

文章编号: 1004-0609(2006)04-0728-06

复合静磁场下 BiMn 合金凝固中的电迁移^①

楼 磊, 钟云波, 任忠鸣, 阳祥富, 邓 康, 徐匡迪
(上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 为强化电迁移技术的效果, 在金属液两端施加恒定电场的同时施加了一个与电流方向平行的稳恒磁场, 考察了在磁场作用下 BiMn 合金中 MnBi 相的电迁移情况。实验结果表明, 在磁场的作用下, MnBi 相可以在 10 A/cm² 的电流密度下向阴极发生迁移; 当施加的电流密度一定时, MnBi 相的偏移率随着磁感应强度的增大而增大, 且存在一个临界值; 当磁感应强度一定时, 只有当电流密度达到一定的值时才能使析出相稳定迁移。

关键词: BiMn 合金; 磁场; 电场; 相颗粒; 电迁移

中图分类号: TF 804; TG 146.1⁺ 7

文献标识码: A

Electrotransport with static magnetic field during BiMn alloy solidification

LOU Lei, ZHONG Yun-bo, REN Zhong-ming, YANG Xiang-fu,

DENG Kang, XU Kuang-di

(Shanghai Enhanced Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing,
Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: To improve the effect of electrotransport technique, a parallel magnetic field was applied to the electrotransport system, and the migration of MnBi phase in BiMn alloy was investigated. The results show that under the influence of magnetic field, MnBi phase can migrate toward to the cathode with only 10 A/cm² current density; the ratio of migrated MnBi phase increases with increasing magnetic flux density, and there is a critical value, under which the ratio of MnBi phase excursion would increase remarkably; fixing the magnetic flux density, the precipitated phase can migrate steadily when current density is above a critical value.

Key words: BiMn alloy; magnetic field; electric field; phase particle; electrotransport

早在 1861 年, 物理学家 Gerardin^[1] 在合金液两端通以直流电时, 首次发现一个有趣的现象: 液相中溶质和溶剂分别向两个电极方向作定向运动^[1-3], 在原来均匀的液体中出现浓度梯度。这种电场导致的离子运动就是电迁移效应。

进一步研究发现, 当直流电通过金属导体时, 载流子(电子或空穴)具有的动量通过碰撞传递给溶质离子, 因此除了有静电力施加于溶质离子上外, 还存在一个来自与载流子进行动量交换而产生的迁移力, 溶质离子在其合力作用下, 最终会以稳定的迁移率 u

在导体内移动, 这就是电迁移的基本解释^[4]。

Pfann 等^[5] 及 Verhoeven 等^[6] 认为当固-液界面上液体边界层中存在电迁移时, 可以改变凝固过程中的溶质分配系数。因此, 利用电迁移效应复合区域熔炼可以使合金中溶质分配系数接近 1 的杂质原子定向迁移, 是制备出高纯的金属的有效方法之一^[7-9]。然而, 要在液态金属中获得电迁移效果, 电流密度需要达到 10³ A/cm² 以上^[10], 如此大的电流密度将产生大量的焦耳热以致不得不采用强制冷却和定向凝固来确保电迁移效果。此外, 大电流的施

① 基金项目: 上海市科委启明星跟踪计划资助项目(04qmh1412); 教育部优秀博士学位论文作者基金资助项目(200235)

收稿日期: 2005-08-08; 修订日期: 2005-11-28

通讯作者: 钟云波, 男, 副研究员; 电话: 021-56336048; E-mail: yunboz@staff.edu.cn

加将在金属熔体中产生很强的电磁挤压力(pinch force), 导致液相中出现强烈对流, 而这种对流将使电迁移效果显著降低甚至失效^[6, 11, 12]。因此, 为抑制这种对流, 往往将试样的直径缩小到毫米级^[13], 显然, 这对其实际应用而言是非常不利的。

