

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0945 - 04

纯物质凝固的磁场热力学分析^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: 从热力学基本原理出发初步分析了强磁场磁化对纯物质吉布斯自由能和平衡凝固温度的影响。结果表明, 磁场中顺磁性纯物质的吉布斯自由能降低, 平衡凝固温度升高; 抗磁性纯物质的吉布斯自由能升高, 平衡凝固温度降低。利用强磁场有可能在材料中形成大的整体过冷, 可实现材料的整体凝固。

关键词: 强磁场; 凝固; 热力学; 纯物质; 熔点

中图分类号: TG 111.4

文献标识码: A

Magneto-thermodynamic effects on solidification of pure materials

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. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University,
Shanghai 200072, China)

Abstract: Based on the principles of thermodynamics, the changes of Gibbs free energy and melting equilibrium temperature of pure materials caused by magnetization in a high magnetic field were analyzed. It is proposed that under the influence of magnetic field, the Gibbs free energy is decreased and the melting point is increased for a paramagnetic pure material, and all in verse for a diamagnetic one. It is hopeful that the undercooling induced by a high magnetic field is big enough to make a whole solidification of bulk materials occurred.

Key words: high magnetic field; solidification; thermodynamics; pure material; melting point

强磁场能够将大强度的磁化能量无接触地施加到物质的原子或分子尺度, 改变其热力学状态。当新生相与母相的磁性能差别较大时, 磁场能够明显改变材料的相变过程或化学反应过程的热力学条件, 从而对材料的组织和性能产生影响。已有研究表明, 磁场可以提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 非晶晶化的温度和增强耦合作用^[1, 2], 改善不同种类钢材淬火后的组织和力学性能^[3], 诱导铁基合金中多种固态相变的产物形成规则排列组织^[4]。Kakeshita 等^[5]考察强磁场对多个铁磁性合金系中马氏体相变的影响, 发现相变的起始温度随磁场强度增大而升高。Oht-

suka 等^[6, 7]从理论上计算了强磁场对 Fe - C 相图的影响, 发现 A_3 点温度随磁场强度的增加而升高, 并实验测得 10 T 磁场使纯铁的 A_3 点温度提高 7 K, 与计算值一致。另外, Yamamoto 等^[8, 9]建立了强磁场中铁磁性金属氢化物和氢反应的热力学体系, 实验测得在 20~ 70 °C 温度范围内 12 T 磁场使反应热的绝对值下降 3.90%, 与降低 3.89% ~ 5.27% 的理论计算值基本符合。已有的研究主要集中在强磁场中铁磁性体系固态相变和化学反应的热力学变化, 而凝固过程中材料基本为非铁磁性, 有关强磁场中材料凝固的热力学研究还很少见到。

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 - 25; 修订日期: 2004 - 02 - 16

作者简介: 王 晖(1972 -), 男, 博士。

通讯作者: 王 晖, 博士; 电话: 010 - 62525717; E-mail: huiwang@mail. iee. ac. cn

材料凝固过程中固相和液相的磁性能不同,其热力学性质在强磁场中的变化不同,凝固相变的平衡条件必然发生变化。这意味着可以利用强磁场改变材料的平衡凝固温度,使常规条件下亚稳的深过冷状态^[10]变为热力学稳定状态,然后改变加磁场的条件,实现大体积材料的整体凝固,彻底消除常规凝固过程中难以避免的各类凝固缺陷,大幅度提高材料的多项性能^[11]。因此,有必要进行强磁场中材料凝固热力学研究。本文作者从热力学基本原理出发,初步分析强磁场中纯物质凝固过程中不同磁性物质吉布斯自由能的变化规律,考察磁场对体系平衡凝固温度的影响,探讨利用强磁场在材料凝固过程中实现整体凝固的可能性。

1 磁场对纯物质吉布斯自由能的影响

物质置于磁场中构成一个磁系统。对于磁场中一个封闭的磁系统,在恒压过程中系统做体积功 $p \Delta V$, 还有磁场使物质磁化所做的非体积功 δW_M 。单位体积纯物质磁化的功 δW_M 由下式计算:

$$\delta W_M = -\mu_0 H_{\text{ex}} dM \quad (1)$$

式中 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, 为真空磁导率; H_{ex} 为外磁场强度, A/m; M 为物质的磁化强度, A/m; 负号表示外磁场使系统磁化,环境对系统做功,系统做负功。

