

纵向强磁场对 MnBi/Bi 共晶定向凝固组织的影响*

李喜 任忠鸣 邓康 壮云乾 徐匡迪

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要 进行了纵向强磁场下 MnBi/Bi 共晶定向凝固实验研究, 并从热力学的角度分析了强磁场对 MnBi/Bi 共晶定向凝固组织的影响. 发现磁场有利于纤维状 MnBi/Bi 共晶定向凝固组织的形成, 扩大了形成纤维状共晶组织的速度范围; 在同一生长速度下随着磁场强度的增加, MnBi/Bi 共晶纤维组织变得更加规则, MnBi 纤维粗化, 纤维间距增大; 而且强磁场的施加, 使 MnBi 的形态发生了变化, 小平面生长特性增强.

关键词 强磁场, MnBi/Bi 共晶, 定向凝固

中图法分类号 TG111.4, TB331 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)06-0588-05

EFFECT OF HIGH VERTICAL MAGNETIC FIELD ON DIRECTIONAL SOLIDIFICATION STRUCTURE OF EUTECTIC MnBi/Bi

LI Xi, REN Zhongming, DENG Kang, ZHUANG Yunqian, XU Kuangdi

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

Correspondent: REN Zhongming, professor, Tel: (021)56331102, Fax: (021)56332939,

E-mail: zmrenb@online.sh.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50234020, 50225416 and 59871026)

and the Science and Technology Committee of Shanghai

Manuscript received 2004-09-02, in revised form 2005-01-18

ABSTRACT Effect of high vertical magnetic field on the directional solidification structure of eutectic MnBi/Bi has been investigated. It has been found that high magnetic field has enhanced the formation of MnBi fiber and make the directional solidification structure of eutectic MnBi/Bi more regular; with the increase of the intensity of the magnetic field, the average spacing and diameters of MnBi fibers increase at same growth rate; magnetic field makes the morphology of MnBi phase change and enhances the faceted growth character of MnBi phase.

KEY WORDS high magnetic field, MnBi/Bi eutectic, directional solidification

MnBi 化合物具有显著磁各向异性, 是一种重要的永磁材料^[1], 利用定向凝固控制 Bi-Mn 共晶合金的凝固过程, 制备具有良好磁性和各向异性的共晶 MnBi/Bi 磁性材料一直是研究的热点^[2]. 研究者在 MnBi 相的稳定性、棒间距以及磁性能测定方面^[3-5]取得了一些研究成果. 以往的研究^[6-8]从对流方面探索了磁场和微重力对 MnBi/Bi 共晶凝固组织的影响, 研究表明微重力下和横向磁场由于抑制对流会导致 MnBi 纤维间距, 纤维半径减少和取向度变好. 但有关纵向磁场对 Bi-Mn 共晶凝固

组织的影响尚未见报道. 强磁场下过共晶 Bi-Mn 合金初生相 MnBi 的凝固行为已经进行了大量的研究, 发现加磁场后在凝固过程中 MnBi 的易磁化方向转向磁场方向, 沿磁场方向定向排列^[9-11]. 鉴于过共晶 Bi-Mn 合金的初生相和共晶 Bi-Mn 合金的领先相在磁场下有相似的凝固行为, 加磁场会影响领先相 MnBi 的生长从而影响共晶的生长. 本文研究了纵向强磁场下 MnBi/Bi 共晶的凝固行为, 得出了 MnBi/Bi 共晶在强磁场的凝固规律, 并从热力学的角度分析强磁场对 MnBi/Bi 共晶定向凝固组织的影响.

