

文章编号: 1004-0609(2005)03-0397-07

强磁场对 Bi-Mn 合金 355 °C 包晶相变点的影响^①

李 喜, 任忠鸣, 高 云, 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: 根据物质在梯度磁场中的受力与其磁性相关的原理, 提出了通过测定合金在磁场中的受力来了解其相变的方法。根据该方法, 对 Bi-Mn 合金在不同磁场强度下包晶相变点进行了测定, 并从热力学上分析了强磁场对相变点的影响。结果发现: 随磁场强度的提高, 合金的包晶相变点逐渐提高, 在 10 T 磁场下, 相变点提高 20 °C 左右。同时, 强磁场的施加促进了 MnBi 相的形态由块状向片状的转变。

关键词: 强磁场; 包晶相变; Bi-Mn 合金; 磁化; 磁力

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

Effect of high magnetic field on peritectic reaction in Bi-Mn alloys at 355 °C

LI Xi, REN Zhong-ming, GAO Yun, DENG Kang, ZHUANG Yun-qian, XU Kuang-di

(School of Materials Science and Engineering,

Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Based on the relationship between the magnetization force of substance in a gradient magnetic field and its magnetic permeability, a method to detect phase transformation of metal by means of measuring the force was proposed. By this method, the 355 °C peritectic transformation of Bi-Mn alloys in a high magnetic field was measured, and thermodynamics analysis was carried out to investigate the influence of the magnetic field on the phase transformation. It is found that with the increasing magnetic field the transformation temperature increases significantly, and with 10 T field the increasement of the temperature reaches 20 °C. The high magnetic field promotes the transformation of the morphology of the MnBi phase from cubic to flake.

Key words: high magnetic field; peritectic transformation; Bi-Mn alloy; magnetization; magnetic force

自 1981 年以来, Mikelson 和 Karklin^[1] 将 Al-Ni、Cd-Zn 等合金置于 0.5~1.5 T 静磁场中缓慢凝固, 获得有取向的组织后, 这方面的研究受到人们的重视。1987 年 Farrel 等^[2] 和 1991 年 Rango 等^[3] 分别发现具有磁各向异性顺磁性晶体在强磁场中凝固时发生取向。Asai 等^[4] 发现 Bi-Mn、Al-Si 在梯度磁场中初生相 MnBi 和 Si 的迁移行为; Ren 等^[5] 对 Bi-Mn、Al-Si 合金在强磁场下的凝固行为进行了详细的探索, 发现 Bi-Mn 合金的初生相

MnBi 在磁场中的取向、迁移和聚合现象, 并对磁场强度、凝固温度和凝固速度对凝固组织的影响进行了详细的研究, 得出了 MnBi 取向存在阈值磁场, 当磁场强度超过其阈值, 定向排列因子随磁场强度和凝固时间的增大而提高; MnBi 和 Si 在梯度磁场中迁移存在阈值 $B \cdot (dB/dx)$ 。近年来, 随着低温超导技术的发展, 在材料的制备过程中应用强磁场改善材料的性质已得到人们的重视, 科研工作者在凝固、电沉积、气相沉积和固相转变等方面已

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50234020; 50225416; 59871026); 科技部基础研究快速反应项目以及上海市科委重点基础研究项目和上海市国际合作资助项目(04DZ14002)

收稿日期: 2004-07-20; 修订日期: 2004-12-13

作者简介: 李 喜(1975-), 男, 博士。

通讯作者: 任忠鸣, 教授; 电话: 021-56331102; 传真: 021-56332939; E-mail: zmrenb@163.com

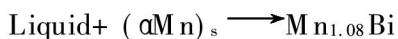
展开了广泛的研究^[6~11]。

磁性是物质的内禀性质,在强磁场中都将被磁化。磁场对物质磁化相当于对物质做功,导致系统的内能发生变化,从而改变系统的热力学状态。当金属凝固时,足够强度磁场的施加必然会显著影响其凝固点温度。但至今有关强静磁场对凝固点影响的研究尚未见报道。

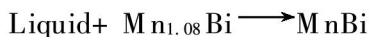
本文作者根据物质在梯度强磁场中受力的原理,通过测定发生相变时的受力变化,考察了磁场对 Bi-Mn 合金包晶相变点的影响,同时实验研究了相变过程中 MnBi 相的组织形态,并进行磁场下凝固热力学分析。

1 实验

由 Bi-Mn 合金相图^[12]可知, Mn 含量为 0.72% 至 21% 之间的合金,存在包晶相变。在 446 °C 发生以下包晶反应,生成顺磁性高温相 $Mn_{1.08}Bi$ (HTP)。



