

# Bi-Mn 合金片状初生 MnBi 相在强磁场中的凝固组织 \*

李 喜 任忠鸣 余建波 王 晖 邓 康

(上海大学材料学院, 上海 200072)

**摘 要** 进行了强磁场下 Bi-Mn 合金的全熔和半固态实验, 研究了 MnBi 相在强磁场中的凝固行为. 在 10 T 强磁场下从全熔态和 Curie 点以上半固态开始凝固的实验中, MnBi 相在 360 °C 左右逐渐形成片状相, 其短轴为易磁化轴; 加磁场后易磁化轴转向磁场方向, 并沿磁场方向定向排列和聚合, 最终形成条状组织; 片状相在强磁场的作用下具有分裂趋势. 结合晶体的磁各向异性性和生长各向异性的特点, 从磁化理论和晶体学出发, 分析了 Bi-Mn 合金初生 MnBi 相在磁场中的凝固行为.

**关键词** Bi-Mn 合金, 强磁场, 易磁化轴, MnBi 相, 定向排列

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)07-0685-06

## SOLIDIFICATION STRUCTURE OF PRIMARY MnBi PHASE IN Bi-Mn ALLOY UNDER HIGH MAGNETIC FIELD

LI Xi, REN Zhongming, YU Jianbo, WANG Hui, DENG Kang

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

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

E-mail: zmrenb@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50234020 and 59871026)

Manuscript received 2004-10-29, in revised form 2005-02-01

**ABSTRACT** The influence of high intensity magnetic field on the solidified structure and behavior of Bi-6%Mn alloy has been investigated experimentally. The morphology of primary MnBi phase in the alloy cooled to 360 °C from melt and hemi-melt above Curie temperature at 10 T magnetic field was blade-like and its short axis is the easy magnetization. Under high intensity magnetic field, the easy magnetization axis turned to the direction of magnetic field and aggregated along the direction of magnetic field, and finally formed lath-like structure. The solidified microstructure of Bi-Mn alloy under magnetic field was discussed on the base of magnetization and crystal growth theory.

**KEY WORDS** Bi-Mn alloy, high magnetic field, easy magnetization axis, MnBi phase, alignment

利用磁场使材料凝固时产生定向排列的规则组织, 一直是热门研究. Mikelson 和 Karklin<sup>[1]</sup> 将 Al-Cu, Cd-Zn 等合金置于 0.5—1.5T 磁场中缓慢凝固, 获得有取向的凝固组织. 近年来超导强磁场的应用更加促进了该项研究. Farrel 和 Chandrasekhar<sup>[2]</sup> 发现室温时具有磁各向异性顺磁性  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  晶体在强磁场中定向排列. Rango 等<sup>[3]</sup> 将部分熔化的顺磁性材料  $YBa_2Cu_3O_7$  在 5T 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定向排列. Katsuki 等<sup>[4]</sup> 报道了溶液

中抗磁性有机高分子和无机盐在 8T 磁场中结晶取向的现象. Sassa 等<sup>[5]</sup> 报道了 Al-Si-Fe 合金中三元析出相在强磁场定向排列现象. 王晖等<sup>[6]</sup> 在 Bi-Mn 合金从低于 Curie 点半固态开始凝固发现 MnBi 晶体的形态呈棒状, 棒状 MnBi 晶体在磁场作用下沿磁场方向定向排列长大, 定向排列因子随外加磁场强度的增大而提高. 由于 MnBi 晶体具有显著的磁各向异性, 是一种重要的永磁和磁光材料<sup>[7]</sup>, 在 355 °C 发生磁性转变且其凝固组织、性能随工艺条件变化明显<sup>[8,9]</sup>, 是研究磁场对凝固组织作用规律的理想体系, 因此其在磁场中凝固行为受到较多研究. 但已有的工作对磁性转变点以上开始的强磁场下凝固研究较少. 本文的目的是在 0—14 T 的直流超导强磁场下进行 Curie 点以上半固态实验和全熔实验, 研究在强磁场中 Bi-Mn 合金中顺磁初生相 BiMn 的凝固组织, 以了解磁场对 Bi-Mn 合金凝固组织影响的规律.

