

特约专栏

静磁场下热电磁效应及其对凝固组织的影响

李 喜, 任忠鸣

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 由于塞贝克效应, 当施加一个温度梯度时, 在凝固界面将会产生一个热电流。在磁场下定向凝固过程中热电流和静磁场相互作用将会产生一个显著的热电磁力。此磁力将会诱发各种现象, 比如液体搅拌、固相运动以及固相受力。由于在金属的凝固过程中常常存在温度梯度, 这些效应将会普遍存在。在较小和适度的磁场下热电磁力将促进液体的流动, 在较强的磁场下其将抑制液体的流动。另外, 热电磁流有多尺度效应, 即尺度越小, 抑制液体流动所需的磁场越高。至今, 已经完成了大量涉及多种合金的实验, 所有的实验结果均表明在凝固前沿和糊状区均存在热电磁流。热电磁流动显著地影响凝固过程中微观和宏观偏析、凝固组织以及糊状区晶界结构。热电磁流动的方向以及相应的偏析可以通过改变磁场的方向而被控制。另一方面, 作用于固相的热电磁力也将显著地影响固相凝固组织, 表现为固相所受的热电磁力导致枝晶的断裂、枝晶碎片的运动和柱状晶-等轴晶转变等。近年来, 同步辐射 X 射线成像技术被应用于实时观测在横向磁场下定向凝固过程中枝晶的生长行为, 观察在磁场下枝晶发生断裂和枝晶碎片沿一定方向运动的行为, 这进一步证实了磁场下热电磁效应在凝固过程中显著地影响凝固组织。

关键词: 静磁场; 定向凝固; 热电磁效应; 凝固组织

中图分类号: TM153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)06-0349-06

Thermoelectric Magnetic Effect and Its Effect on the Solidification Structure under Static Magnetic Fields

LI Xi, REN Zhongming

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The thermo-electric currents are due to the Seebeck effect when temperature gradients exist in the material. Interaction between thermo-electric currents and static magnetic fields generate significant thermoelectric magnetic forces during directional solidification under magnetic fields. Those forces may produce various phenomena like pumping, stirring in liquid metals as well as solid motions, stresses in the solid metal. Those effects may be encountered especially during the solidification of metallic materials because of the existence of significant temperature gradients. In liquid metals the static magnetic field enhances thermoelectric magnetic convection at moderate intensity but also damps thermoelectric magnetic convection when it is strong enough. Moreover, it was found that the thermoelectric magnetic effect owns multi-scales effect, the smaller the length scales are (for example when primary or secondary dendrite arm spacings are considered), the higher the magnetic field strength is needed to damp the thermoelectric magnetic convection. So far, many solidification experiments on various types of alloys were carried out. The experiments showed that thermoelectric magnetic convection occurred both in the liquid bulk and in the deep mushy zone. Thermoelectric magnetic convection may strongly influence the micro-macro segregation patterns, the solidification structures and grain boundary structure of the mushy zone. The flow pattern and the segregations accordingly may be controlled by changing the orientation of the applied magnetic field, i. e. axial or transverse. Furthermore, the thermoelectric magnetic forces on the solid promote the appearance of direct columnar-to-equiaxed transitions thanks to the possible enhanced fragmentation of the dendrites. Such mechanisms are recently partly observed by X-ray in situ observations, where dendrite fracture as well as detachment of grains along with horizontal motions were observed. This further confirms that the thermoelectric magnetic effects significantly influence the solidification structure during directional solidification under the magnetic field.

Key words: static magnetic field; directional solidification; thermoelectric magnetic effect; solidification structure

收稿日期: 2014-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271109, 51171106);
上海市教委项目(东方学者); 国家“973”项目
(2011CB610404)

第一作者及通讯作者: 李 喜, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,
Email: lx_net@sina.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.06.05

