

永磁场对金合金二次枝晶臂间距和析出相的影响

张俊凯^{1,2}, 厉英^{1,2}

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 辽宁省冶金传感器及技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 将旋转永磁场应用于金合金的制备过程中, 研究不同转速永磁场对金合金二次枝晶臂间距和析出相的影响规律, 同时探讨其机理。结果表明: 旋转永磁场可以使金合金凝固组织明显细化, 显著降低了合金的二次枝晶臂间距, 但过高的永磁体转速使合金熔体的集肤效应显著增大, 减小了永磁场的作用范围, 使熔体心部磁感应强度减小, 二次枝晶臂间距反而增大。对金合金施加永磁搅拌提高了枝晶间富金相的面积分数, 转速 300 r/min 时金合金富金相含量最多, 为 5.07%, 比未施加永磁搅拌的金合金高出近 59.4%。

关键词: 永磁场; 析出相; 金合金; 二次枝晶臂间距

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2857-04

金合金具有优异的抗氧化耐腐蚀性能, 小而稳定的接触电阻, 同时其热稳定性和生物相容性较好, 因此被广泛应用于电接触材料、牙科材料、导电材料、测温材料和装饰材料等^[1-5]。常规铸造工艺制备的金合金枝晶组织较为粗大, 常伴随着严重的宏观偏析、缩松缩孔、裂纹等铸造缺陷^[6,7]。因此, 改善金合金铸锭的质量, 提高金合金的机械性能成为广大学者的研究方向。

通常细化晶粒的方法主要为添加形核剂、机械搅拌、磁力搅拌等, 其中磁力搅拌由于不污染熔体, 搅拌强度易控等优点受到广泛研究^[8,9]。相对于已大量应用和报道的电磁搅拌技术, 基于旋转永磁场的永磁搅拌技术在材料凝固过程中的影响却鲜有报道。1992 年, 法国学者 C. Vives^[10]首次采用永磁搅拌装置制备铝合金, 研究发现永磁搅拌可明显细化晶粒, 与电磁搅拌相比, 设备简单, 不需要通水冷却, 在铝合金连铸过程中具有广泛应用前景。X. D. Wang 等^[11]采用一对弧形 NbFeB 永磁体分别产生旋转和行波磁场, 研究不同类型永磁场对合金凝固过程的影响, 发现行波磁场可以显著改善铸坯的表面质量, 同时洛伦兹力的大小可以被永磁体转速、磁体与熔体的距离所调节。Jie Zeng 等^[12]研究了不同转速下($\omega=60, 120, 150$ r/min)永磁场对 Sn-20%Pb (质量分数) 合金微观组织的影响, 发现随着转速的增大, 合金凝固组织被显著细化, 但对较大转速下永磁场对合金微观组织的影响却不曾探讨。

本实验通过在金合金凝固过程中施加不同转速的

永磁场, 研究旋转永磁场参数变化对金合金枝晶组织的影响规律, 特别是较大转速对二次枝晶臂间距及析出相的影响, 同时探讨不同转速下永磁场对金合金的细化机理。

1 实验

本实验原料为金(99.99%, 质量分数)、铜粉(99.99%)、锌粉(99.95%)、钇粉(99.95%)、钴粉(99.95%)、铝丝(99.95%)和钢粒(99.95%)。金合金的成分如表 1 所示。

搅拌器主体为一对磁极 N-S 分布的 NbFeB 永磁体, 其间距为 65 mm, $(BH)_{\max}$ 为 400 kJ/m³, 工作温度可达 453 K。由交流电机带动永磁体旋转, 变频器调节永磁体转速。永磁搅拌器中心磁感应强度为 5×10^{-2} T, 转速分别设置为 0(未施加永磁搅拌), 300, 600, 900 r/min。

图 1 为自行设计的金合金熔铸装置。熔炼前, 需向装置中通入惰性气体 5 min 以排净装置内空气, 防止合金在熔炼过程中氧化。熔炼温度为 (1723 ± 10) K, 保温 5 min 使熔体充分合金化。其后送入搅拌器中心施加永磁搅拌, 搅拌时间为 30 s。熔炼所用石墨坩埚