\* 国家自然科学基金项目 50234020 和 59871026, 科技部基础

研究快速反应项目以及上海市科委项目资助

收到初稿日期: 2004-10-29, 收到修改稿日期: 2005-02-01

作者简介: 李 喜, 男, 1975 年生, 博士

## 1 实验方法

实验用合金 Bi-6%Mn(质量分数)是用纯度为 99.0% 的 Bi 和 99.5% 的 Mn 在真空感应炉中熔炼而成. 为制得成分均匀的合金棒, 合金液被浇注到孔径约 10 mm 的石墨铸模中以进行快冷. 然后将合金棒分割成 20—30 mm 长的小段, 打磨后封在孔径 10 mm 的石墨管中制成试样. 实验装置如图 1 所示, 超导强磁场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, 炉内温度可达 1000 °C, 采用 WZK-1 温度调节仪控制温度, 控温精度为  $\pm 1$  °C; 试样悬挂在加热炉中, 可直接落入置于磁体下方的水槽中进行液态淬火. 由 Bi-Mn 合金相图<sup>[10]</sup>可知, Bi-Mn 合金的共晶成分为 0.72%Mn, 其温度为 262 °C; MnBi 化合物在 355 °C 发生铁磁-顺磁转变, 在 446 °C 完全分解. Bi-6%Mn 合金的液相线温度为 450 °C 左右. 为了研究在强磁场下 Bi-Mn 合金中 MnBi 相的形态及其作用机制, 以 Bi-6%Mn 合金为研究对象, 分别进行了 Curie 点以上半固态实验和全熔实验.

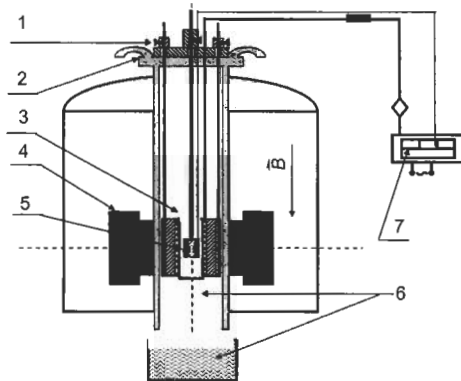


图 1 超导强磁场实验装置示意图

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

1-Sample frame, 2-Water-cool cover, 3-Heating furnace, 4-Superconductor magnet, 5-Sample, 6-Quenching tank, 7-Controlling temperature system

### 1.1 Curie 点以上半固态实验

在 10 T 磁场强度下将 Bi-6%Mn 合金加热到 380 °C, 使之处于 Curie 点以上的半固态, 在此温度下恒温 30 min 后, 以 0.15 °C/s 的冷却速度凝固, 以考察磁场对从 Curie 点以上开始凝固处于固态中初生相 MnBi 凝固组织的影响; 调节磁场强度, 以考察磁场强度对其凝固组织的影响; 在不同温度下淬火, “冻结”此状态的凝固组织, 以观察分析不同温度下的组织形态; 在梯度强磁场中将 Bi-

6%Mn 合金试样加热到 380 °C, 恒温 480 min 后以 0.15 °C/s 的冷却速度凝固, 探索梯度强磁场对 Bi-6%Mn 合金凝固组织的影响.

### 1.2 全熔实验

在 10 T 磁场强度下将 Bi-6%Mn 合金加热到 500 °C 完全熔化, 并在此温度恒温 30 min 后, 以 0.15 °C/s 的冷却速度凝固, 以考察磁场对从全熔态开始凝固中初生相 MnBi 凝固组织的影响.

所得试样分别沿平行和垂直磁场方向剖开, 采用金相显微镜和图像分析仪对 MnBi 相的组织进行分析; 采用 RINT2200/PC 型 X 射线衍射仪分析合金中的物相组成和 MnBi 析出相的晶体学取向关系.

## 2 实验结果

图 2 为从 380 °C 开始凝固的 Bi-6%Mn 合金无磁场和加 10 T 磁场试样的金相组织. 可以看出, 与文献 [6] 从 Curie 点以下开始凝固的半固态实验结果不同, 无磁场试样 (图 2a) 中的 MnBi 相的形态为片状, 它们在 Bi 基体中分布较均匀, 排列无方向性; 在加 10 T 磁场试样 (图 2b, c) 中, 片状 MnBi 相的短轴方向转向磁场方向, 并沿磁场方向聚合, 在垂直磁场的方向的截面上发现 MnBi 相的形态呈不完整六方外形, 可以看出 MnBi 相在 10 T 磁场作用下发生了分裂.

