

文章编号: 1004 - 0609(2006)03 - 0476 - 06

强磁场下 Al-Ni 合金凝固初生相 Al₃Ni 的取向行为^①

李 喜, 任忠鸣, 王 晖, 邓 康, 徐匡迪
(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 进行了 10T 强磁场下 Al(8%~12%)Ni(质量分数)合金凝固实验, 考察了初生相 Al₃Ni 的取向行为。结果表明, 加磁场后纤维状初生相 Al₃Ni 在垂直于磁场方向的平面上定向排列聚集, 形成层间距基本相同的分层组织。X 射线衍射结果表明, 施加磁场后, Al₃Ni 晶体发生了取向, 其<001>晶向转向磁场方向。在合金两相区中, 当磁感应强度和温度提高到一定值时, 初生相的取向程度显著增加, 其定向排列因子 Γ 也随之增加。此外, 还对晶体在磁场中的取向行为进行了热力学分析。

关键词: 强磁场; Al-Ni 合金; 定向排列; 取向

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

Effects of high magnetic field on solidification structure of Al₃Ni phase in Al-Ni alloy

LI Xi, REN Zhong-ming, WANG Hui, DENG Kang, XU Kuang-di
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University,
Shanghai 200072, China)

Abstract: The influence of high magnetic field on the solidification structure of Al-Ni alloys was investigated. The results show that the planes of the platelets of Al₃Ni are perpendicular to the direction of the magnetic field. The alignment of Al₃Ni phase has critical magnetic intensity and critical temperature. When the magnetic field intensity and temperature exceed the critical values, the alignment degree of Al₃Ni phase increases with the increase of magnetic field intensity and the temperature. The results of X-ray diffraction show that the Al₃Ni crystal oriented and the σ plane of Al₃Ni crystal aligned are perpendicular to the direction of magnetic field.

Key words: high magnetic field; Al-Ni alloy; alignment; orientation

利用磁场使材料在凝固过程中产生定向排列的规则组织, 一直以来是人们广泛研究的课题。1981年, Mikelson 等^[1]将 Al-Cu、Cd-Zn 等合金置于 0.5~1.5 T 磁场中缓慢凝固, 获得有取向的凝固组织。1987年, Farrel 等^[2]发现室温时具有磁各向异性顺磁性 Y₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} 晶体在强磁场中取向。混合于有机物中的多种高温超导材料(如庚烷^[3]、氯仿^[4]和异丙醇^[5]等)在强磁场中也存在类似的取向现象。1991年, Rango 等^[6]将部分熔化的顺磁性材

料在 5 T 磁场中凝固, 得到大块织构化材料, 发现高温下顺磁性晶体在强磁场中取向。1998年, Sugiyama 等^[7]报道了非铁磁性合金在凝固过程中凝固组织在磁场中的定向排列现象。Yasuda 等^[8]在研究了磁场中 Bi-Mn 合金半固态经快速凝固后得到了晶体学取向。文献[9-11]发现 Bi-Mn 合金在固液两相区恒温时, MnBi 晶体在磁场作用下沿磁场方向定向排列长大, 定向排列因子随外磁场强度的增大而提高。Al-Ni 合金是一种重要的结构材料,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50234020; 50225416; 59871026); 上海市科委资助项目(04DZ14002); 上海市教委资助项目(03XD14017)

收稿日期: 2005-03-03; 修订日期: 2005-12-23

作者简介: 李 喜(1975-), 男, 博士, 讲师

通讯作者: 任忠鸣, 教授; 电话/传真: 021-56331102; E-mail: zmren@staff.shu.edu.cn

如何提高其性能一直是研究者关注的问题^[12, 13]。使增强相 Al₃Ni 沿一定方向取向排列是提高合金性能的有效方法, 但在凝固中如何实现 Al₃Ni 的定向排列仍需研究。利用强磁场的取向作用, 在 AlNi 合金凝固中施加强磁场有望使初生 Al₃Ni 取向排列, 从而提高合金性能。至今, 这方面研究尚未见相关报道。

