

文章编号: 1004-0609(2004)07-1095-06

强磁场对 Bi-Mn 合金半固态凝固过程中 MnBi 析出相组织的影响^①

王 晖¹, 任忠鸣², 徐匡迪², 黄 晖¹, 王秋良¹, 严陆光¹

(1. 中国科学院 电工研究所, 北京 100080; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 在 Bi-6% Mn 合金从高于 355 °C(升温过程中 MnBi 化合物磁性转变温度)的固液两相区凝固过程中, 研究了 MnBi 析出相组织在无磁场和强磁场条件下的演化过程。结果表明: 在无磁场条件下 MnBi 析出相形态在 340 °C(MnBi 相顺磁-铁磁转变温度)附近发生突变, 由较规则的六方块状变为沿 *ab* 面长大的不规则片状; 10 T 磁场条件下析出相形态突变的温度提高到 355 °C 左右。另外, 10 T 磁场能够控制析出相晶粒以 *c* 轴平行磁场取向、定向聚合和熔合长大, 使析出相的最终形态又趋向较规则的六方块状。

关键词: 强磁场; 金属凝固; 晶体生长; Bi-Mn 合金; 磁性相变

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

Effects of high magnetic field on microstructures of MnBi precipitated phase in Bi-Mn alloy solidified from mushy zone

WANG Hui¹, REN Zhong-ming², XU Kuang-di², HUANG Hui¹,
WANG Qiu-liang¹, YAN Lu-guang¹

(1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Department of Materials Science and Engineering,
Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The structural evolution of the MnBi precipitated phase in Bi-6% Mn alloy was experimentally studied with or without a high magnetic field applied during the alloy solidified from the semi-solid zone above 355 °C, the magnetic transition temperature of MnBi compound upon heating. In the absence of a magnetic field, it was found that the precipitated phase changed suddenly from a shape similar to its hexagonal single crystal to an irregular oblate shape formed by a rapid growth of the grains along their *ab*-planes at the temperature near 340 °C, the magnetic transition temperature of MnBi compound upon cooling. In the presence of a 10 T magnetic field, the temperature at which the shape changed abruptly was increased to 355 °C or so. Furthermore, the MnBi grains were controlled by the 10 T field to be oriented with their *c*-axes, directionally aggregated and grown up along the field so that the ultimate shape of the precipitated phase was tend to be regular again.

Key words: high magnetic field; metal solidification; crystal growth; Bi-Mn alloy; magnetic transformation

Bi-Mn 合金系是研究材料凝固行为的典型体系^[1, 2], 常用于研究外界条件的变化对凝固组织的影响^[3-5]。Decarlo 和 Pirich^[4]研究了 0.3 T 磁场对

Bi-Mn 共晶合金定向凝固组织的影响, Savitsky 等^[6-8]研究了强磁场对 Bi-Mn 过共晶合金凝固组织和磁性能影响, 王晖等^[9-11]研究了磁场作用下 Bi-

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50234020, 50307014)

收稿日期: 2003-09-13; 修订日期: 2003-12-10

作者简介: 王 晖(1972-), 男, 博士。

通讯作者: 王 晖, 电话: 010-62525717; 传真: 010-62542034; E-mail: huiwang@mail.iee.ac.cn; sdwhcl@sh163.net

Mn 过共晶合金从低于 MnBi 相 Curie 温度的固液两相区凝固过程中, MnBi 析出相定向排列组织的演化过程和规律。

Bi-Mn 合金的共晶成分为 0.72% Mn (质量分数)^[12]。由 Bi-Mn 相图^[13]可知, MnBi 化合物的铁磁-顺磁转变温度(355 °C)和顺磁-铁磁转变温度(340 °C)均高于合金的共晶温度(262 °C)。本文作者研究了 Bi-6% Mn 合金在 10 T 磁场中从大于 355 °C 的固液两相区凝固, 强磁场对合金中 MnBi 析出相组织的影响, 并从强磁场影响 MnBi 相磁性转变出发, 对实验结果进行了初步的分析和讨论。

1 实验

采用金属 Bi(> 99.0%) 和 Mn(99.5%) 在真空感应加热炉中熔炼出 Mn 含量为 6% (质量分数) 的 Bi-Mn 合金, 在氩气保护条件下浇铸到孔径约为 10 mm 的石墨铸模中, 经快速冷却后获得成分均匀的合金棒。将合金棒分割成 20~30 mm 长的小段, 打磨后封在孔径为 10 mm 的石墨管中制成实验用试样。实验装置如图 1 所示。采用直流超导强磁体, 在直径 98 mm 的室温工作空间中产生竖直向上的稳恒磁场, 其强度可在 0~14 T 之间连续可调; 加