图 3 为全熔态实验的 Bi-6%Mn 合金无磁场试样和加 10 T 磁场试样的金相组织. 无磁场试样 (图 3a) 中的 MnBi 相的形态是片状和片状聚合物, 加 10 T 磁场试样 (图 3b, c) 的凝固组织与图 2 类似, 片状 MnBi 相的短轴方向转向磁场方向并沿磁场方向聚合为规范的聚合体.

图 4 为在不同的磁场强度下从 380 °C 开始凝固的金相组织. 可以看出在 0.2 T 的磁场强度下片状的 MnBi 相的短轴已转向磁场方向, 随着磁场强度的增加, 取向后的 MnBi 相沿着磁场方向发生了聚合; 而且发现随着磁场强度的增加, 相的形态也发生了变化, 片状相的形态趋向较规则的六方.

图 5 为将 Bi-6%Mn 合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C, 以 0.15 °C/s 的速度降温至不同温度下淬火所得组织. 可以看出, 在 365 °C 淬火时 MnBi 相的组织形态为规则的六方状, 在 360 °C 淬火时从六方状相上开始出现片状相, 随着淬火温度的降低, 六方状相逐渐变为片状相. 当降温到 355 °C 时, 六方状相全部变为片状相, 当温度降低到 262 °C 时, 发现片状相沿着磁场方向发生了聚合同时伴随着沿垂直于磁场方向分裂.

图 6 为超导强磁场中心轴线上的磁场分布图. 磁场中心处磁场强度最大, 在中心两侧磁场强度逐渐减小, 在距离磁场中心  $\pm 8$  cm 的地方磁场梯度 ( $dB_z/dz$ ) 达到最大值, 约为  $\pm 400$  T/m. 图 7 为将 Bi-6%Mn 合金试样

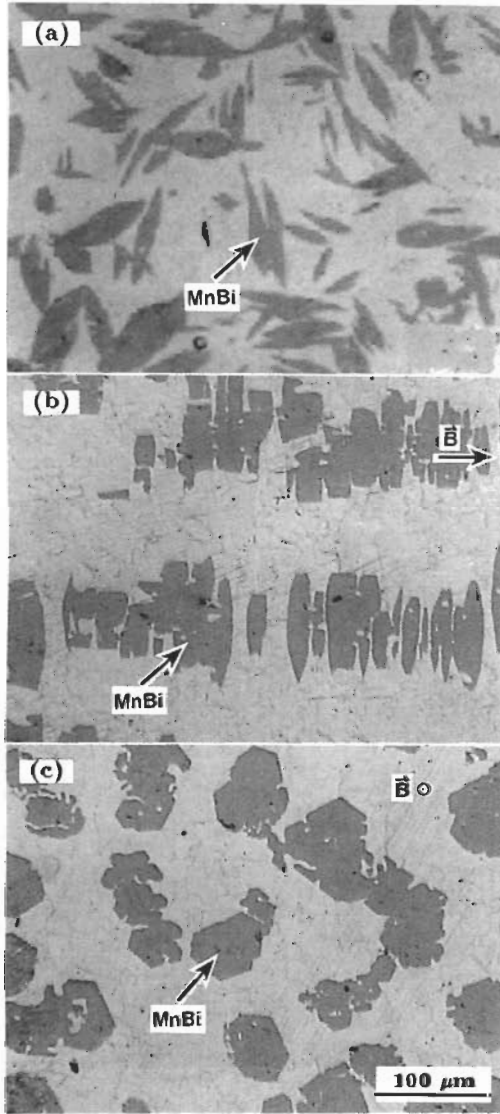


图 2 有无磁场下 Bi-6%Mn 合金从 Curie 点以上的 380 °C 半固态开始凝固的组织

Fig.2 Microstructures of Bi-6%Mn alloy semisolid solidified from 380 °C (Curie point 355 °C) at magnetic fields of 0 T to 10 T

- (a) 0 T, blade-like MnBi phase distributed irregularly
- (b) section photo parallel to magnetic field, the short axis of the blade turned to field direction and aligned along the field direction
- (c) section photo normal to magnetic field, MnBi phase having hexagon section