纯物质在平衡凝固温度附近为非铁磁性,如果忽略磁场对系统熵 S 的影响,系统内能 U 的变化为

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_{\text{ex}} dM \quad (2)$$

式中 T , p , V 分别为体系的温度、压力和体积。

定义一个新的参数磁焓 H_M :

$$H_M = U + pV - \mu_0 H_{\text{ex}} M \quad (3)$$

则体系的吉布斯自由能 G 为

$$\begin{aligned} G &= H_M - TS \\ &= U + pV - TS - \mu_0 H_{\text{ex}} M \end{aligned} \quad (4)$$

对式(3), (4)求微分,然后将式(2)代入并整理得

$$dH_M = TdS + Vdp - \mu_0 M dH_{\text{ex}} \quad (5)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 M dH_{\text{ex}} \quad (6)$$

由式(6)可得到以下热力学关系式:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial H_{\text{ex}}} \right]_{T, p} = -\mu_0 M \quad (7)$$

由式(7)可知,恒温恒压时体系吉布斯自由能随磁场强度变化的斜率为 $-\mu_0 M$ 。对于非铁磁性物质,如果忽略体积磁化率 χ 随外磁场强度的变化,

则有 $dM/dH_{\text{ex}} = \chi$,

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial H_{\text{ex}}^2} \right]_{T, p} = \left[\frac{\partial(-\mu_0 M)}{\partial H_{\text{ex}}} \right]_{T, p} = -\chi \quad (8)$$

由式(7), (8)可知,顺磁性物质的磁化率 χ_p 和磁化强度 M_p 均为正值,体系吉布斯自由能对磁场强度的一阶倒数和二阶倒数均为负值,所以自由能—磁场强度的曲线斜率为负,而且下凹,如图1(a)所示;抗磁性物质恰好相反,自由能—磁场强度的曲线斜率为正,而且上凸,如图1(b)所示。

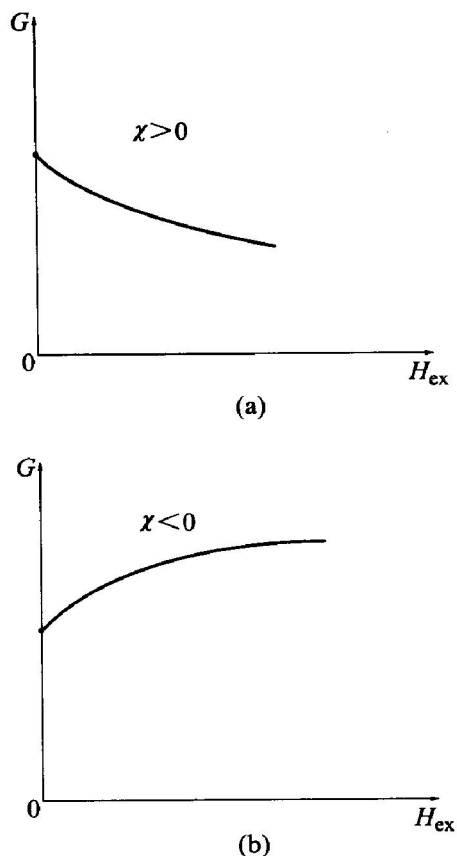


图1 非铁磁性物质的吉布斯自由能随磁场强度的变化

Fig. 1 Dependence of Gibbs free energy of nonferromagnetic materials on magnetic field intensity
(a) —Paramagnetic material;
(b) —Diamagnetic material

2 强磁场中纯物质凝固的热力学分析

2.1 强磁场中纯物质的自由能—温度曲线

强磁场中纯物质凝固,物质液相和固相的吉布斯自由能发生变化,必然引起物质平衡凝固温度的改变。由式(6)可知,当 $dT = 0$, $dp = 0$ 时,有

$$dG = -\mu_0 M dH_{\text{ex}} \quad (9)$$

可见,在准静态恒温、恒压过程中,体系吉布

斯自由能的变化就是非铁磁性物质在外磁场中磁化的能量 $-\mu_0 M dH_{ex}$ 。令 $dG_M = -\mu_0 M dH_{ex}$, 定义 G_M 为单位体积的磁吉布斯自由能。对于非铁磁性物质, 外磁场强度从 0 增大至 H_{ex} , 对式(9)积分得

$$G_M = - \int_0^{H_{ex}} \mu_0 M dH_{ex} = - \frac{1}{2} \mu_0 \chi H_{ex}^2 \quad (10)$$