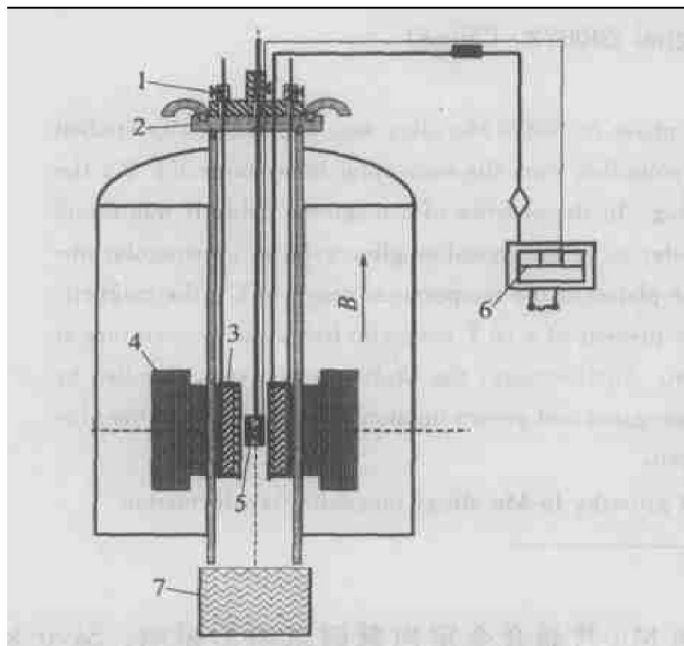


图 1 超导强磁体实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of superconducting magnet apparatus

- 1—Sample adjuster; 2—Copper thimble cooled by water;
3—Heating furnace; 4—Superconducting magnet;
5—Sample; 6—Temperature controller;
7—Quenched water pool

热体置于磁体的磁场中心, 其内腔温度最高达到 900 °C, 采用 WZK-1 温度调节仪控制其中的温度, 控温精度为 ± 1 °C; 试样可直接落入磁体下方的水池中液淬。

将 Bi-6% Mn 合金在 10 T 磁场中以约 0.17 °C/s 的速度加热至 380 °C, 恒温 30 min, 分别进行以下实验: 1) 随炉降温实验。合金以约 0.15 °C/s 的速度降温至完全凝固, 考察较快降温速度下强磁场对凝固组织影响; 2) 近平衡凝固实验。合金以约 0.0025 °C/s 的速度降温至完全凝固, 考察近平衡凝固过程中强磁场对凝固组织的影响; 3) 液淬实验。合金分别在 380 °C, 降温至不同温度液淬, 考察强磁场条件下合金中 MnBi 析出相组织的演化过程。另外做了相应的无磁场对比实验。

所得试样分别沿平行和垂直磁场方向剖开, 经预磨抛光后在金相显微镜下观察 MnBi 析出相的组织; 采用 RINT2200/PC 型 X 射线衍射仪分析合金中物相组成和 MnBi 析出相的晶体学取向关系。

2 实验结果

10 T 磁场中合金随炉降温凝固时, 在垂直磁场截面上 MnBi 析出相为较规则的六方块状(图 2(a)), 在平行磁场截面上为条状和近矩形的块状, 以条、块的长度方向垂直磁场排列, 并沿磁场定向聚合(图 2(b)), 所以 MnBi 析出相为近六方的扁平的片状晶体; 与无磁场的对比样品(图 2(c))相比可知, 10 T 磁场诱导合金中 MnBi 析出相形成规则的定向排列组织。当合金在 10 T 磁场中近平衡凝固时(图 2(d)), 定向聚合的片状 MnBi 晶粒熔合长大, 形成平行磁场的接近棒状的聚合晶粒。

图 3 所示为合金随炉降温凝固所得试样的 X 射线衍射谱。由图 3 可见, 合金主要由金属 Bi 和 MnBi 相组成, 不加磁场时 MnBi 相不同晶面的衍射峰均匀出现, 表明合金中 MnBi 相没有明显的晶体学取向; 施加 10 T 磁场后, MnBi 相中与 *c* 轴垂直的晶面的衍射峰在平行磁场截面上明显减弱甚至消失, 在垂直磁场截面上则显著增强, 表明合金中 MnBi 相基本以 *c* 轴平行磁场取向。综合分析图 2 和 3 可知, 合金中 MnBi 析出相为沿 *ab* 面长大的片状晶粒, 10 T 磁场诱导 MnBi 晶粒以 *c* 轴平行磁场取向并沿磁场方向定向聚合, 形成规则的定向排列组织。