1 实验方法

实验装置如图 1 所示, 超导强磁体可以产生纵向的均匀静磁场, 其强度在 0—14 T 之间可调. 定向凝固装置为典型纵向 Bridgman-Stockbarger 炉, 加热体为钨丝, 冷

* 国家自然科学基金项目 50234020, 50225416, 59871026 和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: 2004-09-02, 收到修改稿日期: 2005-01-18
作者简介: 李喜, 男, 1975 年生, 博士

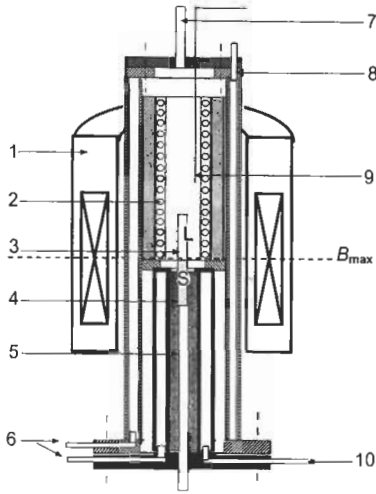


图 1 强磁场下定向凝固装置

Fig.1 Schematic of directional solidification in high magnetic field (1—Superconducting magnet, 2—Heating, 3—Sample, 4—Drawing rod, 5—Ga-In-Sn liquid metal, 6—Water inlet, 7—Vacuum outlet, 8—Cooling water, 9—Thermocouple, 10—Water outlet)

却介质为 Ga-In-Sn 液态金属. 定向凝固装置套在磁体室温空腔内, 并设计使凝固界面处于磁场中心平面处.

采用纯度为 99.90% 的金属 Bi 和 99.95% 的金属 Mn 在真空感应炉中熔配 Bi-0.72Mn (质量分数, %) 共晶合金. 为制得成分均匀的合金棒, 合金液被浇注到孔径约为 8 mm 的石墨铸模中以进行快冷. 然后将长为 100 mm 的合金棒, 打磨后装入刚玉管中制成实验用试样.

实验时, 首先使装有试样的刚玉管与抽拉杆固定后封闭系统, 抽真空至 1.3×10^{-3} Pa, 加热到 600 °C 保温 60 min 后启动抽拉系统, 在抽拉距离足够长时进行快拉淬火, 以固定凝固界面便于观察. 下拉速度范围为 0.5—3000 $\mu\text{m/s}$, 固 - 液界面前沿液相中的温度梯度约为 50 °C/cm.

所得定向凝固试样分别沿平行和垂直磁场方向剖开, 用金相显微镜和图像分析仪分析 MnBi 相的组织. 按 $\lambda = \sqrt{A/N} \times (10^4/F)$ 计算 MnBi 纤维间距 $\lambda(\mu\text{m})$, 其中 A 为视场面积 (cm^2), N 为面积 A 上的纤维数目, F 为放大倍数.

2 实验结果

图 2 示出生长速度 $v=1 \mu\text{m/s}$ 下无磁场 (图 2a, b) 和加 2 T 纵向磁场 (图 2c, d) 的定向凝固组织, 其中黑色相为 MnBi 相. 图 2b 显示淬火界面, 可以看出在此条件下 MnBi 相的形态为小叶片状, 没有形成纤维状定向凝固组织, 这与文献 [12] 一致. 图 2d 亦显示淬火界面, MnBi 相形成纤维状定向凝固组织, 从淬火界面可以看出加磁场后纤维状 MnBi 相可越过界面生长.

