

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0556-05

磁场对 Bi-Mn 合金两相区中 MnBi 相定向排列的影响^①

王 晖, 任忠鸣, 邓 康, 徐匡迪
(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

[摘 要] 对不同成分 Bi-Mn 合金在液固两相区和凝固过程中加磁场, 考察磁场的磁感应强度和加热温度对合金中 MnBi 相的影响。结果发现, MnBi 相沿磁场方向定向排列并且聚合长大, 形成规则的棒状凝固组织。Bi-Mn 合金中 MnBi 相在磁感应强度为 0.1 T 的磁场中就能够明显地沿磁场方向排列, MnBi 相定向排列因子 Γ 随磁感应强度的增大和加热温度的升高而提高。在相同强度的磁场中, 含 Mn 6% (质量分数) 的合金中, MnBi 相定向排列所需的加热温度高于含 Mn 3% 的合金。

[关键词] 磁场; Bi-Mn 合金; MnBi; 凝固; 定向排列

[中图分类号] TG 111.4

[文献标识码] A

磁场在材料凝固过程中的应用已经有较多研究, 主要通过磁场对体系中液体流动的作用, 间接地影响凝固体系的溶质分布、组织和性能。强度很大的磁场能够对多种材料(包括一些特殊的非铁磁性材料)的凝固组织产生直接的影响, 如使材料的凝固组织产生规则排列和长大等^[1~3]。

铁磁性 MnBi 化合物具有显著的磁各向异性, 是一种重要的永磁和磁光材料^[4]。Bi-Mn 合金的凝固组织和性能与凝固条件密切相关, 常用于定向凝固的实验研究^[5, 6]。将 Mn 含量为 0.9%~10% (质量分数) 的 Bi-Mn 合金在 2.5~5.0 T 磁场中凝固, 观察到铁磁性 MnBi 相沿外磁场方向优先生长和排列的现象^[7, 8]。Yasuda 等^[9]发现磁感应强度为 0.3 T 的磁场就可以使 Bi-20.8% Mn 合金中 MnBi 相沿磁场方向排列。然而, 有关不同凝固条件下 MnBi 相在磁场中取向规律的研究却很少。作者研究了不同成分 Bi-Mn 合金在固液相两相区低于 MnBi 居里点的温度加磁场至完全凝固, 磁感应强度和加热温度对合金中 MnBi 相凝固组织的影响。

速冷却以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。电磁铁线圈中通入直流电, 在两极头间隙中产生横向的均匀静磁场, 其磁感应强度在 0~1.3 T 之间可调; 加热体可使其内腔温度最高达到 800 °C, 采用 WZK-1 温度调节仪控制其中的温度, 控温精度为 ± 1 °C。由 Bi-Mn 合金相图(图 2)可见^[10], Bi-Mn 合金共晶成分为 Bi-0.72% Mn, 共晶点温度为 262 °C; MnBi 化合物在 446 °C 通过包晶反应形成, 居里点温度为 355 °C; 3% Mn 和 6% Mn 合金的液相线温度分别为 360, 450 °C 左右。实验时将试样加

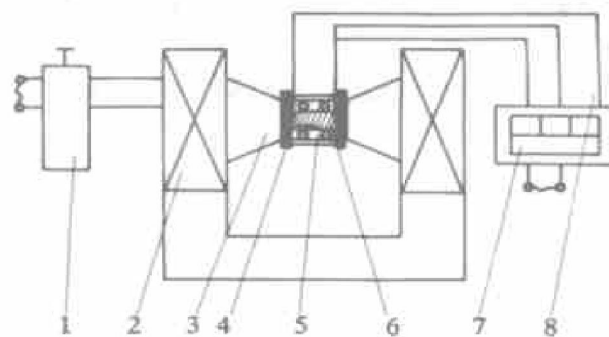


图 1 磁场中金属凝固实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device of metal solidification in magnetic field

- 1—Power of electromagnet; 2—Electromagnet coil;
3—Yoke; 4—Refractory; 5—Heater; 6—Sample;
7—Temperature controller; 8—Thermocouple