为了考察合金中 MnBi 析出相组织的形成过程以及 MnBi 相磁性相变对组织的影响, 将合金加热

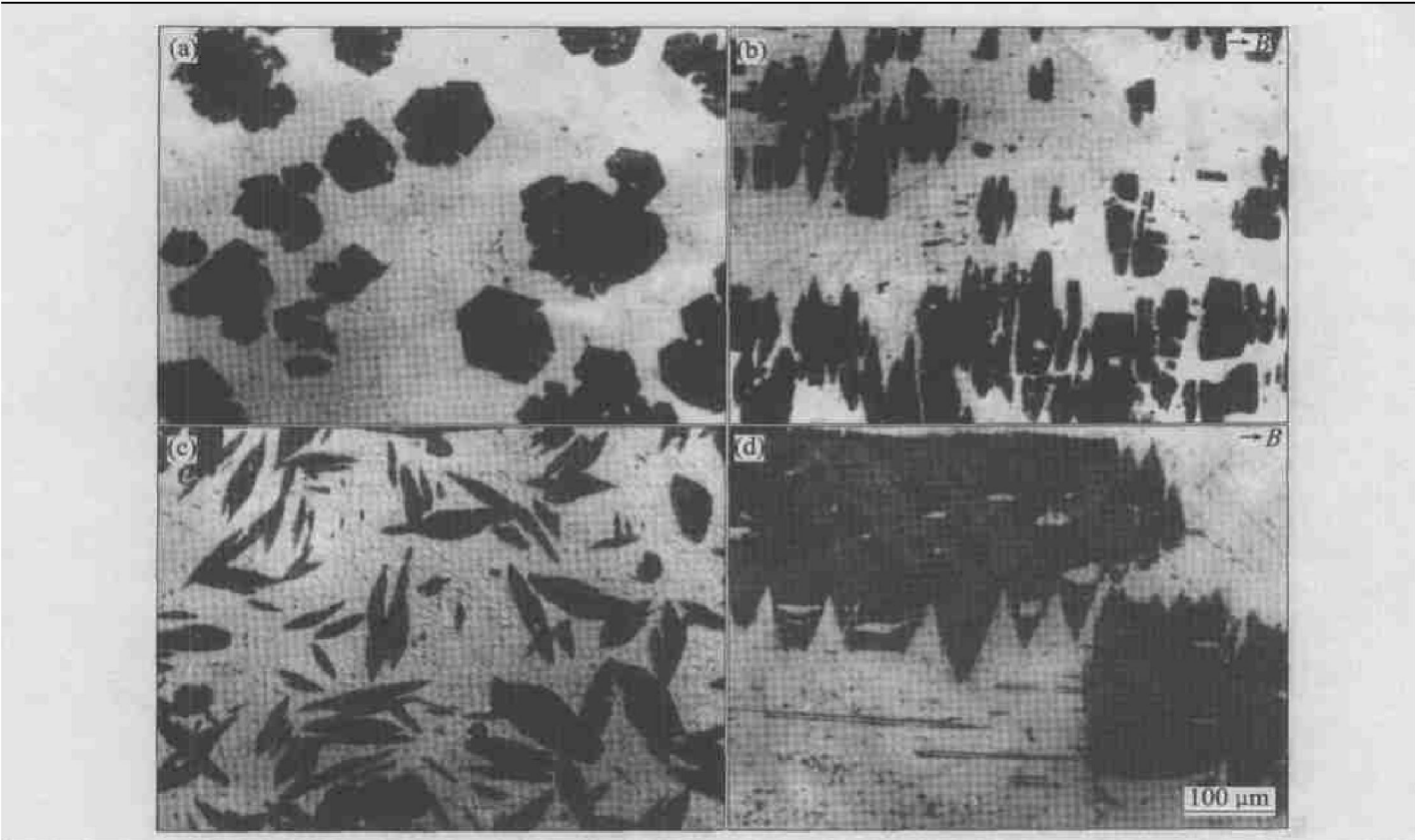


图 2 Bi-6% Mn 合金加热至 380 °C 凝固所得试样的微观组织

Fig. 2 Microstructures of Bi-6% Mn alloy heated up to 380 °C and then solidified

(a) -10 T, cooled at rate of 0.15 °C/s, ⊥ B; (b) -10 T, cooled at rate of 0.15 °C/s, ∥ B;
(c) -0 T, cooled at rate of 0.15 °C/s; (d) -10 T, cooled at rate of 0.002 5 °C/s, ∥ B

