

磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列组织的形成规律和机制

The Behavior of the MnBi Phase in Bi-Mn Alloy
Aligned Along a Magnetic Field

王 晖, 任忠鸣, 李 喜, 高 云, 晋芳伟, 邓 康, 徐匡迪
(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

WANG Hui, REN Zhong-ming, LI Xi, GAO Yun, JIN Fang-wei, DENG Kang, XU Kuang-di
(Department of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

摘要: 研究了 Bi-Mn 合金从固液两相区开始凝固, 合金中 MnBi 相在磁场中形成定向排列组织的临界条件及其变化规律。实验研究表明, Bi-Mn 合金中 MnBi 相在磁场中的定向排列能够迅速形成; MnBi 相形成定向排列组织所需的临界温度随外磁场强度的增大而降低; 恒温温度相同时, 6% Mn 合金形成定向排列组织所需的临界磁场强度高于 3% Mn 合金。在临界值以上, 定向排列因子 Γ 随恒温温度的升高和磁场磁感应强度的增强而增大。理论分析结合实验研究表明, 合金中 MnBi 晶体在磁场中取向的机制主要是旋转取向, 晶体取向驱动力主要是晶体具有磁各向异性, 在磁场中磁化过程中所受的磁力矩, 阻力主要是晶体间碰撞阻碍。

关键词: 磁场; Bi-Mn 合金; MnBi 相; 定向排列; 临界条件

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 11-0017-05

Abstract: The critical conditions needed to form MnBi regular structure have been studied experimentally in this paper during the solidification started from mushy zone of Bi-Mn alloys with a magnetic field. It is found that the formation of MnBi regular structure in Bi-Mn alloy could be achieved rapidly in a magnetic field. The critical holding temperature in 6% Mn alloy is increased with the decrease of the applied magnetic field. The critical magnetic intensity need to form MnBi alignment structure in 6% Mn alloy was higher than that in 3% Mn alloy at the same holding temperature. And beyond the critical conditions the alignment degree Γ of MnBi phase was increased with the increase of the holding temperature and the magnetic flux density. The theoretic analyses combined with the experimental results show that the MnBi crystals in Bi-Mn alloy rotate to align along the magnetic field. The orientation of the crystal is promoted mainly by the magnetic moment due to the magnetic anisotropic crystal magnetizes in the field and impedes mainly by the impact between the crystals during their rotation.

Key words: magnetic field; Bi-Mn alloy; MnBi phase; alignment; critical conditions

控制材料的组织规则排列一直是材料制备的基本目标之一。稳恒磁场是一种无接触的、定向的物理场, 强度足够大的磁场甚至能够使一些具有磁各向异性的非铁磁性材料规则排列。室温时高温超导陶瓷^[1]、石墨^[2]与有机物混合后在强磁场中固化, 发现晶体取向现象; 铝合金^[3]、苯酮^[4]在强磁场中凝固, 也获得定向排列的凝固组织。利用磁场的取向作用制备组织规则排列的新材料已经成为一个新的研究热点。

磁各向异性材料在磁场中取向的机制主要是旋转取向。磁场中具有磁各向异性的晶体以不同的晶体轴平行磁场时所受的磁化能不同, 晶体在磁场中趋向

于转动到磁化能最小的位置, 形成有取向的组织^[5]。这就是基于磁化能最小的旋转取向机制。然而这个机制只能定性地说说明晶体在磁场中取向的趋势, 不能定量地分析晶体在磁场中的受力情况和旋转取向的过程。有关材料在磁场中取向规律和机制的深入研究还很缺乏。

非铁磁性材料的磁化率很小, 只有在较强的磁场 (10T 数量级) 中才能表现出明显的磁现象, 磁场作用的规律性在常规磁场中不易观察。铁磁性 MnBi 化合物具有显著的磁各向异性 (晶体磁各向异性系数 K_1 达到 $1 \times 10^6 \text{ J/m}^3$), 是一种重要的永磁和磁光材料^[6]。