本文作者研究了强磁场下 AlNi 合金自由凝固, 及其初生 Al₃Ni 相在强磁场下的取向行为, 为利用强磁场提高合金性能提供参考。

1 实验

实验装置如图 1 所示。其中, 超导强磁场装置可以产生纵向的均匀静磁场, 其强度在 0~ 14 T 之间可调; 加热炉置于超导磁体的空腔内, 加热温度可达 1 000 °C, 采用 WZK - 1 温度调节仪控制其中的温度, 控温精度为 ±1 °C; 石墨管和不锈钢杆通过螺纹连接将试样悬挂在加热炉中进行实验。

采用纯度为 99.99% 的金属 Al 和 99.9% 的金属 Ni 在真空感应加热炉中熔炼出实验合金, 浇铸至孔径约为 10 mm 的石墨铸模中, 使之快速冷却, 获得成分均匀的合金棒。将合金棒分割成 20~ 30 mm 长的小段, 打磨后封在孔径为 10 mm 的石墨管中以备用。熔配了 Al-8% Ni、Al-10% Ni 和 Al-12% Ni 合金, 以考察合金成分对初生相取向行为的影响。特别熔配了 Al-40% Ni 合金, 以考察其磁性。

图 2 所示为 AlNi 合金的相图和凝固控温曲线示意图。由图 2 可看出, 在 10 T 磁场中, 将 Al-

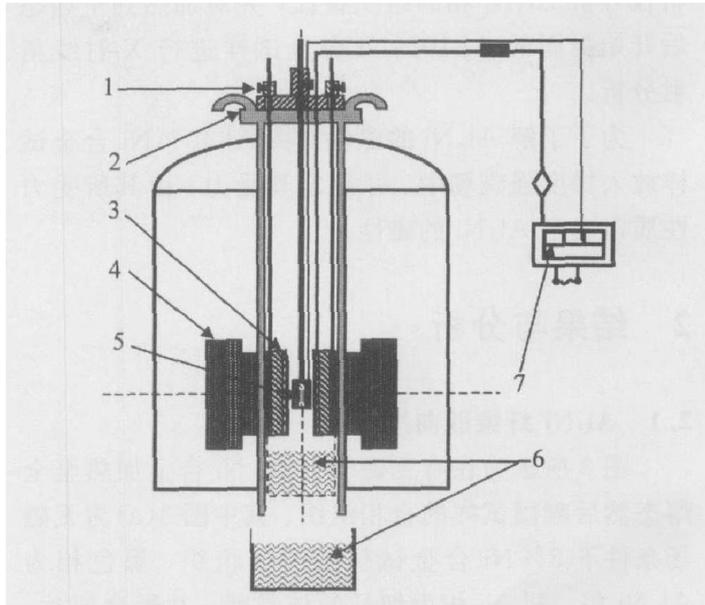


图 1 强磁场下金属凝固实验装置图
Fig. 1 Schematic diagram of experimental device of metal solidification in high magnetic field
 1—Sample frame; 2—Water-cool cover;
 3—Heat furnace; 4—Superconductor magnet;
 5—Sample; 6—Quenching water pond;
 7—Controlling temperature system

8% Ni 和 Al-10% Ni 合金加热到 750 °C, 使之处于全熔态和将 Al-8% Ni 和 Al-10% Ni 合金分别加热到 680 °C 和 700 °C, 使之处于半固态, 并在上述的温度恒温 30 min, 然后以 18 °C/min 的速度降温至完全凝固状态。分别考察了磁场从形核前后对初生相 Al₃Ni 凝固组织的影响。所得试样分别沿平行和垂直于磁场方向剖开, 采用金相显微镜和图像分

