

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.011

强磁场对丁二腈枝晶生长速度及特征尺寸的影响

陈梓健¹, 李杰¹, 闫育洁¹, 李超^{1,2}, 张平祥^{1,3}, 王军¹

(1.西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072; 2.西安聚能超导磁体科技有限公司, 陕西西安 710018; 3.西北有色金属研究院, 陕西西安 710016)

摘要: 本文以透明类金属有机物丁二腈(SCN)为研究对象, 采用原位观察方法研究了有无强磁场时丁二腈定向凝固组织形貌的变化。实验过程中, 利用自行搭建的原位观察定向凝固装置分别在 0、3 T 磁场下对丁二腈进行定向凝固, 并设置了 3 个温度梯度(5、10、15 K/mm), 用光学显微镜记录了丁二腈的定向凝固过程, 揭示强磁场对丁二腈定向凝固过程的影响机制。实验结果表明, 无磁场下丁二腈的枝晶生长形态均为斜枝晶, 随着温度梯度的升高, 枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角减小, 生长速度加快, 枝晶尖端半径减小, 一、二次枝晶间距减小; 施加了 3 T 磁场后发现, 同一温度梯度下的枝晶形态由斜枝晶转变为胞状晶, 枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角增大, 生长速度降低, 枝晶尖端半径增大, 同时一、二次枝晶间距增加。

关键词: 强磁场; 丁二腈; 定向凝固; 枝晶生长速度; 特征尺寸

中图分类号: TG249; TF19

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)09-0817-06

Effects of High Magnetic Field on the Growth Rate and Characteristic Size of Succinonitrile Dendrites

CHEN Zijian¹, LI Jie¹, YAN Yujie¹, LI Chao^{1,2}, ZHANG Pingxiang^{1,3}, WANG Jun¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Superconducting Magnet Technology Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The transparent metalloid organic compound succinonitrile(SCN) was used as the research object in this paper, and the changes of microstructure of SCN during directional solidification with or without high magnetic field were studied by in-situ observation. During the experiment, the self-made in-situ observation directional solidification device was used to conduct directional solidification of SCN with 0 and 3 T magnetic field, and three temperature gradients (5, 10, 15 K/mm) were set. The process of directional solidification was photographed and recorded with an optical microscope, revealing the influence mechanism of high magnetic field on the directional process of SCN. The results show that the dendrite morphology of SCN is oblique dendrite without magnetic field. With the increase of temperature gradient, the growth rate of dendrites increases, the dendrite tile angle decreases, the dendrite tip radius decreases, and the primary and secondary dendrite arm spacing decreases; after applying 3 T magnetic field, it is found that the dendrite-to-cell transition occurs under the same temperature gradient, the growth rate of dendrites slows down, the dendrite tile angle increases, the dendrite tip radius increases, and the primary and secondary dendrite spacing increases.

Key words: high magnetic field; succinonitrile; directional solidification; dendrite growth rate; characteristic size

强磁场作为一种清洁、无接触的高密度能量场^[1], 在调控材料的定向凝固过程和凝固组织形貌上具有显著效果。大量实验研究表明, 在金属的凝固过程中施加

强磁场会显著影响金属熔体的对流^[2-4]、溶质和颗粒的扩散和分布^[5-6]以及晶体的取向行为^[7-8]等。因此, 利用强磁场的凝固过程控制手段, 可以减少合金的偏析, 调控微观组织, 但对其影响机制还需进一步深入探究。而原位实时观测定向凝固过程中的固/液界面迁移是一种直观有效地研究强磁场调控定向凝固机制的实验方法。凝固微观组织中, 化学成分的变化、均匀扩散的晶相的规则排列和多晶中的晶格缺陷网络, 都会在块状固体样品中留下痕迹, 并通过晶体生长前沿的图案显现出来^[9]。然而, 受超导磁体空间的限制, 原位观察金属熔体的定向凝固过程通常只能通过淬火或者 X 射线

收稿日期: 2022-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(52174375); 凝固技术国家重点实验室自主课题(2021-TS-01)

作者简介: 陈梓健(2000—), 硕士生。研究方向: 强磁场下的原位观察。电话: 17709287499,

Email: chenzejian@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 王军(1985—), 博士, 教授。研究方向: 金属材料及其凝固行为。电话: 02988460568,