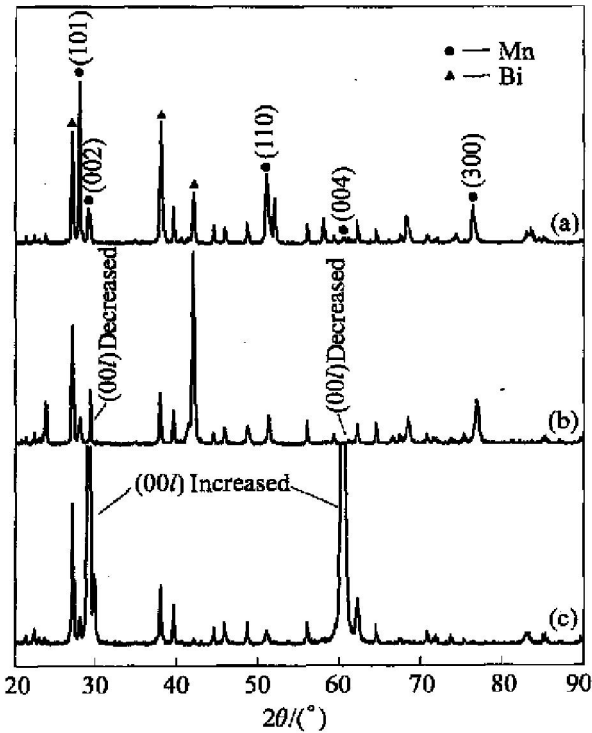


图 3 Bi-Mn 合金随炉降温所得试样的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of Bi-Mn alloy solidified at rate of 0.15 °C/s

(a) -0 T; (b) -10 T, ∥ B; (c) -10 T, ⊥ B

至 380 °C, 分别降温至不同的温度液淬。无磁场条件下合金加热至 380 °C 时(图 4(a)), 同一截面中 MnBi 相既有近四边形的块状, 也有规则的六边形块状, 表明 MnBi 相的形态为近单晶体的六方块状, 无取向地随机分布; 随炉降温至 345 °C 时(图 4(b)), MnBi 相的数量增多, 形态以规则的六方块状为主, 出现少量片状; 继续降温至 335 °C 时(图 4(c)), MnBi 相形态已经完全变为不规则的片状。这表明无磁场条件下, 合金中 MnBi 相在磁性相变(340 °C)温度附近发生形态突变, 由较规则的六方块状转变为不规则的片状。合金在 5 T 磁场中随炉降温至 345 °C 液淬(图 4(d)), MnBi 相形态为较规则的六方块状, 表明 5 T 磁场没有明显影响 MnBi 相发生形态变化的温度。

合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C 液淬(图 5(a), (b)), MnBi 相在垂直磁场截面上为较规则的六方块状, 在平行磁场截面上为接近矩形的块状, 明显平行磁场定向聚合和规则排列, 并且液淬所得试样具有明显的剩磁。合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C, 随炉降温至 345 °C 液淬(图 5(c), (d)), 结果 MnBi 相在垂直磁场截面上变为不完整的圆块状,

