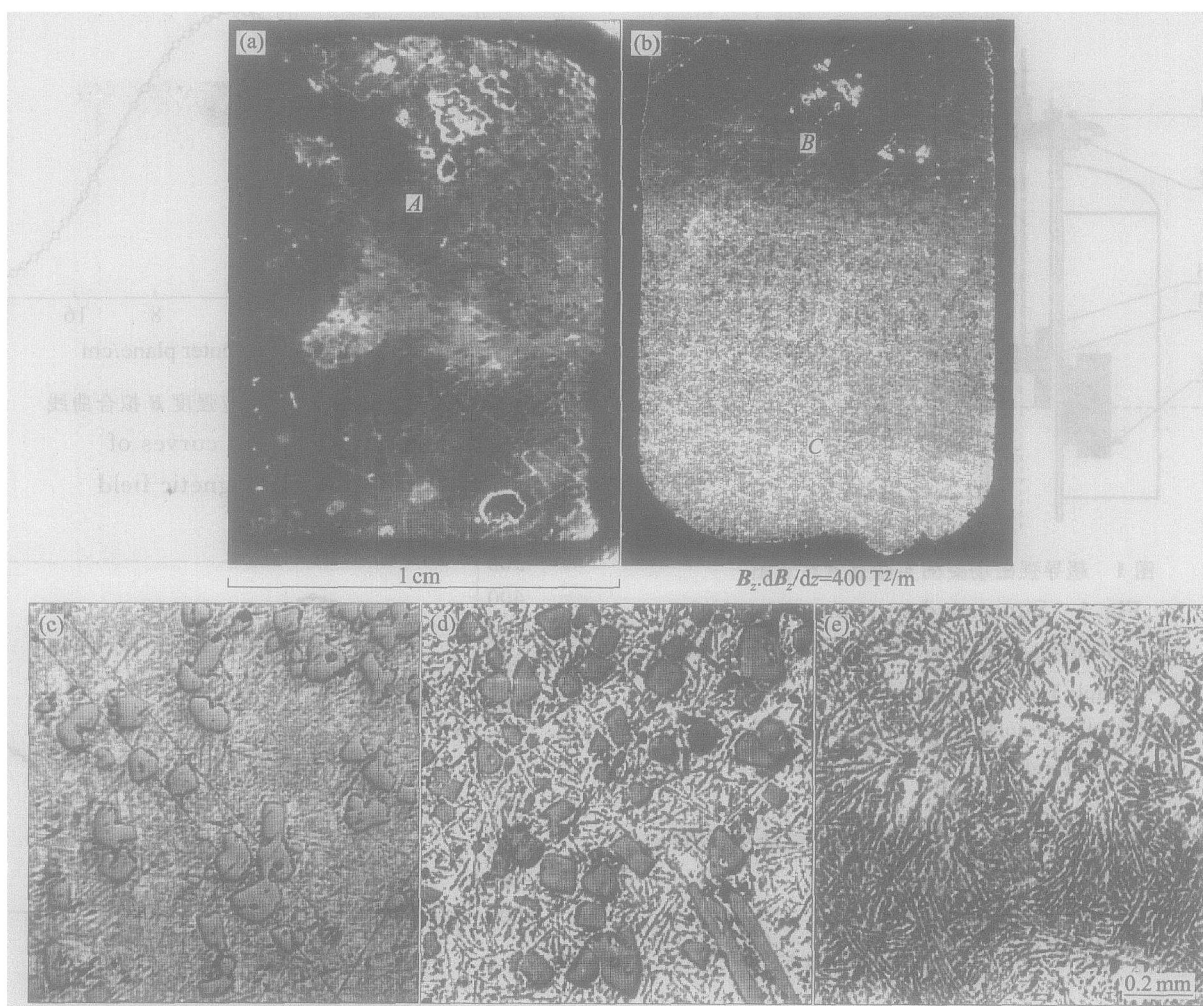


图 4 不同条件下 Al-18Si 合金加热至固液两相区保温 3 h 随炉冷却所得试样(纵截面)宏观组织和微观组织

Fig. 4 Macrostructures and microstructures on vertical section of specimen heated up to mushy zone and maintained for 3 h and cooled in furnace under different conditions
(Heating temperature is $620 \text{ }^\circ\text{C}$)

(a) 0 T ; (b) $B = 8.1 \text{ T}$, $B_z \cdot dB_z/dz = 400 \text{ T}^2/\text{m}$