表 1 金合金的成分

Table 1 Chemical composition of gold alloy ($\omega/\%$)						
Au	Cu	Zn	Co	In	Al	Y
58.5	36.3	2.0	0.5	1.0	1.0	0.7

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(51274057, 51474057)

作者简介: 张俊凯, 男, 1986 年生, 博士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83688995, E-mail: junkaizhang@foxmail.com

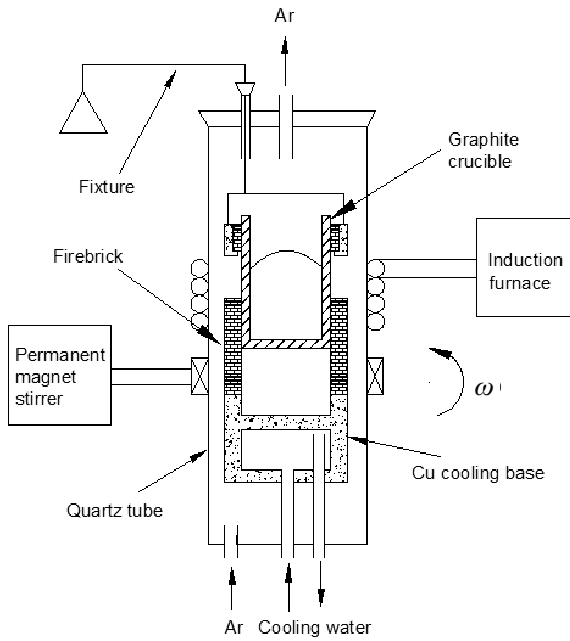


图 1 金合金永磁搅拌熔炼装置示意图

Fig.1 Schematic of permanent magnetic stirring equipment for gold alloy

内径为 8 mm，壁厚 4 mm，试样质量为 7 g。试样经研磨抛光后采用王水腐蚀，腐蚀时间为 20~30 s，腐蚀剂现配现用。

采用日本岛津 SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)及附带的 X 射线能谱仪(EDS)进行金合金枝晶形貌观察和元素分析，通过 Image-Pro Plus 软件测量合金二次枝晶臂间距和析出相面积分数，X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)进行金合金物相分析。

2 结果与分析讨论

2.1 永磁场金合金枝晶组织的细化

众所周知，二次枝晶臂间距通常与材料的物理化学性能有关，较小的二次枝晶臂间距可以显著提高合金的硬度和耐蚀性，同时凝固组织的成分偏析也较小。图 2 为不同永磁体转速下制备的金合金微观组织背散射电子照片，由图可见，未施加永磁搅拌(图 2a)的金合金枝晶组织非常发达，一次枝晶主干较为粗大，存在枝晶“搭桥”现象，枝晶尺寸分布极为不均匀，并含有一定程度的缩松缩孔和裂纹等铸造缺陷。施加永磁搅拌后(图 2b)，金合金枝晶组织被显著细化，枝晶尺寸分布较为均匀，没有明显的内部缺陷，但随着转速的升高(图 2d)，金合金枝晶组织反而变得粗化，一次枝晶主干较为发达，尺寸分布不均匀。