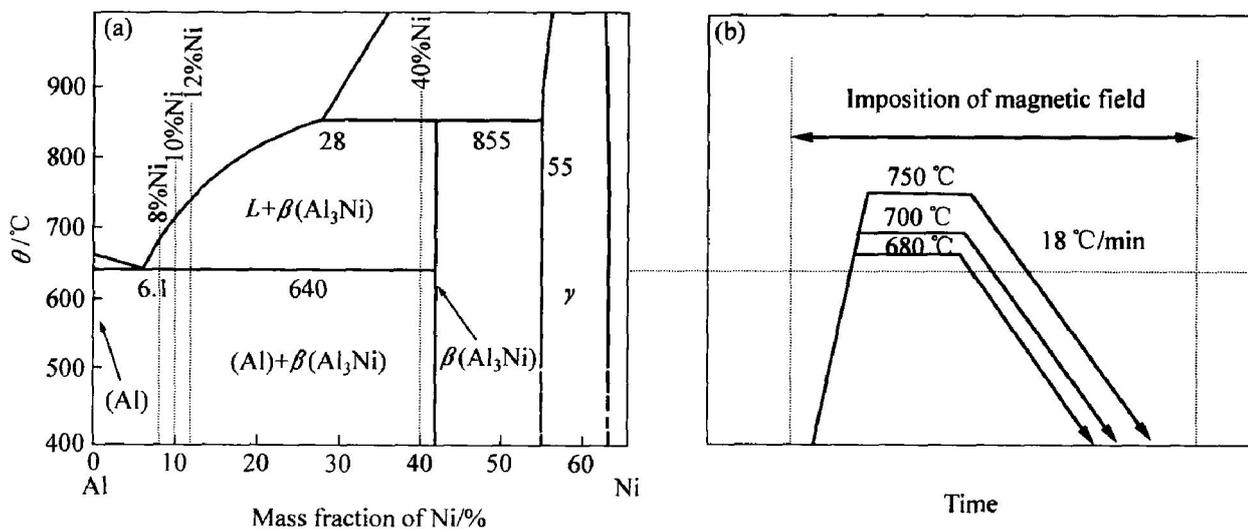


图 2 AlNi 合金的相图和凝固控温曲线示意图
Fig. 2 Phase diagram of AlNi alloy (a) and temperature profiles for solidification procedure (b)

析仪分析 Al_3Ni 相的组织特征, 并对加热到全熔态后开始凝固的 $Al-10\%Ni$ 合金试样进行 X 射线衍射分析。

为了了解 Al_3Ni 的磁性, 将 $Al-40\%Ni$ 合金试样放入梯度强磁场中, 并测定其受力, 由其所受力性质以确定 Al_3Ni 的磁性。

2 结果与分析

2.1 Al_3Ni 纤维取向排列

图 3 所示为在有无磁场下 $Al-Ni$ 合金加热至全熔态然后凝固试样的金相组织。其中图 3(a) 为无磁场条件下 8% Ni 合金试样的凝固组织, 黑色相为 Al_3Ni 相。 Al_3Ni 相为细长的枝晶状, 并聚合成片, 它们无方向性地排列。加 10 T 磁场后, 在平行于磁场方向的截面内, 观察到与磁场方向垂直的 Al_3Ni 链状组织(图 3(b)), 链与链之间的距离几乎相等。在垂直磁场方向的截面内, Al_3Ni 为棒状晶体(图 3(c)), 棒状晶体间的间距很近, 且棒状晶的轴向大多数都在同一方向。结合图 3(b) 和 3(c) 可以得出如图 4 所示的沿垂直于磁场方向按照平面分层定向排列的凝固组织。 $Al-10\%Ni$ 合金的凝固组织形态与此相似, 同样为加磁场后 Al_3Ni 片沿垂直于磁场

方向的分层排列。

图 5 所示为 $Al-10\%Ni$ 合金加热到 750 °C, 并在此温度恒温 30 min, 加 10 T 磁场, 然后以 18 °C/min 降温至完全凝固所得试样的 X 射线衍射结果。X 射线衍射结果表明, 在垂直磁场的截面上, (00l) 面增强; 在平行磁场的截面上, (hk0) 面增强, 表明施加磁场后 $\langle 00l \rangle$ 晶向转向磁场方向, 可见施加磁场后 Al_3Ni 晶体发生了取向, $\langle 00l \rangle$ 晶向转向磁场方向。

图 6 所示为半固态实验中, $Al-Ni$ 合金凝固所得的无磁场试样和加 10 T 磁场试样的金相组织。由图 6 可看出, 从半固态开始凝固的试样组织与从全熔态开始凝固的组织相似, 在一定的温度和磁场范围内, Al_3Ni 同样形成沿垂直磁场方向的、定向排列的凝固组织, 但取向程度降低。

2.2 Al_3Ni 取向程度的变化

为表征 Al_3Ni 的取向程度, 定义取向度 $\Gamma = N_0/N$, 其中 N 为单位面积内总的 Al_3Ni 晶体数, N_0 为单位面积上取向的 Al_3Ni 纤维数。这里将 Al_3Ni 片所在的平面法线方向与磁场方向在 15° 以内定为取向纤维。10 T 磁场下取向因子与温度的关系如图 7 所示。由图 7 可见, 存在发生取向的

