

强磁场下 Bi-Mn 合金中形成的 MnBi 相凝固组织*

李喜 任忠鸣 王晖 李伟轩 邓康 壮云乾

(上海大学材料科学工程学院, 上海 200072)

摘要 对强磁场作用下 Bi-Mn 合金分别从全熔态和从固液两相区开始的凝固过程及其组织的实验研究表明, 磁场使初生 MnBi 相在试样外侧呈环状偏聚, 其自身生长为棒状, 棒的长轴沿磁场方向呈定向规则排列, 而试样心部基本无初生 MnBi 相. 在 Curie 点以上开始进行较慢的凝固时, 由片状聚合而成的棒状 MnBi 具有单晶特征. 对以上现象的形成原因进行了分析.

关键词 强磁场, Bi-Mn 合金, 凝固, 相分离

中图法分类号 TG111.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)01-0040-06

RING-LIKE SOLIDIFICATION STRUCTURE OF MnBi PHASE IN Bi-Mn ALLOY UNDER A HIGH MAGNETIC FIELD

LI Xi, REN Zhongming, WANG Hui, Li Weixuan, DENG Kang, ZHUANG Yunqian

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, 50225416, 59871026)

Manuscript received 2002-10-25, in revised form 2003-06-05

ABSTRACT The influences of high intensity magnetic field on the solidification structure of Bi-Mn alloys in semi-solidified as well as melted state have been investigated experimentally. It is found that under the magnetic field of 10T, MnBi phase moves towards to and accumulates at the periphery of the specimen, forming a ring-like MnBi phase-rich layer where the rod-like MnBi phase aligned along the magnetic direction, and no primary MnBi in the center of the sample is found. Slow solidification above the Curie point makes the rod-like MnBi phases evolve into single crystal gradually. The above phenomena is analyzed and discussed.

KEY WORDS high magnetic field, solidification, Bi-Mn alloy, phase separation

近年来, 有关强磁场在材料科学中应用的理论和实验研究迅速增多, 目前已在结晶凝固、粉末冶金、电析、烧结、络合、热处理、塑性加工、对流传热、液体悬浮和分离等方面进行了广泛的探索性研究, 涉及超导陶瓷材料、磁性材料、高分子材料、金属材料等. 其中, 关于磁场对材料凝固影响的研究多集中在定向排列规则组织形成方面. Farrell 等^[1]发现室温时具有磁各向异性顺磁性 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶体在强磁场中取向. Rango 等^[2]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. Katsuki 等^[3]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. Sassa 等^[4]报道了非铁磁性合金凝固过程中凝固组织在磁场中定向排列现象. 文献^[5]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. Sassa 等^[6]曾发现在强磁场下熔融 Al-Si 和 Al-Si-Mn-Fe 系合金结晶出的金属间化合物发生偏聚. 有人在交变电磁场的作用下进行 Al-Si 共晶合金定向凝固时, 发现在外表面形成一富 Si 特殊表面层^[7]. 但有关静磁场致使物质偏聚形成特殊表面层的研究较少报道.

本文的目的是探索利用强静磁场在 Bi-1.5%Mn 和 Bi-6%Mn 合金 (质量分数) 凝固中生成特殊表面层, 并对其规律和机制进行研究, 以深化对强磁场下金属凝固的

* 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: 2002-10-25, 收到修改稿日期: 2003-06-05

作者简介: 李喜, 男, 1975 年生, 博士

认识和为利用强磁场进行特殊材料制备提供基础.