Email: nwpuwj@nwpu.edu.cn

衍射实现,使搭建原位观察装置的成本高、难度大,且无法观察固/液界面形貌的实时稳定性。相较而言,透明的类金属有机物用于原位观察具有透明、熔点低和实验周期短等金属不可替代的优势。

事实上,类金属有机物作为金属凝固的模拟物质,其物理基础也很成熟。早在1965年,Jackson和Hunt^[10]就找到了11种有机物,发现其凝固形态与金属相似,从而证明可以用它们来模拟金属的凝固过程。目前用于原位观察的类金属有机物主要是基于丁二腈(SCN)^[11-13]、碳四溴化物(CBr₄)^[14]、新戊酸^[15]和NH₄Br水溶液^[16]等,尤其是丁二腈在凝固领域被广泛应用,凝固理论的许多重大进展也是以丁二腈作为实验对象。其中,1976年Glicksman^[17]进行的自由枝晶生长实验堪称凝固领域上的一大里程碑。如今有学者也对磁场下丁二腈的原位观察进行了研究。李晨笛等^[18]对无磁场以及1 T磁场下的丁二腈枝晶形貌、生长速度和枝晶间距等进行对比,但更高磁场强度下的变化并未做探讨;其随后研究了不同磁场条件下的枝晶演变行为,但未涉及较高温度梯度下的定向凝固枝晶演变行为,因此本文设置了较高的温度梯度(10、15 K/mm)以进一步探讨。张嘉伟等^[19]测量了不同磁场条件下的枝晶生长速度和过冷度变化,以及枝晶间距和尖端半径等,并对比了垂直和平行磁场方向下的变化,但未结合有无磁场下的枝晶形貌进行研究。

本文采用99%(质量分数)的纯丁二腈,利用自行搭建的原位观察装置分别在无磁场、3 T磁场下进行定向凝固实验,用光学显微镜记录其固/液界面形貌演变过程,并测量其枝晶生长速度、枝晶尖端半径和一、二次枝晶间距,揭示强磁场调控定向凝固过程的影响机制。

1 实验材料与方法

实验材料采用上海麦克林公司生产的99%纯丁二腈,其物性参数^[20]如表1所示。

表1 丁二腈的物性参数^[20]
Tab.1 Physical parameters of SCN^[20]

分子式	相对分子质量 (g·mol ⁻¹)	熔点 /°C	比热容 (J/(mol·K))	热导率 (mW/(m·K))
C ₄ H ₄ N ₂	80.09	58.10	188.10	172.80

制备丁二腈试样盒的方法如下:首先各取1片载玻片和盖玻片,用清水和酒精清洗,吹干。将其叠在一起,用塞尺留出0.25 mm的间隙,在玻璃片两侧涂抹环氧树脂胶进行密封,待胶水凝结后将第三边密封,留下一边让丁二腈注入。将99%的纯丁二腈在70 °C恒温水浴中加热,持续搅拌直至丁二腈熔化。用针筒将丁二腈在玻璃试样盒开口处注入。

丁二腈注满后,用树脂胶将第四边密封,待盖玻片完全密封后,将残留在表面的丁二腈洗净。制好的丁二腈试样盒如图1所示。



图1 丁二腈试样盒实物图

Fig.1 Physical drawing of SCN sample box

实验设备主要包括自行搭建的原位观察定向凝固装置和强磁场发生装置。自行搭建的原位观察定向凝固装置由平台、加热、冷却、控制和观察5个模块构成。平台为铝制工字形,在热端安装正温度系数热敏电阻(Positive temperature coefficient, PTC)发热片,冷端安装帕尔贴制冷片以形成温度梯度,并通过热电偶和温控仪表控制温度梯度,实现丁二腈的定向凝固。观察模块使用Dinolite公司生产的AD7013MT光学显微镜,该显微镜放大倍数可达20~200 x。强磁场发生装置采用西安聚能磁体超导科技有限公司的3T300超导磁体,该磁体可以产生0~3 T的磁场。强磁场下进行丁二腈定向凝固实验示意图,如图2所示。

