

磁场对 Bi-Mn 合金两相区中 MnBi 相凝固组织的影响*

王 晖 任忠鸣 邓 康 徐匡迪

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要 将 Bi-3%Mn 和 Bi-6%Mn 合金加热至固液两相区内低于 MnBi 相 Curie 点的温度, 保温 30 min 后在一定条件下降温凝固, 施加 0—1.0 T 磁场, 结果表明 磁场对 MnBi 相凝固组织和材料磁性能有明显的影响 Bi-Mn 合金在固液两相区恒温时, MnBi 晶体在大于 0.1 T 的磁场作用下沿磁场方向定向排列和优先长大, 定向排列因子 F 随外磁场强度的增大而提高, 在磁场作用下的降温凝固过程中, 沿磁场方向 MnBi 晶体长度增加, 其平均长度随磁场的增大和合金在磁场中凝固时间的延长而增加, 此外, 磁取向试样具有明显的磁各向异性, 平行定向排列方向的剩磁显著增强, 而垂直方向的磁性很弱, 从铁磁性 MnBi 晶体的磁各向异性和磁化晶体之间磁相互作用出发, 建立了 MnBi 晶体在磁场中取向和优先长大的理论模型, 并利用该模型对实验结果进行了讨论

关键词 磁场, Bi-Mn 合金, MnBi, 半固态凝固, 定向排列, 磁性能

中图分类号 TG111.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0041-06

EFFECTS OF A STATIC MAGNETIC FIELD ON SOLIDIFICATION STRUCTURE OF MnBi PHASE IN SEMI-SOLIDIFIED Bi-Mn ALLOY

WANG Hui, REN Zhongming, DENG Kang, XU Kuangdi

Department of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072

Correspondent: REN Zhongming, professor, Tel: (021)56331464, Fax: (021)56331102.

E-mail: zmrenb@online.sh.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59871026)

Manuscript received 2001-03-07, in revised form 2001-09-03

ABSTRACT Influences of a static magnetic field (0—1.0 T) on the solidification structure and magnetic property of the semi-solidified Bi-3%Mn and Bi-6%Mn alloys have been investigated. In the present of the magnetic field, the alloys were maintained at semi-solid state for a certain time and then solidified. It was shown that alignment and preferential growth of MnBi crystals along the applied field occurred. The alignment degree of MnBi was increased with the increase of the applied field, and the mean length of elongated MnBi crystals was increased with the increase of the applied field and the prolongation of solidification time. Moreover, the remained magnetic flux intensity along the aligned direction of Bi-Mn alloys in the case with a magnetic field was found to be strongly anisotropic and nearly double of that without magnetic field. A model was proposed to explain the alignment and preferential growth of ferromagnetic MnBi crystals in a magnetic field in terms of the magnetic anisotropism and the interaction between the crystals.

KEY WORDS magnetic field, Bi-Mn alloy, MnBi, semi-solidification, alignment, magnetic property

近年来强磁场在材料科学中的应用研究(尤其是磁取向的研究)备受关注^[1]。80年代以来,多种非铁磁性材料在强磁场中凝固形成取向性较强的组织结构,显示出类似铁磁材料的行为。1981年, Mikelson 和 Karklin^[2]

将 Al-Cu 和 Cd-Zn 等合金置于 0.5—1.5 T 磁场中缓慢凝固,观察到有取向的凝固组织。Rango 等^[3]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。Katsuki 等^[4]报道了溶液中抗磁性有机高分子和无机盐在 8 T 磁场中结晶取向的现象。这些结果预示,利用磁场有可能控制材料的结晶凝固过程,形成一种新的复合材料和性能各向异性材料的制备技术,获得用其它方法难以得到的特种材料。因此,有必要系统地研究磁场对材料结晶凝固组织的影响。