(c), (d), (e) —Microstructures corresponding to area A, B, C in Fig. 4(a), (b), respectively

下初晶硅边缘更规则, 棱角更分明; 图 4(e) 中除了极少量的初晶硅外, 基本上是 Al-Si 共晶。

2.2 梯度强磁场对合金全熔态凝固组织的影响

图 5 所示为合金在有无磁场下加热至 730 °C 保温 1 h 炉冷所得试样纵截面宏观组织和微观组织。从图 5(a) 和图 5A 可以看出不加磁场条件下初晶硅主要集中在试样下部和边缘, 形态呈粗大的板片状。从图 5(b)、(c) 可以看到在加磁场条件下, 初晶硅发生了明显的迁移, 在 $B_z \cdot dB_z/dz = 400 \text{ T}^2/\text{m}$ 条件下试样上部的初晶硅显著增多, $B_z \cdot dB_z/dz = -400 \text{ T}^2/\text{m}$ 条件下试样下部的初晶硅显著增多; 而下部只存在极少量粗大的板片状初晶硅。该图还表明, 施加磁场后的初晶硅的形态发生了明显的改变, 由原来的板片状转变为块状。上部的初晶硅形

态是较大的块状, 分布比较均匀, 棱角很分明; 中部过渡区的初晶硅非常细小, 平均直径约为其他部分的三分之一以下, 且排列十分紧密。

2.3 施加 10 T 均匀磁场对初晶硅形态的影响

图 6 所示为合金在磁场中心处(场强最大, $B = 10 \text{ T}$, $B_z \cdot dB_z/dz = 0$), 加热至 730 °C 保温 1 h 炉冷所得试样纵截面宏观组织和微观组织。从图中可以看到其中初生硅基本上都是块状, 分布也比较均匀, 即使是下边缘和侧壁上初晶硅的形态也是块状。比较无磁场下的组织可知, 施加 10 T 稳恒磁场可以使初晶硅的形态发生明显的改变, 由板片状转变为块状, 初晶硅显著细化。