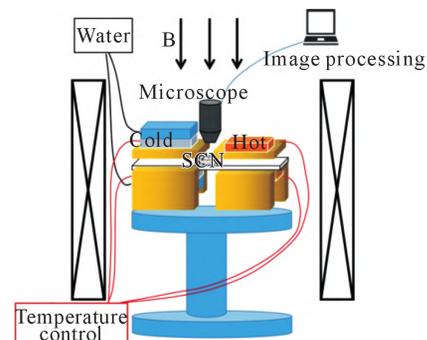


图2 强磁场下定向凝固实验示意图

Fig.2 Schematic diagram of directional solidification under high magnetic field

将温度梯度设置为5、10、15 K/mm,分别在无磁场以及3 T磁场环境下进行定向凝固实验。实验装置在磁体内部,磁场方向为垂直向下,使枝晶生长方向与磁场方向垂直,并用显微镜记录其凝固过程。

2 实验结果及讨论

2.1 枝晶生长形貌

在定向凝固装置中设置不同的温度梯度(5、10、15 K/mm),选取相同的观察区域,用显微镜拍摄枝晶生长过程的视频,每隔一段时间(1 s)截取视频中的1张截图,对比不同温度梯度下枝晶的生长形貌变化。图3所示为无磁场下不同温度梯度的丁二腈

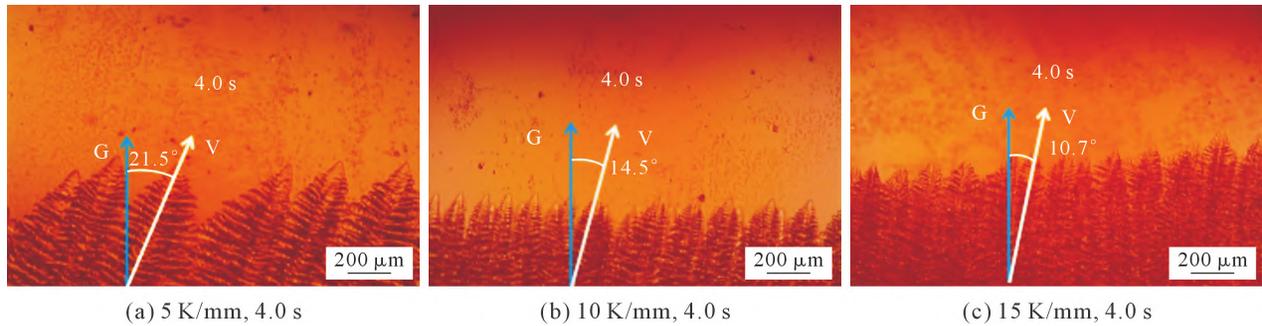


图3 无磁场下不同温度梯度的丁二腈枝晶生长形貌

Fig.3 Dendrite morphology of SCN under different temperature gradients without magnetic field

定向凝固过程枝晶生长的实时图像。

上述实验结果表明,无磁场下丁二腈的枝晶形貌均为斜枝晶。随着温度梯度的升高,枝晶在观察区域内的分布更为密集,排列也更为杂乱。定义枝晶生长偏角 θ 为枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角,则可以发现 $\theta_{15\text{ K/mm}} < \theta_{10\text{ K/mm}} < \theta_{5\text{ K/mm}}$ 。丁二腈的择优生长方向并不会随温度梯度的变化而变化,但是由于温度梯度增大后,丁二腈定向凝固的过冷度增大,冷却速度变快,使枝晶尖端的生长速度变快,而逆热流方向的枝晶生长受到了邻胞枝晶生长的限制,因此丁二腈的枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角随温度梯度的升高而减小。

图4所示为在3 T磁场下不同温度梯度(5、10、15 K/mm)的丁二腈随时间变化的枝晶生长形貌。从图中可以看出,与无磁场下丁二腈的枝晶相比,施加了3 T外加磁场的枝晶形貌发生了变化,枝晶形态由斜枝晶向胞状晶转变,呈斜枝晶与胞状晶的过渡形态。同时,相较于无磁场,3 T磁场下相同温度梯度的枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角更大。例如,无磁场下15 K/mm温度梯度的偏角最大为 18° ,而3 T磁场下的偏角最大为 24.3° ,且该磁场下测量结果比李晨笛等^[18]在1 T磁场下所得角度要大。说明在同一温度梯度下,施加一定强度的磁场会促进丁二腈枝晶的偏斜。这是因为丁二腈具有磁晶各向异性,在不同方向上晶体的磁化率不同。当外加的磁场强度足够,有供晶体旋转的空间和充足时间