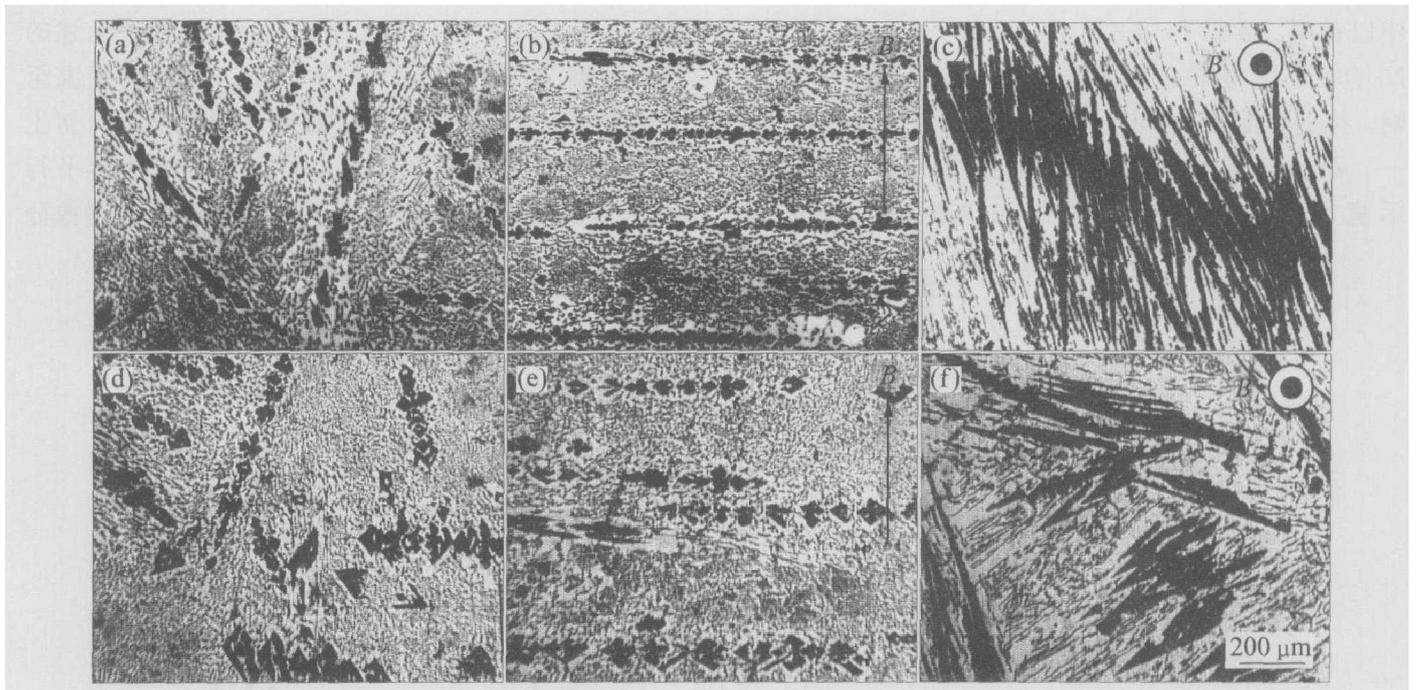


图 3 $Al-Ni$ 合金从全熔态开始凝固所得试样的金相组织

Fig. 3 Metallographs of $Al-Ni$ alloys solidified from melting state at cooling rate of 18 °C/min

(a) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 0 T; (b) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, $\perp B$;

(c) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, $\parallel B$; (d) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 0 T;

(e) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, $\perp B$; (f) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, $\parallel B$

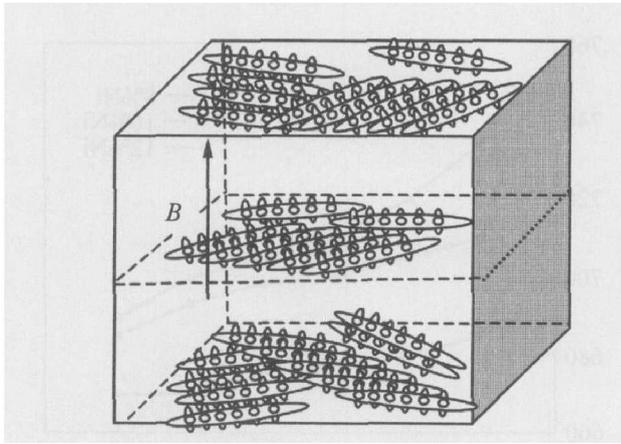


图 4 强磁场下 Al₃Ni 取向组织示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Al₃Ni phase arrangement in high magnetic field