1 实验方法

采用纯度为 99.0% 的金属铋和 99.5% 的金属锰, 在真空感应加热炉中熔炼出成分分别为 3% Mn, 6% Mn 的 Bi-Mn 合金, 并在氩气保护下浇铸到孔径约 10 mm 的无预热的石墨铸模中, 使之快

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59871026)

[收稿日期] 2001-06-05; [修订日期] 2001-08-07

[作者简介] 王 晖(1972-), 男, 博士研究生。

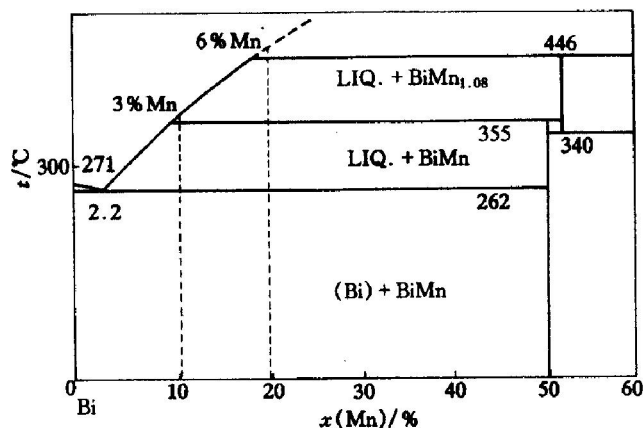


图 2 Mn-Bi 合金部分相图

Fig. 2 Part of phase diagram of Mn-Bi system

热至固液两相区低于 MnBi 居里点的温度, 并在此温度保温 30 min, 然后以 8 °C/min 的速度降温至完全凝固, 在恒温 and 降温过程中加磁场。所得试样分别沿平行和垂直磁场方向剖开, 在金相显微镜下观察 MnBi 相的凝固组织。

2 实验结果

2.1 磁感应强度对 MnBi 相取向的影响

将 3% Mn 和 6% Mn 合金分别加热至 300 °C 和 345 °C, 并在此温度恒温 30 min, 然后以 8 °C/min 的速度降温至完全凝固, 在恒温 and 降温过程中加 0~1.0 T 磁场, 无磁场试样的金相组织如图 3 所示, 施加 1.0 T 磁场试样的金相组织如图 4 所示。无磁场试样中小棒状 MnBi 相(灰黑色)均匀分散在抗磁性的 Bi 基体中(浅白色), 在同一截面上既有条状, 也有等轴的块状, 表明 MnBi 相无取向(图

3)。将 3% Mn 合金施加 1.0 T 磁场, 在试样垂直磁场截面上(图 4(a)), MnBi 相基本为等轴块状, 分布疏密不匀; 在试样平行磁场的截面上(图 4(b)), MnBi 相基本以条状存在, 平行磁场方向排列, 并且有明显的聚合长大现象。在 6% Mn 合金施加 1.0 T 磁场的试样中, MnBi 相沿磁场方向定向排列和聚合长大(图 4(c), 4(d)); 与 3% Mn 合金相比, 6% Mn 合金中 MnBi 相较粗大, 晶体的数量也较多。

设定棒状 MnBi 相的长度方向与磁场方向的夹角在 15° 以内为平行磁场定向排列, 定义定向排列因子 Γ 为定向排列的 MnBi 相数量与 MnBi 相总数的比值, MnBi 相定向排列因子 Γ 与磁感应强度关系如图 5 所示。由图可见, Bi-Mn 合金中 MnBi 相在 0.1 T 磁场中就明显可以沿磁场方向排列, 定向排列因子 Γ 随磁感应强度的增大而提高。

2.2 加热温度对 MnBi 相定向排列的影响

将 3% Mn 和 6% Mn 合金分别加热至固液两相区内一定温度, 并在此温度保温 30 min, 然后以 8 °C/min 的速度降温至完全凝固, 从恒温阶段至完全凝固施加 0.1 T 磁场, MnBi 相定向排列因子 Γ 与加热温度的关系如图 6 所示。由图可见, Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子 Γ 随加热温度升高而提高。3% Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子 Γ 随加热温度的升高有一个突变, 在 273 °C 以下近乎为 0, 在 275 °C 以上迅速接近 1; 而 6% Mn 合金加热至 290 °C 以上才能获得明显的定向排列组织。