在 355 °C 时发生以下包晶反应,生成铁磁性低温相 MnBi 相 (LTP),同时伴随着顺磁-铁磁转变。



而当 LTP 相加热时,在 355 °C 就发生相变,同时磁性转变。

物质在梯度磁场中的受力为^[4]

$$F = \frac{x}{\mu_0(1+x)^2(1+Nx)^2} (B \cdot \nabla) B \quad (1)$$

式中 F 为磁化力, N/kg; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/(m·A); B 为 MnBi 晶体周围的磁场强度, A/m; x 为磁化率; N 为退磁系数。

在合金发生相变时,其磁化率发生突变(这里为顺磁-铁磁之间转变),因此其在梯度磁场中的受力也将发生突变,据此,可测定发生相变的温度。

实验装置如图 1 所示。加热炉置于超导磁体的室温空腔内,加热温度可达 1 000 °C,采用 WZK-1 温度调节仪控制其温度,控温精度为 ± 1 °C;超导强磁场装置可以产生纵向的静磁场,其强度在 0~14 T 之间可调;在 10 T 的强磁场下测定了工作空间内轴向磁场分布,结果如图 2 所示。在磁场中心上下各 8 cm 处, $B_z \cdot (dB_z/dz)$ 为最大,由式(1)可知,此处磁力最大。

采用纯度为 99.99% 的金属 Bi 和 99.95% 的金属 Mn 配制成 Bi-21% Mn 和 Bi-6% Mn 两种合金。在真空感应加热炉中进行合金熔炼,并在氩气保护

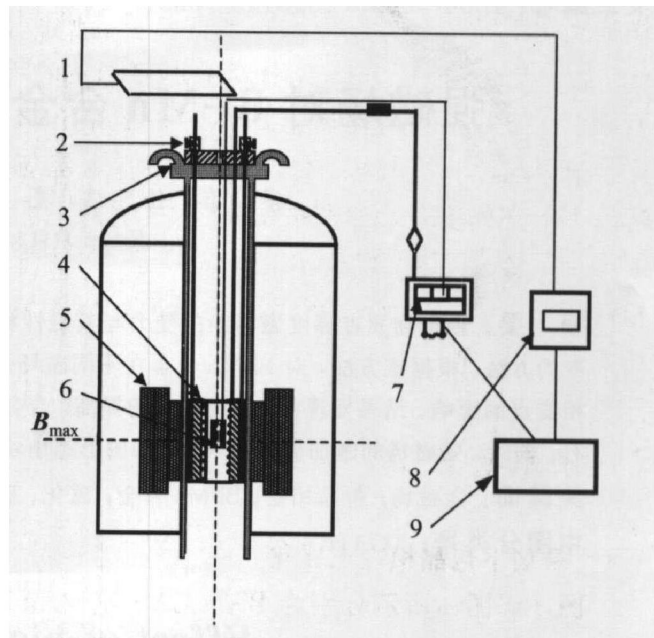


图 1 梯度强磁场下凝固相变点测定装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device to measure phase transformation in gradient magnetic field

- 1—Force sensor; 2—Furnace frame;
3—Water-cool cover; 4—Heat furnace;
5—Superconductor magnet; 6—Sample;
7—Controlling temperature system;
8—Dynamic resistance strain meter; 9—X-Y recorder

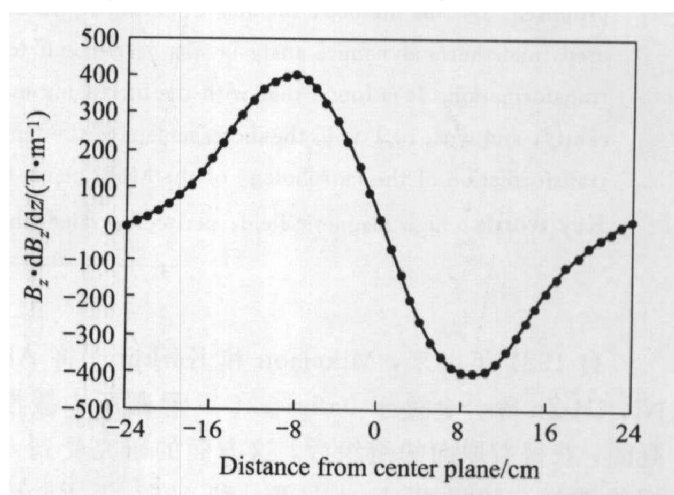


图 2 磁场梯度 $B_z \cdot (dB_z/dz)$ 的分布

Fig. 2 Distribution of parameter $B_z \cdot (dB_z/dz)$ in gradient magnetic field
($B = 10$ T)