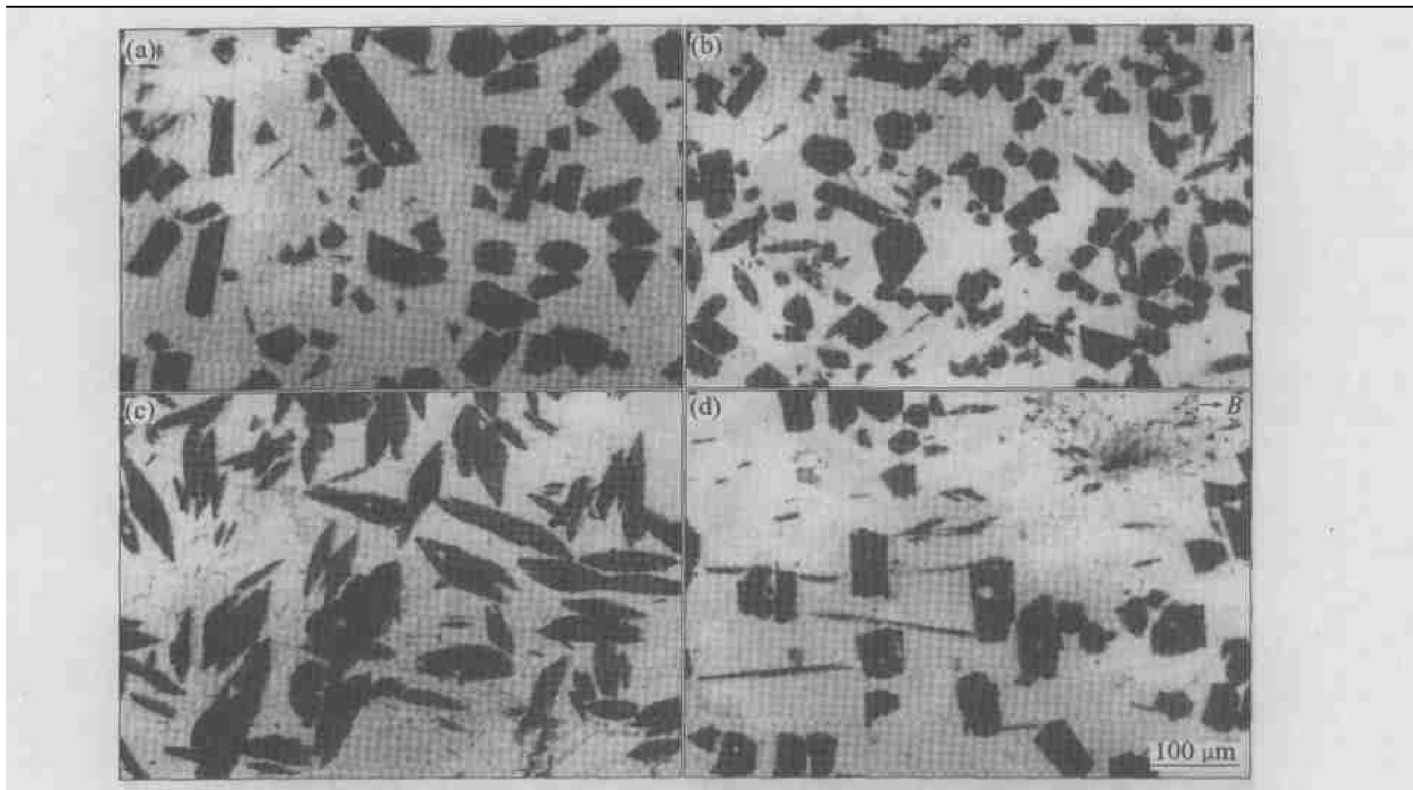


图 4 Bi-6% Mn 合金加热至 380 °C 以 0.15 °C/s 的速度降温至不同温度后液淬所得试样的微观组织

Fig. 4 Microstructures of Bi-6% Mn alloy quenched after being cooled

at rate of 0.15 °C/s from 380 °C to different temperature

Without magnetic field: (a) -380 °C; (b) -345 °C; (c) -335 °C;

In 5 T magnetic field: (d) -345 °C

在垂直磁场截面上变为不规则的条状, 即析出相在 10 T 磁场中降温至 345 °C 时已经变为沿晶体 *ab* 面长大的片状。

为了确定磁场中 MnBi 相形态变化的过程, 将合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C, 随炉降温至 345 °C 以上的不同温度液淬, 其中降温至 355 °C 液淬所得试样的微观组织如图 6 所示。由图 6 可知, 析出相在垂直磁场截面上变为不规则的六边形和不完整的圆形, 在平行磁场截面上多为长条状, 仍有少量不规则块状。可见, 合金在 10 T 磁场中从 380 °C 降温至 355 °C 时, MnBi 相既有较规则的六方块状, 又有不规则的片状; 液淬温度提高 5 °C (360 °C), 析出相的形态主要为六方块状, 降低 5 °C (350 °C) 则基本转变为沿 *ab* 面长大的片状。因此, 10 T 磁场条件下合金中 MnBi 相发生形态变化的温度约为 355 °C, 比无磁场条件下提高约 15 °C。