阈值温度, 超过该值则取向程度显著提高, 随后逐渐达到饱和。图 8 所示为取向因子与磁感应强度的关系。由图 8 可见, 存在一定的阈值磁感应强度使取向度明显增加。图 9 所示为不同成分下的 AlNi 合金的初生相 Al₃Ni 取向阈值温度随磁感应强度的变化。由图 9 可见, 随磁感应强度的提高, 形成取向的温度阈值降低; 随合金中 Ni 含量的提高, 该阈值温度相应提高。

2.3 Al₃Ni 相的磁性

物质在梯度磁场中的受力为^[14]

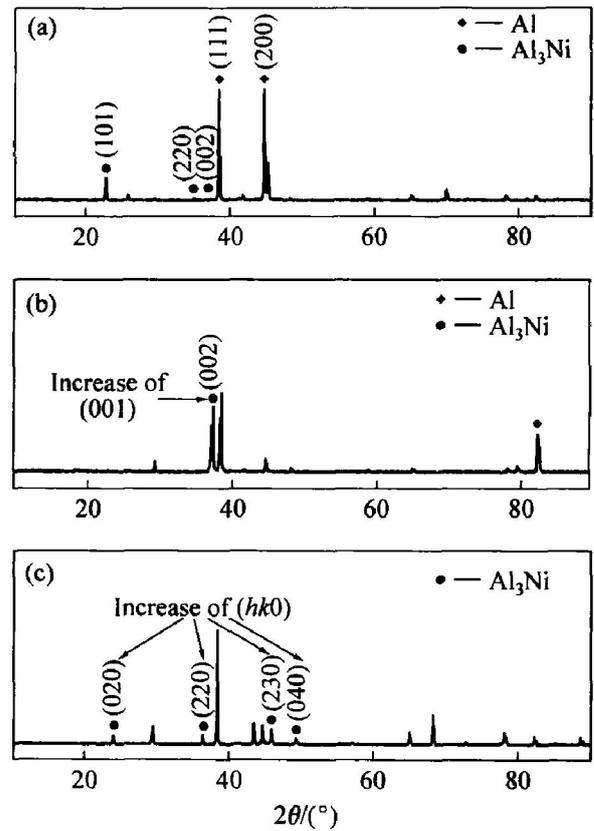


图 5 Al-10% Ni 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of Al-10% Ni alloy solidified from melt
(a) —No magnetic field;
(b) —Perpendicular to magnetic field;
(c) —Parallel to magnetic field