1 实验方法

采用纯度为 99.0% 的金属 Bi 和 99.5% 的金属 Mn, 在真空感应加热炉中熔炼出成分 (质量分数) 分别为 1.5% 和 6%Mn 的 Bi-Mn 合金, 并在氩气保护下浇铸到孔径约 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, 打磨后封在孔径约为 10 mm 的石墨管中以备实验用. 实验装置如图 1 所示, 超导强磁场装置可以产生纵向的均匀的静磁场, 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 1000 °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, 并根据实验要求, 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^[8]可知, Bi-Mn 合金在 Mn 含量 (质量分数) 0.72% 处有一个共晶点, 其温度为 262 °C; MnBi 化合物在 Curie 点 355 °C 发生铁磁 - 顺磁转变, 在 446 °C 完全分解. Bi-1.5%Mn 合金的液相线温度为 320 °C 左右. Bi-6%Mn 合金的液相线温度为 450 °C 左右. 实验分为全熔与半凝固实验: 前者是将 Bi-1.5%Mn 合金试样加热到 400 °C, 使之完全熔化, 恒温 30 min 后, 以 1 °C/min 的速度冷却到完全凝固, 以此考察从全熔态至完全凝固过程中强磁场对初生 MnBi 相分布的影响. 后者目的是考察在初生相 MnBi 已生成的情况下强磁场对其分

布的影响. 其中包括:

(1) 将 Bi-6%Mn 合金试样加热到 345 °C, 恒温 30 min 后, 以 0.1 °C/min 的速度冷却到完全凝固.

(2) 将 Bi-6%Mn 合金试样, 加热到 380 °C, 恒温 30 min 后, 以 0.15 °C/min 的速度冷却到完全凝固.

所得试样分别沿平行和垂直磁场方向剖开, 采用金相显微镜分析 MnBi 相的组织特征.

2 实验结果

图 2 为 10 T 磁场下全熔实验 Bi-1.5%Mn 合金试样的金相组织, 可见发生了明显的相分离, MnBi 相偏聚到试样的周围, 形成一富集 MnBi 相表面层, 在试样的其他部分几乎无初生 MnBi 相. 图 2b, c 分别为横向和纵向局部放大组织图. 从图 2c 可知, MnBi 相凝固为沿磁场方向伸展的长条状.

与之相对照, 图 3 为在 Curie 点以下开始的半固态无磁场凝固试样的金相组织. 从图中可以看出, MnBi 初生相均匀分布在 Bi 基体中, 无相分离发生.

图 4 为在 Curie 点以下开始的 Bi-6%Mn 合金的半固态实验加 10 T 磁场试样的金相组织, 表明发生了明显的相分离; 试样心部基本无 MnBi 初生相, 在试样外侧 MnBi 相成环状分布. 图 4b, c 表明在此环状区域中, MnBi 相呈长棒状, 且其长轴沿磁场方向排列. 值得注意的是 MnBi 棒分布均匀, 其间距相近, 而且环的内边界处的 MnBi 相的体积明显增大.

图 5 为 10 T 磁场下 Bi-6%Mn 合金在 Curie 点以上开始的半凝固实验的金相组织. 由图可见, 试样中心的 MnBi 相有明显向外迁移的趋势. 但由于凝固速度较快, MnBi 相尚未充分漂移形成明显的环状凝固组织.

从以上实验可以看到, 在半凝固实验中从 Curie 点以下开始凝固的 MnBi 相, 尽管凝固速度较慢, 但 MnBi 相组织最细.

3 讨论

3.1 在 Curie 点以上的半固态和全熔实验

MnBi 晶体结构, 为六方晶体, 具有显著的磁各向异性. 并且只有一个易磁化轴 (c 轴)^[9], 在强磁场的作用下 MnBi 晶体易磁化轴转向磁场方向. 从 Curie 点以下开始凝固, 呈棒状的 MnBi 相沿磁场方向定向排列, 其凝固组织形成机制曾在文献 [5] 中探讨过. 为了探索在半凝固实验从 Curie 点以上开始凝固 MnBi 晶体定向排列形成的机制, 以及从 Curie 点以上开始凝固 MnBi 晶体比从 Curie 点以下开始凝固 MnBi 晶体粗大形成机制, 做了以下实验:

实验 (1): 将 Bi-6%Mn 合金试样, 加热到 380 °C, 不加磁场, 恒温 30 min 以后, 以 0.15 °C/min 的速度凝固.