图 3 为生长速度 $v=2 \mu\text{m/s}$ 时, 无磁场和加 2 T 纵

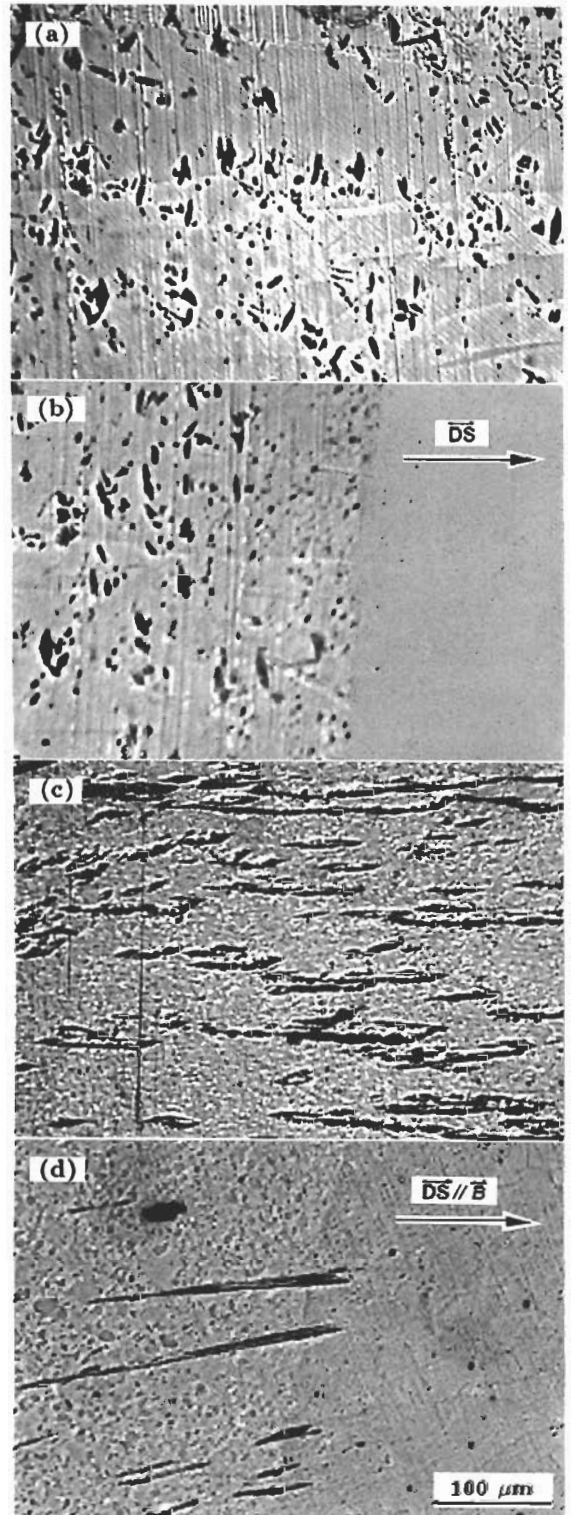


图 2 生长速度为 $1 \mu\text{m/s}$ 时, 磁场对定向凝固组织的影响
Fig.2 Influence of magnetic field (\vec{B}) on directional solidification structure, the quenching interfaces are exhibited in Fig.2b and Fig.2d (growth rate $v=1 \mu\text{m/s}$)
(a), (b) $B=0$ T, little dark blade-like phase is MnBi
(c), (d) $B=2$ T, fiber-like MnBi phase formed and grew through the interface