放在梯度磁场中加热到 380 °C, 恒温 8 h 后以 0.15 °C /s 的冷却速度凝固, 在平行于磁场方向截面的金相组织, 图 7a—c 分别为同一样品的不同部位, 可以看出在梯度磁场中 MnBi 相在磁力和晶体之间磁性相互作用力作用下发生了有序的聚合, 不同部位 MnBi 相的聚合程度不同, 磁场较大的部位 (图 7c) 首先聚合, 聚合后将合形成平行磁场方向的棒状颗粒; 磁场强度较弱的部位 (图 7a) 较晚聚

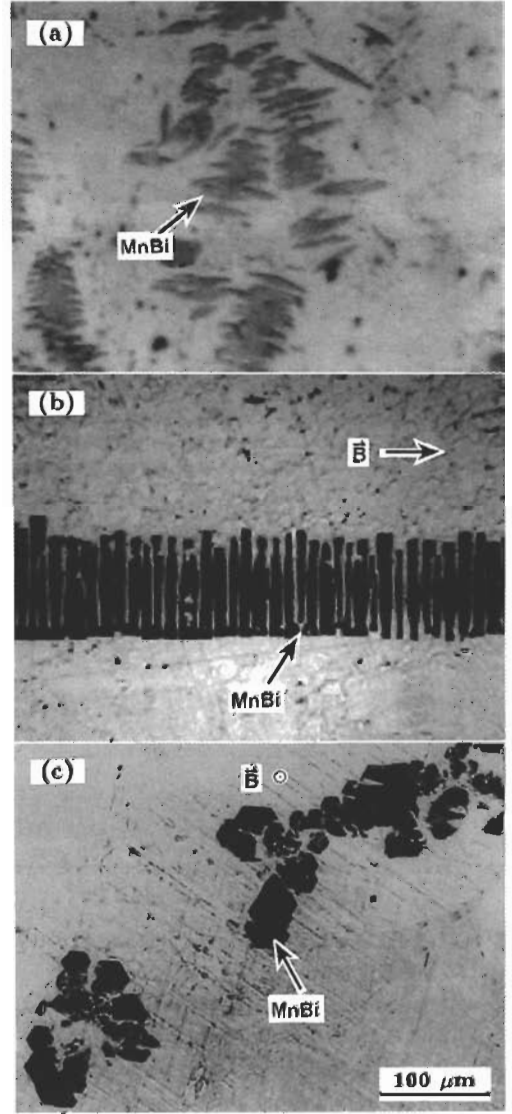


图 3 有无磁场下 Bi-6%Mn 合金从 Curie 点以上的 500 °C 全熔态凝固的组织

Fig.3 Microstructures of Bi-6%Mn alloy solidified from 500 °C at magnetic fields of 0 T to 10 T

- (a) 0 T, blade-like MnBi phase aggregated
- (b) 10 T, section photo parallel to magnetic field, MnBi laths more regularly aligned along field direction
- (c) 10 T, section photo normal to magnetic field, similar to Fig.2c

合, 处于聚合的过程中.

为了探索 MnBi 晶体学取向, 对合金不加磁场和施加 10 T 磁场的试样进行 X 射线衍射分析, 结果如图 8 所示. 合金主要由 Bi 基体相和 MnBi 相组成, 不加磁场时 MnBi 相不同晶面的衍射峰均出现, 在 10 T 磁场下凝固所得试样沿磁场方向的截面 MnBi 相的衍射峰消失, 而在垂直于磁场方向截面 001 衍射峰显著增强, 表明合金中 MnBi 相 c 轴转向磁场方向发生择优取向.