3 分析讨论

Bi-6% Mn 合金从高于 MnBi 相 Curie 温度 (355 °C) 的液固两相区凝固, 无磁场条件下 MnBi 相在

340 °C (MnBi 相顺磁-铁磁转变温度) 附近发生形态突变。这个现象显然与 MnBi 相磁性转变有密切关系。MnBi 相顺磁-铁磁转变伴随有 Mn_{1.08}Bi 相固态分解为 MnBi 相和单质 Mn 相的过程^[14], 可能有两个方面的因素引起晶粒形态的突变: 一个是 Mn_{1.08}Bi 相固态分解引起的晶粒结构、应力等的剧烈变化; 另一个是磁性转变 (属于二级相变) 过程中一些物性 (如热容、热膨胀系数) 的突变引起的晶粒应力的剧烈变化。

合金在磁场中加热至 MnBi 相 Curie 温度 (355 °C) 时, 铁磁性 MnBi 相的有序参数在高于 355 °C 的一定温度范围内仍能保持正值, 在磁场中的变化比较复杂^[15]。合金在不大于 5 T 的磁场中加热至 380 °C 凝固, 析出相在 340 °C 附近发生形态突变, 与无磁场条件下类似。当磁场的磁感应强度增大到 10 T 时, MnBi 相发生形态突变的温度提高到 355 °C 左右。这表明有可能存在磁感应强度的阈值, 大于此阈值后, 磁场对合金中 MnBi 析出相形态变化能够产生显著影响。另外, 在实验过程中发现 10 T 磁场中合金在 380 °C 液淬所得试样具有明显的剩磁。这意味着 10 T 磁场中合金加热至 380 °C 时 MnBi 相