1 前 言

在定向凝固的过程中, 静磁场能够显著地减小热溶质对流, 这一认识已经被广泛地证实和接受^[1-4]。然而, 在凝固过程中, 常常呈现一些新现象。这些新现象

很难用过去的磁场对流动的抑制来解释。例如, Lehmann 等^[5]在水平定向凝固过程中施加竖直方向的磁场, 研究了 Cu-Ag 和 Al-Cu 两种合金体系。他们发现: 随着磁通密度的提高, 树枝晶由无磁场凝固的规则形态逐渐变得不规则, 并出现“斑块”状组织; 继续提高磁通密度, 则枝晶组织重新变得规则起来, 枝晶间距明显增大。Boettinger^[6]和 Tewari^[4]分别对 Pb-Sn 合金进行了研究, 前者在定向凝固过程中分别施加 0.1 T 的轴向和径向的磁场, 发现磁场对组织形貌和宏观偏析并没有影响; 后者在定向凝固的过程中施加 0.45 T 的径向磁场, 发现胞晶列发生了严重扭曲。Moreau 等^[7]在 Bi-60% Sn (质量分数) 合金定向凝固过程中施加 0.55 T 轴向磁场, 所得试样中枝晶组织粗化、孔隙变大, 表明糊状区内存在明显的流体流动。他们认为枝晶间的空隙太小, 应当被归功于热电磁流效应。因为在磁感应强度较小 (<1 T) 的情况下, 电磁制动所起到的作用很小。即当施加一个温度梯度时, 塞贝克-汤姆生 (Seebeck-Thomson) 效应将会产生一个热电流。当施加一个磁场时, 由于磁场和热电流相互作用将形成一个热电磁力。此力可以诱发各种现象, 比如液体搅拌、流动以及固相受力。由于温度梯度的存在, 在金属的凝固过程中常常会遇到这些效应。近几年已经在理论和实验上进行了一些研究。本文主要回顾了近年来有关凝固过程中热电磁效应的一些理论分析和实验证据, 重点介绍了作用于固相的热电磁力对凝固组织的影响。

2 热电磁效应

所有金属在凝固过程中如果存在一个沿着界面非零温度梯度分量, 由于塞贝克效应, 在凝固界面将会形成热电流。当施加磁场时, 热电流和磁场相互作用, 将会在凝固界面形成一个洛伦兹力 (热电磁力)。图 1 为定向凝固过程中施加纵向磁场, 凸起凝固界面和枝晶界面形成的热电流和热电磁力的示意图。热电磁力作用于液相将诱发液体的流动。需要强调的是, 热电磁效应将作用于各个尺度, 例如, 试样尺度 R , 一次枝晶臂间距尺度 λ_1 和二次枝晶臂间距尺度 λ_2 。以前的工作^[8]从理论上评估了热电磁力随磁场强度的变化规律, 发现在适合的磁场下, 热电磁力的大小可表示为式(1):

$$F \propto \sigma SGB \quad (1)$$

对不同尺度上的热电磁流进行理论分析和评估, 发现热电磁流的速度与尺度具有密切的关系。在较低和适合的磁场下, 热电磁流速的上限可以通过热电磁力和惯量平衡获得, 如式(2):

$$U_1 \propto \left(\frac{\sigma SGB\lambda}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中 G , λ , σ , ρ 分别表示温度梯度、系统典型尺度、液体的导电率及液体密度。

在较强的磁场下, 由于哈特曼效应, 热电磁流与磁场的关系如式(3):

$$U_2 \propto \frac{SG}{B} \quad (3)$$

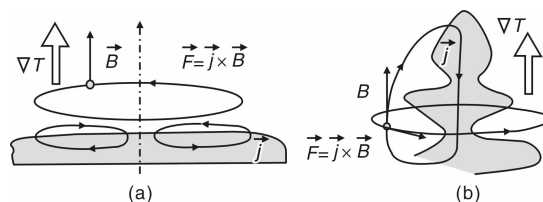


图 1 在定向凝固过程中施加轴向磁场形成的热电流和热电磁力示意图: (a) 凸起凝固界面, (b) 枝晶界面

Fig. 1 Sketch of the electrical current distribution and the corresponding thermoelectric magnetic forces in an axisymmetric geometry at a protruding liquid-solid interface (a) and around a dendrite (b)