* 国家自然科学基金 59871026 和上海市曙光计划 98SG37 资助项目

收到初稿日期: 2001-03-07, 收到修改稿日期: 2001-09-03

作者简介: 王 晖, 男, 1972 年生, 博士生

非铁磁性材料的磁化率很小,只有在较强的磁场(10 T数量级)中才能表现出明显的磁现象,磁场作用的规律性在常规磁场中不易观察.铁磁性 MnBi 化合物具有显著的磁各向异性,是一种重要的永磁和磁光材料^[5].Bi-Mn 合金中 MnBi 相的凝固组织、性能随工艺条件变化明显^[6,7],是研究磁场对凝固组织作用规律的理想体系.文献[8—10]将含有 0.9%—10%Mn(质量分数)的 Bi-Mn 合金在 2.5—5.0 T 磁场中凝固,观察到铁磁性 MnBi 相沿外磁场方向优先生长和排列,以及材料的磁性能具有显著的各向异性等现象.Yasuda 等^[11]发现 Bi-20.8%Mn 合金在固液两相区加磁场取向的效果比全熔化好.已有的研究主要从 MnBi 晶体的磁各向异性出发,解释其在磁场中取向的现象.尚缺乏对 MnBi 晶体在磁场中定向排列的形成规律和机制的研究.

由 Bi-Mn 合金相图^[12]可知,Bi-Mn 合金在 Mn 含量(质量分数)为 0.72% 处有一共晶点,其温度为 262 ℃.MnBi 化合物在 355 ℃ 发生铁磁-顺磁转变,在 446 ℃ 完全分解.将 Bi-Mn 过共晶合金加热至液固两相区内低于 MnBi 的 Curie 点的温度,此时铁磁性的 MnBi 晶体被已熔化的 Bi/MnBi 共晶合金液体包围,很容易在磁场中旋转取向.本文研究了在不同成分的 Bi-Mn 合金半固态加磁场至完全凝固情况下,磁场强度和凝固时间对 MnBi 凝固组织的影响规律,并提出一个 MnBi 晶体磁取向和优先长大的理论模型.

1 实验方法

本工作所用材料是纯度为 99.0% 的 Bi 和 99.5% 的 Mn,在真空感应加热炉中熔炼出 Mn 含量(质量分数,下同)分别为 3% 和 6% 的 Bi-Mn 合金,并在氩气保护下浇铸到孔径约为 10 mm 的石墨铸模中,经快速冷却后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 的石墨管中制成实验用试样.

实验装置如图 1 所示.直流电磁铁可在两极头之间产生横向的均匀静磁场,其强度在 0—1.3 T 之间可调;加热体置于磁极之间,其内腔温度最高达到 800 ℃,采用 WZK-1 温度调节仪控制其中的温度,控温精度为 ± 1 ℃;加热炉为分体式,可以在磁极之间打开,使试样直接落入水中淬火.3%Mn 和 6%Mn 合金的液相线温度分别为 360 ℃ 和 450 ℃ 左右.将 3%Mn 和 6%Mn 合金分别加热至 300 和 345 ℃ (均低于 MnBi 相的 Curie 点温度 355 ℃),并在上述温度恒温 30 min,然后分别进行以下实验:

(1) 淬火实验.在恒温阶段加磁场并淬火,以考察恒温阶段磁场对 MnBi 相组织的影响.

(2) 慢凝实验.以 8 ℃/min 冷速冷却降温至完全凝固,在恒温阶段和降温阶段加磁场,与慢冷实验作对比,

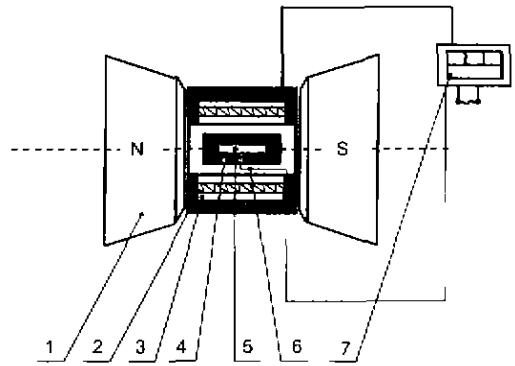


图 1 磁场中金属凝固实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental device of metal solidification in magnetic field

1—Electromagnet yoke, 2—Refractory, 3—Heater, 4—Graphite tube, 5—Sample, 6—Thermocouple, 7—Temperature controller

以考察凝固时间对 MnBi 相凝固组织的影响.

(3) 慢凝实验.3%Mn 合金在 300 ℃ 以 0.3 ℃/min 冷速降温至 263 ℃ 并保温 120 min,随炉降温至完全凝固;6%Mn 合金在 345 ℃ 以 0.5 ℃/min 冷速降温至 263 ℃ 并保温 120 min,随炉降温至完全凝固.从恒温阶段至完全凝固加磁场,考察 Bi-Mn 合金在磁场中缓慢凝固时 MnBi 相凝固组织的变化.