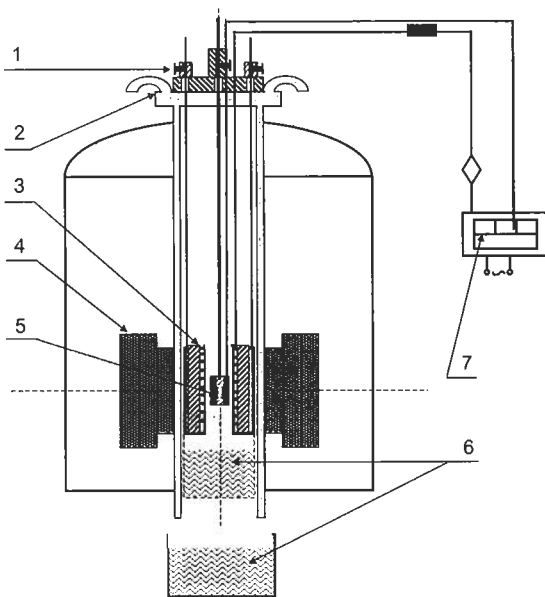


图 1 磁场下金属凝固实验装置图

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—Water trough, 7—Controlling temperature system

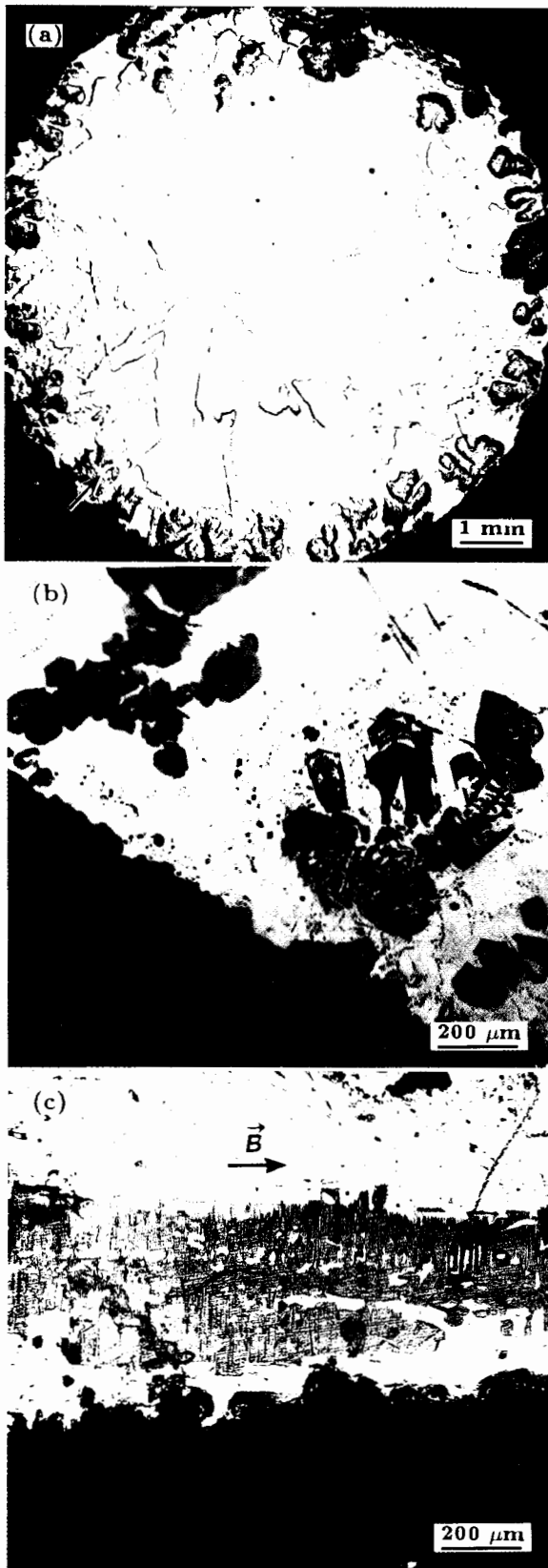


图2 Bi-1.5%Mn合金中在10 T磁场下凝固形成的富MnBi相表层

Fig.2 Special MnBi phase-rich layer in Bi-1.5%Mn alloy solidified at 10 T magnetic field