时,丁二腈在磁场中被磁化并产生磁化能,磁化能推动了丁二腈的晶体取向旋转,使得枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角增大。

2.2 枝晶生长速度

枝晶生长速度是表征定向凝固枝晶组织形貌的重要参数,本实验测量枝晶生长速度的方法是通过选取一个固定的观察区域,在枝晶生长前沿画水平线,获得相同时间间隔(1 s)内丁二腈枝晶移动的距离。

由图5(a~c)可知,除了5 K/mm温度梯度时的生长速度略有波动外,在同一温度梯度下施加3 T的强磁场会抑制丁二腈枝晶的生长,从而使得枝晶的生长速度减慢。丁二腈在3 T的强磁场下定向凝固时受到了洛伦兹力,而洛伦兹力的方向与热流方向相反,抑制了定向凝固过程中的对流,从而导致枝晶生长受到抑制,生长速度降低。这与张嘉伟等^[19]得出的结论相同,但枝晶生长速度的数值结果并不一致,各温度梯度下的枝晶生长速度较其所测得的速度低。推测可能是实验环境的影响以及定向凝固装置的侧向散热导致。如图5(d)所示,同一磁场强度下丁二腈的枝晶生长速度随着温度梯度的增大而加快。并且随着温度梯度的增大,强磁场抑制枝晶生长的效果有所增强,枝晶生长速率的下降程度变大。其原因是强磁场中随着温度梯度的升高枝晶生长速率 v 加快,使枝晶在强磁场中产生的洛伦兹力增大,洛伦兹力对枝晶生长的抑制效果作用效果也更强。

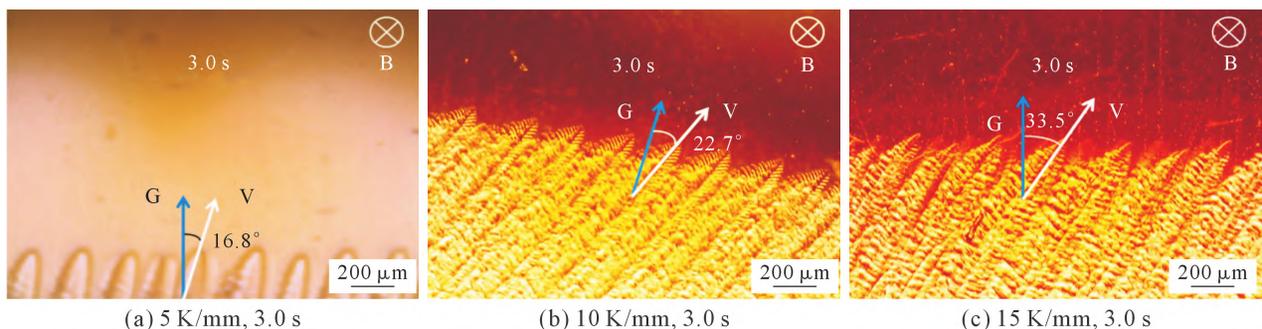


图4 3 T磁场下不同温度梯度的丁二腈枝晶生长形貌

Fig.4 Dendrite morphology of SCN under different temperature gradients with 3 T magnetic field