图 7 所示为有无磁场下初晶硅的凝固降温曲线。可见, 两种条件下的冷却速度基本相近, 说明

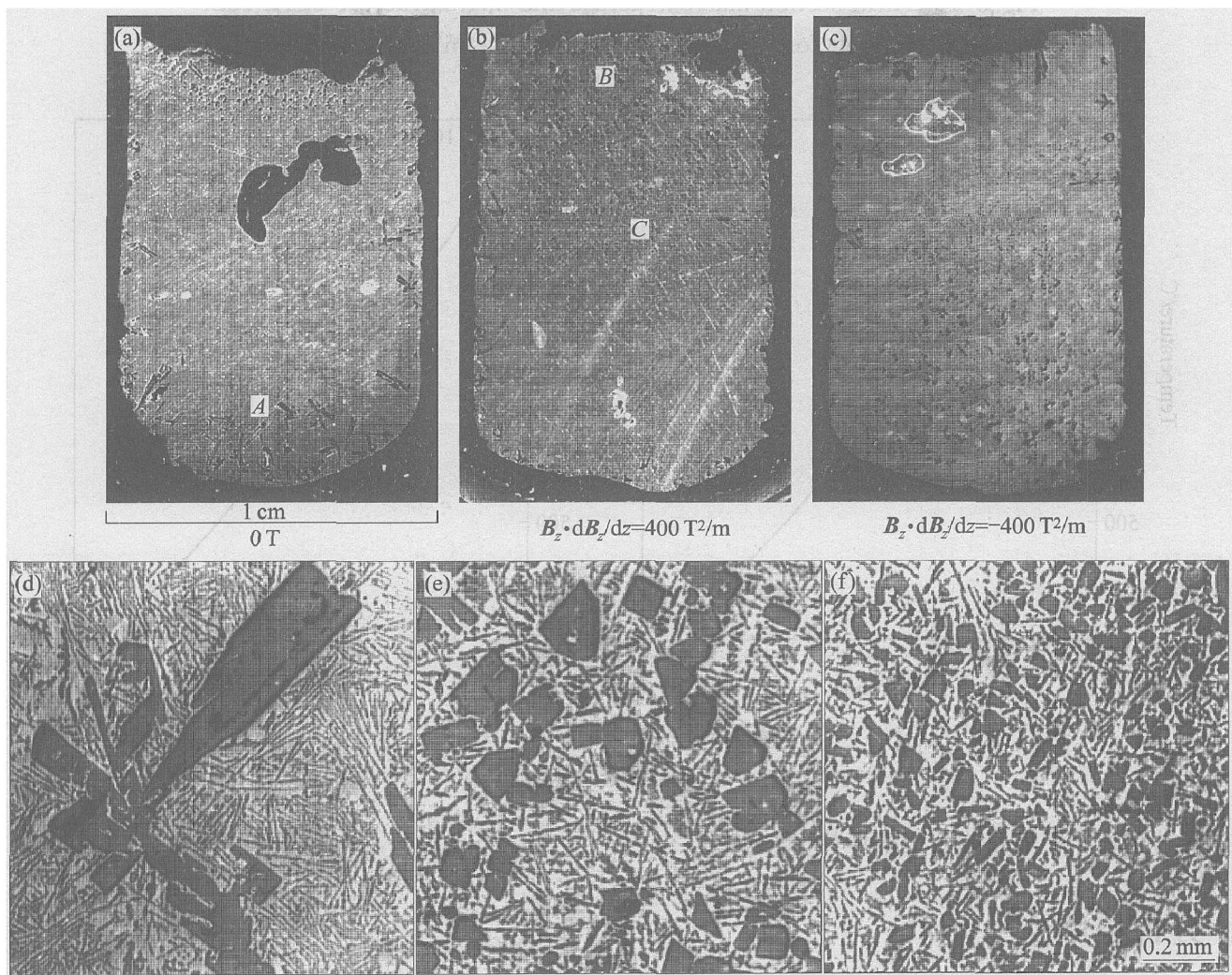


图 5 不同条件下 Al-18Si 合金加热至全熔态保温 1 h 随炉冷却所得试样(纵截面)的宏观组织和微观组织

Fig. 5 Vertical section macrostructures and microstructures of Al-18Si heated up to melt for 1 h and cooled down in furnace under different conditions
(a) -0 T ; (b) $-B_z \cdot dB_z/dz = 400 \text{ T}^2/\text{m}$; (c) $-B_z \cdot dB_z/dz = -400 \text{ T}^2/\text{m}$
(d), (e), (f) —Microstructures corresponding to area A, B, C in Fig. 5(a), (b), (c), respectively

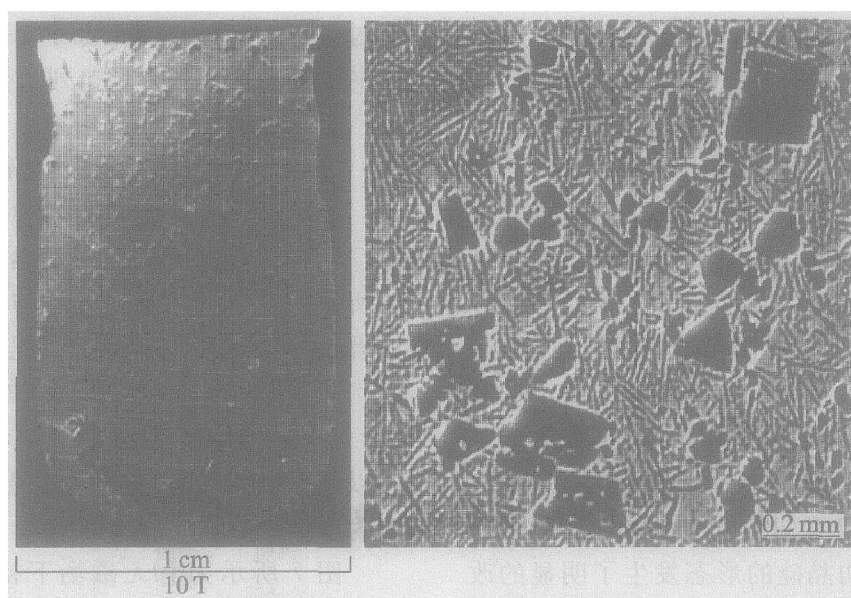


图 6 10 T 均匀磁场下合金加热至全熔态保温 1 h 随炉冷却所得试样(纵截面)的宏观组织和微观组织

Fig. 6 Vertical section macrostructure and microstructure of Al-18Si heated up to melt for 1 h and cooled in furnace in 10 T magnetic field