(a) macrostructures of alloy solidified from 400 °C at cooling rate 1 °C/min (b) magnified image of the site denoted by arrow in (a) (c) magnified image on the longitudinal section of the site denoted by arrow in (a)

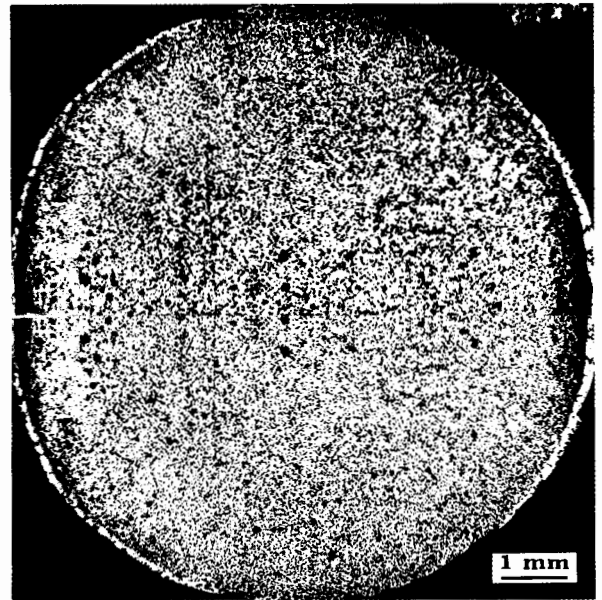


图3 Bi-6%Mn合金无磁场凝固宏观组织

Fig.3 Solidification structure of Bi-6%Mn alloy solidified from 345 °C at cooling rate of 0.1 °C/min under 0 T magnetic field, showing no MnBi rich layer forming

实验(2): 将 Bi-6%Mn 合金试样加热到 380 °C, 加 10 T 磁场, 恒温 30 min 后分别以 10, 1 和 0.5 °C/min 的速度凝固.

无磁场试样(图 6a)中, MnBi 相呈分散片状, 在基体中分布较均匀, 排列无方向性. 加 10 T 磁场试样(图 6b, c, d)中, MnBi 相短轴转向磁场方向, 并随着凝固速度减小(凝固时间增大), 它们逐渐以此轴沿磁场方向排列聚合, 最后凝固为一长条状整体. 腐蚀后在偏振光下观察此长条体, 发现其内并无明显明暗变化, 具有单晶的特征. 这一结果清楚揭示了图 5 所示在 Curie 点以上的半凝固实验中观察到的粗大 MnBi 晶体的形成过程.

文献[5]中提出在 Curie 点以下开始凝固的半凝固实验中, 棒状 MnBi 晶体的形成是由于铁磁性晶体沿其长轴的聚合, 因此聚合体较细. 这里的晶体由于是顺磁性, 其易磁化轴垂直其长轴, 所以沿此轴方向的聚合所成的聚合体较粗大.

3.2 强磁场下 Bi-Mn 合金中 MnBi 相凝固组织形成过程

在强磁场的作用下 MnBi 晶体易磁化轴转向磁场方向后, 因为磁场为超导直流线圈磁场, 沿半径方向有一微小的磁场梯度. MnBi 晶体受到一个沿半径方向的力, MnBi 晶体沿半径方向开始向外迁移, 发生了相分离. 其分离机制分析如下:

考虑一个磁性 MnBi 晶体在非均匀磁场中被磁化后成为一个磁偶极子, 作用在该磁性 MnBi 晶体的磁力^[10]

$$F_r = \mu_0 km H \text{grad} H_r \quad (1)$$

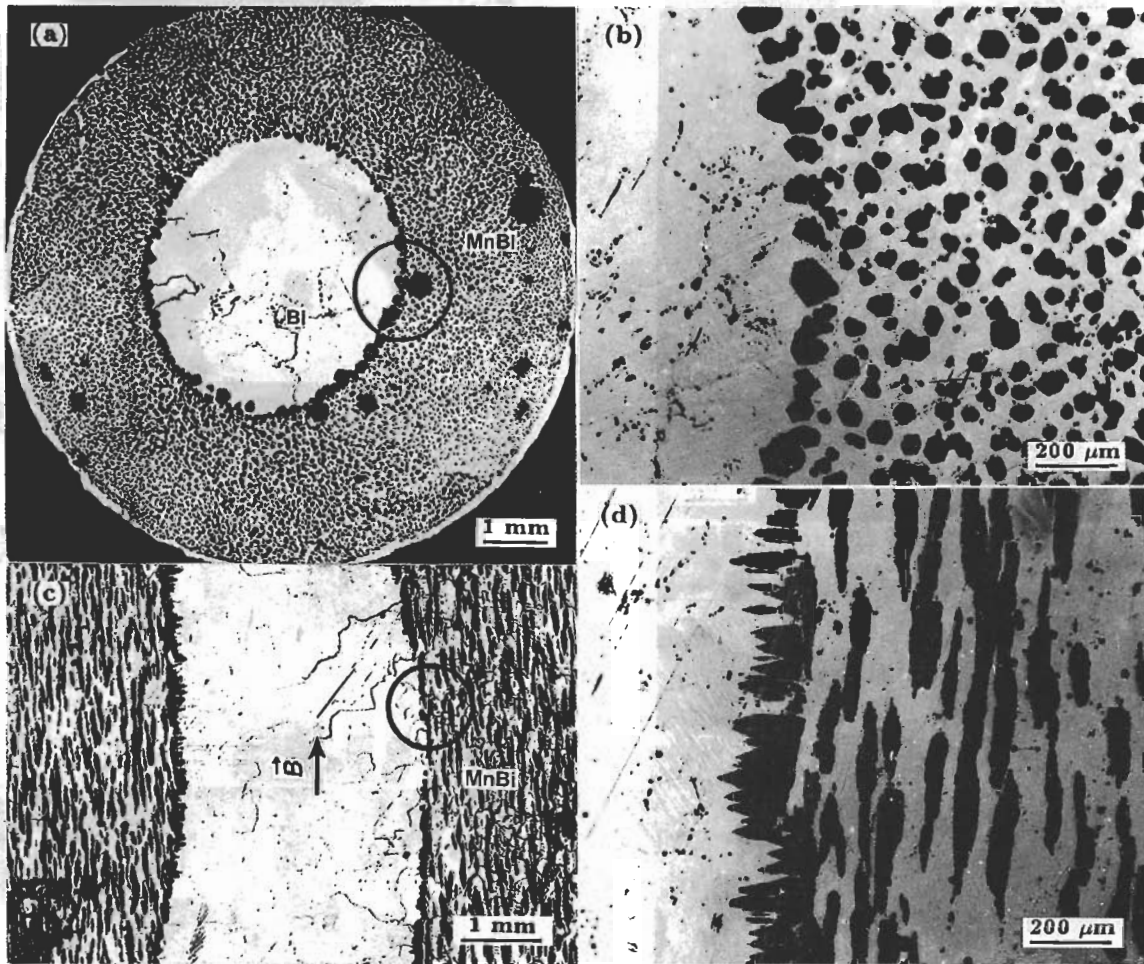


图 4 Bi-6%Mn 合金中的 MnBi 相凝固组织

Fig.4 Solidification structures of Bi-6%Mn alloy solidified from 345 °C at cooling rate of 0.1 °C /min under 10 T magnetic field

(a) macrostructure on the transverse section, no MnBi phase in the center region of ingot (b) magnified image of transverse section at the site denoted by a circle in Fig.4a (c) macrostructure on the longitudinal section (d) magnified image of the longitudinal section at the site denoted by a circle in Fig.4c

式中, F_r 为 MnBi 晶体在磁场中所受的磁力, N; μ_0 为真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$, Wb/(m·A); k 为 MnBi 晶体的比磁分系数, m^3/kg ; m 为 MnBi 晶体的质量, kg; H 为 MnBi 晶体周围的磁场强度, A/m; $\text{grad}H_r$ 为沿半径方向的磁场梯度, A/m².