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 30 mm 长的小段,打磨后封在孔径为 10 mm 的石墨管中以备实验用。

实验过程如下:用铜丝将试样悬挂在加热炉中,使试样处于距磁场中心向上 8 cm 受力最大处,

铜丝的上端固定在应力传感器上, 由式 (1) 可知试样受到向下拉力; 将试样加热到 350 ℃, 恒温 30 min 后, 以 0.25 ℃/min 升温速度加热到 380 ℃, 而后以 0.5 ℃/min 速度降温到 330 ℃; X-Y 记录仪连续记录温度和拉力的变化。为考察发生包晶相变时组织形态的变化, 对 Bi-6% Mn 试样进行了凝固中淬火, “冻结”相变发生中的组织形态, 以对其金相进行观察分析。实验所用磁场强度范围为 0~10 T。

2 结果与分析

2.1 磁场下包晶相变点变化

图 3 和图 4 所示分别为 Bi-21% Mn 合金和 Bi-6% Mn 合金典型的拉力和温度曲线。可以看到, 在强磁场下随着温度的上升, 合金受力缓慢减少, 当温度上升到一定的温度时, 拉力快速减小到最小值, 说明此时发生了升温过程中包晶相变; 此后应力值基本不受温度影响; 当温度下降到一定值时, 拉力又突然增大, 说明发生降温过程中的包晶相变。从拉力曲线可知, 对于 Bi-21% Mn 合金包晶相

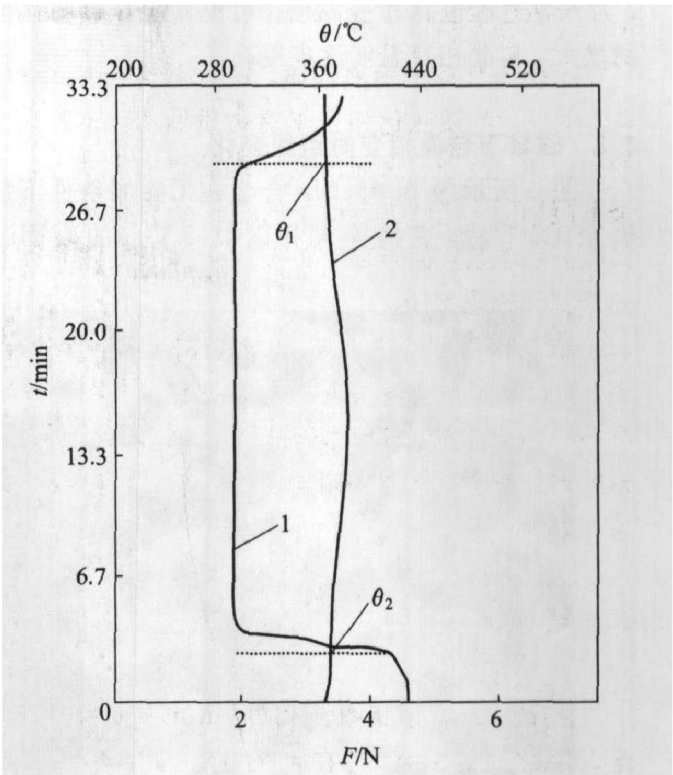


图 4 强磁场下 Bi-6% Mn 包晶相变点测定曲线
Fig. 4 Measuring curves of peritectic transformation point of Bi-6% Mn alloy in high magnetic field
1—Force; 2—Temperature