所得试样分别沿平行和垂直于磁场的方向剖开,采用金相显微镜和图像分析仪分析 MnBi 相的组织特征.慢凝实验所得试样的一部分采用 DGY-2C 多功能永磁测量仪测定磁性能.

2 实验结果

2.1 磁场对恒温阶段 MnBi 相组织的影响

图 2 为两种 Bi-Mn 合金淬火实验所得无磁场试样和加 1.0 T 磁场试样的金相组织照片.无磁场试样(图 2a, c)中,铁磁性的 MnBi 相为条块状,基本无方向性且均匀地分布在已熔化的 Bi 基体中;施加 1.0 T 磁场(图 2b, d)后, MnBi 相平行于磁场方向排列,成断续的链状,晶粒间有明显的聚合现象.设定棒状 MnBi 相的长度方向与磁场方向的夹角在 $\pm 15^\circ$ 以内为平行磁场定向排列,定义定向排列因子 F 为定向排列的 MnBi 相体积与 MnBi 相总体积的比值.恒温阶段 MnBi 相定向排列因子 F 与磁感应强度的关系如图 3 所示.由图可见,0.1 T 磁场就可以使 MnBi 晶体定向排列,定向排列因子 F 随磁感应强度的增强而提高.

2.2 磁场对 MnBi 相凝固组织的影响

图 4 为 Bi-Mn 合金慢凝实验所得无磁场试样和加 1.0 T 磁场试样的金相组织照片.从图可见,无磁场试样(图 4a, c)中, MnBi 相在 Bi 基体中分布较均匀,既无

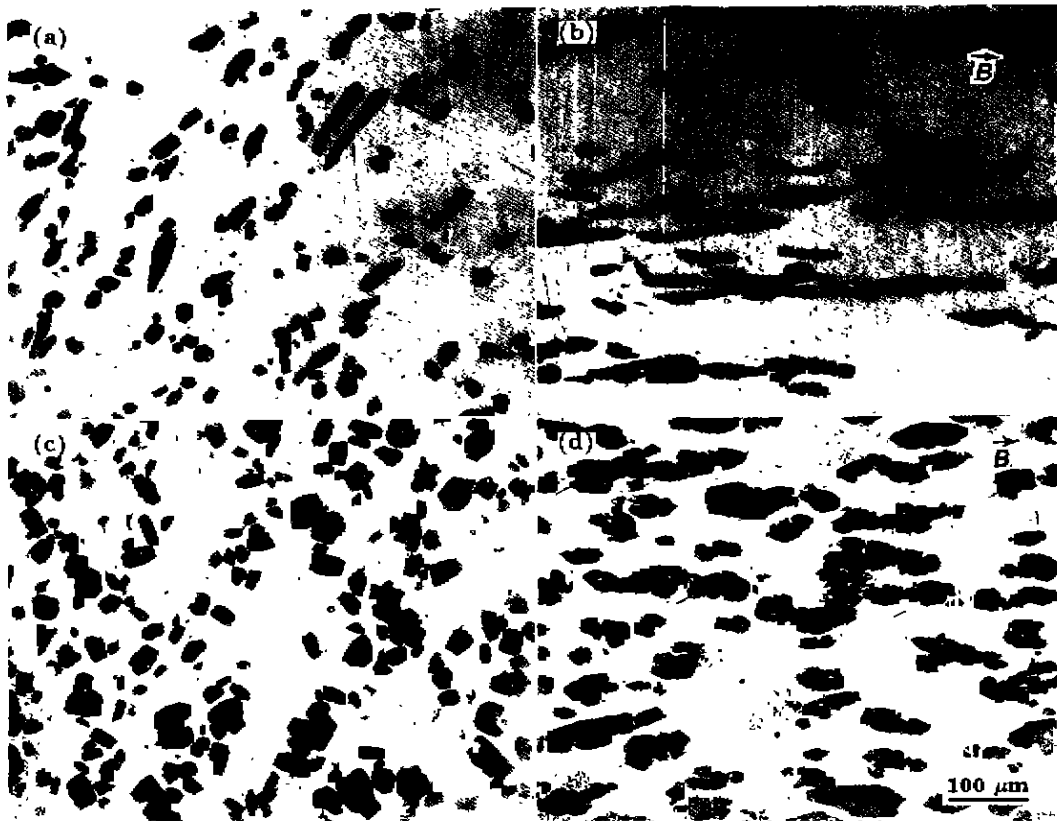


图 2 Bi-Mn 合金加热至固液两相区淬火所得试样金相组织

Fig.2 Effects of magnetic field on the morphologies of MnBi phase grains in Bi-Mn alloys heated up to the mushy zone for 30 min and quenched