热电磁流速随磁场强度的变化如图 2 所示。不难理解, 如果磁场强度足够强, 热电磁流动将被抑制。另外, 可以看出在两曲线的相交处 $u_1(B_{\max}) = u_2(B_{\max})$, 存在一最大热电磁流速值和与这一最大值相对应的最大磁场强度 B_{\max} 。表 1 为不同尺度 (坩埚, 一次枝晶臂和二次枝晶臂) 下的最大热电磁流速及其相对应的最大磁场强度。热电磁流动速度的最大值对应于磁场对液体流动变得显著时的磁场强度。

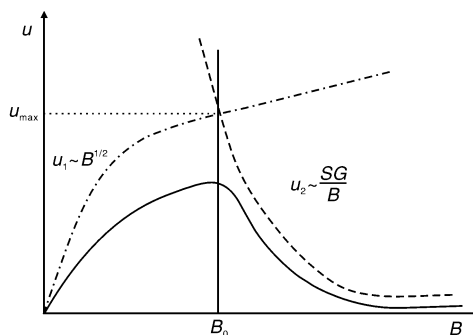


图 2 热电磁流动速度随磁场强度变化的示意图

Fig. 2 Sketch showing the velocity evolution of the thermoelectric magnetic convection as a function of the magnetic field intensity

另外, 热电磁力也会作用于液-固界面附近的固相和枝胞晶上。图 3 为定向凝固过程中施加纵向磁场在枝胞晶上形成的热电磁力示意图和计算所得热电磁力。其中, 图 3b 为 10 T 磁场下在 Al-Cu 合金枝胞晶上垂直纸面的热电磁力等值模拟图, 在模拟图中, 深色部分代表进入纸面的方向, 可以看出在枝胞晶的顶部和底部产生

了热电磁力, 其值可达 10^6 N/m^3 。热电磁力会形成扭矩和应力, 有可能导致枝胞晶断裂和破坏枝晶体的生长。

表1 Al-Cu 合金在定向凝固过程中不同尺度的热电磁流速最大值及其对应的磁场强度 ($G=63 \text{ K/cm}$, $\rho=2\,400 \text{ kg/m}$, $S_L=2 \times 10^{-6} \text{ V/K}$, $\sigma_L=3.8 \times 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

Table 1 The maximal values of thermoelectric magnetic convection on various scales during directional solidification of Al-Cu alloys and the magnetic field intensity corresponding to the maximal values of thermoelectric magnetic convection

	$\lambda=2\,000 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda=\lambda_1=200 \text{ } \mu\text{m}$	$\lambda=\lambda_2=1 \text{ } \mu\text{m}$
B_{\max}/T	0.158	0.34	25 *
$U_{\max}/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	80	40	0.5 *
Hartmann number, Ha	12.6	2.71	1.0

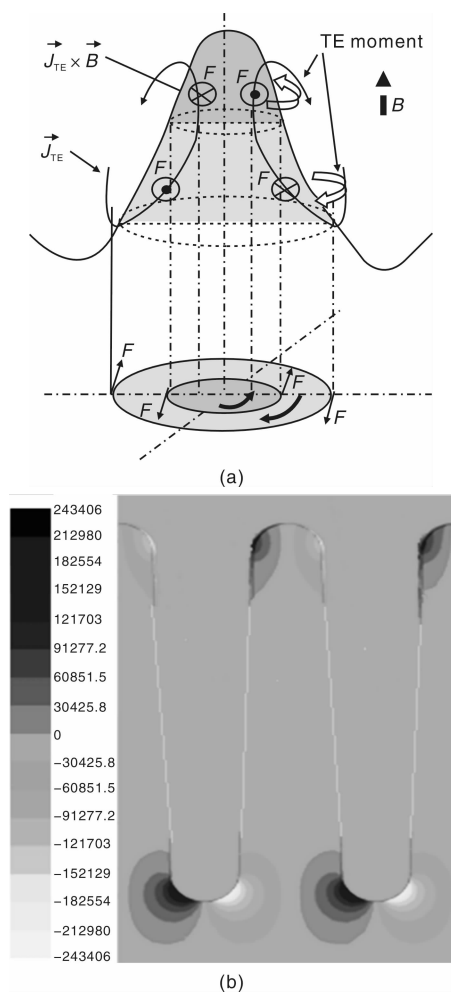


图3 在定向凝固过程中施加纵向磁场下在枝胞晶上形成的热电磁力(a)和10 T磁场下在Al-Cu合金中枝胞晶上的计算热电磁力(b)示意图

Fig. 3 Sketch views of thermoelectric magnetic force(a) and computed thermoelectric magnetic force(b) applied on the cell/dendrite under a magnetic field parallel to the solidification direction