图 3 为不同转速下金合金凝固组织二次枝晶臂间

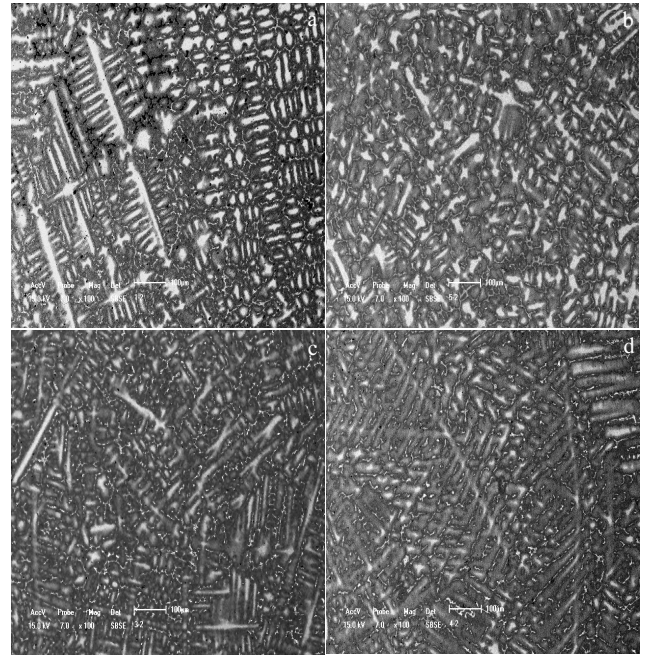


图 2 不同永磁场转速下金合金微观组织背散射电子照片

Fig.2 Backscattered electron images of gold alloy obtained under different rotating speeds: (a) 0 r/min, (b) 300 r/min, (c) 600 r/min, and (d) 900 r/min

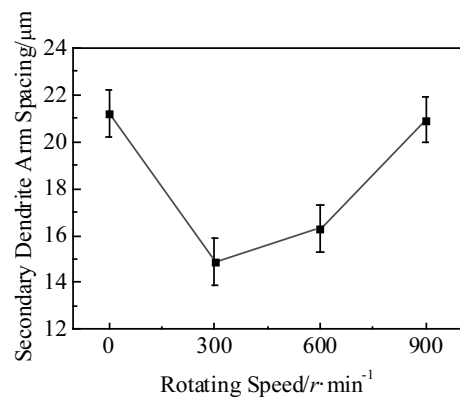


图 3 不同转速下金合金二次枝晶臂间距

Fig.3 Secondary dendrite arm spacing of gold alloy obtained under different rotating speeds

距，由图可知，随着转速的升高，二次枝晶臂间距呈先减小后增大的趋势。未施加永磁搅拌(0 r/min)的金合金二次枝晶臂间距(λ_2)最大，为 21.23 μm 。永磁体搅拌速度为 300 r/min 时金合金枝晶组织的 λ_2 最小，为 14.90 μm 。但当转速升高到 900 r/min 时， λ_2 增大到 20.94 μm 。不同于以往的研究^[12]，我们认为，永磁体转速对合金的细化效果存在一个最优值，当施加的转速低于这个最值时，二次枝晶臂间距随着转速增加而减小，而当转速高于这个最值时， λ_2 则逐渐增大直至

接近于未施加搅拌的尺寸。通常，永磁搅拌可以激起熔体的强烈对流，提高非均匀形核比例，均衡熔体的温度场和浓度场，从而达到细化晶粒，提高熔体补缩能力的作用^[13,14]。

对熔体起搅拌作用的主要为切向洛伦兹力，其与磁感应强度的平方和永磁体转速成正比^[11]，而永磁体转速升高显著改变了熔体内磁场的分布，即集肤深度为^[15]

$$\delta = \sqrt{\frac{60}{\sigma\mu p r \omega}} \quad (1)$$

式中， σ 为电导率(S/m)， μ 为磁导率(H/m)， p 为旋转磁场的极对数， ω 为转速(r/min)。式(1)表明，集肤深度随着转速的增加而减小，即旋转永磁场对熔体的作用范围缩小，过高的转速使熔体的集肤效应显著增大，从而使熔体心部磁感应强度减小。同时，较高的转速亦加大了熔体的粘滞效应，使旋转磁场和熔体之间的转速差随之增加，从而减弱了旋转磁场对熔体的搅拌效果^[16]。

2.2 永磁场对金合金析出相的影响

Au 与 Cu 都为面心立方结构，彼此易形成连续固溶体，金铜固溶体中，随着 Cu 元素质量分数升高，固溶体的点阵常数从纯金的 0.40786 nm 逐渐降低到纯铜的 0.36150 nm^[17]。图 4 为金合金 XRD 图谱。由图可见，金合金的基体相 α_1 和析出相 α_2 同为面心立方固溶体，由于块体试样存在一定程度的择优取向，因此不同转速制备的金合金试样在相同峰位上其峰强会有所不同。