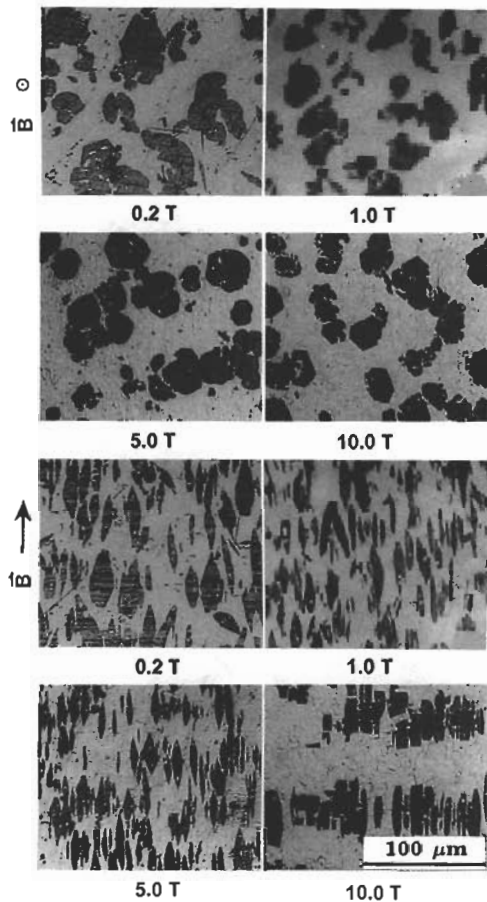


图4 在不同磁场强度下 Bi-6%Mn 合金加热至 380 °C 开始凝固的微观组织

Fig.4 Microstructures of Bi-6%Mn alloy heated up to 380 °C then solidified at a rate of 0.15 °C /s, section morphologies of MnBi phase changed gradually to hexagon and MnBi phase aligned more and more regularly with increasing field intensity

### 3 分析与讨论

MnBi 晶体结构是六方晶体, 具有显著的磁各向异性, 并且只有唯一易磁化轴 ( $c$  轴)<sup>[11]</sup>. 在强磁场作用下, 晶体被磁场磁化, 由以上的实验中可以看出在全熔实验和从 Curie 点以上开始凝固的半熔态实验中, MnBi 相的形态为片状, 其短轴 ( $c$  轴) 为易磁化轴, 磁化后的晶体在磁场中受到力矩作用, 其大小为

$$L = -mlH_{ex}\sin\theta^{[12]} \quad (1)$$

式中,  $l$  为晶体的长度,  $m$  为磁极强度,  $\theta$  为外磁场  $H_{ex}$  与 MnBi 晶体的  $c$  轴之间的夹角. 使得晶体的易磁化轴转向磁场方向, 结果 (001) 晶面垂直与磁场方向. X 射线衍射证实了以上过程, 加磁场后由于 (001) 晶面垂直与磁场方向, 试样沿磁场方向截面的 XRD 图中 MnBi 相的 (00 $l$ ) 晶面 00 $l$  对应的衍射峰消失, 而在垂直于磁场方

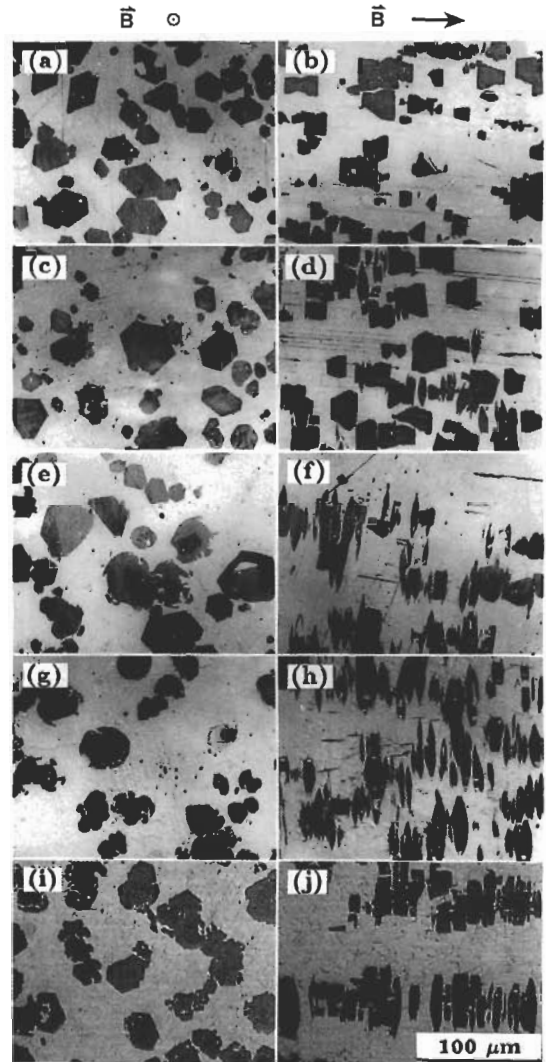


图5 Bi-6%Mn 合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C 以 0.15 °C /s 的速度降温至不同温度后液淬所得试样的微观组织

Fig.5 Microstructures of Bi-6%Mn alloy quenched after cooling from 380 °C to 365 °C (a, b), 360 °C (c, d), 355 °C (e, f), 345 °C (g, h) and 262 °C (i, j) in 10 T high magnetic field