3 凝固前沿的热电磁流动

3.1 纵向磁场

施加纵向磁场时, 在凝固界面前沿和枝胞晶间的液体中会产生热电磁流动。图4a为定向凝固过程中施加纵向磁场在枝胞微观尺度和坩埚尺度上存在的环形热电磁流动以及由热电磁流动引起的二次流。此流动将使得较重的溶质向试样的边缘迁移, 在试样的周边形成溶质富集区, 液-固界面将凸起。图4b为在0.3 T纵向磁场的作用下, Al-4.5% Cu(质量分数)合金在定向凝固过程中形成的固-液界面附近的凝固组织照片^[9]。发现磁场在定向凝固过程中极大地影响了凝固组织。在微观形貌上, 磁场使得枝晶间距变小; 在宏观形貌上, 磁场的作用使得凸起固-液界面形成。这应当归结于热电磁流

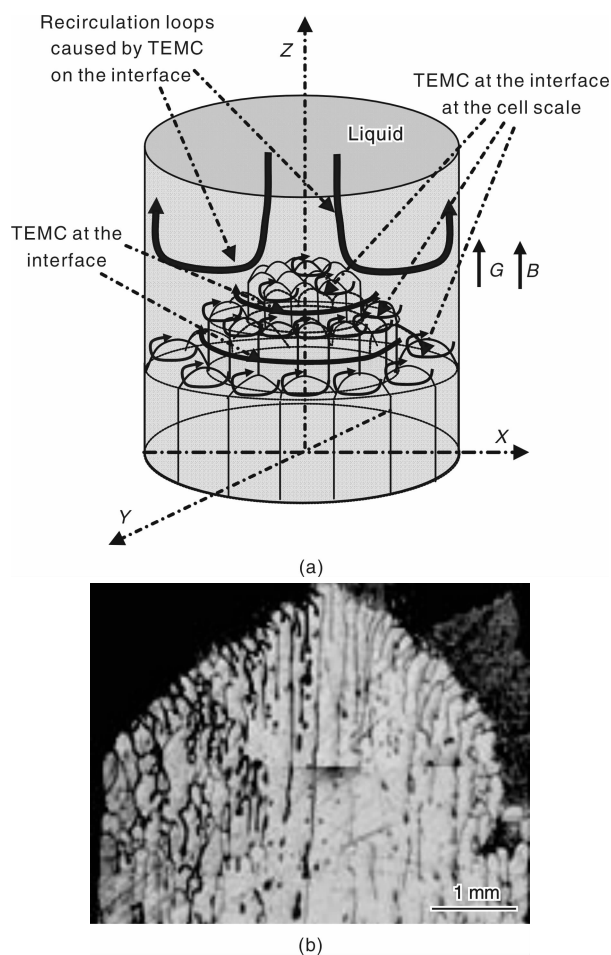


图4 热电磁流动示意图(a), 及在0.3 T纵向磁场的作用下Al-4.5% Cu合金定向凝固过程中形成的固-液界面附近的凝固组织照片(b)

Fig. 4 Schematic illustration of the convections at the macro-interface and the tip of cell/dendrite(a) and microstructure near the liquid-solid interface in directionally solidified Al-4.5% Cu alloy under a 0.3 T axial magnetic field(b)

及其引起的二次流影响了凝固过程中的传质和传热,使得较重的 Cu 溶质向试样的边缘迁移,在试样的周边形成 Cu 溶质富集区而形成凸起液-固界面。这一实验结果进一步证实,在磁场下定向凝固过程热电磁效应在影响凝固组织和溶质的分布中起着重要作用。

3.2 横向磁场

当磁场垂直于凝固方向时,热电磁流不再轴对称,而是如图 5a 所示朝单一方向。这样,在垂直于磁场的

子午平面上将会形成偏析,即溶质在试样一侧的富集。图 5b 为在 0.3 T 的横向磁场的作用下,Al-7% Si(质量分数)合金定向凝固过程中的固-液界面附近的纵向凝固组织照片^[10]。可以看出,在施加横向磁场后形成倾斜的固-液界面,同时共晶偏析区在试样一侧出现。以上的现象应当归因于形成如图 5a 所示的热电磁流动及其诱发的二次流。热电磁流动及其诱发的二次流使得溶质 Si 向试样的一侧移动,结果形成溶质 Si 的富集区。