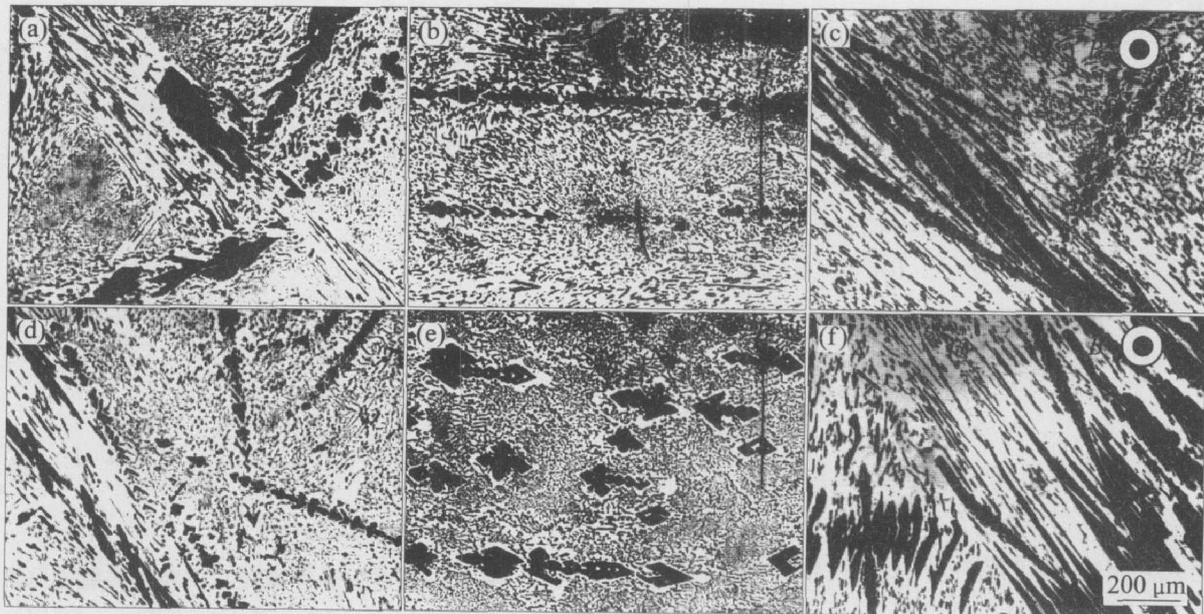


图 6 AlNi 合金从半固态开始凝固所得试样的金相组织

Fig. 6 Metallographs of AlNi alloys solidified from semi-solid state at cooling rate of 18 °C/min
(a) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 0 T; (b) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, ⊥ B;
(c) —8% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, ∥ B; (d) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 0 T;
(e) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, ∥ B; (f) —10% Ni alloy cooled from 750 °C under 10 T, ⊥ B

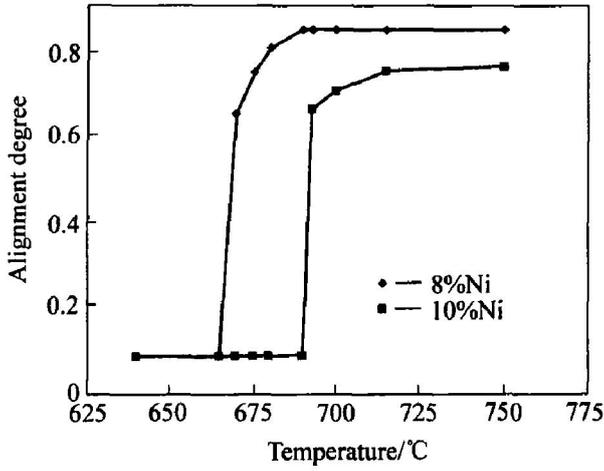


图7 10 T 磁场下 Al₃Ni 合金 Al₃Ni 相取向因子与加热温度的关系

Fig. 7 Relationship between alignment degree of Al₃Ni with temperature for Al-Ni alloys in 10 T magnetic field

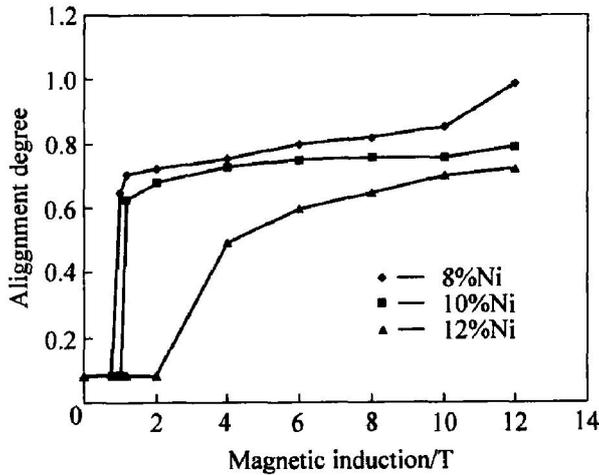


图8 磁场对 Al-Ni 合金加热到 750 °C 后完全凝固 Al₃Ni 相取向因子 Γ 的影响

Fig. 8 Effect of magnetic field on alignment degree of Al₃Ni at 750 °C for Al-Ni alloys

$$F = \frac{\kappa}{\mu_0(1+\kappa)^2(1+N\kappa)^2}(\overline{H} \cdot \nabla)\overline{H} \quad (1)$$

式中 F 为磁化力, N/kg; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$, Wb/(m · A); H 为晶体周围的磁感应强度, T; κ 为磁化率。

由上式可知, 物质磁性不同, 其在梯度磁场中的受力大小和方向不同, 通过测定受力即可了解其磁性。Al-40% Ni 合金中所含相几乎全部是 Al₃Ni, 所以从测定 Al-40% Ni 合金的受力可以确定 Al₃Ni 相的磁性。实验结果表明, Al-40% Ni 合金在梯度磁场中的受力指向为磁力增大方向, 因此 Al₃Ni 相的磁性为顺磁性。