含有 $MnBi$ 相的 $Bi-Mn$ 合金的凝固组织和性能随工艺条件变化明显, 是研究外界条件对凝固组织作用规律的理想体系^[7]。

0.9% ~ 20.8% Mn (质量分数, 下同) 的 $Bi-Mn$ 合金在 2.5 ~ 5.0T 磁场中凝固, 观察到铁磁性 $MnBi$ 相沿外磁场方向排列和优先生长, 以及材料的磁性能各向异性增强等现象^[8-10]。本研究将 $Bi-3\%Mn$, $Bi-6\%Mn$ 合金在 0.1 ~ 1.0T 磁场中从低于 355 的固液两相区开始凝固, 观察到类似的现象, 初步探索了 $MnBi$ 相在磁场中定向排列和长大的规律, 并且从铁磁性 $MnBi$ 晶体的磁各向异性出发提出了一个磁化取向、聚合长大的理论模型^[11,12]。本工作着重研究了 $Bi-Mn$ 合金在磁场中形成定向排列组织的临界条件及其变化规律, 进一步从理论上分析了铁磁性 $MnBi$ 相在磁场中磁化和旋转取向的过程以及影响因素。

1 实验方法

采用纯度为 99.0% 的金属 Bi 和 99.5% 的金属 Mn , 在真空感应加热炉中熔炼出 Mn 含量分别为 3% 和 6% 的 $Bi-Mn$ 合金, 并在氩气保护下浇铸到孔径约为 10mm 的石墨铸模中, 经快速冷却后获得成分均匀的合金棒, 采用化学分析的方法检验所得合金棒的成分和均匀性。将合金棒分割成约 25mm 长的小段, 封入约 40mm 长的石墨管中, 制成实验用试样。实验所用静磁场由直流电磁铁产生, 实验装置的细节可参见文献 [12]。

由 $Bi-Mn$ 合金相图^[13] 可知, $Bi-Mn$ 合金在 0.72% Mn 处有一个共晶点, 共晶温度为 262; 3% Mn 和 6% Mn 合金的液相线温度约为 365 和 448。铁磁性 $MnBi$ 相在 355 发生铁磁-顺磁转变, 形成 $Mn_{1.08}Bi$ 高温相 (high temperature phase, HTP):



$Mn_{1.08}Bi$ 相缓慢冷却到 340 时发生顺磁-铁磁转变:



如果 $Mn_{1.08}Bi$ 相淬火, 则不形成铁磁性 $MnBi$ 相, 而是形成一种亚稳态的淬火相, 称为高温淬火相 (quenched high temperature phase, QHTP)。这个相在室温时为顺磁性^[6]。

$Bi-Mn$ 合金以 5 /min 的速度加热至 262 ~ 355 之间的固液两相区恒温 30min, 然后以 8 /min 降温至完全凝固, 在恒温和降温阶段施加 0 ~ 1.0T 磁场, 考察磁场对 $MnBi$ 相凝固组织的影响。另外将 3% Mn 试样加热至 300 恒温 30min, 短时间加 1.0T 磁场后淬火, 考察 $MnBi$ 相在磁场中定向排列的形成过程。所得试样分别沿平行和垂直磁场的方向剖开, 镶嵌在环氧树脂中, 经预磨、抛光后制成金相试样, 观察和分析 $MnBi$ 相的组织特征。

2 实验结果

$Bi-3\%Mn$ 合金的铸态组织如图 1a 所示。由图可见, 合金中 $MnBi$ 相较细小, $MnBi$ 晶体 (灰黑色) 呈小枝晶状、小块状, 随机地分散在 Bi 基体 (浅白色) 中。3% Mn 合金在 300 恒温 30min 后淬火所得试样中 $MnBi$ 晶体长大, 数量减少, 呈棒状、等轴块状, 分布较均匀, 如图 1b 所示。另外, 3% Mn 合金铸态试样的剩磁为 0.023T, 在 300 恒温 30min 后以 8 /min 降温凝固所得试样的剩磁提高到 0.065T。这可能是由于 $Bi-Mn$ 合金浇铸过程中冷却速度较大, 形成部分高温淬火相 (QHTP), 加热至低于 355 的固液两相区恒温过程中, 亚稳态的高温淬火相转变为稳定的 $MnBi$ 相, 合金的磁性能提高。