- (a) 3%Mn alloy quenched at 300 °C under 0 T
- (b) 3%Mn alloy quenched at 300 °C under 1.0 T
- (c) 6%Mn alloy quenched at 345 °C under 0 T
- (d) 6%Mn alloy quenched at 345 °C under 1.0 T

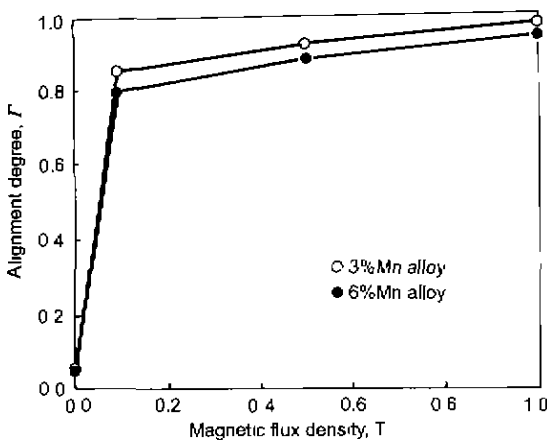


图 3 3%Mn 和 6%Mn 合金分别加热至 300 和 345 °C 并淬火，MnBi 相定向排列因子 Γ 与磁感应强度的关系

Fig.3 Dependences of the alignment degree Γ of MnBi on the external magnetic flux density for 3%Mn alloy quenched at 300 °C and 6%Mn alloy at 345 °C

中，MnBi 晶体数量减少，平均长度增大，平行于磁场方向形成比较规则、完整的棒状凝固组织

表 1 为 Bi-Mn 合金慢凝实验中 MnBi 相的定向排列因子 Γ 以及试样的剩余磁感应强度。由表可见，无磁场试样中 MnBi 相无取向，合金的磁性能和磁各向异性较小；施加 0.1 T 磁场的试样中，MnBi 相形成明显的定向排列组织，合金在定向排列方向上的剩磁和磁各向异性显著提高。表 2 显示 MnBi 相晶粒平均长度随磁感应强度增加而增大，同时也随凝固时间延长而增大

3 磁场中 MnBi 晶体取向和优先长大模型

MnBi 晶体为六方晶体，只有一个易磁化轴 (c 轴)，并具有显著的磁各向异性 (晶体磁各向异性系数 K_1 达到 $1 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$)^[13]。Bi-Mn 合金固液两相区加磁场至完全凝固，铁磁性 MnBi 晶体在磁场中的变化可基本分为磁化取向、沿磁场方向聚集和长大 3 阶段，如图 5 所示。

3.1 MnBi 晶体在磁场中磁化取向

MnBi 晶体在磁场中磁化取向的一个可能存在的机制如图 5a 所示。一个铁磁性 MnBi 单晶体，其自发磁化方

取向排列也无明显长大；加 1.0 T 磁场试样 (图 4b, d)