由式(10)可知, 磁场中顺磁性物质的磁吉布斯自由能 G_M , $p < 0$, 抗磁性物质的磁吉布斯自由能 G_M , $p > 0$ 。如果忽略非铁磁性物质磁化率随温度的变化, 则凝固过程中顺磁性物质的自由能-温度曲线向下平移, 抗磁性物质的向上平移, 如图 2 所示。其中, T_D , T_P 分别为加磁场后抗磁、顺磁物质的平衡凝固温度; T_m 为无磁场时物质的平衡凝固温度。

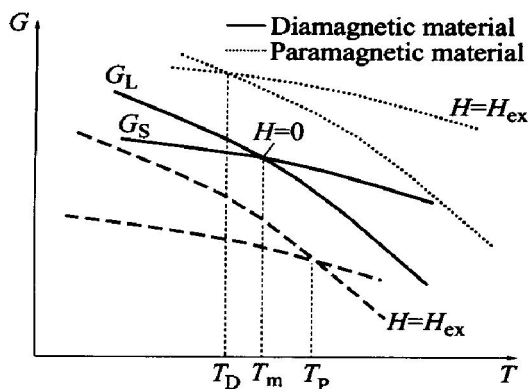


图 2 强磁场条件下纯物质吉布斯自由能-温度曲线的变化

Fig. 2 Changes of Gibbs free energy of pure material versus temperature

2.2 强磁场对纯物质平衡凝固温度的影响

磁场中纯物质凝固的自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_M \quad (11)$$

式中 ΔG_V 和 ΔG_M 分别为形成单位体积固相时体积吉布斯自由能差值和体系在磁场中磁化引起的吉布斯自由能的变化。

无磁场条件下纯物质在低于熔点温度 T_m 的温度 T 凝固, 在过冷度较小的情况下, 液相和固相热容的变化忽略不计, 认为 ΔH 和 ΔS 与温度无关, ΔG_V 由下式近似计算^[12]:

$$\Delta G_V = - \frac{\Delta H_m (T_m - T)}{T_m} \quad (12)$$

式中 ΔH_m 为凝固潜热。

在强磁场条件下, 纯物质在温度 T_M 达到新的热力学平衡, 有

$$\Delta G_V = - \frac{\Delta H_m (T_m - T_M)}{T_m}$$

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_M = 0$$

整理得

$$\Delta T = T_M - T_m = - \frac{T_m}{\Delta H_m} \Delta G_M \quad (13)$$

在凝固温度附近, 若忽略凝固过程中固液相体积变化对 ΔG_M 的影响, 则

$$\Delta G_M = G_M^S - G_M^L = - \frac{1}{2} \mu_0 \Delta \chi^{S-L} H_{ex}^2$$

其中 $\Delta \chi^{S-L} = \chi^S - \chi^L$, χ^L 和 χ^S 分别为物质液相和固相的体积磁化率。将 $B = \mu_0 H_{ex}$ 代入上式得

$$\Delta G_M = - \frac{\Delta \chi^{S-L} B^2}{2 \mu_0} \quad (14)$$

式中 B 为磁场磁感应强度。

将式(14)代入式(13)得

$$\Delta T = \frac{\Delta \chi^{S-L} B^2}{2 \mu_0 \Delta H_m} T_m \quad (15)$$

由式(15)可知, 磁场中物质平衡凝固点温度的变化方向主要取决于 $\Delta \chi^{S-L}$ 的正负。纯物质的磁化率一般随温度的升高而降低, 假设其固相磁化率绝对值总大于液相, 则磁场中顺磁性物质的平衡凝固温度升高, 而抗磁性物质的降低(如图 2 所示)。

非铁磁物质的磁化率通常在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 之间, 如果取物质的液固相磁化率差值 $\Delta \chi^{S-L} = 10^{-4}$, 凝固潜热为 10^7 J/m^3 , 真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$, 无磁场时凝固点温度 $T_m = 10^3 \text{ K}$, 外磁场磁感应强度分别为 10, 20, 50, 100 T 时, 磁场引起的体系平衡凝固温度的变化分别约为 0.1, 0.4, 2.5, 10 K。可见, 当磁场磁感应强度足够大, 或者材料液固相磁化率差值较大时, 有望利用磁场在物质凝固过程中形成大的磁致过冷, 实现大体积铸件的整体凝固。