向截面显著增强. 磁化后的晶体之间存在磁性相互作用力  $F$ , 表达式为<sup>[12]</sup>

$$F = \frac{V_1V_2}{4\pi\mu r^2}\chi_c^2H_{ex}^2 \quad (2)$$

式中,  $\mu$  为 MnBi 晶体在 Bi 基体中的磁导率,  $r$  为磁极间距,  $V_1$  和  $V_2$  分别代表两相邻 MnBi 晶体的体积,  $\chi_c$  为 MnBi 晶体  $z$  轴上的体积磁化率. 当晶体之间的磁性相互作用力足以克服热扰动、液相流动和粘性阻力、晶体之间相互干扰等阻力时, 晶体将发生聚合. 由公式 (2) 可知, 由于已形成的聚合晶体“团”的体积较大, 所以吸

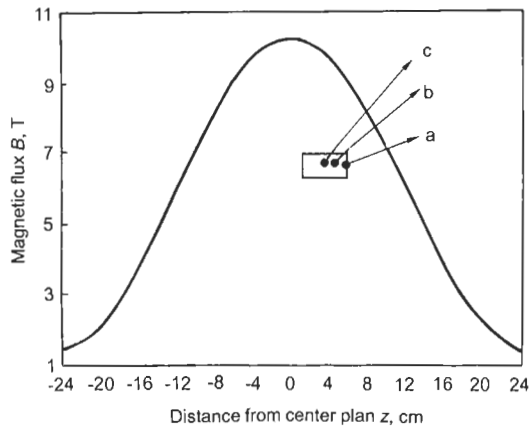


图 6 强磁场分布图  
Fig.6 Distribution of magnetic field

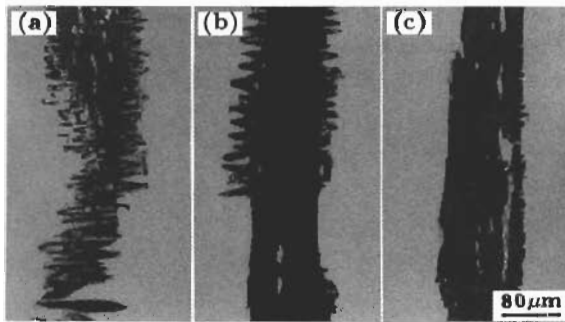


图 7 梯度强磁场下 MnBi 相的聚合

Fig.7 Aggregation of MnBi phase in Bi-6%Mn alloy heated to 380 °C for 8 h and then cooled at a rate of 0.15 °C /s under a gradient high magnetic field (a) up-section, lower intensity (b) mid-section, middle intensity (c) down-section, higher intensity

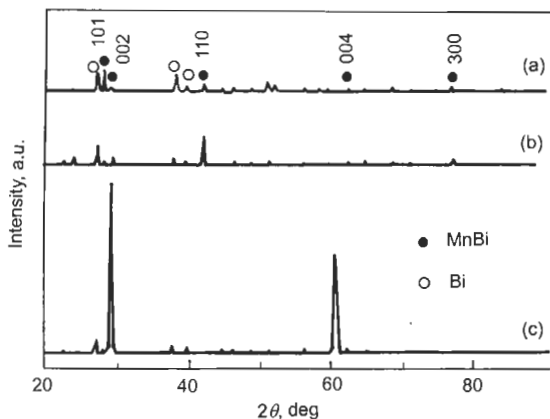


图 8 Bi-6%Mn 合金的 X 射线衍射谱

Fig.8 XRD patterns of BiMn alloy, showing preferred orientation of [001] BiMn phase (a) 0 T (b) 10 T, taken from the section parallel to magnetic field (c) 10 T, taken from the section normal to magnetic field

引周围的晶体向其漂移和聚合, 最终形成沿磁场方向排列纤维状的凝固组织. 图 9 为强磁场下片状 MnBi 晶体取向、聚合长大过程示意图. 其中图 9a 表示了无磁场时片状 MnBi 晶体随机排列, 图 9b 表示了加磁场后片状晶体的易磁化轴转向磁场方向, 还没有发生聚合时的凝固状态, 图 9c 表示了晶体之间磁性相互作用力下其易磁化轴处于同一条直线的受力和运动过程. 图 9d, e 表示了易磁化轴处于同一条直线的晶体进一步聚合, 在聚合的过程中可能同时伴随着 (001) 面的旋转, 最后熔合为一个晶体, 有关此方面的研究正在进行中.