本文作者受到 Verhoeven 等思想的启发, 考虑到磁场对金属液对流的抑制效果^[14, 15], 设想如果在电迁移的同时叠加一个直流磁场, 也许可以强化电迁移的效果, 并可能对合金中的相分布产生影响。这是前人未曾考虑过的问题, 为此, 本文作者选用 BiMn 合金中的 MnBi 相作为研究对象, 考察了在磁场和电流方向平行情况下合金凝固中相组织的分布。

1 实验

本实验所用 BiMn 合金由纯度为 99.0% 的金属 Bi 和 99.5% 的金属 Mn 在真空感应炉中熔炼而成, Mn 的质量分数为 4.5%。将合金在氩气保护下浇注成直径 8 mm 的合金棒, 每次截取 20 mm 长的合金棒封于陶瓷管中用于实验。实验装置如图 1 所示。BiMn 合金的相图如图 2 所示^[16]。由 BiMn 合金相图可知, MnBi 化合物在 Curie 点 355 °C 发生顺磁-铁磁转变, 在 446 °C 完全分解。Bi-4.5% Mn 合金的液相线温度在 402 °C 左右。实验中将合金试样加热至预定温度, 使之完全熔化或处于半固态并保温 30 min, 然后控制一定的冷却速度(5 °C/min) 使合金冷却凝固, 在凝固过程中施加相互平行的电流和磁场(均为水平方向)。本实验中所采用的磁场由直流电磁铁产生, 磁极尺寸为 150 mm × 150 mm, 磁极距离为 100 mm, 其最大磁感应强度可达 0.7 T (100 mm 气隙中)。磁场大小可通过调整输入电流大小来控制。

实验中, 主要考察了电场、磁感应强度以及不同 B 和 J 关系对 MnBi 相在试样纵截面上偏移情况的影响, 采用图像分析软件分析计算了初生 MnBi 相的偏聚程度。

2 结果与讨论

为了对比, 分别在 BiMn 合金凝固中进行了施加磁场、施加电流以及同时施加磁场和电流的实验, 此外, 考虑到 MnBi 相在凝固出现的磁性转变, 因此分别从不同的保温温度下使合金凝固, 同时施

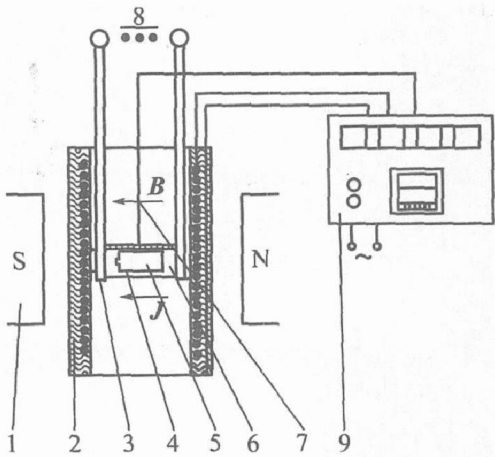


图 1 磁场下电迁移实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device of electrotransporting in magnetic field
1—Electromagnet pole; 2—Heating furnace;
3—Conducting steel sheet; 4—China tube;
5—Sample; 6—Graphite pole;
7—Thermocouple; 8—DC power;
9—Temperature controller