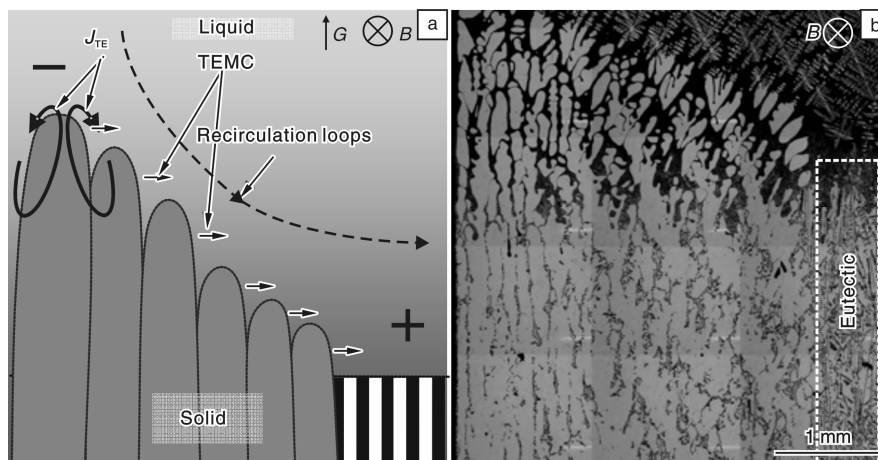


图 5 热电磁流动引发溶质富集并在试样一侧形成共晶区的示意图(a)及在 0.3 T 横向磁场的作用下 Al-7% Si 合金定向凝固过程中形成的固-液界面附近的凝固组织照片(b)

Fig. 5 Schematic illustration of the solute richness and the formation of the eutectic zone on one side of the sample (a) and solidification structure near the liquid-solid interface in directionally solidified Al-7% Si alloys under a 0.3 T transverse magnetic field (b)

4 糊状区的热电磁流动

热电磁力同样会引发在糊状区的液体流动。在作者课题组实验中已经观察到,热电磁流动足够影响糊状区溶质的分布和重新分配。图 6 为有/无磁场下 Al-0.85% Cu(质量分数)合金定向凝固过程中糊状区的横向凝固组织照片^[8]。可以看出,施加磁场后糊状区的横向凝固组织形成环状组织。这应当归结于在磁场作用下定向凝固过程中形成的热电磁流,此流动促使溶质重新分布和晶界融合。

5 固相所受热电磁力

热电磁力也会作用于液-固界面附近的固相和枝胞晶上。通常情况下固相的热导率高于液相,所以作用于固相的热电磁力高于液相。固相和热电磁力关系已经分别从模拟上和实验上进行了研究^[11]。将一个铜片放置在 Ga 合金中,并同时施加温度梯度和磁场,这样在铜片上将形成一个热电磁力并诱发一个力矩。实验观测到铜片旋转,并随着磁场强度的增加转速增加。另外,对一个单个球状颗粒在热电力作用下的运动行为也进行了

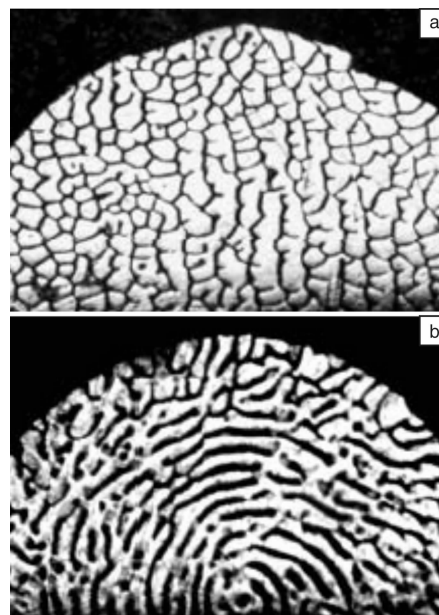


图 6 磁场作用下 Al-0.85% Cu 合金定向凝固过程中糊状区的横向凝固组织照片: (a) 0 T, (b) 0.3 T

Fig. 6 Transverse microstructure in the mushy zone in directionally solidified Al-0.85% Cu alloys under a magnetic field: (a) 0 T and (b) 0.3 T