3 分析和讨论

MnBi 金属间化合物为六方晶体, 晶体磁各向

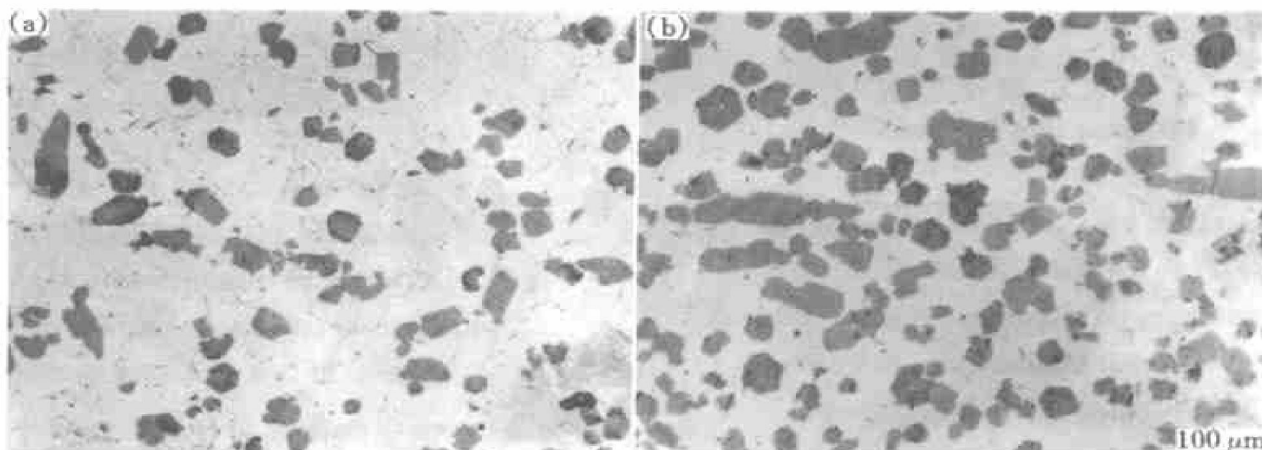


图 3 Bi-Mn 合金不加磁场时试样的金相组织

Fig. 3 Microstructures of Bi-Mn alloys without magnetic field

(a) —3% Mn alloy; (b) —6% Mn alloy

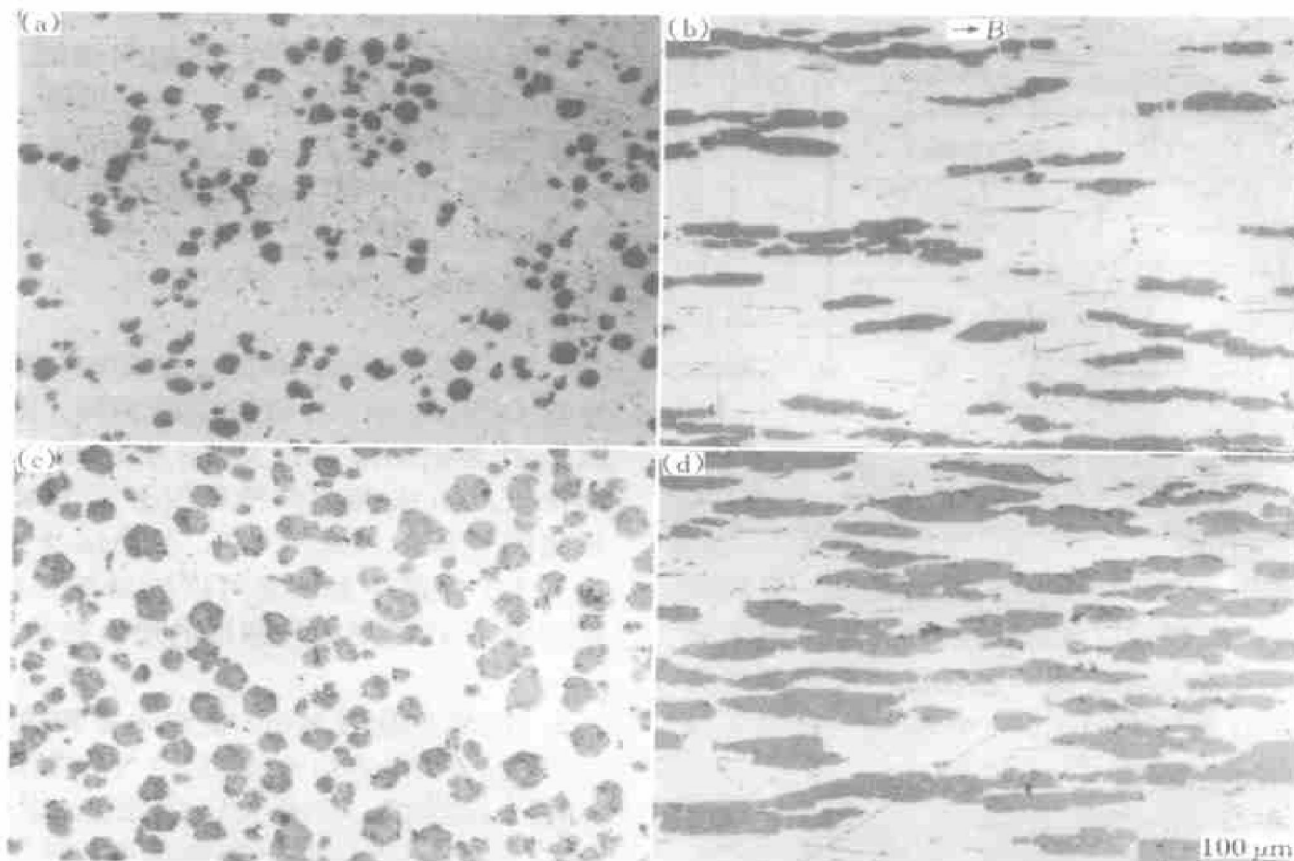


图 4 Bi-Mn 合金施加 1.0 T 磁场时试样的金相组织

Fig. 4 Microstructures of Bi-Mn alloys with 1.0 T magnetic field

(a) -3% Mn alloy, 300 °C, $\perp B$; (b) -3% Mn alloy, 300 °C, $\parallel B$;
 (c) -6% Mn alloy, 345 °C, $\perp B$; (d) -6% Mn alloy, 345 °C, $\parallel B$