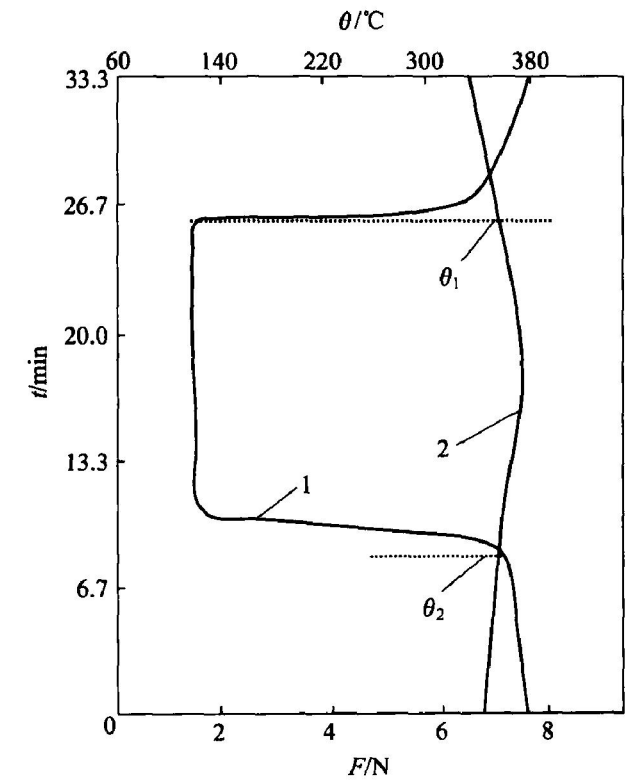


图 3 强磁场下 Bi-21% Mn 包晶相变点测定曲线
Fig. 3 Measuring curves of peritectic transformation point of Bi-21% Mn alloy in high magnetic field
1—Force; 2—Temperature

变持续了约 3 min, 对于 Bi-6% Mn 合金持续了 1 min。在 10 T 的磁场下, 两种合金所测结果相近, 均为降温相变发生在 362 ℃附近, 升温相变发生在 375 ℃附近。因此, 本研究中仅对 Bi-21% Mn 合金在 0~10 T 磁场中的包晶相变点进行了测量。

图 5 所示为不同磁场强度下对应的包晶相变点, 其中曲线 1 为降温过程中包晶相变温度; 曲线

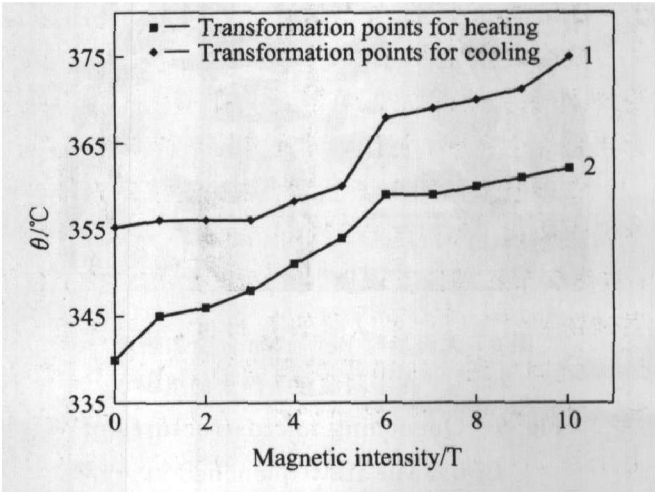


图 5 强磁场对 Bi-21% Mn 合金包晶相变点影响
Fig. 5 Effects of high magnetic field on peritectic transformation point of Bi-21% Mn alloy