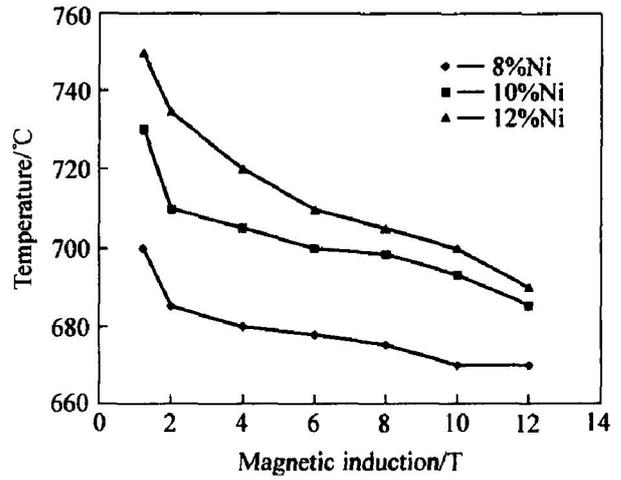


图9 初生相 Al₃Ni 取向阈值温度随磁感应强度的变化曲线

Fig. 9 Change curves of alignment critical temperature with magnetic induction of primary phase Al₃Ni

3 磁场下晶体旋转取向热力学分析

比较加磁场和无磁场凝固组织可看出, 在上述凝固条件下, 磁场对 Al₃Ni 晶体的形态影响很小。所以顺磁性 Al₃Ni 晶体在磁场中主要发生了旋转取向(见图 10)。假如一个磁各向异性的晶体处于磁场中, 单位体积的磁矩^[15] 可以表示为

$$m_s = (x_c H \cos\theta + x_{ab} H \sin\theta) \quad (2)$$

m_c 和 m_{ab} 分别为沿 c 轴和 ab 轴方向的单位体积磁矩, 可以表示为

$$m_c = x_c H \cos\theta \quad (3)$$

$$m_{ab} = x_{ab} H \sin\theta \quad (4)$$

式中 θ 为 c 轴与磁场方向的夹角, 当磁场发生变

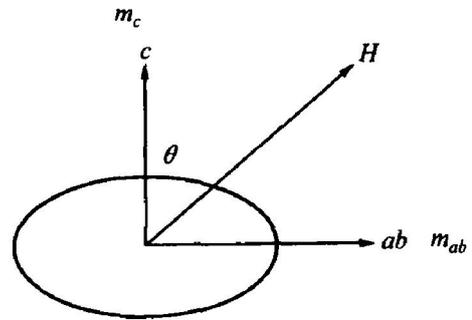


图10 磁各向异性颗粒在磁场中的磁化示意图

Fig. 10 Magnetizing diagram of anisotropic particle in magnetic field (H is magnetic field direction; c and ab are crystallographic axes; m_c and m_{ab} are paramagnetic moments of axes c and ab ; θ is angle between magnetic field and c axis)

化时, 放在其中的磁各向异性晶体的磁化能改变为

$$dE_m = -mVdH = -(m_c \cos\theta + m_{ab} \sin\theta)VdH \quad (5)$$

将式(3)和(4)代入式(5)得

$$dE_m = -(x_c H \cos^2\theta + x_{ab} H \sin^2\theta)VH dH \quad (6)$$

积分得

$$E_m = \int_0^H dE_m = -(x_c \cos^2\theta + x_{ab} \sin^2\theta)VH^2/2 \quad (7)$$

将 $\cos^2\theta = 1 - \sin^2\theta$ 代入式(7)得

$$E_m(\theta, H) = -(x_{ab} + \Delta x \cos^2\theta)VH^2/2 \quad (8)$$

这里 $\Delta x = x_c - x_{ab}$ 为 c 轴和 ab 轴方向磁化率的差值。当 $\theta = 0$ 时, 得

$$E_m(0, H) = -Vx_c H^2/2 \quad (9)$$

当 $\theta = \pi/2$ 时, 得

$$E_m(\pi/2, H) = -Vx_{ab} H^2/2 \quad (10)$$

当 $x_c > x_{ab} > 0$, 得 $E_m(0, H) < E_m(\pi/2, H)$, 这意味 c 轴方向转向磁场; 当 $0 < x_c < x_{ab}$, 得 $E_m(0, H) > E_m(\pi/2, H)$, ab 轴方向转向磁场; 当 $0 > x_c > x_{ab}$, 得 $E_m(0, H) < E_m(\pi/2, H)$, 这意味 c 轴方向转向磁场; 当 $x_c < x_{ab} < 0$ 得 $E_m(0, H) > E_m(\pi/2, H)$, ab 轴方向转向磁场。