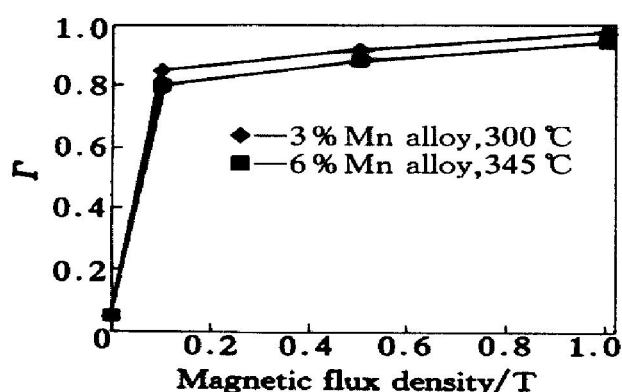
图 5 3% Mn 和 6% Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子 Γ 与磁感应强度的关系

Fig. 5 Dependence of alignment degree of MnBi phase on external magnetic flux density for 3% Mn alloy and 6% Mn alloy

异性系数 K_1 达到 $1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, 易磁化轴为晶体的 c 轴^[11]。外磁场 H_{ex} 与晶体的 c 轴之间的夹角为 θ ($0 \leq \theta \leq \pi/2$), 磁场在 a 轴和 b 轴所在平面上投影的方向以 ab 表示, x_c 和 x_{ab} 分别为 MnBi 晶体的 c