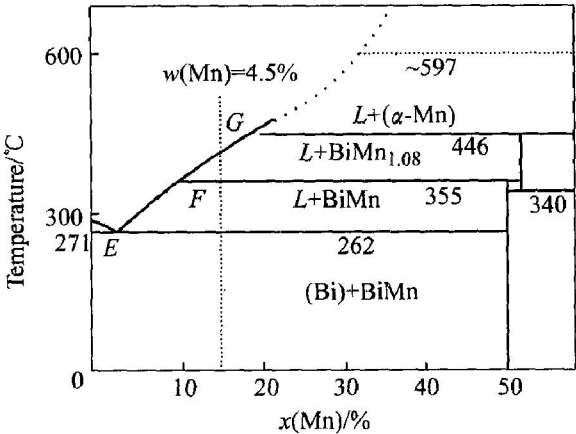


图 2 BiMn 合金部分相图

Fig. 2 Part of phase diagram of BiMn system

加电流和磁场, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 当单独施加电流(图 3(a))或者单独施加磁场(图 3(b)、(d))时, BiMn 合金中的 MnBi 相均匀分布于试样纵截面上, 没有产生 MnBi 相的偏聚。然而当同时施加相互平行的稳恒磁场和直流电流时, MnBi 相向阴极发生了显著的迁移(图 3(c)、(e)), 此外, 对比图 3(c)和图 3(e), 无论是铁磁性还是顺磁性的 MnBi 相都可以迁移, 这说明相的磁性与其迁移行为无关。

2.1 磁场强度对电迁移效果的影响

为进一步考察磁场的影响, 我们调整磁感应强度, 考察了不同磁感应强度复合 10 A 直流电流时

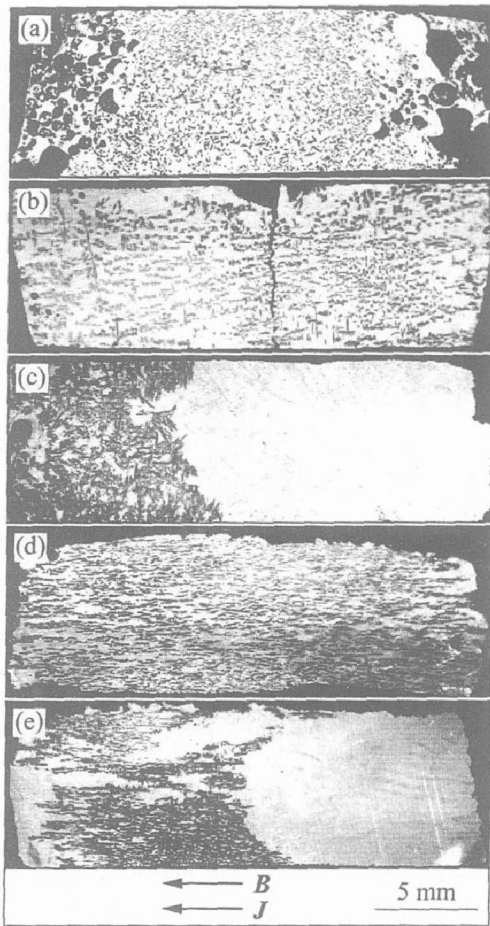


图 3 不同条件下凝固的 BiMn 合金宏观照片

Fig. 3 Macroscopical images of BiMn alloy solidified under different conditions

- (a) —At 420 °C, cooling rate of 5 °C/min, 10 A, 0 T;
- (b) —At 420 °C, 0 A, 0.57 T;
- (c) —At 420 °C, 10 A, 0.57 T;
- (d) —At 340 °C, cooling rate of 5 °C/min, 0 A, 0.57 T;
- (e) —At 340 °C, 10 A, 0.57 T

MnBi 相的迁移效果, 结果如图 4 所示。

为定量考察 MnBi 相的迁移效果, 定义一个新的参数 MnBi 相偏移率 λ 为:

$$\lambda = \frac{A_1}{A_T} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (1)$$

式中 A_1 为无 MnBi 相部分试样面积(图中白色部分); A_2 为 MnBi 相偏聚部分试样面积(图中黑色部分)(见图 5)。

根据式(1)再结合图像分析软件即可计算出不同磁感应强度下 MnBi 相的偏移率, 并得出偏移率 λ 随磁场强度变化的曲线(见图 6)。从图 6 可以发现: 随着磁感应强度的增加, MnBi 相向阴极的偏聚程度也逐渐增高; 在 10 A 的电流强度下, 当磁感应强度达到 0.1 T 时, MnBi 相的偏移率得到显著提高, 再增加磁感应强度, 偏移率增幅趋缓。