图 5 为析出相 α_2 的 SEM 背散射电子照片和化学成分分析。由图可见，亮白色富金相 α_2 由枝晶间析出，呈条纹状结构，其成分主要为 Au 和 Cu 元素，300 r/min 制备的金合金其析出相 α_2 具有最高的金含量，为 88.47%，而未施加永磁搅拌的金合金其析出相 α_2 金含量最低，为 82.35%。同时，采用 Image-Pro Plus 软件统计不同转速下金合金枝晶间富金相的面积分数，其结果如图 6 所示。从图中可以发现，随着转速增加，横截面上富金相面积分数呈先增大后减小的趋势，与二次枝晶臂间距随转速变化趋势相反，转速为 300 r/min 的金合金富金相 α_2 面积分数最大，为 5.07%，未加永磁搅拌的为 3.18%，比未施加永磁搅拌的金合金高出近 59.4%，当转速提高为 900 r/min 时，富金相面积分数与未施加永磁搅拌的相差不大。因此作者认为，对金合金施加一定转速的永磁场在细化枝晶组织的同时可以显著提高金合金富金相的面积分数，由枝晶间析出的 α_2 相因其富含大量的 Au 元素而具有较高的耐蚀性和塑性，同时，300 r/min 的金合金枝晶组织最为细小，枝晶尺寸分布也较均匀，亦使枝晶间析出的富金相 α_2 分布较为均匀，可以有效强化金合金基体，起到弥散强化的作用。

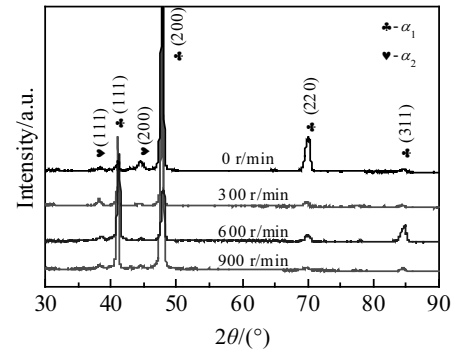


图 4 金合金 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of gold alloy under different rotating speeds

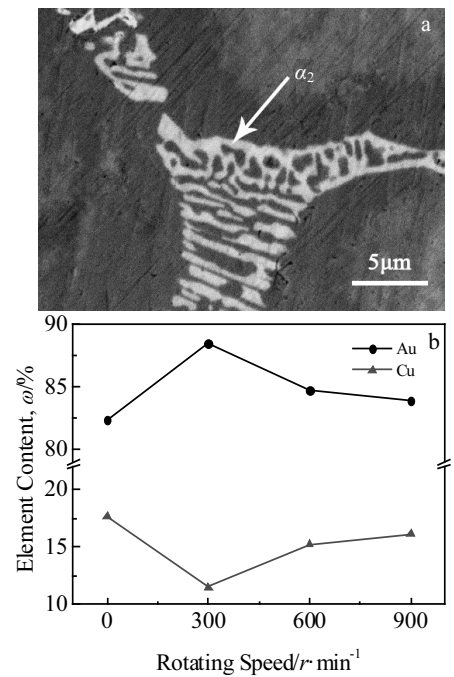


图 5 富金相 α_2 的 SEM 照片和化学成分变化

Fig.5 SEM micrograph and chemical composition analysis of the α_2 phase

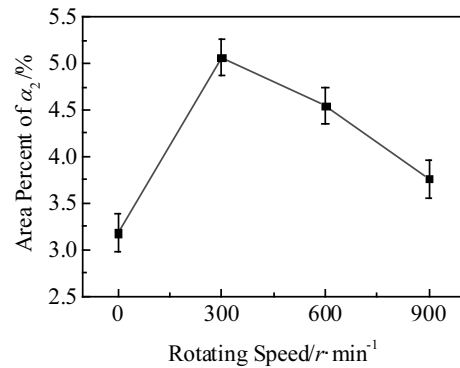


图 6 不同转速下金合金析出相 α_2 的面积分数

Fig.6 Area percent of α_2 obtained under different rotating speeds

3 结 论

1) 旋转永磁场可以使合金熔体感生洛伦兹力, 激起熔体强烈对流, 减小固液界面前沿温度梯度, 均匀了熔体的温度和浓度场, 同时易于折断枝晶分枝, 提高非均匀形核比例, 从而细化枝晶组织, 降低二次枝晶臂间距。