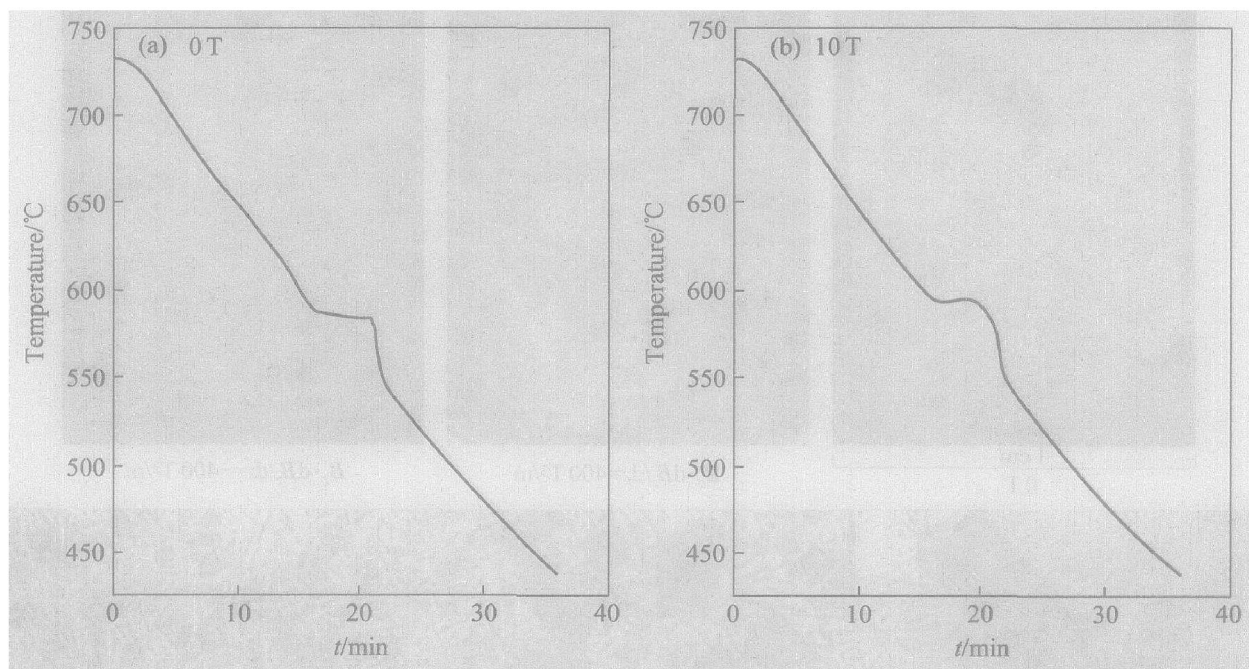


图 7 初生硅的凝固降温曲线

Fig. 7 Temperature curves of cooling for primary Si during solidification

强磁场的施加未明显影响合金的传热。

3 分析和讨论

3.1 Si 在梯度磁场中的受力分析

如前所述,取竖直向下的方向为正方向,则重力的方向与正方向相同。

在半固态下,抗磁性 Si 处于顺磁性 Al 合金液

体中,在梯度磁场中所受的磁场力可表示为

$$F_v = \left[\frac{x_1}{(1+x_1)^2} - \frac{x_2}{(1+x_2)^2} \right] \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B}$$

$$= \left[\frac{x_1}{(1+x_1)^2} - \frac{x_2}{(1+x_2)^2} \right] \frac{1}{\mu_0} B_z \frac{dB_z}{dz} \quad (3)$$

式中 F_v 是单位体积的 Si 所受磁化力, μ_0 是真空磁导率 ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$), x_1 是 Si 的磁化率, x_2 是 Al 的磁化率,且

$$x = \rho x_m \quad (4)$$

式中 x_m 是质量磁化率, ρ 是密度。

对于弱磁性物质 Si 和 Al, 因为 x_1 和 x_2 很小 ($\ll 1$), 因此 $(1+x_1)^2$ 和 $(1+x_2)^2 \approx 1$, 式(3)可简化为

$$F_v = (x_1 - x_2) \frac{1}{\mu_0} B_z \frac{dB_z}{dz} \tag{5}$$

单位体积的有效重力为

$$G_v = (\rho - \rho_2)g \tag{6}$$

式中 G_v 是单位体积的 Si 所受的有效重力, ρ 是 Si 的密度, ρ_2 是 Al 的密度, g 是重力加速度($g=9.8 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$)。