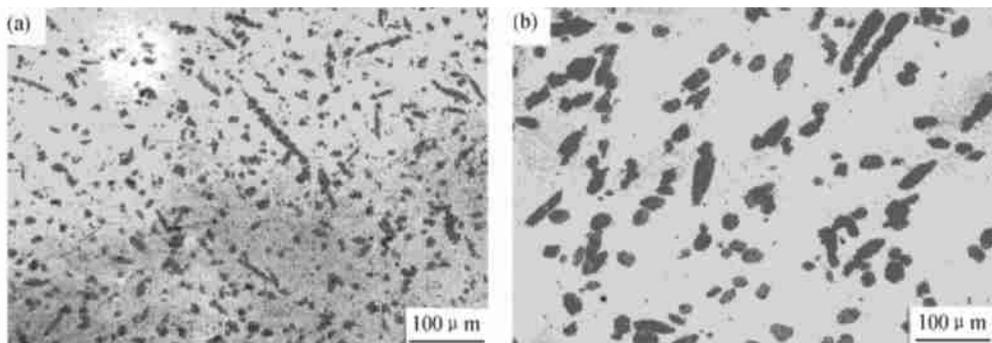


图 1 $Bi-3\%Mn$ 合金微观组织 (a) 铸态; (b) 300 恒温 30min 后淬火

Fig. 1 Morphologies of $Bi-3\%Mn$ alloy (a) as-cast; (b) hold at 300 for 30 min and quenched

3% Mn 合金在 300 °C 恒温 30min, 短时间加 1.0T 磁场并淬火, 在所得试样垂直磁场的截面上 (图 2a), MnBi 相为细小的等轴晶状; 在平行磁场的截面上 (图 2b), MnBi 相为小棒状, 以棒的轴向平行磁场方向排

列。这表明磁场中 MnBi 相定向排列组织能够迅速形成。X 衍射分析表明, 合金中 MnBi 相晶体在磁场中以 c 轴平行磁场方向取向, 详细情况将另文讨论。

设定棒状 MnBi 晶体的长度方向与磁场方向的夹

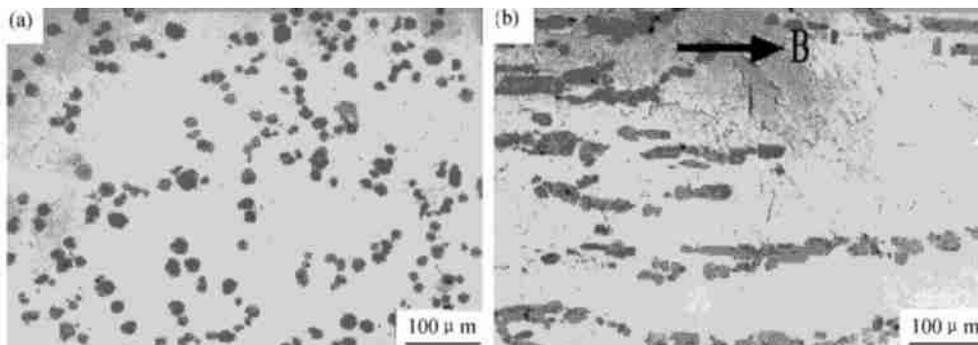


图 2 Bi-3% Mn 合金在 300 °C 恒温 30min 后, 短时间 (约 30s) 加 1.0T 磁场并淬火所得试样 (a) 垂直和 (b) 平行磁场方向截面的微观组织

Fig. 2 Morphologies of Bi-3% Mn alloy quenched with 1.0T magnetic field applied about 30 second after holding at 300 °C for 30 min (a) perpendicular and (b) parallel to the field

角在以内时为平行磁场定向排列, 定义定向排列因子为合金中定向排列的 MnBi 相体积与 MnBi 相总体积的比值。Bi-Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子与恒温温度的关系如图 3 所示, 与磁场磁感应强度的关系如图 4 所示。

恒温凝固, 形成定向排列组织所需的临界磁感应强度约为 0.4T, 而 3% Mn 合金在 275 °C 恒温凝固, 在 0.01T 磁场中 MnBi 相就可以形成定向排列组织; 在临界磁感应强度以上, 定向排列因子随磁感应强度的增大而提高, 接近 0.9。

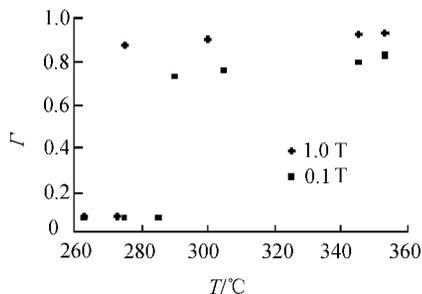


图 3 Bi-6% Mn 合金在磁场中恒温凝固, MnBi 相定向排列因子 Γ 与恒温温度的关系

Fig. 3 Dependence of MnBi alignment degree on holding temperature of 6% Mn alloy melted and solidified in a magnetic field