研究。理论分析得出热电磁力的大小可表示为式(4)^[12]：

$$F = -\frac{4}{3}\pi R^3 \sigma_s S_s GB \left(\frac{2\sigma_l + \sigma_s K}{2\sigma_l + \sigma_s} \right) \quad (4)$$

式中 σ_l , σ_s , S_s , S_l , B , $K = \frac{\sigma_l S_l}{\sigma_s S_s}$ 分别表示为液、固两相的导电率, 液、固两相的热电常数和磁场强度。从式(4)可知, 固相所受的热电磁力与固相的物性(导电率, 热电常数)成正比, 与磁场方向和温度梯度的方向垂直, 在 10 T 的强磁场下其大小可达到 10^6 N/m^3 。作用于固相的热电磁力可使得枝晶断裂和枝晶碎片运动。为了研究固相受力和枝晶碎片运动行为, 同步辐射 X 射线成像技术被用于实时观测在横向磁场下定向凝固过程中枝晶的生长行为。图 7 为在 Al-4% Cu (质量分数) 合金定向凝固的过程中施加 0.1 T 的横向磁场同步辐射影像。从图 7 可以看出, 在磁场下枝晶发生断裂和枝晶碎片沿又向右方向运动, 箭头所指的方向为运动方向。

在施加磁场的定向凝固过程中, 枝晶上会产生如图 3 所示的热电磁力, 其大小可表示为式(5)：

$$F_s = \frac{-\sigma_l \sigma_s f_L}{\sigma_l f_L + \sigma_s f_s} (S_s - S_l) GB \quad (5)$$

式中 f_s 和 f_L 分别为液相和固相分数。

从式(5)可知：随着磁场强度的增加, 作用于枝晶的热电磁力增加。在定向凝固过程中, 作用于枝晶的热电磁力将会使枝晶发生断裂, 在凝固前沿形成等轴晶。随着凝固前沿等轴晶数量的增多, 柱状晶的生

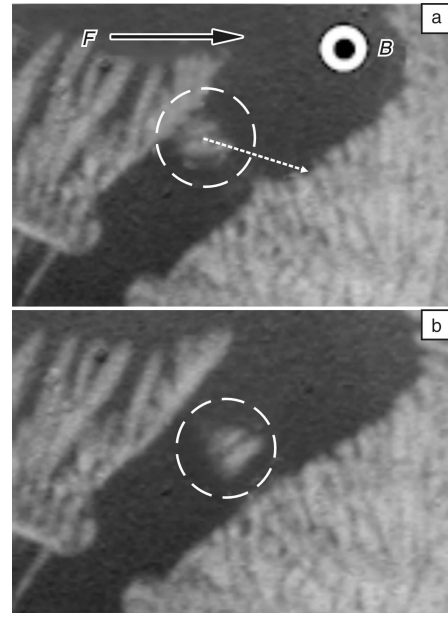


图 7 在 Al-4% Cu 合金定向凝固过程中施加 0.1 T 的横向磁场的同步辐射影像

Fig. 7 View obtained by means of X-ray imaging during directional solidification of Al-4% Cu alloys under a 0.1 T transverse magnetic field

长将被阻止, 结果就发生了柱状晶 - 等轴晶转变。图 8 为在有/无磁场下 Pb-80% Sn (质量分数) 和 Cu-95% Zn (质量分数) 合金定向凝固过程中形成的凝固组织^[11]。从图 8 可以看出, 在无磁场的条件下合金凝固组织均是典型的柱状晶, 施加 10 T 的强磁场其转变为等轴晶。