根据表 1 的数据计算可得 Si 颗粒所受到的磁悬浮力和与重力的合力, 如表 2 所示。其中, 正号表明 Si 颗粒受到向下的力, 负号为向上的力。Si 颗粒受到向上的合力则向上偏聚, 否则向下偏聚。比较 Si 所受单位体积磁化力 F_v 和有效重力 G_v , $\frac{F_v}{G_v} = \left| \frac{-2.14 \times 10^5}{-3.62 \times 10^3} \right| = 59.12$, 说明实验条件下 Si 所受磁化力 F_v 的绝对值约是 Si 所受有效重力 G_v 的 59 倍。

表 1 物质的物性参数

Table 1 Physical properties of substances			
Substance	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$x_m / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	$\chi / 10^{-4}$
Si	2.33×10^3	$-3.9 \times 4\pi \times 10^{-9}$	-1.14
Al	2.699×10^3	$16.5 \times 4\pi \times 10^{-9}$	5.59

表 2 Si 颗粒所受的磁悬浮力

Table 2 Levitation force applied on silicom particle			
$B_z \cdot dB_z / dz / (\text{T}^2 \cdot \text{m}^{-1})$	$F_v / (\text{N} \cdot \text{cm}^{-3})$	$G_v / (\text{N} \cdot \text{cm}^{-3})$	$(F_v + G_v) / (\text{N} \cdot \text{cm}^{-3})$
400	-2.14×10^5	-3.62×10^3	-2.18×10^5
-400	2.14×10^5	-3.62×10^3	2.10×10^5

由以上公式可知初晶硅颗粒所受磁化力随直径立方成正比, 而粘滞阻力与直径平方成正比, 因此体积越大的初晶硅所受合力越大, 迁移的速度越大, 因此较大的初晶硅最早迁移到试样的边缘; 反之, 体积越小的初晶硅所受合力越小, 迁移的速度越小, 因此较小的初晶硅形成了中部的过渡层。

抗磁性物质 Si 的磁化率 $x_1 < 0$, 顺磁性物质 Al 的磁化率 $x_2 > 0$, 于是 $(x_1 - x_2) < 0$, 在磁场中心上方的梯度场中, $B_z \cdot dB_z / dz > 0$, 故 $F_v < 0$, 所受

磁化力 F_v 的方向向上; 反之, 在磁场中心下方的梯度场中, $B_z \cdot dB_z / dz < 0$, 故 $F_v > 0$, 所受磁化力 F_v 的方向向下。因此, 在磁感应强度和磁场梯度的乘积 $B_z \cdot dB_z / dz$ 的最大(正)位置($B_z \cdot dB_z / dz$ 最大点), Si 克服重力向上部聚集; 反之, 在 $B_z \cdot dB_z / dz$ 的最小(负)位置($B_z \cdot dB_z / dz$ 最小点), Si 都集中在下部。

3.2 初晶硅在磁场中的细化

众所周知, 合金凝固组织细化的机制有: 减小临界晶核尺寸, 促进形核, 增加形核率; 加入变质剂, 增加形核; 枝晶等晶粒受流动、振动、温度波动等作用而破碎, 使晶粒增殖; 快速冷却, 增加过冷度; 抑制扩散和晶粒生长。

10 T 均匀磁场强烈地抑制了金属熔体中的对流, 而此时 Si 颗粒仍然得到细化, 说明磁场不是通过影响流动而细化晶粒。同样, 强磁场对 Si 颗粒没有破碎及使之增殖细化的作用。曾有报道认为强磁场加速了传热^[15], 但本实验的凝固降温曲线表明, 磁场对冷却速度影响很小, 所以强磁场不是通过加速传热来细化晶粒的。

比较有无磁场下凝固的 Si 颗粒的分布曲线(图 5 和图 6)可知, 无磁场作用时初生硅颗粒全部分布在试样表层, 而施加磁场的初生硅颗粒较为均匀地分布在试样中。这说明无磁场凝固时, 初生硅首先在试样表面形核(此处模壁提供形核场所), 金属熔体中的自然对流将熔体内部的 Si 溶质或者随后降温中内部生成的核心带到试样表层, 加速该处 Si 颗粒的长大, 而内部基本没有初生硅保留下来, 因此形成试样表层为粗大 Si 颗粒而内部基本没有初生硅的分布。施加强磁场后, 金属熔体内自然对流大大减弱, 即使试样表层首先形核, 因无 Si 原子或颗粒的补充, 也难以长大。而内部形成的核心一方面受强磁场抑制运动的作用, 另一方面受磁化作用(下面详述), 互相接触较少, 在消耗掉周围的 Si 溶质后也难以进一步长大, 因此形成较细晶粒。强磁场也会对体系施加磁化能从而改变其热力学状态, 进而影响其形核, 这方面研究仍需深入探讨。梯度强磁场使得初生硅颗粒向一个方向迁移聚集, 似乎应促进颗粒的长大粗化, 但实验结果表明此时初生硅仍为细化, 并且颗粒的间距较为均匀。这一方面是因为颗粒的尺寸相近, 不易发生 Oswald 粗化过程, 另一方面可能与 Si 的磁性相关。Si 为抗磁性物质, 在强磁场中受到磁化后互相排斥, 因此难以互相接触碰撞, 使其保持均匀的间距, 减缓粗化