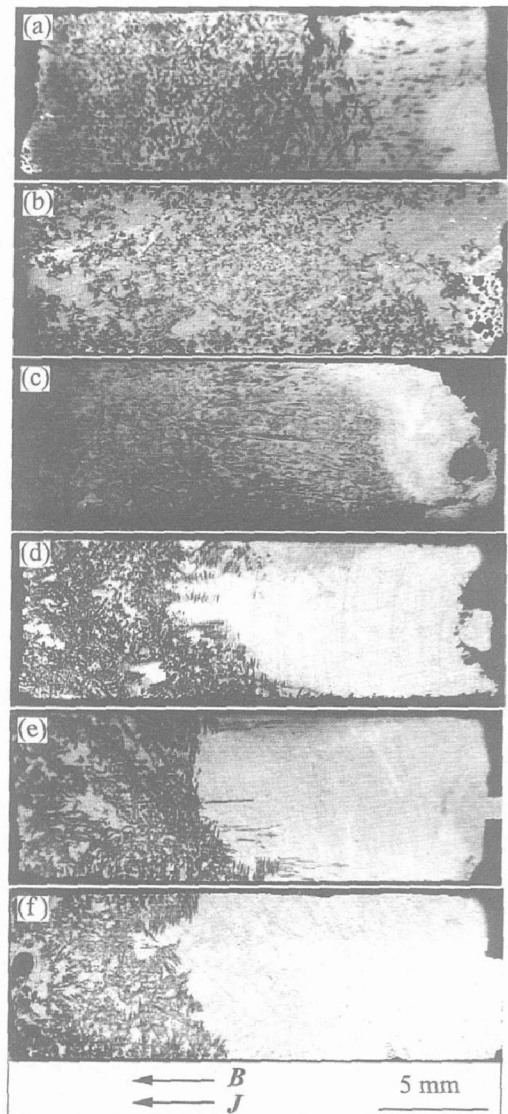


图 4 不同磁感应强度下凝固的 BiMn 合金宏观照片

Fig. 4 Macroscopical images of BiMn alloy under different magnetic flux density, solidified at 420 °C, cooling rate 5 °C/min, 10 A

- (a) —0.057 T; (b) —0.062 T; (c) —0.071 T;
- (d) —0.096 T; (e) —0.213 T; (f) —0.57 T

2.2 电流强度对电迁移效果的影响

图 7 所示为磁感应强度为 0.57 T 时, 不同电流强度作用下的 BiMn 合金试样纵截面宏观照片。从图 7 可以看出, 未施加电场时 MnBi 相比较均匀地分布在试样的截面上。而当施加了 1 A 电流时, 部分 MnBi 相开始发生迁移和聚合, 但并不完全, 表现为图 7(b) 中在试样截面上呈紊乱分布的状态, 而这种紊乱的分布随着电流的加大而趋于剧烈(图 7(c)、(d))。当电流强度增至 5 A (电流密度约为 10 A/cm²) 时, 所有的 MnBi 相都偏聚在阴极附近。这说明, 在一定的磁感应强度下, 只有当电流密度达到一定的值时才能使所有析出相按一定的

