

强磁场对 Al-40% Cu 合金中 Al₂Cu 析出相的影响

张天会^{1,4}, 晋芳伟², 任忠鸣³, 徐人平¹

(1. 昆明理工大学 机电工程学院, 昆明 650051; 2. 三明学院 物理与机电工程系, 福建 三明 365004; 3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 4. 云南农业大学 工程技术学院, 昆明 650201;)

摘要: 在 10T 强磁场下进行了 Al-40% Cu (质量分数) 合金重熔凝固实验, 并用金相分析方法研究了磁场对凝固组织的影响。实验结果表明, Al-40% Cu 合金在 10T 强磁场中凝固时析出相 Al₂Cu 形成与磁场方向成一角度的规则排列的平面层状组织。理论分析认为: 由于 Al₂Cu 晶体在不同方向的磁化率不同, 在磁场中受到磁力矩的作用而转动, 晶体的易磁化轴转到能量最低的方向。且在强磁场中, Al₂Cu 晶粒之间的磁相互作用已达到液态分子间相互作用力的数量级, 由于磁相互作用, 相邻 Al₂Cu 晶粒相互靠近, 并在易磁化方向聚合生长, 从而形成规则排列的平面层状组织。

关键词: 强磁场; Al-Cu 合金; Al₂Cu 相; 定向排列; 凝固组织

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.4.005

中图分类号: TG111

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)04-0024-05

近年来, 随着低温超导磁体技术的发展使得强磁场的获得日趋便利, 这促进了强磁场在材料科学研究领域的应用。对于常规磁场(强度为 0.01T)的应用通常局限于铁磁性材料, 这是因为非铁磁性材料的磁化强度只是铁磁性材料的 10⁶ 之一, 甚至更低, 因此, 常规磁场对非铁磁性材料的影响通常被忽略, 但当磁场强度提高 10³ 倍时(例如 10T), 由于磁化能与磁场强度的平方成正比, 于是磁化能提高约 (10³)² = 10⁶ 倍, 这可对磁化强度作出补偿, 此时, 磁场力对非铁磁性材料的作用已不容忽视^[1]。一些实验事实表明: 不仅铁磁性材料在磁场中凝固时有取向组织产生^[2], 而且非铁磁性材料在强磁场中凝固时也观察到取向组织^[3]。关于凝固组织的取向机制, 有一种观点认为: 由于晶体在不同晶向上具有不同的磁化率, 因而晶体在磁场中将受到磁力矩的作用而发生转动, 最终导致晶体取向^[4]。当金属或合金在磁场中凝固时, 析出相(粒子或纤维)在磁场作用下发生旋转、聚合, 并形成取向组织(或有序结构)。磁场对析出相晶粒的作用大致可分为三个阶段: 第一阶段是晶粒在磁力矩的作用下发生转动^[5]; 第二阶段是转动后的晶粒被磁化; 第三阶段是已磁化晶粒之间的磁相互作用。

Al-Cu 系列合金是工业生产中应用非常广泛的一类结构材料。为改善合金性能, 研究者在制备技术方面进行了大量研究, 如连续铸造技术^[6]、流变铸造(压铸)^[7]、快速凝固^[8]及电磁搅拌^[9]等。20 世纪 80 年代初 Mikeson 等人^[3]的研究发现, Al-35% Cu (质量分数, 下同) 合金在 1T 静磁场中凝固时, 组织中有细小枝晶沿磁场方向的取向。在实验研究中不加磁场时, Al-40% Cu 母合金的重熔凝固组织为初生 θ (Al₂Cu) 相和片状共晶基体组织组成, θ 相为不规则粒状, 无规则分布于基体组织中。施加 10T 磁场时, 重熔凝固组织中析出相 Al₂Cu 形成与磁场方向成一角度的规则排列的平面层状组织。这种组织的形成使材料具有原位复合材料的性质, 同时, 与层状组织平行方向的电导率和磁导率将会提高, 因此, 磁场的作用改善了材料的电学、磁学等物理性能。另外, 对析出相 Al₂Cu 晶粒间的磁相互作用力进行了估算。

1 实验方法

采用纯度为 99.9% 的铜及 99.99% 的铝制备 Al-40% Cu 母合金, 母合金浇注成直径为 10mm, 长 80mm 的棒状。将母合金棒截成约为 25mm 长的小段, 用孔径为 10mm 的石墨管将小段封装后置于强静磁场下进行重熔凝固实验。实验装置如图 1 所示, 超导磁体产生纵向的均匀静磁场, 磁场强度在 0