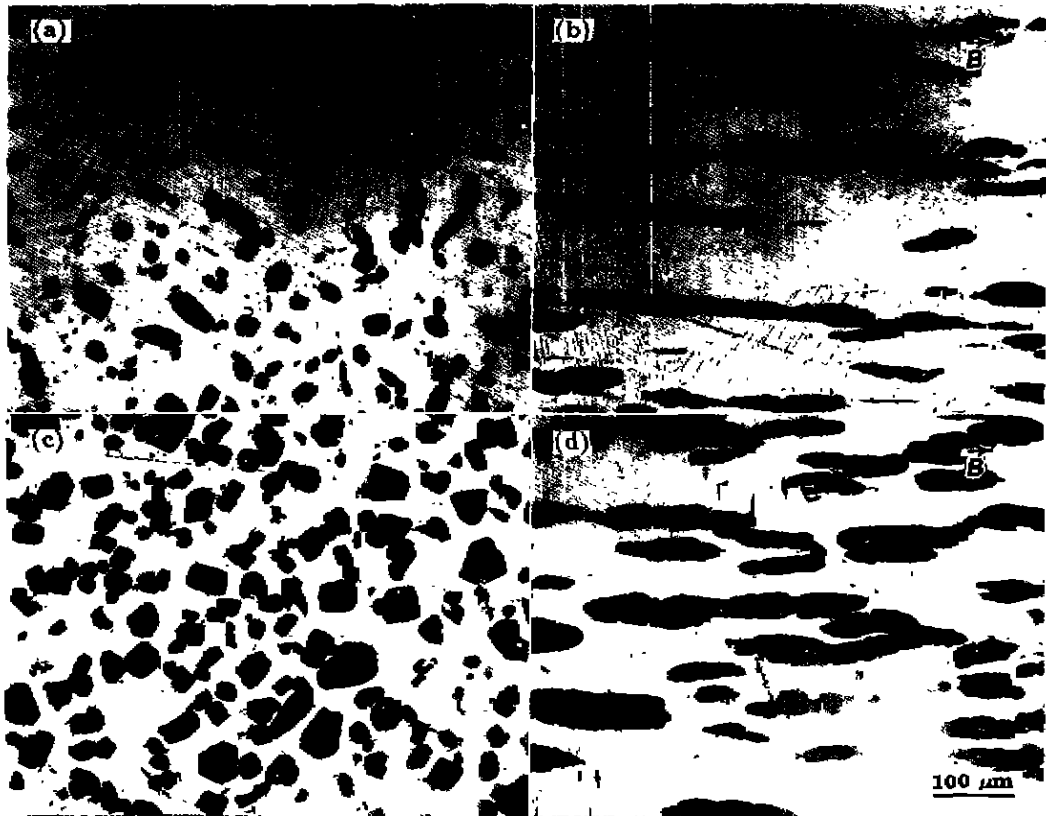


图 4 Bi-Mn 合金慢凝实验所得试样金相组织

Fig.4 Microstructures of Bi-Mn alloys in slow solidification of 0.3 °C /min for 3%Mn alloy and 0.5 °C /min for 6%Mn alloy
 (a) 3%Mn alloy quenched from 300 °C under 0 T (b) 3%Mn alloy quenched from 300 °C under 1.0 T
 (c) 6%Mn alloy quenched from 345 °C under 0 T (d) 6%Mn alloy quenched from 345 °C under 1.0 T

表 1 Bi-Mn 合金慢凝实验中 MnBi 相定向排列程度和合金的剩磁

Table 1 The magnetic property and the alignment of MnBi phase in Bi-Mn alloy under slow solidification

Magnetic flux density, T	3%Mn alloy				6%Mn alloy		
	Γ	$B_{r//H}, 10^{-2}$ T	$B_{r\perp H}, 10^{-2}$ T		Γ	$B_{r//H}, 10^{-2}$ T	$B_{r\perp H}, 10^{-2}$ T
0.0 ¹⁾	0.05	7.2	5.7		0.05	10.5	7.5
0.1	0.85	13.1	Weak		0.80	22.5	Weak
0.5	0.92	13.0	Weak		0.88	24.7	Weak
1.0	0.98	12.6	Weak		0.95	23.0	Weak

1) related data corresponding to parallel and perpendicular to the length of the samples

表 2 不同实验条件下 3%Mn 合金中 MnBi 相晶粒的平均长度值

Table 2 Mean length of MnBi phase grains in 3%Mn alloy under different conditions

Magnetic flux density, T	(μm)	
	Rapid solidification	Slow solidification
0.0	60	65
0.1	78	85
0.5	95	110
1.0	115	180

向沿晶体的易磁化轴 (c 轴), 外磁场 H_{ex} 与 MnBi 晶体的 c 轴之间的夹角为 θ . MnBi 单晶体中与外磁场方向夹角小的磁畴比反方向的磁畴稳定, 可通过畴壁位移方式使晶体首先沿易磁化轴磁化. 磁化的 MnBi 单晶体在磁场中受到力矩作用, 其表达式为 [14]

$$L = -mlH_{ex}\sin\theta \quad (1)$$

式中, l 为晶体的长度, m 为磁极强度. 由式 (1) 可见, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 力矩 $L=0$, 即晶体以 c 轴平行于磁场方向时状态最稳定; 若 $\theta \neq 0^\circ$, 且 MnBi 晶体可以自由转