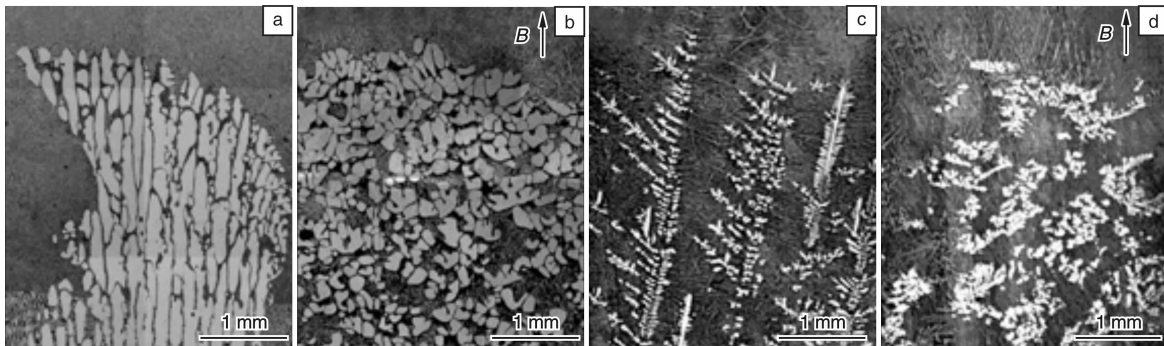


图 8 磁场作用下在 Pb-80% Sn 和 Cu-95% Zn 合金定向凝固过程中的柱状晶 - 等轴晶转变: (a) Pb-80% Sn 合金, 0 T; (b) Pb-80% Sn 合金, 10 T; (c) Cu-95% Zn 合金, 0 T; (d) Cu-95% Zn 合金, 10 T

Fig. 8 Columnar-to-equiaxed transition (CET) in directionally solidified Pb-80% Sn and Cu-95% Zn alloys under a magnetic field:

(a) Pb-80% Sn alloys, 0 T; (b) Pb-80% Sn alloys, 10 T; (c) Cu-95% Zn alloys, 0 T, and (d) Cu-95% Zn alloys, 10 T

这表明应用强磁场在定向凝固的过程会诱发柱状晶 - 等轴晶转变。

另外, 作用于固相的热电磁力也可引起机械应力, 进而诱生位错和变形。图 9a 和图 9b 分别为在 Al-Cu 合金定向凝固过程中作用于倾斜枝晶的计算热电流和热电磁力。可以看出, 在枝晶主干上有一个垂直于凝固方向

和磁场方向的单向应力形成, 力的大小随磁场强度的增加线性增加。图 9c 和图 9d 分别为在 10 T 强磁场下以 $50 \mu\text{m/s}$ 的生长速度定向凝固 Al-4.5% Cu (质量分数) 合金获得的试样金相图和 EBSD 取向图^[13]。发现, 在磁场下孪生枝晶形成, 这应当归结于磁场作用下的定向凝固过程中, 在枝晶上产生了一单向的应力。

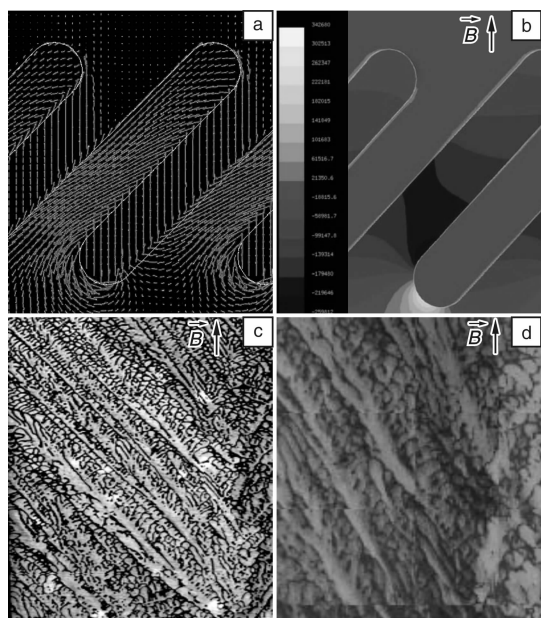


图9 热电磁力诱发孪晶的形成: (a) 在倾斜枝晶上的热电流分布, (b) 在倾斜枝晶上的热电磁力分布, (c) 和(d)分别为在 10 T 磁场下 Al-4.5% Cu 合金定向凝固的金相图和 EBSD 取向图