2 为升温过程包晶相变温度。可见, 随着磁场强度的增大, 包晶相变温度逐步提高。

2.2 磁场下包晶相变时组织变化

图 6 所示为 Br6% Mn 合金在无磁场条件下加热至 380 °C 后, 直接淬火和以 0.15 °C/s 的凝固速

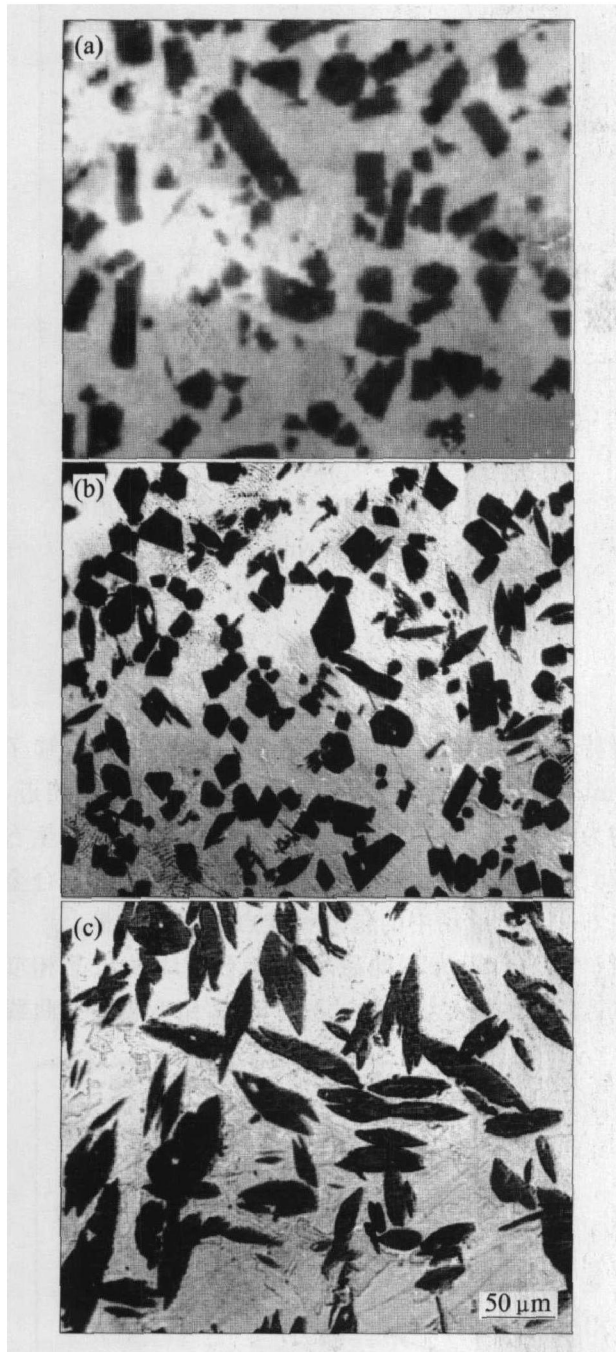


图 6 无磁场时 Br6% Mn 合金加热至 380 °C, 在不同温度下淬火的组织

Fig. 6 Quenching microstructures of Br6% Mn alloy quenched at different temperatures after heated to 380 °C without magnetic field
(a) —380 °C; (b) —345 °C; (c) —335 °C

度分别降温至 345 °C 和 335 °C 时淬火组织。结果发

现在 380 °C 温度下, 相的形态为块状, 全部为高温相 $Mn_{1.08}Bi$, 无低温片状相 $MnBi$ 的出现; 将合金以 0.15 °C/s 的速度降温至 345 °C 时淬火, 相形态基本没有变化, 说明在这一温度下尚未发生相变。将温度降至 335 °C 时, 其块状 $MnBi_{1.08}$ 已基本转变为片状 $MnBi$ 相, 如图 6(c) 所示。可见, 初生相形态的变化发生在相变点(340 °C)附近。

图 7 所示为将 Br6% Mn 合金在 10.0 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 360 °C 淬火时从块状相上开始出现片状相, 随着淬火温度的降低, 更多片状相从块状相上分裂而产生。当降温到 355 °C 时, 块状相全部变为片状相。这与前述加 10 T 磁场后包晶相变点由 340 °C 提高到 362 °C 相一致。图 7 还表明强磁场导致 $MnBi$ 相沿磁场方向排列, 其易磁化轴 c 轴沿磁场方向取向。可以注意到, 片状相从块状相的分裂是平行于 c 轴方向进行的。在低温时 $MnBi$ 晶体结构为六角 NiAs 结构^[13] (如图 8 所示), 具有显著的磁各向异性, 并且只有惟一易磁化轴 c 轴 $\langle 001 \rangle$ 。随着温度的升高, c 轴 $\langle 001 \rangle$ 逐渐变短, a 轴变长, 并在相变点发生突变, c 轴 $\langle 001 \rangle$ 缩短 3pct, 临近 $Mn-Mn$ 距离也缩短了 3pct, 成为四方结构^[14]。当降温冷却时, $MnBi$ 晶体结构的变化则与此相反。从实验中发生相变时块状相分裂为片状相的结果, 可以预知, 由于 c 轴的拉长, 导致应力的产生, 从而造成块状分裂。而强磁场则在 c 轴上施加了额外的拉力(磁化力), 使得 c 轴拉长, 甚至拉裂晶体, 从而促进了相变的发生, 提高了相变温度。关于这一机制仍需进一步研究。

3 强磁场下的相变热力学

施加强磁场的热力学意义是向体系施加了磁化能, 从而改变其热力学状态, 进而影响凝固温度点。由磁性物理可知, 单位体积磁介质在静磁场中受到的磁化能为^[15]

$$U = - \int_0^M \mu_0 M dH_{\text{eff}} \quad (2)$$

式中 μ_0 为真空磁导率; M 为磁化强度; H_{ex} 为外加磁场强度; H_{eff} 为有效外磁场强度。

对于非铁磁性物质 ($|x| \ll 1$), 有 $M = xH_{\text{eff}}$, $H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - NM$, x 为磁化率, N 为退磁系数, 代入式(1)得:

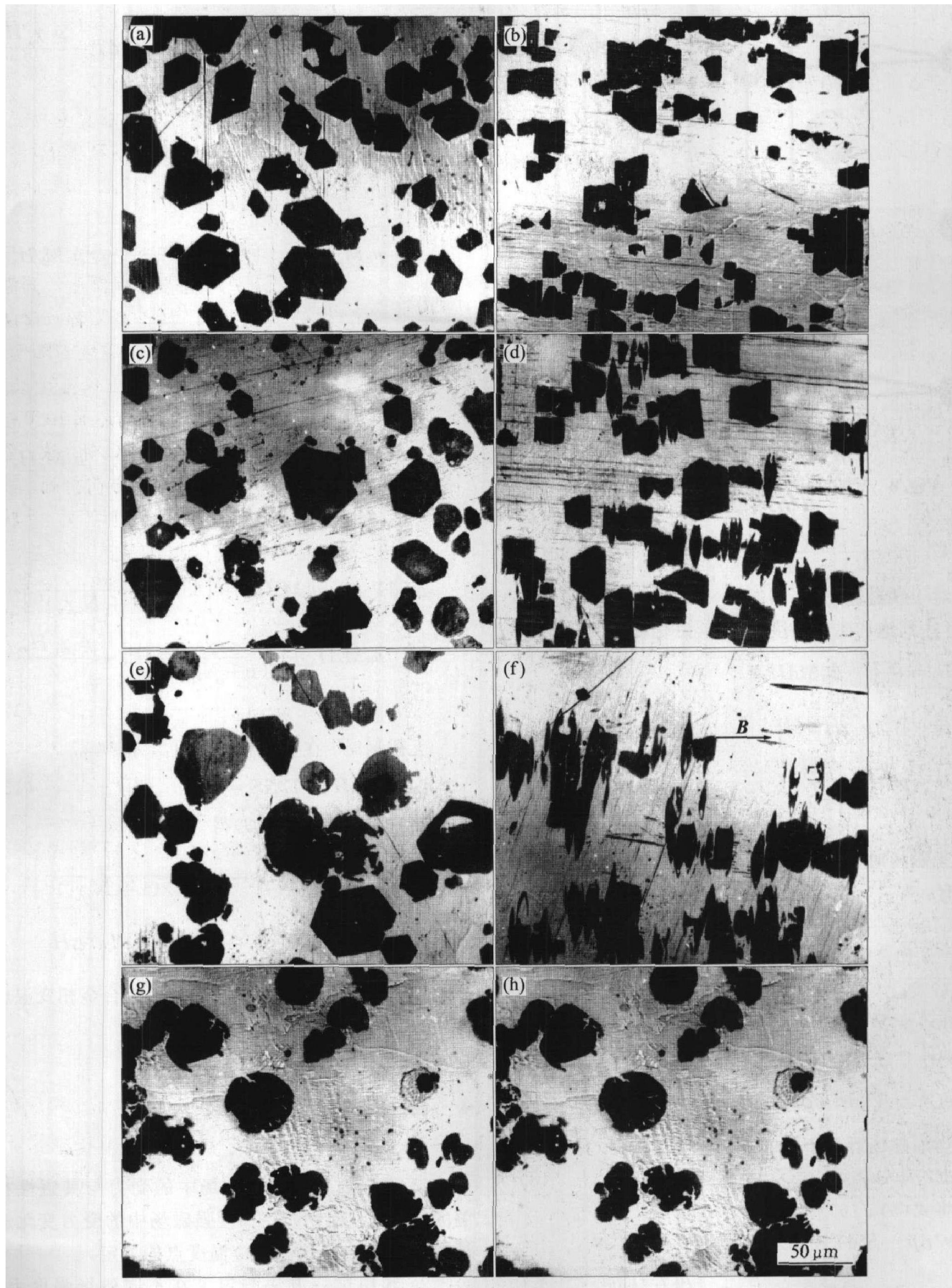


图 7 施加 10 T 磁场时 Bi-6% Mn 合金加热至半固态 380 ℃, 在不同温度下淬火的组织

Fig. 7 Quenching microstructures of Bi-6% Mn alloy quenched at different temperatures after heated to 380 ℃ in 10 T magnetic field
 (a) -365 ℃, $\perp B$; (b) -365 ℃, $\parallel B$; (c) -360 ℃, $\perp B$; (d) -360 ℃, $\parallel B$;
 (e) -355 ℃, $\perp B$; (f) -355 ℃, $\parallel B$; (g) -345 ℃, $\perp B$; (h) -345 ℃, $\parallel B$