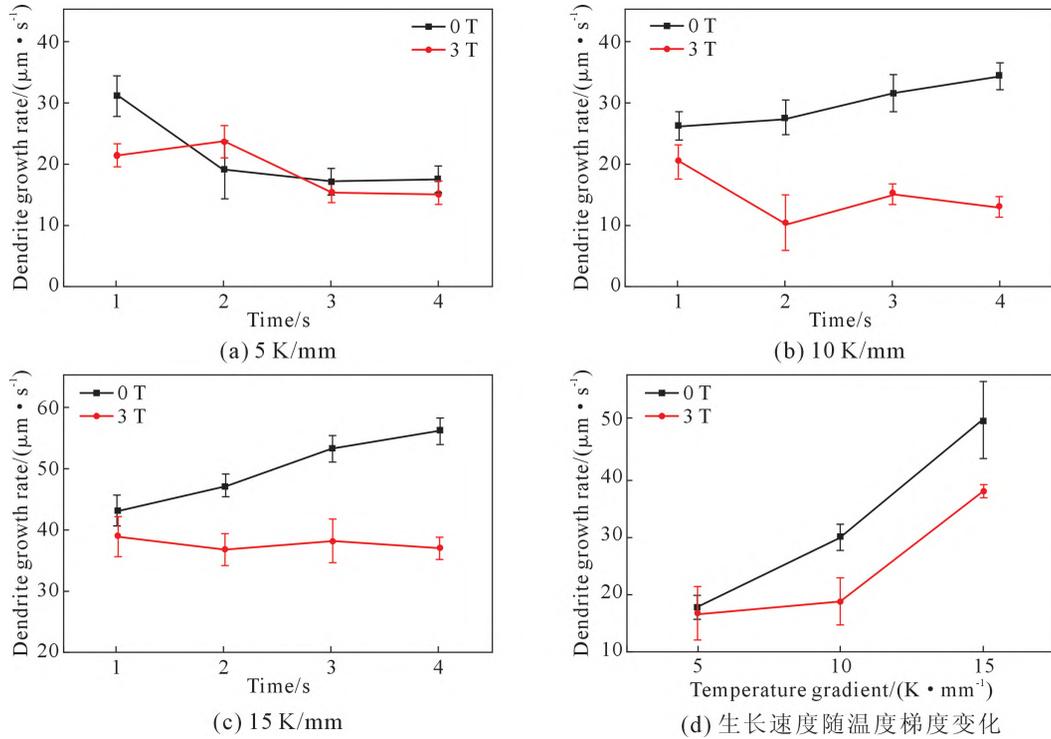


图5 有无磁场下丁二腈枝晶生长速度
Fig.5 Dendrite growth rate of SCN with or without magnetic field

因此温度梯度越大,强磁场作用在丁二腈定向凝固上形成的洛伦兹力就会使枝晶生长速率减缓程度增大。

2.3 枝晶尖端半径

图6所示为有无磁场下丁二腈枝晶的尖端半径随时间以及磁场强度的变化。由图6(a~c)中对不同温度梯度有无磁场下枝晶尖端半径的表征发现,

施加一定的强磁场(3 T)后枝晶的尖端半径增大;同时与无磁场下的规律相同,随时间推移,3 T 磁场下的枝晶尖端半径也增大。这是由于强磁场作用于丁二腈定向凝固过程时形成了热电磁对流,热电磁对流产生的热电磁力促进了枝晶尖端的横向扩展,驱动枝晶尖端向两侧长大,使枝晶尖端在强磁场的影响下逐渐变粗。无磁场下的枝晶尖端半径随温度梯