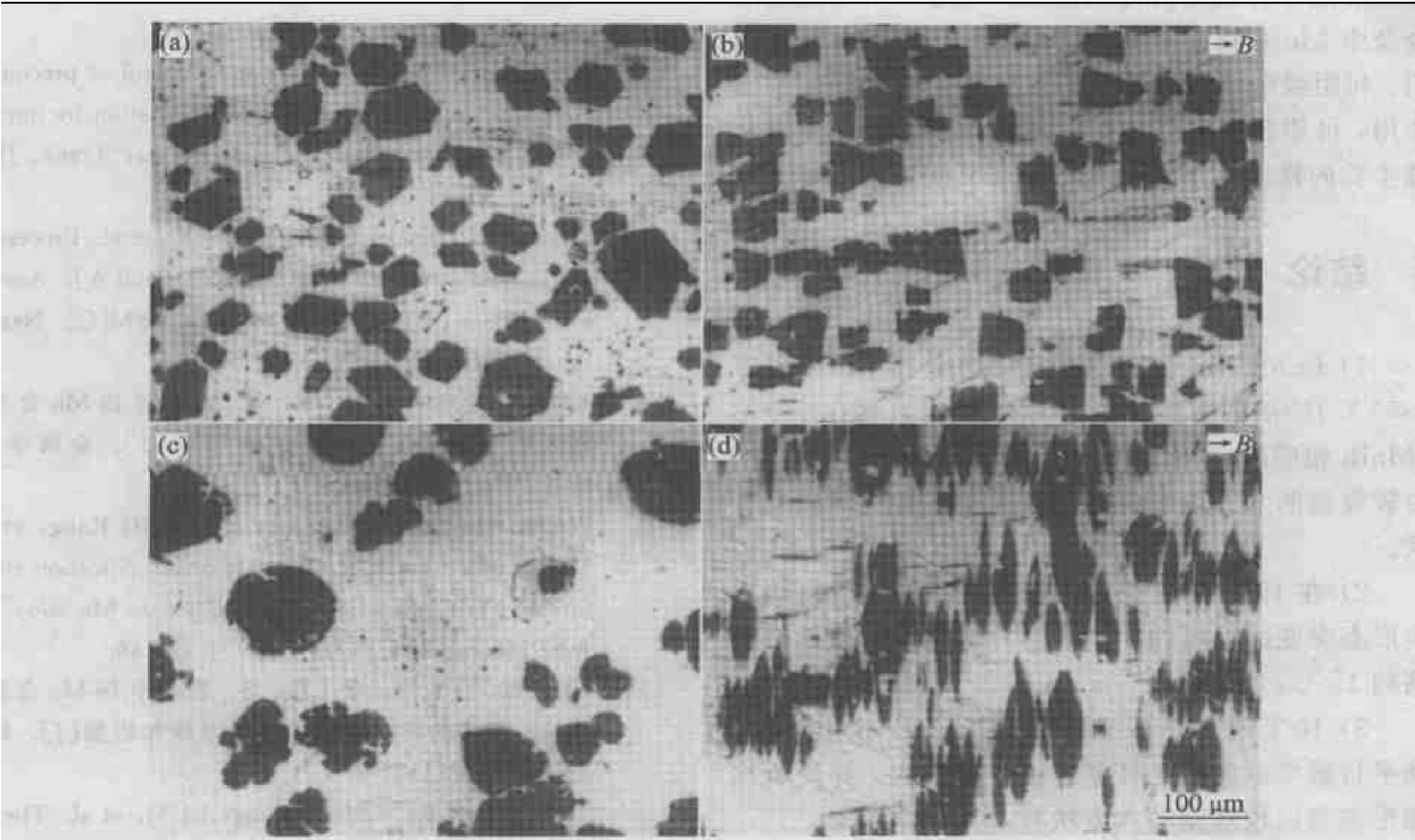


图 5 Bi-6% Mn 合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C 以 0.15 °C/s 的速度降温至不同温度后液淬所得试样的微观组织

Fig. 5 Microstructures of Bi-6% Mn alloy quenched with 10 T magnetic field applied after being cooled from 380 °C at rate of 0.15 °C/s to different temperature (a) -380 °C, ⊥ B; (b) -380 °C, ∥ B; (c) -345 °C, ⊥ B; (d) -345 °C, ∥ B

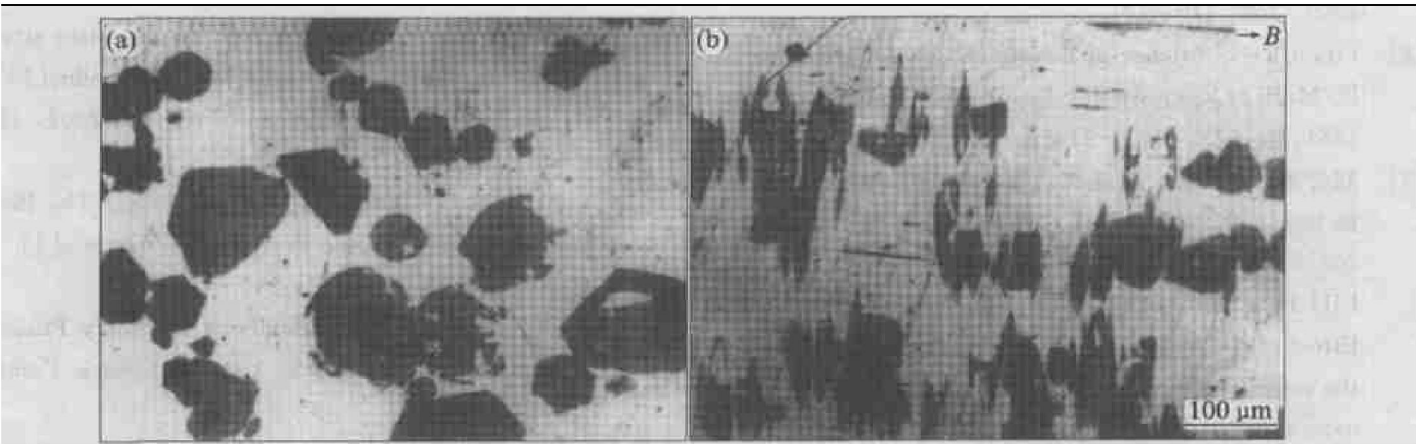


图 6 Bi-6% Mn 合金在 10 T 磁场中加热至 380 °C 以 0.15 °C/s 的速度降温至 355 °C 后液淬所得试样的微观组织

Fig. 6 Microstructures of Bi-6% Mn alloy quenched in 10 T magnetic field after being cooled at rate of 0.15 °C/s from 380 to 355 °C (a) -355 °C, ⊥ B; (b) -355 °C, ∥ B

仍为铁磁性, 没有发生磁性转变, 即没有磁性相变时 MnBi 相仍然发生形态突变。有关这些强磁新现象的研究工作正在进行中。

比较图 2, 5 可知, 合金在 10 T 磁场中从 380 °C 凝固, MnBi 析出相垂直磁场的截面开始时由较

规则的六方状变为沿 *ab* 面长大的不规则片状, 然后又趋向较规则的六方状; 并且随着磁场中凝固时间的延长, 片状 MnBi 晶粒沿磁场方向熔合长大, 最终形成平行磁场的棒状晶粒。可见, 10 T 磁场对合金中 MnBi 析出相的生长过程有显著的控制作