收稿日期: 2010-06-01; 修订日期: 2010-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(50234020, 50225416, 59871026)

作者简介: 张天会(1973—), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事材料加工、疲劳断裂研究 (E-mail) zhtianhui_5@163.com。

~14T 之间连续可调。加热炉置于超导磁体空腔内,炉和磁体腔壁之间装有圆柱形铜套水冷系统,加热炉中的温度采用 WZK-1 温度调节仪进行控制,控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。石墨管和不锈钢杆通过螺纹连接,调节钢杆的长度可将试样悬挂在加热炉中,根据实验要求,可放松不锈钢杆顶端的固定螺栓而将试样直接落入磁体下方的水槽中进行淬火。凝固实验完毕后,将试样从石墨管中取出,沿试样的横截面(横向)和纵截面(纵向)将试样切开,经预磨、抛光、腐蚀后制备成金相试样,采用 Leitz 光学显微镜对试样的组织特征进行分析。

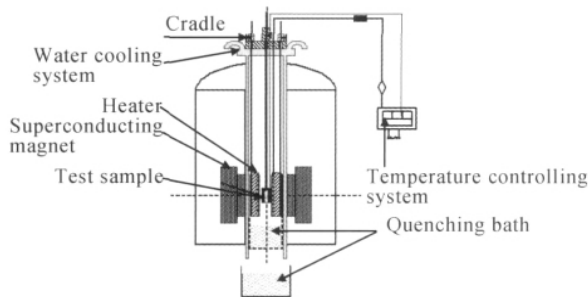


图1 强磁场中的凝固实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of solidification equipment in high magnetic field

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图2为 Al-40% Cu 母合金的显微组织。其中,图2a为圆柱形合金棒横截面的组织,图2b为纵截面的组织。纵、横截面的组织均为析出相 θ (Al_2Cu) 与共晶组织 $\alpha + \theta$ ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{Cu}$) 组成,灰白色相为 Al_2Cu 析出部分为熔断的枝晶臂,无规则分布于基体组织中,而且从图中可以看出,纵、横截面的组织基本相同。将试样以约 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 600°C (Al-40% Cu 合金的液相线温度约为 570°C),

保温 40min 后,以约 $18^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降温至完全凝固,所得试样的显微组织见图3。其中,图3a和图3b分别为不施加磁场时试样横截面及纵截面的显微组织,与母合金的组织(见图2)相比,重熔试样组织中的析出相 θ 的晶粒变得更小、分布更均匀,纵、横截面的组织均匀程度略有差异,晶粒均为无规则分布,没有方向性。图3c和图3d分别为施加 10T 磁场时,重熔试样凝固后横截面及纵截面的组织,横截面垂直于磁场方向,纵截面平行于磁场方向。施加磁场后,试样在垂直和平行于磁场方向的截面内均出现规则排列的 Al_2Cu 取向组织。在平行于磁场方向的截面(纵截面)内,取向组织与磁场方向有一夹角(见图3d)。综合图3c和图3d可见,在和磁场方向垂直和平行的截面内同时观察到取向组织,所以最有可能是面取向,即 Al_2Cu 在磁场中沿与磁场方向成一角度的平面内形成取向组织。

2.2 结果讨论

在 Al-Cu 合金相图中,含铜量为 33.2% (质量分数) 的点为共晶点^[10],共晶温度是 548°C 。本实验中的 Al-40% Cu 为过共晶合金,其组织为 $\alpha + \theta$,母合金的组织(见图2)比较典型, θ 相 (Al_2Cu) 的一部分为粗大的点状或枝晶状析出相(呈灰白色,分布不均匀),一部分与 α 相 (Al,呈黑色)组成共晶组织。母合金经重熔凝固后,析出相变成较细小、形状不规则的点状,分布变得更均匀,见图3a,b,这主要是重熔再结晶所致,不是此处讨论的重点。在母合金的重熔过程中施加强静磁场,所得试样的凝固组织非常特别,试样在垂直于磁场方向的横截面内和平行于磁场的纵截面内均出现规则排列的取向组织(见图3c,3d),这是由于物质具有内禀磁各向异性,析出相 θ 在磁场中发生旋转取向,同时,由于析出相晶粒磁化后彼此之间存在磁相互作用,晶粒在此作用下发生聚合,从而形成取向组织。