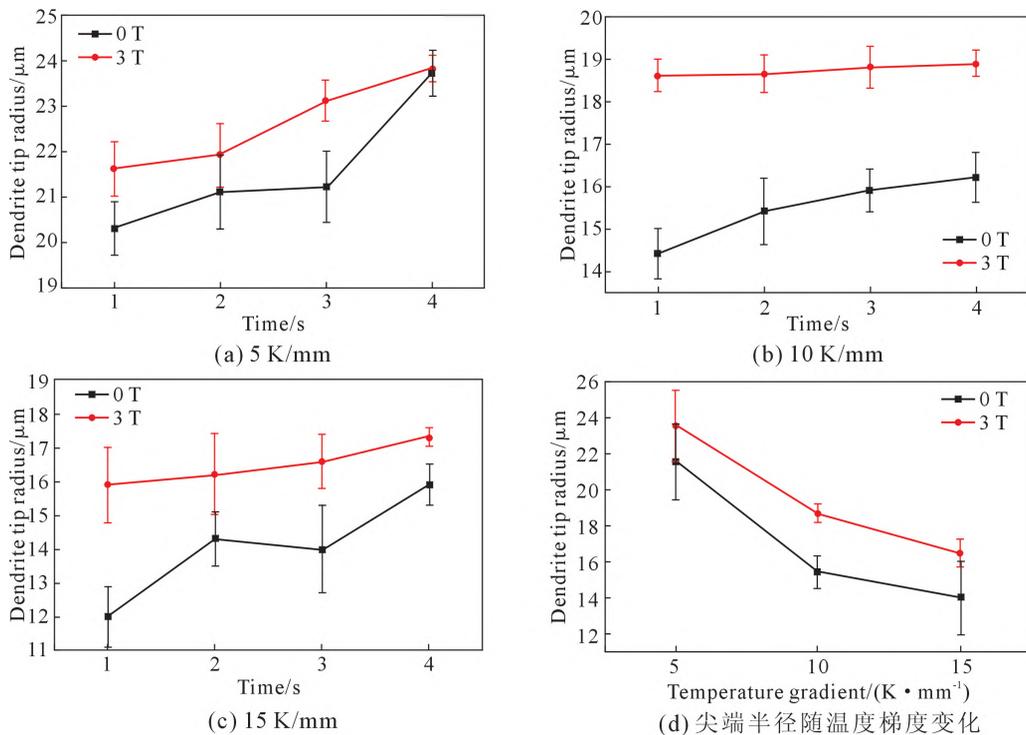


图6 有无磁场下丁二腈枝晶尖端半径
Fig.6 Dendrite tip radius of SCN with or without magnetic field

度的升高而减小,对于3 T磁场下的枝晶尖端半径也是如此,同时李晨笛等^[18]所得实验结果也验证了这一点。

2.4 枝晶间距

枝晶臂间距是影响材料力学和机械性能的重要参数,图7所示为有无磁场下丁二腈一次枝晶臂间距随温度梯度的变化。由图可知,施加3 T磁场后,丁二腈的一次枝晶臂间距增加,并且与无磁场下的规律相同,强磁场下的一次枝晶臂间距随着温度梯度的升高而减小。这表明温度梯度的提高使冷却速度变快,一次枝臂间距降低的同时,磁场对抑制丁二腈自然对流,增大一次枝晶臂间距具有显著效果。并且强磁场对一次枝晶臂间距的增大程度要比温度梯度升高使枝晶臂间距减小的程度大。

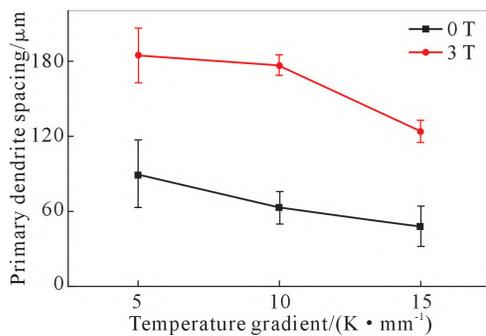


图7 有无磁场下丁二腈一次枝晶臂间距随温度梯度的变化
Fig.7 Primary dendrite spacing changed with temperature gradient in SCN with or without magnetic field

由图8可知,丁二腈定向凝固的二次枝晶臂间距在3 T的外加磁场下显著增大,并且即使温度梯度的升高使其减小,也无法抵消强磁场促进其增大的作用效果。二次枝晶臂在强磁场的影响下粗化,与相邻的二次枝晶产生了较大的间隙。该结果与李晨笛等^[18]得出的结论并不相同,然而,由于枝晶臂间距与冷却速度有关,冷却速度越慢枝晶臂间距越大。由上文可知,磁场抑制了枝晶生长,使得枝晶生长速度减缓,过冷度减小,从而使冷却速度变慢,因此

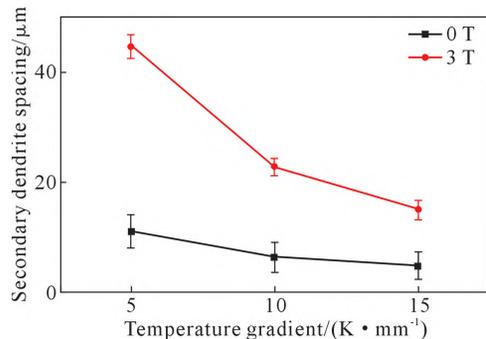


图8 有无磁场下丁二腈二次枝晶臂间距随温度梯度的变化
Fig.8 Variation of secondary dendrite spacing with temperature gradient in SCN with or without magnetic field

强磁场增大一、二次枝晶臂间距的结论是合理的。

3 结论

(1)无磁场下,丁二腈定向凝固的枝晶形态为斜枝晶,且生长方向与温度梯度方向形成了一定夹角,随着温度梯度的升高,凝固的过冷度增大,枝晶生长尺寸更细小,分布更密集,枝晶生长方向与温度梯度方向的夹角减小。施加3 T磁场后,枝晶形态由斜枝晶向胞状晶转变,同一温度梯度下枝晶的生长尺寸较无磁场时增加,生长方向与温度梯度方向的夹角增大。