由式 (1) 可知, 作用在 MnBi 晶体上的磁力的大小取决于 MnBi 晶体的比磁化系数 k 和反映磁场特性的磁场力 $H\text{grad}H_r$, 以及 MnBi 晶体的质量, 本实验所用的磁体的磁场在竖直方向是强匀强磁场, 在水平面沿磁场的半径方向存在一个微小梯度磁场. 实验时将试样置于磁场中心, 若该处磁感应强度 H 较大, 则磁场梯度 $\text{grad}H_r$ 较小, 由式 (1) 知, MnBi 晶体受到沿半径方向磁力, 从而向外围迁移. 磁化后的晶体之间侧向还存在磁性相互作用力, 使晶体相互排斥. 该作用力可以由下式计算 [11]

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

式中, μ 为 MnBi 晶体在 Bi 基体中的磁导, r 为磁极间距, H_{ex} 代表 MnBi 两相邻晶体的磁极强度, V_1 和 V_2 分别代表相邻 MnBi 晶粒体积, χ_c 为 MnBi 晶体 c 轴 (易磁化轴) 上的体积磁化率. 该力随着晶体间侧向距离的减少而增大.

晶体在运动时还受到液体的粘度阻力 F_d 影响, 该力遵循 stokes 定律

$$F_d = 6\pi\eta r v \quad (3)$$

式中, η 是粘度, r 是粒子的半径, v 是粒子的运动速度. 上述 3 种力决定了晶体的分布状态. 由于该磁场是轴对称的, 因此最终形成轴对称的环状组织. 此外偏聚区域的厚度与 Bi-Mn 合金中 Mn 含量有关, 从实验中可以看出随着 Bi-Mn 合金中 Mn 含量的增加, 该区域厚度逐渐增加. 在 Bi-1.5%Mn 合金试样初生相偏聚区厚度很薄,