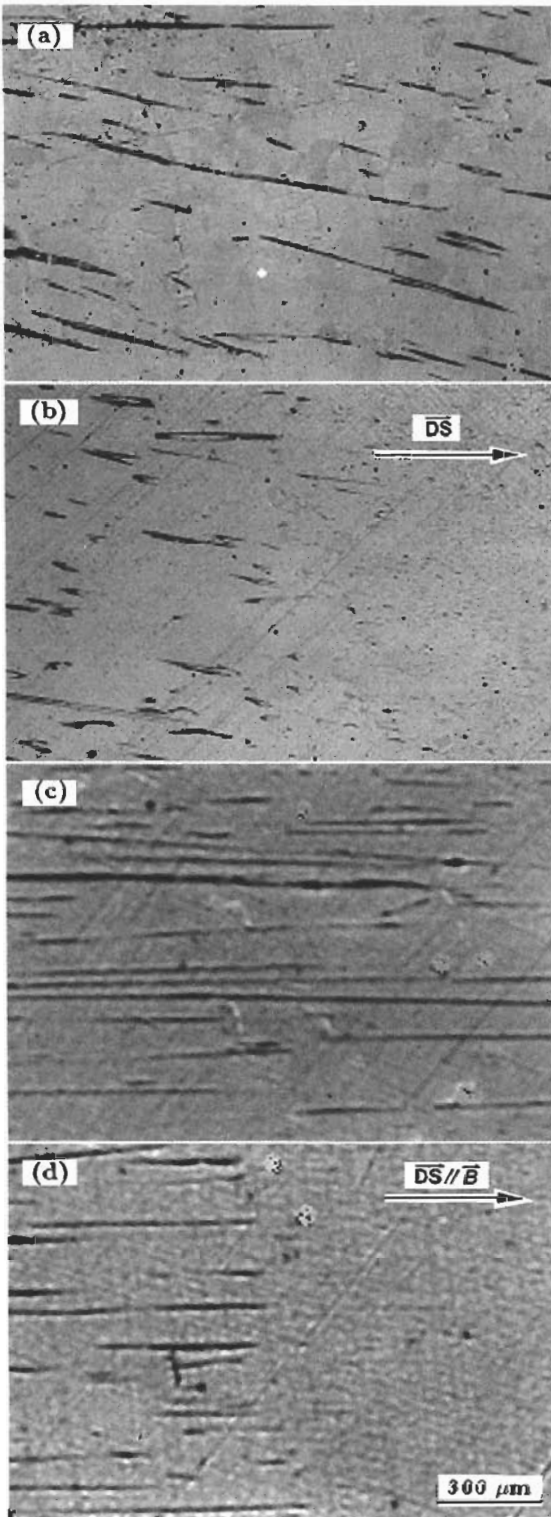


图3 生长速度为 2 μm/s 时, 磁场对定向凝固组织的影响

Fig.3 Influence of magnetic field (\vec{B}) on directional solidification structure, the quenching interface is also seen ($v=2 \mu\text{m/s}$)

(a), (b) $B=0 \text{ T}$, little dark blade-like phase to be MnBi

(c), (d) $B=2 \text{ T}$, fiber-like MnBi phase formed and grew through the interface

向磁场的定向凝固组织. 从图可以看出, 加磁场后凝固组织变得更加规则, 取向度明显提高, 而且施加磁场后淬火界面变得更加平整.

图4 为生长速度 $v=10 \mu\text{m/s}$ 时, 无磁场和加不同磁场强度的定向凝固组织. 从图可以看出, 加磁场后 MnBi 纤维变得更为规则和均匀; 同时, 随着磁场强度的增加, MnBi 纤维的平均直径变大、平均间距变宽; 而且施加磁场后 MnBi 相的形态发生了变化, 无磁场试样中纤维 MnBi 相横截面呈弥散分布的点状, 而施加磁场后 MnBi 相为“V”字形, 呈现出通常低速生长时才显现的小平面生长的特性.

图5 为在 10 T 的强磁场中不同生长速度下测定的平均纤维直径和平均纤维间距. 从图可以看出, 在 10 T 的强磁场下较无磁场试样 MnBi 平均纤维直径变大, MnBi 平均纤维间距变宽, 而且发现在低速下磁场对纤维直径和纤维间距的影响更为显著.

图6 为在生长速度 $v=10 \mu\text{m/s}$ 下磁场强度对凝固组织的影响. 从图可以看出, 随着磁场强度的增加, MnBi 纤维平均间距变宽、平均直径变大.