用。利用强磁场对晶体生长方向和生长过程的控制作用,可望制备出一些新型亚稳材料,如沿易磁化轴生长的稀土超磁致伸缩材料 TbDyFe 单晶体。

4 结论

1) Br6% Mn 合金从高于 MnBi 相 Curie 温度 (355 °C) 的液固两相区凝固, MnBi 析出相在 340 °C (MnBi 相顺磁-铁磁转变温度) 附近发生形态突变,由较规则的六方块状变为沿 *ab* 面长大的不规则片状。

2) 在 10 T 磁场条件下合金中 MnBi 析出相发生形态突变的温度约为 355 °C,比无磁场条件时提高约 15 °C。

3) 10 T 磁场能够控制合金中 MnBi 析出相以 *c* 轴平行磁场取向、定向聚合和熔合长大,并使析出相形态趋向较规则的六方块状。

REFERENCES

- [1] Zheng L L, Larson D J Jr, Zhang H. Revised form of Jackson-Hunt theory: application to directional solidification of MnBi/Bi eutectics[J]. J Cryst Growth, 2000, 209: 110 - 121.
- [2] Pirich R G. Studies of directionally solidified eutectic Bi/MnBi at low growth velocities[J]. Metall Trans A, 1984, 15(12): 2139 - 2145.
- [3] 刘含莲, 滕新营, 魏亚杰, 等. 离心定向凝固的过共晶 BrMn 合金组织形态对磁性能的影响[J]. 铸造, 2001, 50(12): 731 - 733.
LIU Han-lian, TENG Xin-ying, WEI Ya-jie, et al. Effect of the hypereutectic BrMn alloy structure under the centrifugal unidirectional solidification on the magnetic property[J]. Foundry, 2001, 50(12): 731 - 733.
- [4] Decarlo J L, Pirich R G. Effect of applied magnetic fields during directional solidification of eutectic BrMn[J]. Metall Trans A, 1984, 15: 2155 - 2161.
- [5] Li F, Regel L L, Wilcox W R. The influence of electric current pulses on the microstructure of the MnBi/Bi eutectic[J]. J Cryst Growth, 2001, 223: 251 - 264.
- [6] Savitsky E M, Torchinova R S, Turanov S A. Effect of crystallization in magnetic field on the structure and magnetic properties of BrMn alloys[J]. J Cryst Growth, 1981, 52: 519 - 523.
- [7] Morikawa H, Sassa K, Asai S. Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposition of a high magnetic field[J]. Mater Trans, JIM, 1998, 39: 814 - 818.
- [8] Yasuda H, Ohnaka I, Shimamura K, et al. Processing for aligned structure by a magnetic field[A]. Asai S. Proceedings of The 3rd Int Symp on EPM[C]. Nagoya Japan: ISIJ, 2000. 647 - 652.
- [9] 王 晖, 任忠鸣, 邓 康, 等. 磁场对 BrMn 合金两相区中 MnBi 相凝固组织的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(1): 41 - 46.
WANG Hui, REN Zhong-ming, DENG Kang, et al. Effects of a static magnetic field on solidification structure of MnBi phase in semisolidified BrMn alloy[J]. Acta Metal Sinica, 2002, 38(1): 41 - 46.
- [10] 王 晖, 任忠鸣, 李 喜, 等. 磁场中 BrMn 合金中 MnBi 相定向排列组织的形成规律和机制[J]. 材料工程, 2002(11): 17 - 21.
Wang Hui, REN Zhong-ming, LI Xi, et al. The behavior of the MnBi phase in BrMn alloy aligned along a magnetic field[J]. J Mater Eng, 2002(11): 17 - 21.
- [11] 王 晖, 任忠鸣, 邓 康, 等. 磁场对 BrMn 合金两相区中 MnBi 相定向排列的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 556 - 560.
Wang Hui, REN Zhong-ming, DENG Kang, et al. Effects of static magnetic field on alignment structure of MnBi phase in semisolidified BrMn alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 556 - 560.
- [12] Pirich R G, Busch G, Poit W, et al. The BrMnBi eutectic region of the BrMn phase diagram[J]. Metall Trans A, 1980, 11: 193 - 194.
- [13] Moffatt W G. The Handbook of Binary Phase Diagrams[M]. New York: General Electric Company, 1984. 11 - 83.
- [14] Chen T. Contribution to the equilibrium phase diagram of the Mn-Bi system near MnBi[J]. J Appl Phys, 1974, 45(5): 2358 - 2360.
- [15] 徐祖耀. 相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 458 - 500.
XU Zu-yao. Principles of Phase Transformations[M]. Beijing: Science Press, 1998. 458 - 500.

(编辑 陈爱华)