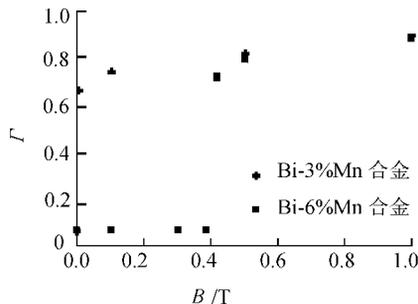


图 4 MnBi 相定向排列因子与磁场磁感应强度的关系
Fig. 4 Dependence of MnBi alignment degree on magnetic flux density of Bi-Mn alloy

由图 3 可见, 施加 0.1T 磁场时, 在低于 290 °C 的半固态温度恒温凝固, 6% Mn 合金中 MnBi 相定向排列因子约为 0.1, 在 290 °C 时突然增大到 0.7 左右, 然后随恒温温度的升高而逐渐增大到 0.8 左右; 施加 1.0T 磁场时, 合金中 MnBi 相定向排列因子在低于 275 °C 的半固态温度恒温凝固时约为 0.1, 在 275 °C 迅速增大至 0.85 左右, 然后随恒温温度的升高而逐渐增大到 0.95 左右。由图 4 可见, 6% Mn 合金在 275

3 理论分析

MnBi 晶体在磁场中磁化取向的一个可能存在的机制如图 5 所示。MnBi 六方晶体的自发磁化方向平行易磁化轴^[14], 并且大小相等, 方向相反, 所以宏观上没有磁性。当 MnBi 晶体的 c 轴与外磁场 H_{ex} 的夹角为 θ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) 时, 晶体在磁场中首先通过畴壁位移方式沿易磁化轴 c 磁化, 即晶体中与外磁场方向夹角小的磁畴稳定, 体积扩大, 而反方向的磁畴不稳

定, 体积缩小。磁化的 MnBi 晶体在磁场中受到力矩 L 的作用, 其表达式为^[15]

$$L = mlH_{ex}\sin\theta \quad (3)$$

$$m = VM_c \quad (4)$$

式中, l 为晶体沿 c 轴长度, m 为 MnBi 晶体的磁极强度, V 为 MnBi 晶体体积, M_c 为晶体的 c 轴平行磁场方向时的单位体积磁矩。考虑退磁场的影响, 并且假设晶体磁化是均匀的, 则退磁场 $H_{d,c} = N_c M_c$, 其中 N_c 为晶体沿 c 轴的退磁因子。 M_c 由下式计算:

$$M_c = X_c(H_{ex}\cos\theta - H_{d,c})$$

$$M_c = \frac{X_c}{1 + X_c} H_{ex}\cos\theta \quad (5)$$

其中, X_c 为 MnBi 晶体在 c 轴上的体积磁化率。将式

(4) 和 (5) 带入式 (3) 并整理得到:

$$L = - \frac{VlX_c}{1 + X_cN_c} H_{ex}^2 \sin\theta \cos\theta \quad (6)$$

由式 (6) 可见, $\theta = 0$ 时, 磁力矩 $L = 0$, 即晶体以 c 轴平行磁场方向时最稳定; $0 < \theta < 90$ 时, $L < 0$, MnBi 晶体倾向于在力矩 L 作用下旋转到 c 轴平行磁场方向的稳态位置, 形成取向。 $\theta = 90$ 时, MnBi 晶体在磁场中沿垂直 c 轴方向 (难磁化方向) 磁化, 晶体在磁场中所受磁各向异性能最大, 不能稳定存在。可见, MnBi 晶体由于具有磁各向异性, 在磁场中磁化过程中受到磁力矩 L 的作用, 倾向于发生旋转取向, 以 c 轴平行磁场方向排列。当合金中 MnBi 晶体在磁场中旋转取向的驱动力大于阻力时, 晶体在液态基体 Bi 中旋转到稳态位置, 形成取向。