3 分析和讨论

MnBi/Bi 是一种非小平面—小平面型共晶, 其生长过程较为复杂^[13], 它一方面要求生成的共晶两相界面能尽量低, 另一方面又要求生长能力尽量强; 在定向凝固的过程中, 在一定生长速度范围内 MnBi 为纤维状, 共晶体生长时共晶体中两相具有取向关系^[5], 生长方向 $\parallel [0001]_{\text{MnBi}} \parallel [0001]_{\text{Bi}}$, 共晶体生长的领先相 (leading phase) 是 MnBi 相, MnBi 相是六方晶体, 具有显著的磁各向异性, 并且只有唯一易磁化轴 $[0001]$ ^[14]. 由于 MnBi 相为铁磁相, Bi 为抗磁相, 磁场对 MnBi 生长的影响远大于对 Bi 的影响, 所以在磁场中定向凝固时磁场对共晶组织的影响主要是通过影响领先相 MnBi 来实现的. 文献 [6] 发现在过共晶 Bi-Mn 合金在磁场中凝固时 MnBi 晶体易磁化轴转向磁场方向. 共晶领先相在磁场的生长与过共晶有相似凝固行为, 当施加的磁场方向与定向凝固的方向平行时, 强磁场可以将共晶领先相 MnBi 易磁化轴转向磁场方向, 有利于领先相 MnBi 快速完成选晶过程, 缩短晶粒取向择优生长的过渡区, 并且施加磁场能够限制对流和稳定凝固前沿已形成的取向领先相 MnBi, 提高取向度和促进纤维状定向凝固组织的形成. 另一方面, 当物质放入磁场中, 磁化引起的体系 Gibbs 自由能的变化量为

$$dG_M = -\mu_0 M dH_{\text{ex}} \tag{1}$$

外磁场强度从 0 增至 H_{ex} , 对上式积分后得到

$$G_M = - \int_0^{H_{\text{ex}}} \mu_0 M dH_{\text{ex}} \tag{2}$$

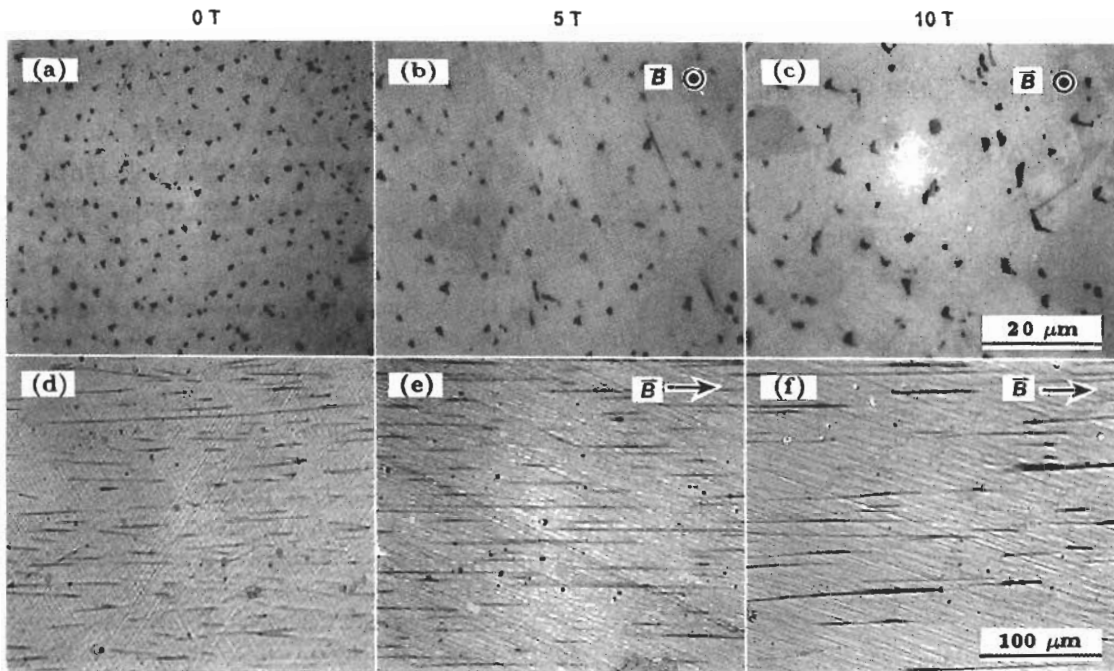


图 4 强磁场对定向凝固组织的影响

Fig.4 Effect of high magnetic field on solidification structure ($v=10 \mu\text{m/s}$, $\vec{B} \parallel \vec{DS}$)
(a), (b), (c) cross sections of rod samples (d), (e), (f) longitudinal sections of rod samples