2) 过高的永磁体转速使合金熔体的集肤效应显著增大, 减小了永磁场的作用范围, 从而使熔体心部磁感应强度减小。同时, 较高的转速亦加大了熔体的粘滞效应, 使旋转磁场和熔体之间的转速差随之增加, 从而减弱了旋转磁场对熔体的搅拌效果。

3) 永磁搅拌技术可以提高金合金富金相 α_2 面积分数, 采用 300 r/min 制备的金合金其富金相 α_2 面积分数为 5.07%, 而未施加永磁搅拌的金合金为 3.18%, 当转速提高为 900 r/min 时, 其 α_2 相面积分数与未施加永磁搅拌的相差不大。

参考文献 References

- [1] Ren Wanbin, Du Yingwei, Cui Li *et al.* *Wear*[J], 2014, 321: 70
- [2] Helmut K, Richard J H, Christopher W C. *Gold Bull*[J], 2003, 36(3): 93
- [3] Stephanie P L, Sigurd W, Huang Z Y *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2003, 82(15): 2404
- [4] Liu Jingbei, Liu Yanhui, Gong Pan *et al.* *Gold Bull*[J], 2015, 48(3): 111
- [5] Matthew C D, Thomas A D, Mitsunori H *et al.* *Langmuir*[J], 2007, 23(5): 2414
- [6] Ning Yuantao(宁远涛). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2007, 28(2): 57
- [7] Zhang Zhiqiang(张志强), Le Qichi(乐启炽), Cui Jianzhong(崔建忠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1467
- [8] Metan V, Eigenfeld K, Rabiger D *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 487(1-2): 163
- [9] Wang Kuaishe(王快社), Wang Wen(王文), Guo Wei(郭韡) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1275
- [10] Vives C. *Metall Trans B*[J], 1992, 23(2): 189
- [11] Wang X D, Li T J, Fautrelle Y *et al.* *J Cryst Growth*[J], 2005, 275(1-2): e1473
- [12] Zeng Jie, Chen Weiqing, Yan Wei *et al.* *Mater Des*[J], 2016, 108: 364
- [13] Zhang Qin(张勤), Zhang Junkai(张俊凯), Li Ying(厉英) *et al.* *Journal of Wuhan University of Science and Technology* (武汉科技大学学报)[J], 2014, 37(1): 27
- [14] Jin Wenzhong(金文中), Bai Fudong(白富栋), Li Tingjiu(李廷举) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 784
- [15] Guo Jianshe(郭建设), Zhao Qian(赵倩), Hou Xiaoguang(侯晓光) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2012, 26(3): 267
- [16] Mao Weimin(毛卫民), Zhen Zisheng(甄子胜), Chen Hongtao(陈洪涛). *Special Casting and Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2005, 25(9): 538
- [17] Zhao Huaizhi(赵怀志), Ning Yuantao(宁远涛). *Aurum*(金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 165

Effects of Permanent Magnetic Field on Secondary Dendrite Arm Spacing and Precipitate Phase of Gold Alloy

Zhang Junkai^{1,2}, Li Ying^{1,2}

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Liaoning Key Laboratory for Metallurgical Sensor and Technology, Shenyang 110819, China)

Abstract: The permanent magnetic field was applied to prepare gold alloy and the influences of permanent magnetic field on secondary dendrite arm spacing and precipitate of gold alloy were discussed. The results show that the rotating magnetic field remarkably refines the microstructure and reduces secondary dendrite arm space of the gold alloy. However, a too high rotating speed can increase the skin effect of the molten metal and lower the magnetic flux density of the centre, thereby increasing secondary dendrite arm space. The area percent of α_2 can be increased by the rotating magnetic field. At 300 r/min, the gold alloy has the highest area percent of α_2 , which is 59.4% higher than that without permanent magnetic field.

Key words: permanent magnetic field; precipitate; gold alloy; secondary dendrite arm spacing

Corresponding author: Li Ying, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83688995, E-mail: liying@mail.neu.edu.cn