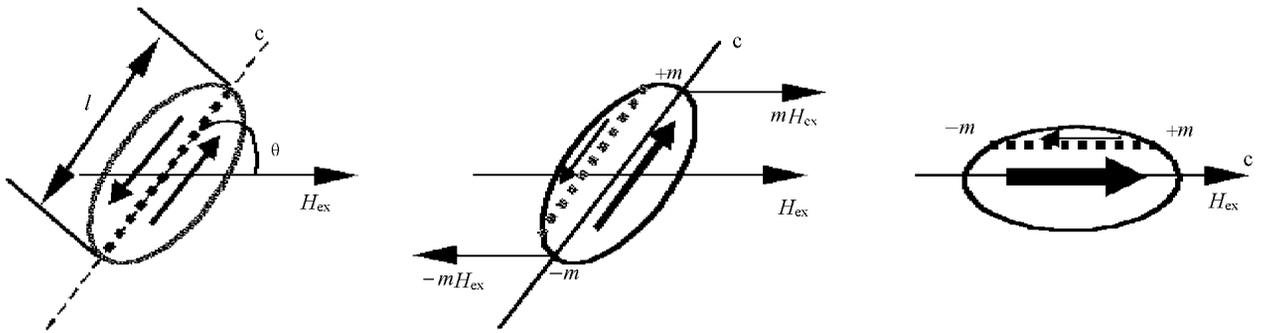


图5 铁磁性 MnBi 晶体在磁场中磁化取向示意图

Fig. 5 Schematic diagram of a MnBi crystal magnetized and aligned along the direction of the magnetic field

MnBi 晶体在磁场中旋转取向的驱动力主要是磁力矩 L 。由式 (6) 可知, L 与三方面的因素有关, 一是 MnBi 晶体的磁性能, 即晶体沿 c 轴磁化率, 二是合金中 MnBi 相的状态, 包括晶体的体积、长度、形态以及晶体 c 轴与外磁场方向的夹角 θ , 三是外界条件, 即外磁场磁感应强度。MnBi 相晶体体积增大, 沿 c 轴的长度 l 和磁化率 X_c 增大, 磁力矩 L 增大; 外磁场强度 H_{ex} 增大, 磁力矩 L 显著增大。另外, 磁力矩 L 的绝对值随 θ 的减小先增大, 在 $\theta = 45^\circ$ 处达到极大值, 然后逐渐减小到零。

Bi-Mn 合金中 MnBi 相晶体在液态的 Bi 基体中旋转取向的阻力有可能来自液态基体 Bi 的热扰动、粘滞阻力, 晶体与晶体之间、晶体与封试样材料的内壁之间的碰撞阻力等。由于磁场对导电熔体的热运动有显著的抑止作用, 所以热扰动的影响较小。Bi-3% Mn 合金在 0.01T 的磁场中就可以形成定向排列组织, 表明合金中 MnBi 相旋转取向过程中液态基体 Bi 的粘滞阻力也比较小。恒温温度为 275 时, 6% Mn

合金中 MnBi 相的固相体积分分数约为 20.59%, 明显多于 3% Mn 合金的 9.18%, 相应地 6% Mn 合金形成定向排列组织的临界磁感应强度比 3% Mn 合金大 40 倍 (0.4T/0.01T), 与之相平衡的旋转取向阻力大约增大了 1600 倍。可见, 晶体间以及晶体与器壁间碰撞阻力是旋转取向的主要阻力。半固态恒温温度提高, 合金中 MnBi 相固相分数减小, 液相基体 Bi 的粘滞阻力降低, 都有利于晶体旋转取向, 所以 MnBi 相定向排列因子 Γ 随恒温温度的升高而增大。

综上所述, Bi-Mn 合金在 262~355 之间的固液两相区恒温, 通过调节合金的成分, 恒温温度和磁场磁感应强度, 可以有效地控制合金中磁各向异性 Mn-Bi 相定向排列组织形成的条件和程度。根据磁各向异性材料在磁场中旋转取向的机理, 有可能利用磁场制备出组织规则排列, 具有独特、优异性能的材料, 形成多种材料制备新理论和新技术, 例如在材料半固态加磁场制备组织定向排列的自生复合材料。当磁场强度足够大时, 这项技术也有可能用于在某些非铁磁性

材料中形成规则排列的组织。考虑到磁各向异性在材料,尤其有机物^[6]中普遍存在,而且磁各向异性还可以通过多种方式感生获得,例如形状磁各向异性,由磁场、光、应力和相变、生长感生出的磁各向异性等^[17],利用磁场在材料中获得规则排列组织的技术具有十分广阔的应用前景。

4 结论

(1) 磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相由于具有磁各向异性,在磁场中磁化过程中受到磁力矩的作用,倾向于发生旋转取向,以 c 轴平行磁场方向排列。MnBi 晶体取向的驱动力主要是晶体在磁场中所受磁力矩,阻力主要是晶体间碰撞阻力。当合金中 MnBi 相旋转取向的驱动力明显大于阻力时, MnBi 相定向排列组织能够迅速形成。