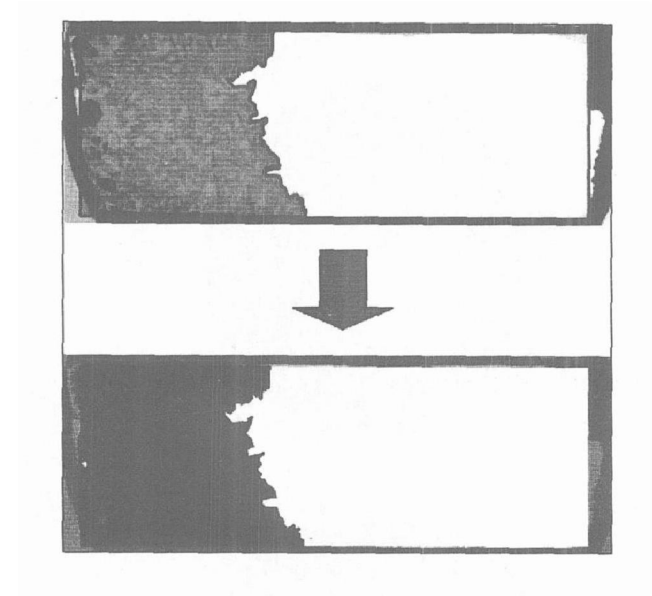


图 5 图像处理方法

Fig. 5 Image treating method

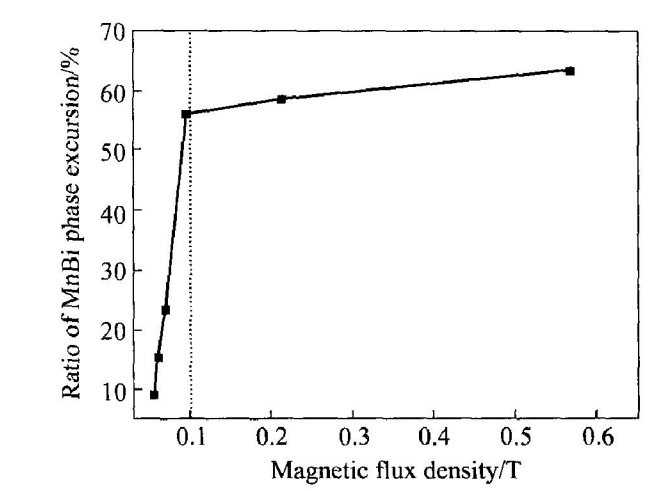


图 6 磁感应强度对 MnBi 相偏移率 λ 的影响

Fig. 6 Effect of magnetic flux density on λ

方向稳定地迁移。而现有的实验证明, 在 0.57 T 的磁场下, 使所有 MnBi 相发生迁移所需的电流密度约为 10 A/cm^2 。

2.3 不同电流和磁场关系下的 MnBi 相分布

图 8 所示为在磁场方向和电流方向同向或者反向的情况下, MnBi 相的迁移方向。从图 8 可以看出, B 和 J 的相对方向不影响 MnBi 相的迁移方向, BiMn 相始终向阴极迁移。同时, 通过计算得的 MnBi 相偏移率($\lambda_1=63.24\%$, $\lambda_2=62.39\%$)可知, 两者的偏聚程度也几乎相同。