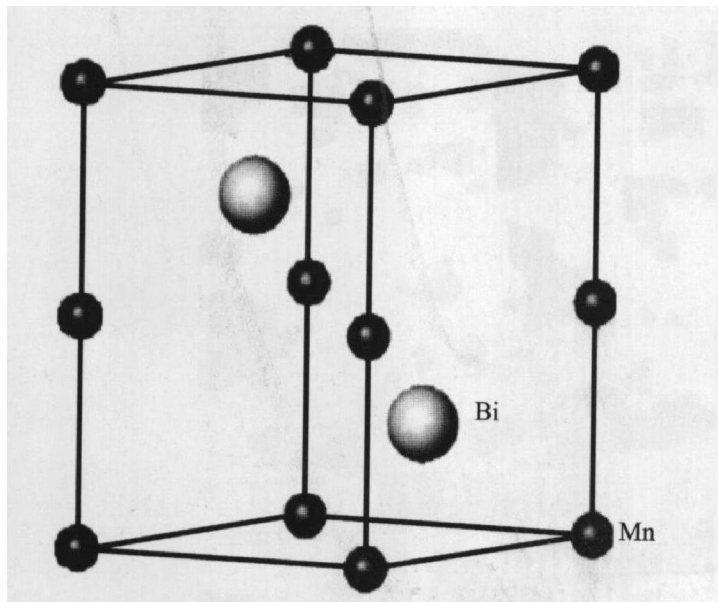


图 8 MnBi 的晶体结构

Fig. 8 Crystal structure of LTP MnBi

$$U_n = - \frac{\mu_0 X}{2(1 + N X)^2} H_{ex}^2 \quad (3)$$

对于铁磁性物质($1/X \gg 1$), 在一定外磁场强度 H_s 下达到饱和磁化强度 M_s , 其磁化能为

$$\begin{aligned} U_f &= - \int_0^{H_s} \mu_0 M dH_{eff} \\ &= - \int_0^{H_s} \mu_0 X H_{eff} dH_{eff} - \int_{H_s}^{H_{ex}} \mu_0 M_s dH_{eff} \\ &= - \mu_0 M_s H_{ex} + \left[1 - \frac{1}{2(1 + N X)^2} \right] \mu_0 M_s H_s \end{aligned} \quad (4)$$

无磁场时在相变点处, 体系的自由能达到平衡, 有:

$$G^\alpha = G^\beta + G^L$$

式中 α 和 β 分别代表铁磁相和顺磁相。加磁场后引起 G 变化如下:

$$dG^\beta = V^\beta dp - S^\beta dT + dU_n \quad (5)$$

$$dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT + dU_f \quad (6)$$

$$dG^L = V^L dp - S^L dT + \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \quad (7)$$

当加磁场后处于新的平衡时得:

$$dG^\alpha = dG^\beta + dG^L \quad (8)$$

将式(5)、(6)和(7)代入式(8)得:

$$\begin{aligned} V^\alpha dp - S^\alpha dT + dU_f &= V^\beta dp - S^\beta dT + \\ &+ dU_n + V^L dp - S^L dT + \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

如果压力 p 恒定, 上式变为

$$\begin{aligned} - S^\alpha dT + dU_f &= - S^\beta dT + dU_n - S^L dT + \\ &+ \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \end{aligned} \quad (10)$$

将式(3)和式(4)代入式(10)得

$$\begin{aligned} - S^\beta dT - \frac{\mu_0 X_\beta}{2(1 + N_\beta X_\beta)^2} H_{ex}^2 - S^L dT - \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \\ = - S^\alpha dT - \mu_0 M_s H_{ex} + \\ \left[1 - \frac{1}{2(1 + N_\alpha X_\alpha)^2} \right] \mu_0 M_s H_s \\ S^\alpha dT - S^\beta dT - S^L dT \\ = - \mu_0 M_s H_{ex} + \left[1 - \frac{1}{2(1 + N_\alpha X_\alpha)^2} \right] \mu_0 M_s H_s + \\ \frac{\mu_0 X_\beta}{2(1 + N_\beta X_\beta)^2} H_{ex}^2 + \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \end{aligned} \quad (11)$$