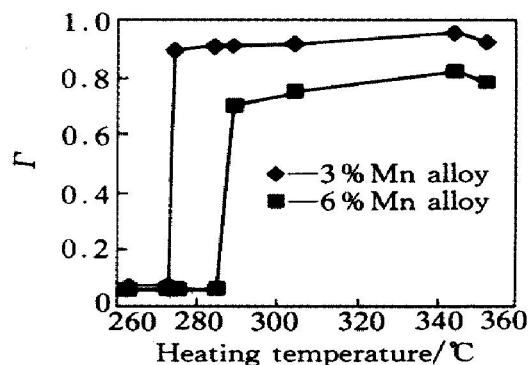
图 6 Bi-Mn 合金中 MnBi 相在 0.1 T 磁场中定向排列因子 Γ 与加热温度的关系

Fig. 6 Dependence of alignment degree of MnBi phase on heating temperature of Bi-Mn alloys in 0.1 T magnetic field

轴和 ab 方向上的体积磁化率, 如图 7 所示。MnBi 晶体在磁场方向上的单位体积磁矩为^[12]

$$M = M_c \cos \theta + M_{ab} \sin \theta \quad (1)$$

式中 M_c , M_{ab} 分别为 MnBi 晶体的 c 轴和 ab 方向上的单位体积磁矩, 可表示如下:

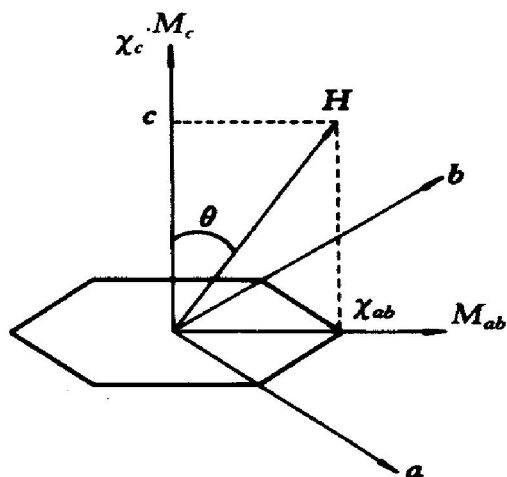


图 7 MnBi 晶体磁化示意图

Fig. 7 Schematic diagram of MnBi crystal magnetized in magnetic field

$$M_c = \chi_c H_{ex} \cos \theta \quad (2)$$

$$M_{ab} = \chi_{ab} H_{ex} \sin \theta \quad (3)$$

将式(2)、式(3)代入式(1)得

$$M = (\chi_c \cos^2 \theta + \chi_{ab} \sin^2 \theta) H_{ex} \quad (4)$$

在 0~1.0 T 磁场中, 为分析简单计, 将 MnBi 晶体的磁化强度与外磁场近似当作线性关系, 即磁化率为常数。MnBi 晶体在磁场中受到的单位体积磁化能可由下式计算:

$$G_M = -\frac{1}{2} \mu M H_{ex} \quad (5)$$

式中 μ 为 MnBi 晶体在 Bi 基体中的磁导率。将式(4)代入式(5)并整理得

$$G_M = -\frac{1}{2} H_{ex}^2 (\chi_{ab} + \Delta \chi \cos^2 \theta) \quad (6)$$

式中 $\Delta \chi = \chi_c - \chi_{ab}$ 。由于 $\chi_c > \chi_{ab}$, G_M 在 $\theta = 0$ 时有最小值, 在 $\theta = \pi/2$ 时有最大值, 即 MnBi 晶体以 c 轴平行磁场方向排列时所受磁化能最小, 垂直磁场排列时所受磁化能最大, 因此, MnBi 晶体在磁场中有可能发生旋转取向, 以 c 轴平行磁场方向排列。

将 3% Mn 和 6% Mn 合金加热至液固两相区, MnBi 晶体悬浮在液态基体 Bi 合金中, 有可能在磁场作用下旋转取向, 以 c 轴平行磁场方向排列。磁场强度增大, MnBi 晶体在不同晶体学轴向上受到的磁化能差值增大, 即旋转取向的驱动力增大, 所以 MnBi 相取向程度随磁场的磁感应强度的增大而提高。另一方面, 液体的粘度随温度的降低而增大。加热温度降低, Bi 合金熔体的粘度和 MnBi 固体体积分数增大, 有可能导致 MnBi 相在磁场中定向排列的阻力增加。6% Mn 合金中 MnBi 相体积分