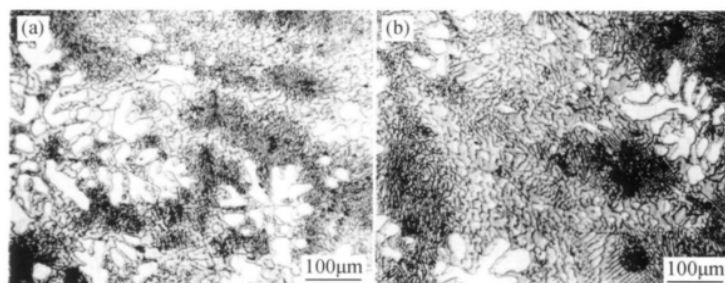


图2 Al-40% Cu 母合金的显微组织 (a) 横截面; (b) 纵截面

Fig.2 Microscopic structure of Al-40% Cu master alloy (a) cross section; (b) longitudinal section

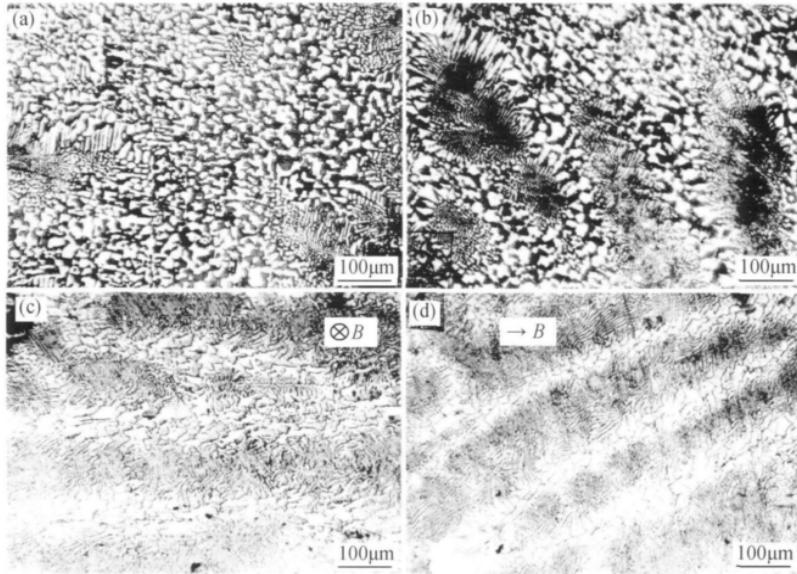


图3 Al-40% Cu合金在不同磁场条件下的凝固组织 (a) 横截面, 无磁场;
(b) 纵截面, 无磁场; (c) $\perp B$, 10 T; (d) $//B$, 10 T

Fig. 3 Solidification structure of Al-40% Cu alloy in different magnetic field (a) cross section, non-magnetic field;
(b) longitudinal section, non-magnetic field; (c) $\perp B$, 10 T; (d) $//B$, 10 T

3 理论分析

3.1 磁力矩的作用

在磁场中析出相取向组织的形成大体可分成三个阶段,即形核长大、取向和聚合。事实上这些过程不能截然分开,但由于过冷度的存在,形核长大进行得很快,而取向和聚合则相对较慢,于是可以分开进行讨论。磁场对形核长大的影响主要表现在使组织细化。磁场对晶粒取向的影响主要是由于晶粒在不同的方向磁化率不相同。因此晶粒在磁场中将受到磁力矩的作用。根据磁学理论^[11],晶粒受到的磁力矩为:

$$T_m = \frac{1}{2\mu_0} V \Delta\chi B^2 \sin 2\theta \quad (1)$$

其中, $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$; χ_1, χ_2 分别是沿晶粒易磁化轴和难磁化轴方向的磁化率,两轴方向相互垂直。 θ 为外加磁场与易磁化轴方向的夹角。 V 是晶粒的体积, B 是外磁场的磁感应强度, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$, 为真空磁导率。熔体在凝固时要经过固液两相区,在此区域为 θ 相与液相共存,当 θ 相晶粒所受的磁力矩 T_m 大于由于液体黏性所产生的阻力矩时, θ 相晶粒将在磁场中发生转动。由于抗磁性晶粒和顺磁性晶粒在磁场中所受的磁力矩的方向是相反的,因此晶粒在磁场中的转动方向分两种情况:对于顺磁

性材料,晶粒的易磁化方向将转向磁场方向;对于抗磁性材料,晶粒的易磁化方向将转向与磁场垂直的方向。晶粒转动后,其易磁化轴位于能量最低的方向,并与磁场方向保持一定的角度。转动后的晶粒一般沿易磁化轴方向优先长大并形成取向组织。