过程, 因此晶粒较为细小。

4 结论

1) 在梯度强磁场下 Al-Si 过共晶合金中初生硅将发生偏聚, 偏聚方向受磁感应强度和磁场梯度的乘积 $B_z \cdot dB_z/dz$ 的方向控制。

2) 在强磁场中结晶的初生硅的形态发生了明显的改变, 由板片状转变为块状, 并显著细化, 这与强磁场的抑制对流和磁化作用相关。

REFERENCES

- [1] Mikelson A E, Karklin Y K. Control of crystallization processes by means of magnetic fields [J]. J Cryst Growth, 1981, 52: 524 - 529.
- [2] Rango P D, Lee M, Lejay P, et al. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field [J]. Nature, 1991, 349: 770 - 775.
- [3] Farrel D E, Chandrasekhar B S, De Guire M R, et al. Superconducting properties of aligned crystalline grain of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [J]. Physical Review B, 1987, 36 (7): 4025 - 4027.
- [4] Moreau R. Magnetohydrodynamics [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. 77 - 82.
- [5] Yasuda H, Ohnaka I, Yamamoto Y. Alignment of BiMn crystal orientation in Bi20at% Mn alloys by laser melting under a magnetic field [J]. Materials Transactions, 2003, 44(1): 2207 - 2214.
- [6] Kimura T. Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application [J]. Polymer Journal, 2003, 35(11): 823 - 828.
- [7] Legrand B. Orientation by solidification in a magnetic field a new process to texture SmCo compounds used as permanent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1997, 173: 20 - 26.
- [8] Tournier R. Method for Preparing a Very High Quality Magnetic Material [P]. US 5366566, 1994.
- [9] 王 晖, 任忠鸣, 邓 康. 强磁场 BiMn 合金两相区中 MnBi 相凝固组织的影响 [J]. 金属学报, 2002, 38 (1): 41 - 46.
WANG Hui, REN Zhong-ming, DENG Kang. Effects of a static magnetic field on solidification structure of MnBi phase in semisolidified BiMn alloy [J]. Acta Metall Sin, 2002, 38(1): 41 - 46.
- [10] 李 喜, 任忠鸣, 王 晖. 强磁场下 BiMn 合金中形成的 MnBi 相凝固组织 [J]. 金属学报, 2004, 40(1): 40 - 45.
LI Xi, REN Zhong-min, WANG Hui. Ring-like solidification structure of MnBi phase in BiMn alloy under a high magnetic field [J]. Acta Metall Sin, 2004, 40(1): 40 - 45.
- [11] Beaunon E, Tournier R. Levitation of organic materials steady shine [J]. Nature, 1991, 349(7): 470.
- [12] Kensuke S, Norihisa W, Asai S. Elimination of inclusions in a molten metal by using a high magnetic field [A]. Second International Conference on Processing Materials for Properties [C], San Francisco: TMS, 2000. 565.
- [13] Tahashi M, Sassa K, Asai S. The effect of a high magnetic field on surface aspect of vapor-deposited films of bismuth and zinc [J]. Materials Transactions, 2002, 43(11): 2813.
- [14] 任忠鸣, 苏 辉, 金俊泽. 合金在磁场中凝固时生成的特殊表面 [J]. 金属学报, 1990, 26: B374 - B376.
REN Zhong-ming, SU Hui, JIN Jun-ze. Strich layer formation during directional solidification of Al-Si eutectic alloy in electromagnetic field [J]. Acta Metall Sin, 1990, 26: B374 - B376.
- [15] Yutaka K, Kouichi T, Ikuto M, et al. Anisotropic effect of magnetohydrodynamics on metal solidification [J]. ISIJ Int, 1990, 30(1): 3 - 8.

(编辑 龙怀中)