Fig. 9 The formation of twinning microstructure induced by thermoelectric magnetic force in directionally solidified Al-Cu alloy: (a) distribution of the thermoelectric current on the tilted dendrite, (b) distribution of the thermoelectric magnetic force on the tilted dendrite, microstructure (c) and corresponding EBSD image (d) in directionally solidified Al-4.5% Cu alloy under a 10 T magnetic field

6 结 论

在金属合金的凝固过程中, 由于温度梯度的存在, 在凝固界面将形成热电流。当施加磁场时, 热电流和磁场相互耦合产生热电磁效应, 继而引起各种凝固现象。在液体中的热电磁力会诱发热电磁流, 随着磁场强度增加, 热电磁流速增加, 当磁场强度增加到一临界值, 热电磁流速达到最大值, 继续增加磁场强度, 热电磁流速将减小。热电磁流具有多尺度效应, 尺度越小, 热电磁流速达到最大值所需的磁场越大。热电磁流会影响溶质的分布, 使得溶质发生重新分布, 进而形成各种组织。另一方面, 作用于固相的热电磁力也将显著地影响凝固组织, 表现为固相所受的热电磁力导致枝晶的断裂、枝晶碎片的运动和柱状晶-等轴晶转变等现象。

参考文献 References

[1] Carruthers J R. *Preparation and Properties of Solid State Materials* [M]. New York: 1977.

- [2] Matheson D H, Wargo M S, Motakef D, *et al.* Dopant Segregation during Vertical Bridgman-Stockbarger Growth with Melt Stabilization by Strong Axial Magnetic Fields [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1987 (85): 557-560.
- [3] Robertson G D, O'Connor D J. Magnetic Field Effects on Float-Zone Si Crystal Growth: II. Strong Transverse Fields [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986 (76): 100-110.
- [4] Tewari S N, Shah R, Song H. Effect of Magnetic-Field on the Microstructure and Macrosegregation in Directionally Solidified Pb-Sn Alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1994(25A): 1535-1544.
- [5] Lehmann P, Moreau R, Camel D, *et al.* Modification of Interdendritic Convection in Directional Solidification by a Uniform Magnetic Field [J]. *Acta Metallurgica*, 1998(46): 4067-4079.
- [6] Boettinger W J, Biancanello F S, Coriell S R. Solutal Convection Induced Macrosegregation and the Dendrite to Composite Transition in off-Eutectic Alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1981, 12(2): 321-327.
- [7] Moreau R, Laskar O, Tanaka M. Thermoelectric Magnetohydrodynamic Effects on Solidification of Metallic Alloys in the Dendritic Regime [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1993(173): 93-100.
- [8] Li X, Ren Z M, Fautrelle Y. Influence of Thermoelectric Effects on the Solid-Liquid Interface Shape and Cellular Morphology in the Mushy Zone during the Directional Solidification of Al-Cu Alloys under a Magnetic Field [J]. *Acta Materialia*, 2007(55): 3803-3813.
- [9] Li X, Gagnoud A, Ren Z M, *et al.* Investigation of Thermoelectric Magnetic Convection and Its Effect on Solidification Structure During Directional Solidification under a Low Axial Magnetic Field [J]. *Acta Materialia*, 2009(57): 2180-2197.
- [10] Li X, Ren Z M, Gagnoud A, *et al.* Effects of Thermoelectric Magnetic Convection on the Solidification Structure during Directional Solidification under Lower Transverse Magnetic Field [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011(42A): 3459-3472.
- [11] Li X, Gagnoud A, Fautrelle Y, *et al.* Dendrite Fragmentation and Columnar-to-Equiaxed Transition during Directional Solidification at Lower Growth Speed under a Strong Magnetic Field [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(8): 3321-3332.
- [12] Wang J, Fautrelle Y, Ren Z M, *et al.* Thermoelectric Magnetic Force Acting on the Solid during Directional Solidification Under a Static Magnetic Field [J]. *Applied Physics Letters*, 2012(101): 1-4.
- [13] Li X, Gagnoud A, Ren Z M, *et al.* Effect of Strong Magnetic Field on Solid Solubility and Macrosegregation during Directional Solidification of Al-Cu Alloy [J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(20): 2810-2818.