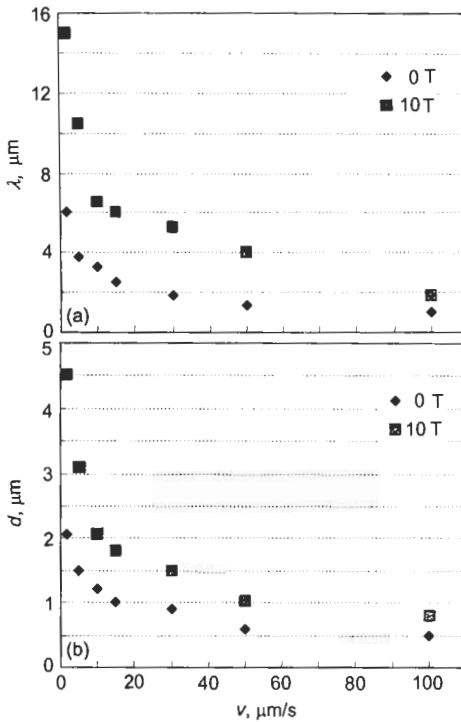


图 5 有、无磁场时生长速度对 MnBi/Bi 纤维间距和直径的影响

Fig.5 Average spacing (λ) (a) and average diameter (d) (b) vs growth velocity v for MnBi fibers in eutectic MnBi/Bi

式中, G_M 为单位体积非铁磁物质的 Gibbs 自由能, J;

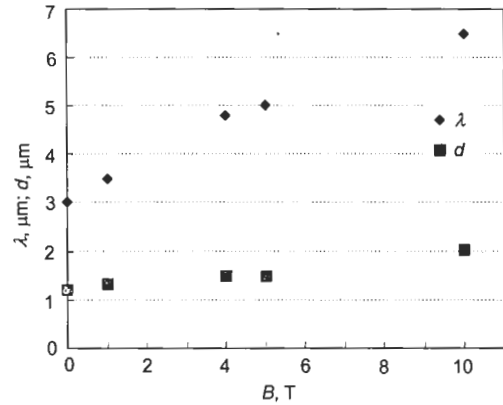


图 6 磁场强度对 MnBi 纤维间距和直径的影响

Fig.6 Influence of high magnetic field (B) on mean inter-rod spacing (λ) and mean rod diameter (d) of MnBi in eutectic MnBi/Bi ($v=10 \mu\text{m/s}$)

真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$; M 为磁化强度, A/m; H_{ex} 为外磁场强度, A/m.

对于非铁磁性物质, 磁化强度

$$M = \chi H_{\text{ex}}$$

单位体积非铁磁物质的 Gibbs 自由能

$$G_M = - \int_0^{H_{\text{ex}}} \mu_0 \chi H_{\text{ex}} dH_{\text{ex}} = - \frac{1}{2} \mu_0 \chi H_{\text{ex}}^2 \quad (3)$$

式中, χ 为单位体积磁化率.

$$\left. \begin{aligned} G_M^c &= -(1/2)\mu_0\chi^c H_{ex}^2 \\ G_M^a &= G_M^b = -(1/2)\mu_0\chi^a H_{ex}^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