3.2 晶粒之间磁相互作用对凝固组织的影响

在 2.1 的实验结果中提到,由于在和磁场方向垂直的横截面内观察到规则排列的组织(见图 3c),所以最有可能是 θ 相在平面内聚集,在磁场中形成与磁场方向成一角度的平面取向组织。 θ 相晶粒在平面内的聚集是由于晶粒之间具有磁相互作用,具体讨论如下。

当凝固进行到固液两相区时,由于析出相晶粒在不同晶向的磁化率不同,晶粒的易磁化轴将向磁场方向发生转动,晶粒转到某一能量最低位置时,转动终止,此时磁场的作用是使析出相晶粒磁化,磁化后的每一个晶粒都像一个磁偶极子,于是晶粒间存在磁相互作用,由磁库仑定律可得到两晶粒之间的相互作用力为:

$$F = \frac{1}{4\pi\mu} \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad (2)$$

式中, μ 为 θ 相晶粒在基体中的磁导率, m_1, m_2 分别为晶粒 1 和晶粒 2 的磁极强度(或磁偶极矩), r 为磁极间距。

在晶粒的易磁化轴方向聚集最易发生,如果用

M_e 表示晶粒在易磁化轴方向的单位体积磁矩, χ_e 为 θ 相晶粒在易磁化轴方向的体积磁化率, 于是有如下关系:

$$M_e = \chi_e H_{ex} \cos \alpha m_1 = V_1 M_e m_2 = V_2 M_e \quad (3)$$

式中, α 为晶粒易磁化轴与外磁场 H_{ex} 的夹角, V_1 , V_2 分别为晶粒 1 和晶粒 2 的体积。由(2) (3) 两式可得:

$$F = \frac{1}{4\pi\mu} \frac{V_1 V_2}{r^2} \chi_e^2 H_{ex}^2 \cos^2 \alpha \quad (4)$$

考虑磁场强度和磁通密度 B 的关系: $B = \mu_0 H_{ex}$, 由(4) 式可得:

$$F = \frac{1}{4\pi\mu\mu_0^2} \frac{V_1 V_2}{r^2} \chi_e^2 B^2 \cos^2 \alpha \quad (5)$$

对于非铁磁性材料, 如顺磁性和抗磁性材料, 其磁化率 χ_e 很小, 在常规磁场中, 晶粒之间的磁相互作用非常微弱, F 通常被忽略, 但在较强的磁场中 (如 10T 数量级) 磁现象表现得明显, 晶粒之间的磁相互作用已不能忽视。对重熔凝固所得组织中的 θ 相晶粒尺寸进行测量, 得到 θ 相晶粒的平均尺寸 (直径) 约为 $50\mu\text{m}$, 见图 3c 及图 3d。 θ 相 (Al_2Cu) 是金属间化合物, 其磁化率 χ_e 较难测定, 目前没有可供使用的数据, 只能根据其结构式以及 Al, Cu 的磁化率进行估计。Cu 的摩尔磁化率^[12] 为 $\chi_{\text{Cu}}^{\text{mol}} = -5.4 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$, 铜的密度为 $8.9\text{g}/\text{cm}^3$, 可得 Cu 的体积磁化率 $\chi_{\text{Cu}} = -7.56 \times 10^{-7}$ 。Al 的体积磁化率及磁导率分别为^[13]: $\chi_{\text{Al}} = 6.27 \times 10^{-7}$, $\mu_{\text{Al}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{H}/\text{m}$ 。如果认为金属间化合物的磁化率等于每一种金属原子磁化率的总和, 则可根据化合物的结构式对其磁化率进行估算, 于是可得 θ 相 (Al_2Cu) 的体积磁化率为: $\chi_e = 2\chi_{\text{Al}} + \chi_{\text{Cu}} = 5.04 \times 10^{-7}$ 。(5) 式中的 μ 表示基体组织的磁导率, 基体组织是 $\alpha\text{-Al} + \theta$, 因此可取 $\mu = C\mu_{\text{Al}}$, C 为修正系数。假设 θ 相的出现使磁导率降低一个数量级, 即取 $C = 0.1$, 于是可得 $\mu = 1.0 \times 10^{-6}$ 。晶粒体积以平均直径 $50\mu\text{m}$ 来计算, 则磁极间距的最小取值为 $50\mu\text{m}$ 。由(5) 式可见, 当磁极间距最小 (两晶粒靠近的情况) 时, F 最大, 取 $r = 50\mu\text{m}$, 对于常规磁场 (取 $B = 0.01\text{T}$), 可得 $F = 1.65 \times 10^{-18} \text{N}$; 对于强磁场 (取 $B = 10\text{T}$), 可得 $F = 1.65 \times 10^{-12} \text{N}$ 。可见, 在常规磁场中, 析出相晶粒间的磁作用力 F 是很微弱的; 而在强磁场中, F 已达到液态分子间相互吸引力的数量级^[14], 当然, 每个晶粒包含很多原子, 假如是几个原子时, 晶粒间的磁作用力不容忽视, 必将显著影响合金的凝固组织。Al-40% Cu 合金在 10T 磁场中凝固时, 由于 F 的作用, 相邻 θ 相