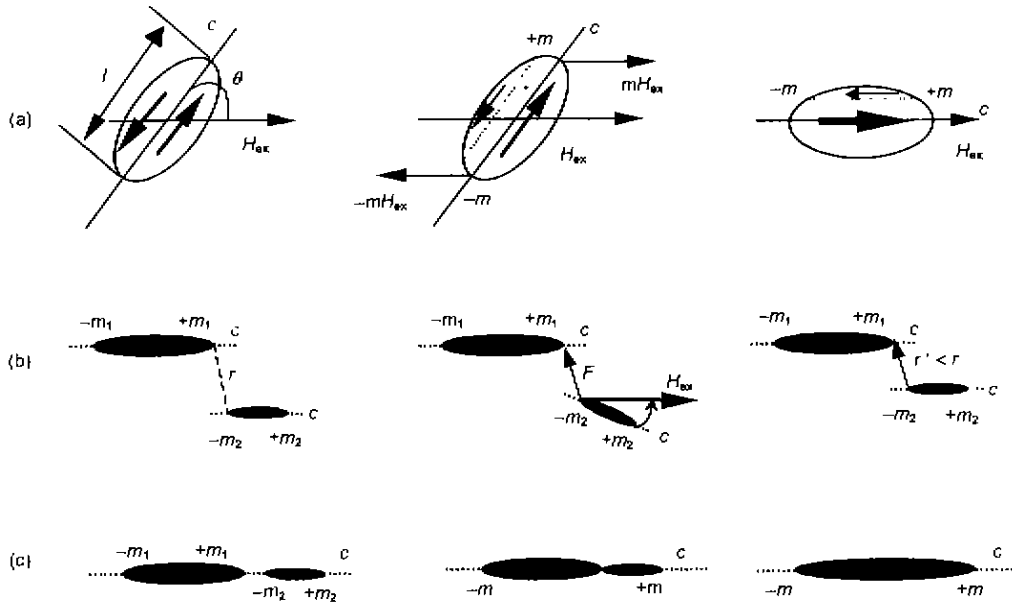


图 5 磁场中 MnBi 晶体磁化取向和沿磁场方向聚合、长大示意图

Fig.5 Schematic diagram of magnetization and alignment (a) and packing (b) and growing up (c) along external magnetic field

动，将在力矩 L 作用下旋转到 c 轴平行于外磁场方向的平衡位置。若 MnBi 晶体不能转动，其磁化方向会偏离易磁化轴一个角度，靠近外磁场方向，这个角度可以由晶体在磁场中的能量平衡确定：当外磁场强度足够大时，晶体的磁化方向可以与外磁场方向平行。

3.2 磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向聚集

磁化取向的 MnBi 单晶体与平行磁场方向上相邻的晶体总是异性磁极两两相互靠近，存在磁性吸引力。两个邻近的 MnBi 晶体之间的磁性相互作用力 F 可以由下式计算 [14]

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

式中， μ 为 MnBi 晶体在 Bi 基体中的磁导率， r 为磁极间距， m_1 和 m_2 分别代表 MnBi 晶体 1 和晶体 2 的磁极强度。有如下关系成立

$$m_1 = V_1 M_c, \quad m_2 = V_2 M_c, \quad M_c = \chi_c H_{ex} \quad (3)$$

其中， V_1 和 V_2 分别代表 MnBi 晶体 1 和 2 的体积， χ_c 为 MnBi 晶体 c 轴上的体积磁化率， M_c 为晶体 c 轴平行于磁场方向时的单位体积磁矩。将以上 3 个关系式代入式 (2) 并整理得到

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

图 5b 表示相邻的两个磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向聚合的一个可能存在的机制。当 MnBi 晶体可以自由移动时，晶体间邻近的异性磁极相互吸引和靠近，造成

晶体偏转（即晶体的磁化方向与磁场方向之间产生一个夹角），从而在磁场中受到力矩作用；此力矩（如式 1 所示）将使其恢复取向状态，结果使两晶体相互靠近。如果周围的影响很小，两晶体最终将沿磁场方向排列聚合

3.3 MnBi 晶体沿磁场方向长大

图 5c 为磁化取向的 MnBi 晶体沿磁场方向长大的示意图。磁化取向的 MnBi 晶体总是沿磁场方向与邻近的晶体相互吸引和靠近，当吸引力足够大时发生接触，逐渐长成一个晶体，使体系的表面能降低。聚合长大的 MnBi 晶体由于体积增大，有可能吸引距离较远的 MnBi 晶体继续长大，最终形成了沿磁场方向优先长大和取向的凝固组织。