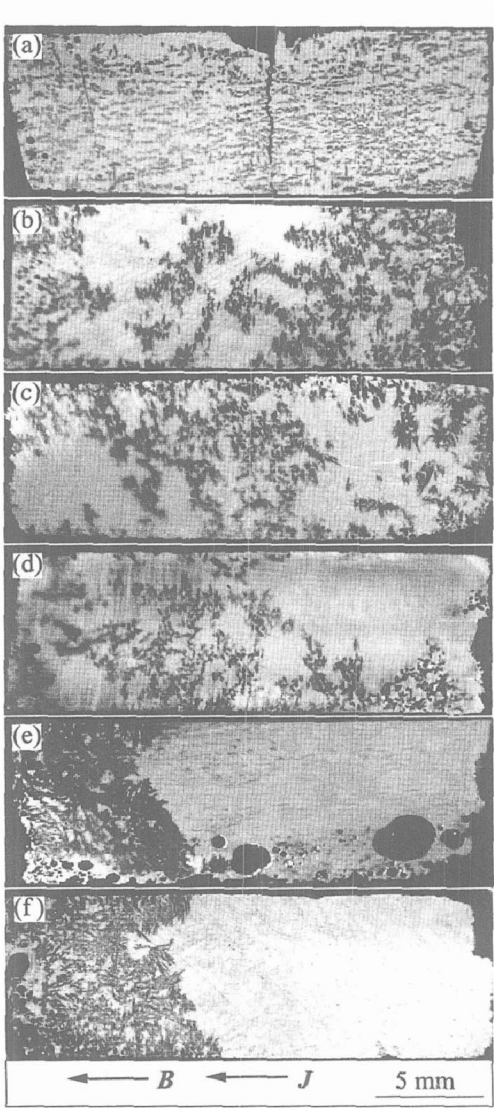


图 7 不同电流强度下凝固的 BiMn 合金宏观照片

Fig. 7 Macroscopical image of BiMn alloy under different current intensity,

solidified at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, cooling rate $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 0.57 T

(a) -0 A ; (b) -1 A ; (c) -2 A ;
(d) -4 A ; (e) -5 A ; (f) -10 A

3 电流和磁场平行作用下合金凝固中相迁移的机理分析

由于本实验所选取的电流强度仅为几安培, 换算成电流密度仅为 $2\sim 20\text{ A/cm}^2$, 远小于文献[10]中提到的电迁移所需的最小电流密度 10^3 A/cm^2 。此外, 相的迁移速率可接近 $10\text{ }\mu\text{m/s}$, 远大于现行电迁移工艺中的迁移速率。在本实验中, 磁场空间中的磁感应强度分布非常均匀, 因此不存在磁场梯度带来的影响; 而用于加热的电阻炉均采用直流控温仪, 因此可以排除常规交流加热电阻炉带来的感生电流问题, 此外, 磁场和电流均在水平方向, 因而有关重力的影响也可不予考虑。由此可见, 导致

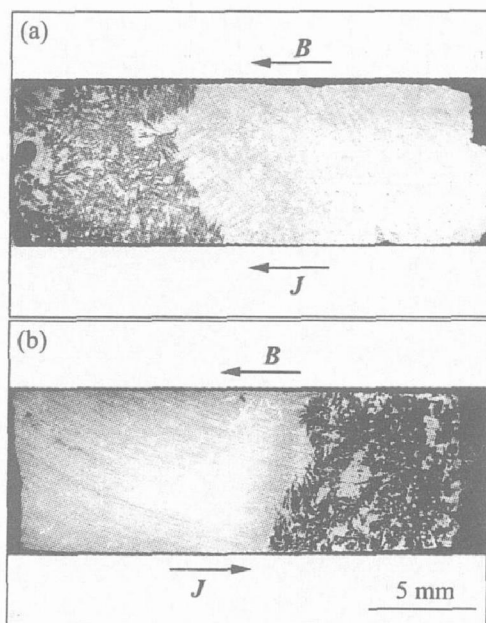


图 8 不同 B 和 J 关系下的 MnBi 相分布
Fig. 8 MnBi phase distributions under different relations between B and J , at 420 °C, 0.57 T and 10 A
 (a) $-B$ in same direction with J ;
 (b) $-B$ in reverse direction with J

相颗粒发生迁移的原因仍然只能从载流子(电子或空穴)与相颗粒的动量传递角度来考虑。

为简单起见,我们假设相颗粒为球形,或者说,载流子与相颗粒发生动量传递的面为球状曲面,如图 9 所示。当无磁场作用时,载流子在电场作用下以一定的速度向一极迁移。当载流子抵达相颗粒时,假设载流子与相颗粒产生的是弹性碰撞,则载流子与相颗粒发生碰撞并传递一份动量给相颗粒,同时载流子以一定角度弹出。此时载流子存在一个与电流方向垂直的速度分量和一个与电流方向平行且反向的速度分量,后者在电场作用下逐渐减小至零之后又沿电流方向逐渐增加,并再次与相颗粒发生碰撞。但由于载流子存在垂直电流方向上的速度分量,于是载流子与相颗粒两次碰撞之间的距离已相隔较远,因此载流子与相颗粒经过有限次碰撞后,便从相颗粒边缘部分弹出并向另一极继续迁移。在较低的电流密度下,载流子给予相颗粒的动量不足以使相颗粒克服粘滞阻力产生迁移运动,因此,我们可以看到单独施加电流时, MnBi 相在试样中仍保持均匀分布。