数为 25.89%, 比 3% Mn 合金的 14.48% 大 1 倍左右, 定向排列过程中产生晶体间机械阻碍的可能性增大。所以在相同磁感应强度的磁场中, 6% Mn 合金中 MnBi 相定向排列所需的加热温度高于 3% Mn 合金。另外, 铁磁性 MnBi 晶体在磁场中磁化, 晶体之间存在同性相斥、异性相吸作用, 有助于 MnBi 晶体聚合长大和 MnBi 相定向排列凝固组织的形成。

4 结论

1) Bi-Mn 合金在磁场中凝固, MnBi 相沿磁场方向定向排列并且聚合长大, 形成规则排列的棒状凝固组织。

2) Bi-Mn 合金中 MnBi 相在 0.1 T 磁场就可以明显沿磁场方向排列, 定向排列因子 Γ 随磁场强度的增大而提高。

3) Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子 Γ 随加热温度升高而逐渐提高。在相同磁感应强度的磁场中, 6% Mn 合金中 MnBi 相定向排列所需的加热温度高于 3% Mn 合金。

[REFERENCES]

- [1] Mikelson A E, Karklin Y K. Control of crystallization processes by means of magnetic fields [J]. J Cryst Growth, 1981, 52(1-4): 524-529.
 - [2] Katsuki A, Tokunaga R, Watanabe S I. The effect of high magnetic field on the crystal growth of benzophenone [J]. Chem Lett, 1966(8): 607-608.
 - [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(6312): 770-772.
 - [4] Guo X, Altounian Z, Olsen J O S. Formation of MnBi ferromagnetic phases through crystallization of the amorphous phase [J]. J Appl Phys, 1991, 69(8): 6067-6069.
 - [5] Decarlo J L, Pirich R G. Effect of applied magnetic fields during directional solidification of eutectic Bi-Mn [J]. Metal Trans, 1984, 15A(12): 2155-2161.
 - [6] 傅旭力, 李 军, 王 武, 等. 定向共晶 Bi/MnBi 磁性材料的组织与性能 [J]. 金属学报, 1992, 28(6): B273-B277.
- FU Xu-Li, LI Jun, WANG Wu, et al. Structure and property of directionally solidified eutectic Bi/MnBi alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 28(6): B273-B277.

- [7] Savitsky E M, Torchinova R S, Turanov S A. Effect of crystallization in magnetic field on the structure and magnetic properties of Bi-Mn alloys [J]. J Cryst Growth, 1981, 52(1-4): 519-523.
- [8] 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(8): 814-818.
- [9] Yasuda H, Ohnaka I, Shimamura K, et al. Processing for aligned structure by a magnetic field [A]. Asai S. The 3rd International Symposium on EPM [C]. Nagoya Japan: ISIJ, 2000. 647-652.
- [10] Moffatt W G. The Handbook of Binary Phase Diagrams [M]. USA: Genium Pub, 1984.
- [11] 冯端. 金属物理学(第4卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 460-474.
- FENG Duan. Physics of Metal(Volume 4) [M]. Beijing: Science Press, 1998. 460-474.
- [12] Ferreira P J, Liu H B, Vander J B. A model for the texture development of high T_c superconductors under an elevated magnetic field [J]. J Mater Res, 1999, 14(7): 2751-2763.

Effects of static magnetic field on alignment structure of MnBi phase in semi-solidified Bi-Mn alloy

WANG Hui, REN Zhong-ming, DENG Kang, XU Kuang-di

(Department of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

[Abstract] The influences of magnetic flux density and heating temperature on alignment of the MnBi phase in mushy zone and during solidification of Bi-Mn alloy with a magnetic field were investigated experimentally. The results show that the MnBi crystals grow up and align along the field so that a regular club-shaped structure is formed. The alignment degree of MnBi increases with the increase of magnetic flux density and heating temperature and 0.1 T magnetic field is enough to make the MnBi crystals aligned. The heating temperature needed to form aligned MnBi in 6% Mn(mass fraction) alloy is higher than that in 3% Mn alloy.

[Key words] magnetic field; Bi-Mn alloy; MnBi; solidification; alignment

(编辑 陈爱华)