由于 $N_\beta X_\beta \ll 1$, 上式变为

$$\begin{aligned} S^\alpha dT - S^\beta dT - S^L dT \\ = - \mu_0 M_s H_{ex} + \left[1 - \frac{1}{2(1 + N_\alpha X_\alpha)^2} \right] \mu_0 M_s H_s + \\ \frac{\mu_0 X_\beta}{2} H_{ex}^2 + \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \\ \Delta S dT = - \mu_0 M_s H_{ex} + \left[1 - \frac{1}{2(1 + N_\alpha X_\alpha)^2} \right] \cdot \\ \mu_0 M_s H_s + \frac{\mu_0 X_\beta}{2(1 + N_\beta X_\beta)^2} H_{ex}^2 + \frac{\mu_0 X_1 H_{ex}^2}{2} \end{aligned} \quad (12)$$

无磁场时, 在包晶相变点 T_0 , 有:

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad (13)$$

将式(12)代入式(13)得

$$\begin{aligned} dT = \left\{ - \mu_0 M_s H_{ex} + \left[1 - \frac{1}{2(1 + N_\alpha X_\alpha)^2} \right] \cdot \right. \\ \left. \mu_0 M_s H_s + \frac{\mu_0 (X_\beta + X_1) H_{ex}^2}{2} \right\} T_0 / \Delta H \end{aligned}$$

由上式可以看出加磁场后将引起合金相变温度的变化。

4 结论

1) 根据物质在梯度磁场中的受力与其磁性相关的原理, 利用物质在梯度强磁场中的受力变化进行了 Bi-Mn 合金包晶反应温度点的测定。

2) 利用这一方法测定了在不同磁场强度 Bi-Mn 合金包晶反应温度。随着磁场强度的增大, 相变温度逐渐增大; 在 10 T 磁场下相变温度提高 20 °C 左右。

3) 强磁场的磁化作用促进了 Bi-Mn 合金相变中 MnBi 相形态由块状向片状的转变。

REFERENCES

- [1] Mikelson A E, Karklin Y K. Control of crystallization processes by means of magnetic field [J]. J Cryst Growth, 1981, 52: 524 - 529.
- [2] Farrell D E, Chandrasekhar B S, De Guire M R, et al. Superconducting properties of aligned crystalline grain of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [J]. Physical Review B, 1987, 36B: 4025 - 4027.
- [3] Rango P D, Lee M, Lejay P, et al. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field [J]. Nature, 1991, 349: 770 - 775.
- [4] Waki N, Sassa K, Asai S. Magnetic separation of inclusion in molten metal using a high magnetic field [J]. Tetsu-to-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 2000, 86(6): 363 - 368.
- [5] Li X, Ren Z M, Wang H. Ring-like solidification structure of MnBi phase in Bi-Mn alloy under a high magnetic field [J]. Acta Metall Sin, 2004, 40(1): 40 - 45.
- [6] Fang Q Q, Fang R Y, Zhang S. Permanent magnetic MnBiRE_{0.1} evaporated film, crystal structure and magnetic properties as a function of film thickness [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, 188: 241 - 245.
- [7] Yasuda H, Ohnaka I, Yamamoto Y. Alignment of Bi-Mn crystal orientation in Bi-20 at% Mn alloys by laser melting under a magnetic field [J]. Materials Transactions, 2003, 44(10): 2550 - 2554.
- [8] Tahashi M, Sassa K, Asai S. The Effect of a high magnetic field on surface aspect of vapor-deposited films of bismuth and zinc [J]. Materials Transactions, 2002, 43(11): 2813 - 2817.
- [9] Wang H, Ren Z M, Deng K. Effects of a static magnetic field on solidification structure of MnBi phase in semi-solidified Bi-Mn alloy [J]. Acta Metall Sin, 2002, 38: 41 - 47.
- [10] Ren Z M, Wang H, Deng K. Aligned solidification structure of the MnBi phase in semisolidified Bi-Mn alloy with a static magnetic field [J]. J Mater Sci Technol, 2004, 20(3): 311 - 314.
- [11] Kimura T. Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application [J]. Polymer Journal, 2003, 35(11): 823 - 829.
- [12] Moffatt W G. The Handbook of Binary Phase Diagrams [M]. Genium: General Electric Company, 1984. 11.
- [13] Roberts B W. Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of manganese bismuthide [J]. Physical Review, 1956, 104(3): 607 - 614.
- [14] Seybolt A U, Hansen H, Roberts B W, et al. Contribution to the Bi-Mn system [J]. Transactions AIME Journal of Metal, 1956: 606 - 611.
- [15] Morikawa H, Sassa K, Asai S. Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposing of high magnetic field [J]. Materials Transaction, JIM, 1998, 39: 814 - 818.

(编辑 陈爱华)