在金属^[13]、无机陶瓷^[14]、有机高分子^[15]和生物蛋白质^[16]等多种材料的强磁场凝固过程中, 观察到丰富的晶体取向、晶体定向长大、组织形态变化等实验现象, 包含大量复杂的热力学问题有待探索。随着实验研究的不断深入, 强磁场中材料凝固的热力学研究必将受到越来越多的重视。

3 结论

磁场中顺磁性纯物质的吉布斯自由能降低, 抗磁性纯物质的升高, 即磁场使顺磁性物质趋于稳定, 而抗磁性物质趋于不稳定。磁场中纯物质凝固, 顺磁性物质的平衡凝固温度升高; 抗磁性物质的降低。利用强磁场有可能在材料中形成大的整体过冷, 可实现材料的整体凝固。

REFERENCES

- [1] Yang C J, Park E B. The effect of magnetic field treatment on the enhanced exchange coupling of a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ magnet[J]. *J Magn Magn Mater*, 1997, 166: 243 - 248.
- [2] 赵铁民, 郝云彦, 徐孝荣, 等. 磁场热处理对 NdFeB 非晶快淬粉末的晶化与磁性的影响[J]. *材料研究学报*, 1998, 12(5): 558 - 560.
ZHAO Tie-min, HAO Yun-yan, XU Xiao-rong, et al. Effect of magnetic field treatment on crystallization and magnetic properties of melt-spun NdFeB powders[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1998, 12(5): 558 - 560.
- [3] 刘美红, 黎振华, 陈君若. 磁场淬火及其数值模拟[J]. *昆明理工大学学报*, 2001, 26(6): 53 - 55, 61.
LIU Mei-hong, LI Zhen-hua, CHEN Jun-ruo. The research on evolution of the magnetic field quenching and its numerical simulation[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2001, 26(6): 53 - 55, 61.
- [4] Hao X J, Ohtsuka H, Rango P D, et al. Quantitative characterization of the structural alignment in Fe-0.4C alloy transformed in high magnetic field[J]. *Mater Trans*, 2003, 44(1): 211 - 213.
- [5] Kakeshita T, Fukuda T. Martensitic transformations in some ferrous and non-ferrous alloys under high magnetic field[A]. Asai S. The 3rd Int Symp on EPM[C]. Nagoya, Japan: ISIJ, 2000. 584 - 589.
- [6] Choi J K, Ohtsuka H, Xu Y, et al. Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels[J]. *Scripta Mater*, 2000, 43: 221 - 226.
- [7] Ohtsuka H, Xu Y, Choi J K, et al. Diffusional transformation behavior and structure in high magnetic field[A]. Asai S. The 3rd Int Symp on EPM[C]. Nagoya, Japan: ISIJ, 2000. 596 - 599.
- [8] Yamamoto I, Ishikawa K, Mizusaki S, et al. Magnetothermodynamic effects in chemical reactions[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(1): 416 - 424.
- [9] Yamaguchi M, Yamamoto I, Mizusaki S, et al. Magnetic field effect on the heat of reaction in metal-hydrogen systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 330 - 332: 48 - 51.
- [10] Jian Z Y, Chang F E, Ma W H, et al. Nucleation and undercooling of metal melt[J]. *Science in China(Series E)*, 2000, 43(2): 113 - 119.
- [11] 徐匡迪, 蒋国昌. 中国钢铁工业的现状和发展[J]. *中国工程科学*, 2000, 2(7): 1 - 9.
XU Kuang-di, JIANG Guo-chang. Present situations and development of Chinese iron and steel industry[J]. *Engineering Science*, 2000, 2(7): 1 - 9.
- [12] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 46 - 107.
HU Han-qi. Principles of Metal Solidification[M]. Beijing: Machine Industry Press, 2000. 46 - 107.
- [13] 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 semi-solidified BrMn alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 556 - 560.
- [14] 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(6312): 770 - 772.
- [15] Brostow W, Faitelson E A, Kamensky M G, et al. Orientation of a longitudinal polymer liquid crystal in a constant magnetic field[J]. *Polymer*, 1999, 40: 1441 - 1449.
- [16] Zhong C W, Wang L B, Wakayama N I. Effect of a high magnetic field on protein crystal growth-magnetic field induced order in aqueous protein solutions[J]. *J Cryst Growth*, 2001, 233: 561 - 566.

(编辑 陈爱华)