晶粒将相互靠近, 并在易磁化方向聚合生长, 于是形成规则排列的平面层状组织。

4 结论

(1) Al-40% Cu 合金在强静磁场中凝固时形成与磁场方向成一角度的规则排列的平面层状组织。

(2) 在强磁场中 θ 相晶粒之间的磁相互作用已达到液态分子间相互作用力的数量级, 在磁相互作用力 F 的作用下, 相邻 θ 相晶粒将相互靠近, 并在易磁化方向聚合生长, 从而形成规则排列的平面层状组织。

参考文献:

- [1] MORIKAWA H, SASSA K, ASAI S. Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposition of a high magnetic field [J]. Mater Trans JIM, 1998, 39: 814-818.
- [2] SAVITSKY E M, TORCHINOVA R S, TURANOV S A. Effect of crystallization in magnetic field on the structure and magnetic properties of Bi-Mn alloys [J]. J Cryst Growth, 1981, 52: 519-523.
- [3] MIKELSON A E, KARKLIN Y K. Control of crystallization progresses by means of magnetic field [J]. J Cryst Growth, 1981, 52: 524-529.
- [4] SUGIYAMA T, TAHASHI M, SASSA K, et al. The control of crystal orientation in non-magnetic metals by imposition of a high magnetic field [J]. ISIJ Int, 2003, 43: 855-861.
- [5] 王晖, 任忠鸣, 季喜, 等. 磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列组织的形成规律和机制 [J]. 材料工程, 2002, (11), 17-21.
- [6] 张卫文, 季元元, 龙雁, 等. 半连续铸造法制备 AlCu/Al 梯度材料 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(增1), 188-191.
- [7] NIROUMAND B, XIA K. 3D study of the structure of primary crystals in a rheocast Al-Cu alloy [J]. Materials Science and Engineering(A), 2000, 283: 70-75.
- [8] CONLON K T, WILKINSON D S. Effect of particle distribution on deformation and damage of two-phase alloys [J]. Materials Science and Engineering(A), 2001, 317: 108-114.
- [9] 杨成刚, 国旭明, 洪张飞, 等. 电磁搅拌对 2219Al-Cu 合金焊缝组织及力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(10): 1077-1081.
- [10] 王国梅, 万发荣. 材料物理 [M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 74.

- [11] 宛德福,马兴隆. 磁性物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1999: 436.
- [12] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 393.
- [13] 刘静安,谢水生. 铝合金材料的应用与技术开发[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 50.
- [14] 顾建中. 热学教程[M]. 北京: 人民教育出版社, 1982: 239.

Effect of High Magnetic Field on Precipitating Phase Al_2Cu in Al-40% Cu Alloy

ZHANG Tian-hui^{1,4}, JIN Fang-wei², REN Zhong-ming³, XUN Ren-ping¹

(1. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China; 2. Department of Physics and Electromechanical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, Fujian China; 3. Faculty of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 4. Faculty of Engineering and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;)

Abstract: Al-40% Cu Alloy was prepared under a high magnetic field. The solidification behavior of Al-40% Cu alloy was studied by optical microscope. The experimental results show that the precipitating phase Al_2Cu formed alignment planar layer structure having a angle with the direction of magnetic field when Al-40% Cu alloy solidified under a high magnetic field of 10T. The theoretical analysis demonstrates that Al_2Cu crystals occur a rotation under the action of the magnetic moment caused by the susceptibility difference on different direction in the applied field, and the easy magnetization axis rotates to a direction of the lowest energy. Furthermore, the interaction among the particles can touch the order of the intermolecular force of liquor under a high magnetic field. The neighboring Al_2Cu grains approach each other and grow along the easy magnetization direction due to the magnetic interaction, and then the alignment structure has been formed in the applied field.

Key words: high magnetic field; Al-Cu alloy; Al_2Cu phase; alignment; solidification structure