则晶体沿 c 轴和 a 轴磁化的磁 Gibbs 自由能的差值

$$\begin{aligned} \Delta G_M^{c-a} &= G_M^c - G_M^a \\ &= -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi^{c-a}H_{ex}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中

$$\Delta\chi^{c-a} = \chi^c - \chi^a \quad (6)$$

当 $\chi^c > \chi^a > 0$, 得

$$\Delta\chi^{c-a} > 0, \quad \Delta G_M^{c-a} < 0 \quad (7)$$

当 $0 > \chi^c > \chi^a$, 得

$$\Delta\chi^{c-a} > 0, \quad \Delta G_M^{c-a} > 0 \quad (8)$$

可以看出, 在磁场中顺磁性晶体沿易磁化轴方向的磁 Gibbs 自由能最小, 所以加磁场促进其沿易磁化轴方向生长; 在抗磁性晶体沿易磁化轴方向磁 Gibbs 自由能最大, 所以加磁场抑制晶体沿易磁化轴方向生长. 铁磁性的物质与顺磁性的相似, 加磁场后能够降低沿易磁化方向的自由能从而促进沿易磁化轴方向的生长. 所以, 施加强磁场后共晶体中领先相 MnBi 沿凝固方向的自由能最小, 结果促进了沿易磁化方向的生长, 提高了 MnBi 纤维组织的取向度; 并且降低平行于易磁化轴方向的生长晶面 $(11\bar{2}0)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 的界面能, 促进生长晶面 $(11\bar{2}0)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 的生长. 两个最密排面 $(11\bar{2}0)$ 和两个次密排面 $(10\bar{1}0)$ 面封闭而形成“V”字型形态^[15], 并促进领先相 MnBi 以小平面的方式生长.

4 结论

(1) MnBi/Bi 共晶定向凝固过程中, 当生长速度 $v=1 \mu\text{m/s}$ 时, 无磁场条件下生成片状凝固组织; 加磁场后形成定向凝固组织. 加磁场后扩大了形成 MnBi/Bi 共晶纤维定向凝固组织生长速度的范围.

(2) 加磁场使定向凝固组织的排列更加规则, 分布更加均匀; 其 MnBi 纤维发生明显粗化, 纤维间距变大; 而且随着磁场强度的增加, MnBi 相晶体的小平面生长特性亦增强.

(3) 从热力学角度分析了强磁场对 MnBi/Bi 共晶生长过程的影响. 表明施加磁场能够促进 MnBi 相沿易磁化方向的生长, 提高 MnBi 纤维组织的取向度.

参考文献

- [1] Guo X, Altounian Z, Stromolser J O. *J Appl Phys*, 1991; 69: 6067
- [2] Pirich R G. *Metall Trans*, 1984; 15A: 2139
- [3] Savas M A, Smith R W. *J Cryst Growth*, 1986; 76: 880
- [4] Notis M R, Shah D M, Young S P, Graham C D. *IEEE Trans Magn*, 1979; 3: 957
- [5] Chen T. *J Appl Phys*, 1974; 45: 2358
- [6] Decarlo J L, Pirich R G. *Metall Trans*, 1984; 15A: 2155
- [7] Pirich R G. In: Rindone G E, ed., *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1982: 593
- [8] Pirich R G, Larson D J. In: Rindone G E, ed., *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1982: 523
- [9] Wang H, Ren Z M, Deng K, Xu K D. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 41
(王 晖, 任忠鸣, 邓 康, 徐匡迪. 金属学报, 2002; 38: 41)
- [10] Yasuda H, Ohnaka I, Yamamoto Y, Tokieda K, Kishio K. *Mater Trans*, 2003; 44: 2207
- [11] Li X, Ren Z M, Wang H, Li W X, Deng K, Zhuang Y Q. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 40
(李 喜, 任忠鸣, 王 晖, 李伟轩, 邓 康, 壮云乾. 金属学报, 2004; 40: 40)
- [12] Gaber F E, Wilcox W R. *J Cryst Growth*, 1986; 78: 159
- [13] Elloit R. *Eutectic Solidification Processing Crystalline and Glossy Alloy*. London: Butterworths & Co., 1983: 165
- [14] 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)
- [15] Yu J, Wang W, Jinag J Q, Shu G J. *J Southeast Univ*, 1992; 22(2): 59
(于 金, 王 武, 蒋建清, 舒光冀. 东南大学学报, 1992; 22(2): 59)