(2)随着温度梯度的增加,丁二腈的枝晶生长速度加快,但强磁场的施加使生长速度减缓,对于抑制丁二腈的枝晶生长具有显著效果。由于洛伦兹力对枝晶生长的抑制作用,温度梯度升高促进了强磁场对枝晶生长的抑制效果。在同一磁场强度(3 T)下,温度梯度越大,枝晶生长速度减缓程度越大。

(3)相较于无磁场,施加了3 T强磁场后丁二腈的枝晶尖端半径增加,一、二次枝晶间距增大,且强磁场对丁二腈的一、二次枝晶臂间距增加的促进程度大于温度梯度升高使得枝晶臂间距减小的程度。

参考文献:

- [1] 王强,赫冀成. 强磁场材料科学[M]. 北京:科学出版社,2014.
- [2] LI L, XU B, TONG W P, et al. Directional growth of tin crystals controlled by combined solute concentration gradient field and static magnetic field[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(6): 725-732.
- [3] POODT P W G, HEIJNA M C R, CHRISTIANEN P C M, et al. Using gradient magnetic fields to suppress convection during crystal growth[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(10): 2275-2280.
- [4] WROBEL W A, FORNALIK-WAJS E, SZMYD J S. Analysis of the influence of a strong magnetic field gradient on convection process of paramagnetic fluid in the annulus between horizontal concentric cylinders[C]//*Journal of Physics: Conference Series*. Bristol: IOP Publishing, 2012. 012124.
- [5] WANG Q, LIU T, WANG K, et al. Progress on high magnetic field-controlled transport phenomena and their effects on solidification microstructure[J]. *ISIJ International*, 2014, 54(3): 516-525.
- [6] 王理林. 基于晶界凹槽的固/液界面能及其各向异性研究[D]. 西安:西北工业大学,2013.
- [7] DONG M, LIU T, GUO X Y, et al. Crystal orientation induced by high magnetic fields during peritectic reaction of alloys[J]. *Materials Characterization*, 2022, 183: 111608.
- [8] REN Z M, WANG J, ZHAO R X. Orientation and alignment during materials processing under high magnetic fields [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(4): 048301.
- [9] AKAMATSU S, NGUYEN-THI H. In situ observation of solidification patterns in diffusive conditions [J]. *Acta Materialia*, 2016, 108:

- 325-346.
- [10] JACKSON K A, HUNT J D. Transparent compounds that freeze like metals[J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 13(11): 1212-1215.
- [11] WITUSIEWICZ V T, STURZ L, VIARDIN A, et al. Effect of convection on directional solidification in transparent succinonitrile-2.2 wt.%(d)camphor alloy [J]. *Acta Materialia*, 2021, 216: 117086.
- [12] WITUSIEWICZ V T, HECHT U, FERNANDEZ J, et al. In-situ observation of eutectic growth during directional solidification of succinonitrile-(D)camphor-neopentyl glycol alloys under imposed velocity transients[J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116469.
- [13] BOTTIN-ROUSSEAU S, WITUSIEWICZ V T, HECHT U, et al. Coexistence of rod-like and lamellar eutectic growth patterns[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 207: 114314.
- [14] DÉCOBERT J, LAGAY N, THEVENARD B. Optically in-situ monitored growth of carbon doped InAlAs by LP-MOVPE using CBr₄[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(23): 4813-4817.
- [15] EROL M, MARAŞLI N, BÖYÜK U. Determination of anisotropy of crystal-melt interfacial energy from the observed grain boundary groove shapes at multiple orientations [J]. *Surface Review and Letters*, 2009, 16(4): 579-588.
- [16] HAYAKAWA Y, HIKIDA T, MORII H, et al. In situ observation of composition profiles in the solution by X-ray penetration method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7-9): 1487-1492.
- [17] GLICKSMAN M E, SCHAEFER R J, AYERS J D. Dendritic growth-a test of theory[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1976, 7: 1747-1759.
- [18] 李晨笛, 张嘉伟, 刘凤国, 等. 强磁场对丁二腈定向生长形貌的影响[J]. *沈阳理工大学学报*, 2018, 37(6): 13-16.
- [19] 张嘉伟, 宋建宇, 刘凤国, 等. 强磁场对定向凝固丁二腈枝晶生长速度的影响[J]. *沈阳理工大学学报*, 2020, 39(2): 55-59.
- [20] 刘杰, 刘马. 化学化工物性数据手册(有机卷)(精)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.