(2) Bi-Mn 合金中 MnBi 相形成定向排列组织的临界恒温温度随外磁场强度的增大而降低;在 275 恒温时,6% Mn 合金形成定向排列组织的临界磁感应强度是 3% Mn 合金的 40 倍。在临界条件以上,合金中 MnBi 相定向排列因子随恒温温度的升高和磁场磁感应强度的增强而增大。

参考文献

[1] D E Farrel, B S Chandrasekhar, M R DeGuire et al. Physical Review B, 1987, 36 (7): 4025.
 [2] 佐佐健介,川森拓,浅井滋生.日本金属学会志,1997,61(12):1283.
 [3] A E Mikelson, Y K Karklin. J Crystal Growth, 1981, 52: 524.
 [4] A Katsuki, R Tokunaga, S I Watanabe. Chem Lett, 1996: 607.
 [5] A Holloway, R W McCallum, S R Arrasmith. J Mater Res, 1993, 8 (4): 727.
 [6] X Guo, Z Altounian, J O S Olsen. J Appl Phys, 1991, 69 (8): 6067.
 [7] M N Shetty, D K Rawat, K N Rai. J Mater Sci, 1987, 22: 1908
 [8] E M Savitsky, R S Torchinova, S A Turanov. J Cryst Growth, 1981, 52: 519.
 [9] H Yasuda, I Ohnaka, K Shimamura et al. The 3rd Int Symp on EPM. Asai S, Nagoya. Japan: ISIJ, 2000, 647.
 [10] H Morikawa, K Sassa, S Asai. Mater Trans JIM, 1998, 39 (8): 814.
 [11] 王晖,任忠鸣,邓康,徐匡迪.中国有色金属学报,2002,12(3):556.
 [12] 王晖,任忠鸣,邓康,徐匡迪.金属学报,2002,38(1):41.
 [13] W G Moffatt. The Handbook of Binary Phase Diagrams [M]. USA: Genium, 1984.
 [14] B W Roberts. Physical Review, 1956, 104 (3): 607.
 [15] 宛德福,罗世华.磁性物理[M].北京:电子工业出版社,1987:8.
 [16] F Herlach. Strong and ultrastrong magnetic fields and their ap-

plications [M]. Berlin: Spring-Verlag, 1985.

[17] 宛德福.磁性理论及其应用[M].武汉:华中理工大学出版社,1996.

基金项目:国家自然科学基金(项目编号59871026);上海市曙光计划98SG37资助项目

收稿日期:2002-02-08; 修订日期:2002-09-08

作者简介:王晖(1972-),男,在读博士研究生,主要从事电磁材料制备和强磁场材料制备的研究.联系地址:上海市延长路149号上海大学275信箱(200072).

(上接第16页)

高,使得用此种方法连接后构件有望在高温(1000)以上使用。Ni基连接剂与C/SiC复合材料的润湿性较好,连接界面良好,部分熔融Ni基连接剂可以渗入到复合材料内部。

(2) 渗入复合材料内部的Ni基连接剂对复合材料连接产生了两个方面的影响。一是渗入C/SiC复合材料的Ni基连接剂有效增加了中间层Ni基连接剂与复合材料间的接触面积,这一方面加强了连接;二是渗入复合材料Ni基连接剂越多,由于热膨胀系数的不匹配,复合材料内部的Ni基连接剂会发生断开现象,这对复合材料连接性能是不利的。

(3) 考虑到保温时间对复合材料连接的影响,同时考虑到高温高压下保温太长时间对复合材料性能损伤较大,认为45min是最佳保温时间。

参考文献

[1] 任加烈,吴爱萍.先进材料的连接[M].北京:机械工业出版社,2000.
 [2] 刘联宝.陶瓷-金属封接技术指南[M].北京:国防工业出版社,1990.
 [3] 陆善平,郭义,陈亮山.活性元素Ti在Ni基钎焊合金/Si₃N₄界面上的动态行为研究[J].试验与研究,1998,3:3.
 [4] M Nakamura, M Mabuchi, N Saito, Y Yamada, M Nakanish, K Shimojima and I Shigematsu. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 435.
 [5] M Nakamura, I Shigematsu. J Mat Sci, 1996, 31: 6099.
 [6] J D Cawley. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68: 1619.
 [7] 尹洪峰.LPCVI-C/SiC复合材料结构与性能的研究[D].博士学位论文,2000.5.

基金项目:自然科学基金资助项目(50272053)

收稿日期:2002-05-17; 修订日期:2002-09-10

作者简介:童巧英(1979-),女,博士生,从事专业:复合材料,联系地址:西安西北工业大学凝固技术国家重点实验室(710072)。