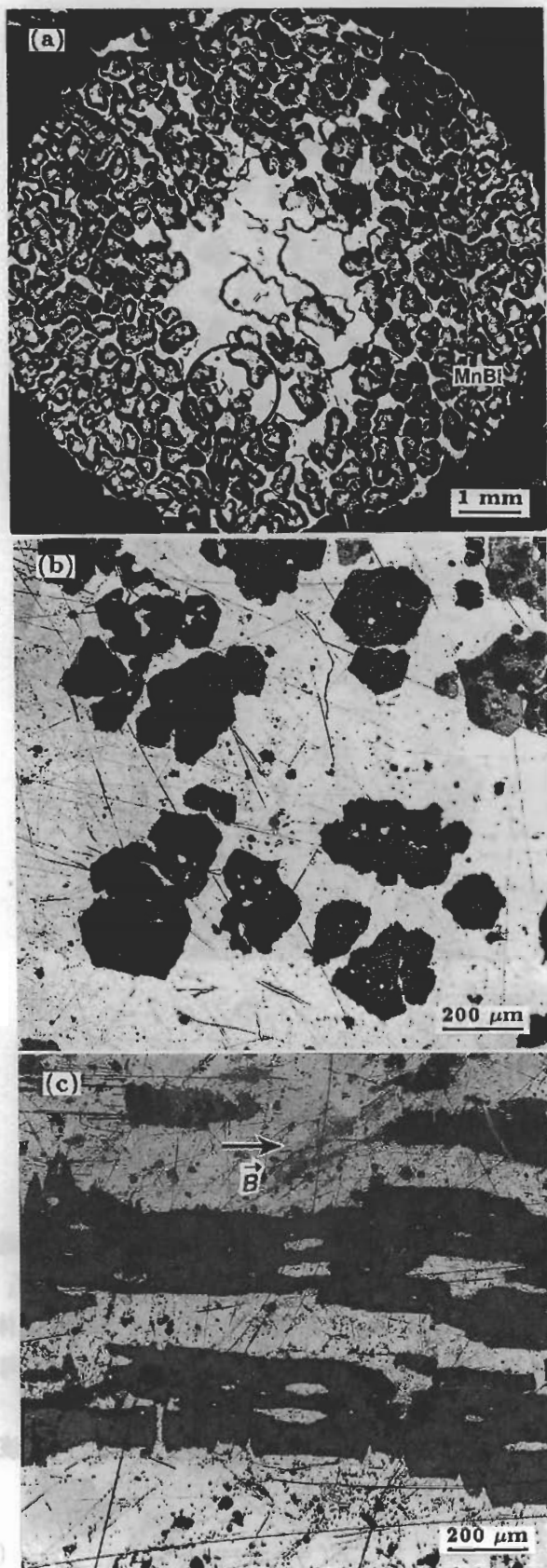


图 5 Bi-6%Mn 合金的凝固组织

Fig.5 Solidification structures of Bi-6%Mn alloy solidified from 380 °C at cooling rate of 0.15 °C /min under 10 T magnetic field

(a) macrostructure on the transverse section (b) magnified image of the site denoted by a circle in Fig.5a (c) magnified image of the longitudinal section at the site denoted by a circle in Fig.5a



图 6 在不同条件下从 Curie 点以上开始凝固的 Bi-6%Mn 合金组织

Fig.6 Microstructures of Bi-6%Mn alloy solidified from 380 °C in the semi-solid zone

(a) 0 T, at cooling rate of 0.15 °C /min (b) 10 T, at cooling rate of 10 °C /min (c) 10 T, at cooling rate of 1 °C /min (d) 10 T, at cooling rate of 0.15 °C /min

形成一富 MnBi 相表面层. 而在 Bi-6%Mn 合金试样初生相偏聚区的厚度明显增加.

4 结论

(1) 强磁场使凝固时 MnBi 相的形态和分布发生很大变化, 在一定的条件下它将演变为棒状, 并在试样外侧呈环状偏聚, 且棒的长轴与磁场同向; 在 Curie 点以下的半固态凝固时, 偏聚环中的 MnBi 棒分布均匀.

(2) 在半凝固实验中从 Curie 点以下开始凝固的棒状 MnBi 相较其他条件下凝固的棒状 MnBi 相明显细化. 随着 Mn 含量的减少环状偏聚区逐渐变为一富 MnBi 相的特殊表面.

(3) 在 Curie 点以上开始凝固的组织, 随着凝固速度减小 (凝固时间增大) MnBi 相逐渐沿磁场方向聚合, 熔合为一长条状整体.

参考文献

[1] Farrell D E, Chandrasekhar B S, DeGuire M R, Fang M M, Kogan V G, Clem J R, Finnemore D K. *Phys Rev*, 1987; 36B: 4025

- [2] Rango P D, Lee M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Ingold M, Germe P, Pernet M. *Nature*, 1991; 349: 770
- [3] Katsuki A, Tokunaga R, Watanabe S I. *Chem Lett*, 1996; (8): 607
- [4] Sassa K, Morikawa H, Asai S. *J Jpn Inst Met*, 1997; 61: 1283
(佐佐健介, 森川拓, 浅井滋生. 日本金属学会志, 1997; 61: 1283)
- [5] 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)
- [6] Sassa K, Asai S. *CAMP-ISIJ*, 1998; 11: 888
- [7] Ren Z M, Su H, Jin J Z. *Acta Metall Sin*, 1990; 26: B374
(任忠鸣, 苏 辉, 金俊泽. 金属学报 1990; 26: B374)
- [8] Moffatt W G. *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. USA: Genium, 1984: 11/83
- [9] 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)
- [10] Glew J P, Wong M K, Parker M R, Birss R R. *IEEE Trans Mag*, 1982; MAG-18: 1656
- [11] 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)