由以上可以看出, 当一个顺磁性的各向异性的颗粒放入磁场中, 其易磁化轴转向磁场方向; 而抗磁性的各向异性颗粒放入磁场中, 其易磁化轴转向垂直于磁场方向的平面上。

Al₃Ni 为斜方晶体结构, 其磁性为顺磁性, 加磁场后 Al₃Ni 晶体 $\langle 00l \rangle$ 方向转向磁场方向, 因此可以得出 Al₃Ni 晶体 $\langle 00l \rangle$ 晶向为易磁化方向。

REFERENCES

- [1] Mikelson A E, Karklin Y K. Control of crystallization process by means of magnetic fields[J]. J of Crystal Growth, 1981, 52(2): 524 - 529.
- [2] Farrel D E, Chandrasekhar B S, DeGuire M R, et al. Superconducting properties of aligned crystalline grain of Y₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} [J]. Physical Review B, 1987, 36(7): 4025 - 4027.
- [3] Tkaczyk J E, Lay K W. Effect of grain alignment and processing temperature on critical currents in Y₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} sintered compacts[J]. J Mater Res, 1990, 5(7): 1368 - 1379.
- [4] Chen K, Maheswaran B, Liu Y P. Critical current enhancement in field-oriented Y₁Ba₂Cu₃O_{7- δ} [J]. Appl Phys Lett, 1989, 55(3): 289 - 291.
- [5] Ostertag C P, Dynes R D, Kitazawa K. Alignment of superconducting grains by magnetic casting[J]. Ceramic Superconductors II, 1988. 332 - 342.
- [6] 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 - 771.
- [7] Sugiyama T, Tahashi M, Sassa K, et al. Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposition of a high magnetic field[J]. Materials Transactions JIM, 1998, 39(8): 814 - 818.
- [8] Yasuda H, Ohnaka I, Yamamoto Y. Alignment of BiMn crystal orientation in Br20 at% Mn alloys by laser melting under a magnetic field[J]. Materials Transactions, 2003, 44(10): 2207 - 2212.
- [9] 王 晖, 任忠鸣, 邓 康, 等. 磁场对 BrMn 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, et al. Effects of a static magnetic field on solidification structure of MnBi phase in semisolidified BrMn alloy[J]. Acta Metall Sin, 2002, 38(1): 41 - 46.
- [10] 李 喜, 任忠鸣, 余建波, 等. BrMn 合金片状初生 MnBi 相在强磁场中的凝固组织[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 685 - 690.
- LI Xi, REN Zhong-ming, YU Jian-bo, et al. Solidification structure of primary MnBi phase in BrMn alloy under high magnetic field[J]. Acta Metallurgica Sin, 2005, 41(7): 685 - 690.
- [11] Ren Z M, Wang H, Deng K. Aligned solidification structure of the MnBi phase in semisolidified BrMn alloy with a static magnetic field[J]. J Materials Science and Technology, 2004, 20(3): 311 - 314.
- [12] Yu P, Deng C J, Ma N G. Formation of Al₃Ni nanofibers in an Al-based metal matrix composite fabricated by reaction sintering[J]. J Materials Research, 2004, 19(4): 1187 - 1196.
- [13] Ohmi T, Ueda M, Itoh Y. Solidification structure of functionally graded hypereutectic AlNi alloys produced by centrifugal duplex casting[J]. The Japan Institute of Materials, 2000, 64(7): 483 - 489.
- [14] Brown W F. Electric and magnetic forces: a direct calculation[J]. I Am J Phys, 1951, 19(8): 290 - 304.
- [15] Ferreira P J, Liu H B, Vander J B. A model for the texture development of high-T_c superconductors under an elevated magnetic field[J]. J Mater Res, 1999, 14(7): 2751 - 2763. (编辑 李艳红)