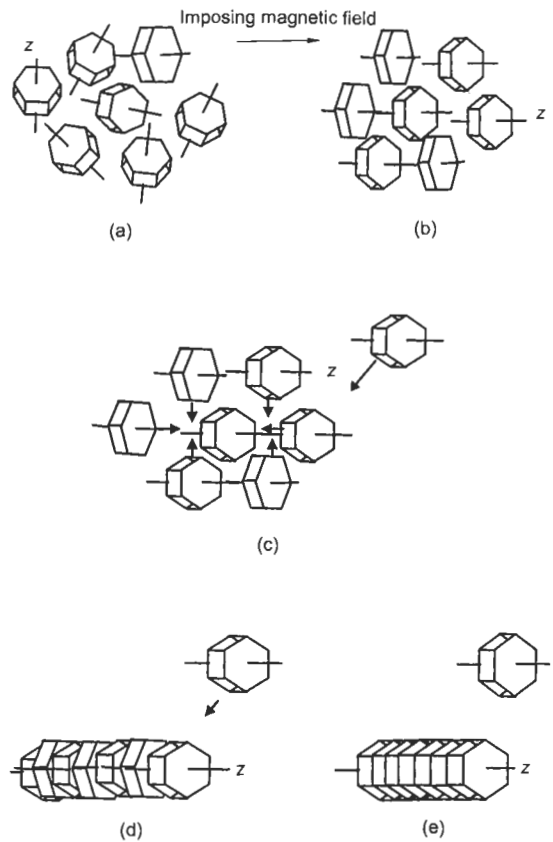


图 9 磁场中片状 MnBi 相磁化取向、聚合和长大模型示意图

Fig.9 Schematic diagrams of blade-like MnBi crystals magnetized, aligned and packed to grow up along external magnetic field

(a) no alignment without magnetic field (b) alignment in magnetic field (c) beginning aggregation in magnetic field (d) finishing aggregation in magnetic field (e) fusion in magnetic field

#### 4 结论

(1) Bi-Mn 过共晶合金加热至 Curie 点以上开始凝固 (含半固态和全熔态), MnBi 相的形态为片状, 在强磁场的作用下片状初生 MnBi 相短轴转向磁场方向; 在 10 T 的强磁场下 MnBi 相形态也发生变化, 片状相在强磁

场的作用下有序排列和聚合。

(2) 一定范围内的 MnBi 相在晶体之间磁性相互作用力作用下逐渐沿磁场方向定向排列和聚合；在梯度磁场中 MnBi 相在磁力和晶体之间磁性相互作用力作用下发生了有序的聚合，最终呈纤维状组织。

(3) X 射线衍射发现，加磁场后试样沿磁场方向的截面 MnBi 相的 (00l) 晶面对应的衍射峰消失，而在垂直于磁场方向截面显著增强，MnBi 晶体发生了择优取向。

(4) Bi-Mn 合金初生 MnBi 相凝固组织沿磁场定向排列和聚合行为符合磁各向异性晶体易磁化轴和优先生长方向的磁化理论和晶体学规律。

#### 参考文献

- [1] Mikelson A E, Karklin Y K. *J Cryst Growth*, 1981; 52: 524
- [2] Farrel D E, Chandrasekhar B S. *Phys Rev B*, 1987; 36: 4025
- [3] Rango P D, Lee M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Ingold M, Germi P, Pernet M. *Nature*, 1991; 349: 770
- [4] Katsuki A, Tokunaga R, Watanabe S I. *Chem Lett*, 1996; (8): 607
- [5] Sassa K, Morikawa H, Asai S. *J Jpn Inst Met*, 1997; 61: 1283  
(佐佐健介, 森川 拓, 浅井滋生. 日本金属会志, 1977; 61: 1283)
- [6] Wang H, Ren Z M, Deng K. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 41  
(王 晖, 任忠鸣, 邓 康. 金属学报, 2002; 38: 41)
- [7] Guo X, Altounian Z, Olsen J O S. *J Appl Phys*, 1991; 69: 6067
- [8] Decarlo J L, Pirich R G. *Metall Trans*, 1984; 15A: 2155
- [9] Shetty M N, Rawat D K, Rai K N. *J Mater Sci*, 1987; 22: 1908
- [10] Moffatt W G. *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. USA: Genium, 1984: 11, 83
- [11] 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)
- [12] 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)