实际上，由于在一个 MnBi 晶体的临近空间中存在多个磁化取向的晶体，它们之间的磁作用力互相制约，而且 MnBi 晶体在液态 Bi 基体中迁移和转动受到多种阻力的影响，如热扰动、液相流动和粘性阻力、晶体之间或晶体与器壁间机械阻力等 [2]。因此，MnBi 晶体所受磁性力大于外界阻力时，才能旋转取向或聚集长大。另外，MnBi 晶体在磁场中一旦被磁化，晶体间磁的相互作用就存在，晶体旋转取向与聚集长大有可能同时进行。

在 Bi-Mn 合金半固态凝固过程中加磁场可以有效地控制铁磁性 MnBi 相的取向和大小，获得定向排列的规则凝固组织，制备具有各向异性的高性能磁性材料。当磁场强度足够大时（10 T 数量级），这种半固态磁取向凝固技术有可能用于制备纤维增强的原生复合材料，并且不要求材料具有铁磁性。

4 结论

(1) Bi-Mn 合金在固液两相区恒温时, 铁磁性 MnBi 晶体在磁场作用下沿磁场方向定向排列和优先长大, MnBi 定向排列因子 F 随外磁场强度的增大而提高.

(2) Bi-Mn 合金在磁场中凝固时, 随磁场强度的增大和凝固时间的延长, MnBi 晶体沿磁场方向平均长度增大.

(3) Bi-Mn 合金在磁场中形成 MnBi 晶粒定向排列的凝固组织后, 具有明显的磁各向异性, 平行定向排列方向的剩磁显著增强, 而垂直方向的磁性很弱.

(4) MnBi 晶体沿磁场方向定向排列和优先长大的现象与铁磁性 MnBi 晶体的磁各向异性以及磁化取向后晶体间磁性相互作用有密切关系.

感谢上海大学物理系史太华以及汪仲成教授在磁性物理方面的讨论.

参考文献

- [1] Wang H, Ren Z M, Jiang G C. *Mater Sci Eng*, 2001; 19: 119, 136
(王 晖, 任忠鸣, 蒋国昌. 材料科学与工程, 2001; 19: 119, 136)
- [2] MiKelson A E, Karklin Y K. *J Cryst Growth*, 1981, 52: 524
- [3] Rango P D, Lee M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Iugold M, Germi P, Pernet M. *Nature*, 1991; 349: 770
- [4] Katsuki A, Tokunaga R, Watanabe S I. *Chem Lett*, 1996, (8): 607
- [5] Guo X, Altounian Z, Olsen J O S. *J Appl Phys*, 1991; 69: 6067
- [6] Decarlo J L, Pirich R G. *Metal Trans*, 1984; 15A: 2155
- [7] Shetty M N, Rawat D K, Rai K N. *J Mater Sci*, 1987; 22: 1908
- [8] Savitsky E M, Torchinova R S, Turanov S A. *J Cryst Growth*, 1981; 52: 519
- [9] Wang H, Ren Z M, Jiang G C. *Chin Sci Abstr*, 2000; 6: 240
(王 晖, 任忠鸣, 蒋国昌. 中国学术期刊文摘(科技快报), 2000; 6: 240)
- [10] Morikawa H, Sassa K, Asai S. *Mater Trans JIM*, 1998; 39: 814
- [11] Yasuda H, Ohnaka I, Shimamura K, Fukuda T, Watanabe K. In: Asai S ed., *The 3rd Int Symp on Electromagnetic Processing of Materials*, Nagoya, Japan, ISIJ, 2000: 647
- [12] Moffatt W G. *The Handbook of Binary Phase Diagrams* New York: Genium, 1984
- [13] Feng D, Ding S Y, Zhai H R. *Physics of Metal*. Vol.4., Beijing: Science Press, 1998: 460
(冯 端, 丁世英, 翟宏如. 金属物理学, 第 4 卷, 北京: 科学出版社, 1998: 460)
- [14] Wan D F, Luo S H. *Physics of Magnetism*. Beijing: Electronic Industry Press, 1987: 8
(宛德福, 罗世华. 磁性物理, 北京: 电子工业出版社, 1987: 8)