然而在施加了与电流平行的磁场之后,当载流子与相颗粒产生碰撞弹回时,其与电流方向垂直的速度分量在稳恒磁场的作用下,便形成如图 9(b)

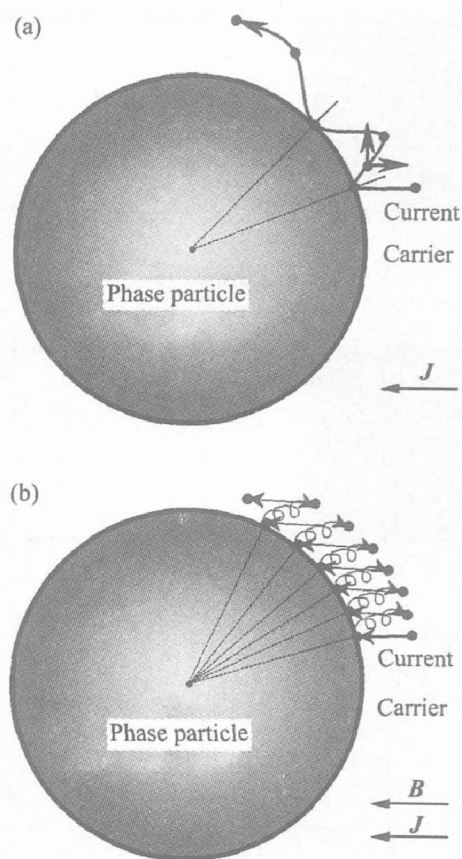


图 9 不同条件下载流子对相颗粒的动量传递示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of momentum transfer between current carrier and phase particle with or without applying magnetic field

(a) —Without magnetic field; (b) —With magnetic field

所示的螺旋运动,因此载流子以螺旋运动沿电流反方向减速,然后再经过加速对相颗粒进行轰击。正是由于磁场对载流子横向运动的这种禁锢,使得相邻两次载流子撞击相颗粒表面时的距离非常接近。这样也就使得同一个载流子只有在更多次地撞击相颗粒后才脱离该相颗粒往前迁移。因此在施加了磁场后,相颗粒表面受到了比无磁场时大得多的载流子的冲击动量,以致能更轻易地克服金属液中的粘滞阻力而向一极迁移。

上述磁场对相颗粒电迁移行为的强化具有重要的应用前景。通过施加较小的磁场,我们可以在很低的电流密度下实现相颗粒的定向迁移,这可用于某些合金中杂质的去除。例如,对于铝液中的 Fe 相,我们可以将溶液控制在适当的温度,使铝液中析出 Al_3Fe 金属间化合物,然后采用上述的方法使其发生定向迁移进而得以去除,并最终实现去除铝液中含铁杂质的目的,这对提高铝材的纯度是非常有利的。

4 结论

1) 复合了磁场后 MnBi 相可以在低电流密度 (10 A/cm^2) 条件下发生相颗粒的迁移, 而该电流密度远小于理论所需的最小电流密度 (10^3 A/cm^2), 迁移方向与电流方向相同。

2) 单独施加磁场或电场并不能使合金中的相发生迁移, 而在同时施加了相互平行的电场和磁场后, 无论是顺磁相还是铁磁相都能定向迁移, 表明这种迁移与发生迁移组分的磁性无关。

3) 在一定的电流密度下, MnBi 相的偏移率随着磁感应强度的增大而增大, 且存在一个阈值。当施加 10 A 的电流时, MnBi 相的偏移率在 0.1 T 左右会显著提高。

4) 磁感应强度一定时, 只有当电流密度达到一定的值时才能使所有析出相按一定的方向稳定地迁移。当磁场为 0.57 T 时, 使所有 MnBi 相稳定迁移所需的电流密度约为 10 A/cm^2 。

REFERENCES

- [1] Verhoeven J D. Electrotransport in Metal[J]. Metall Rev, 1963, 8(31): 311 - 368.
- [2] Epstein S G. Electromigration and diffusion of silver in liquid bismuth[J]. Trans TMS-AIME, 1966, 236: 1123 - 1128.
- [3] 李国栋, 云月厚, 邵显康, 等. 悬浮区熔-电迁移联合法提纯稀土金属的原理及机理[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 162 - 165.
LI Guo-dong, YUN Yue-huo, TAI Xian-kang, et al. Principles and mechanisms of purifying rare earth metals by floating zone-electrotransport joint method[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20: 162 - 165.
- [4] Jordan R G. Electrotransport in solid metal systems [J]. Contemp Phys, 1974, 15(4): 375 - 400.
- [5] Pfann W G, Wagner R S. Principles of field freezing [J]. Trans TMS-AIME, 1962, 224: 139 - 164.
- [6] Verhoeven J D. The effect of an field upon solute redistribution during solidification of BiSn alloy [J]. Trans TMS-AIME, 1967, 239: 694 - 702.
- [7] 郭青蔚. 高纯金属研究现状及展望[J]. 世界有色金属, 1996, 4: 17 - 18.
GUO Qing-wei. Actuality and expectation of research on high-purity metal[J]. World Nonferrous Metals, 1996, 4: 17 - 18.
- [8] 侯庆烈, 王振华. 稀土金属的制备与提纯研究进展[J]. 上海有色金属, 1999, 20(3): 132 - 142.
HOU Qing-lie, WANG Zhen-hua. Progress in research work for preparation and purification of rare earth metals[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1999, 20(3): 132 - 142.
- [9] 李国栋, 刘永林, 刘名海. 用区熔、电迁移和区熔-电迁移联合法提纯金属钕的研究[J]. 内蒙古大学学报 (自然科学版), 1997, 28(6): 786 - 790.
LI Guo-dong, LIU Yong-lin, LIU Ming-hai. Purification study of neodymium metal by zone refining, solid state electrotransport and zone refining-electrotransport joint method[J]. Neimongol University Transaction (Natural Sciences Edition), 1997, 28(6): 786 - 790.
- [10] Conrad H. Influence of an Electric or Magnetic Field on the Liquid-solid Transformation in Materials and on the Microstructure of the solid[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A287: 205 - 212.
- [11] Verhoeven J D. Electrotransport and resistivity in the molten bismuth-tin system[J]. Trans TMS-AIME, 1963, 227: 1156 - 1166.
- [12] Verhoeven J D. The effect of an electric field upon the solidification of bismuth-tin alloy [J]. Trans TMS-AIME, 1965, 233: 1156 - 1163.
- [13] 龙克昌. 稀有金属制备与提纯工艺现状[J]. 稀有金属材料与工程, 1991(2): 1 - 8.
LONG Ke-chang. Actuality of rare metal preparation and purification technique[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1991(2): 1 - 8.
- [14] Mogi I, Umeki C, Takahashi, K, et al. Control of thermal convection in water by strong gradient magnetic fields[A]. The 4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials[C]. Lyon, France: Forum Editions, 2003.
- [15] Yasuda H, Ohnaka I, Fujimoto S, et al. Evolution of regular monotectic structure in the Al-In alloys solidified under the static magnetic and application to synthesis of porous materials[A]. The 4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials[C]. Lyon, France: Forum Editions, 2003.
- [15] Moffatt W G. The Handbook of Binary Phase Diagrams[M]. USA: Genium, 1984.

(编辑 何学锋)