

强磁场条件下 Mn-Sb 梯度复合材料的制备^{*}

高 翱 王 强[†] 王春江 刘 铁 张 超 赫冀成

(东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004)

(2007 年 4 月 17 日收到, 2007 年 5 月 28 日收到修改稿)

研究了 Mn-89.8wt% Sb 合金在无磁场以及磁场为 $B = 8.8$ T、不同强度的磁场梯度作用下的凝固组织变化, 并分析了上述不同强磁场条件对合金凝固组织影响的作用机理. 研究表明, 在较大梯度磁场作用时, 试样中出现了初生 MnSb 相与 Sb 相以及共晶组织共存的现象, 而且初生 MnSb 相与 Sb 相产生了明显的分层现象. 此外, 磁场梯度作用下初生 MnSb 相和 Sb 相的含量随着磁场梯度的增大而增加. 论文对初生 MnSb 相和 Sb 相的分离机理进行了探讨, 发现在梯度磁场作用下, 熔融金属中不同磁化率的合金组元团簇受力不同, 造成合金中合金组元团簇在熔融金属中定向移动, 并呈梯度分布. 当合金凝固时, 形成 Mn 元素梯度分布的凝固组织. 研究表明, 利用梯度强磁场制备梯度功能复合材料是可能并且可行的.

关键词: 强磁场, Mn-Sb 合金, 磁化力, 梯度功能材料

PACC: 0755, 1340, 8130B, 4765

1. 引 言

随着当代高新技术的发展, 梯度功能材料 (functionally graded materials, FGMs) 的制备越来越受到人们的广泛关注. 现有的制备梯度功能材料的方法有粉末冶金法、等离子喷涂法、激光熔敷法、气相沉积法、自蔓延高温合成法、离心铸造法等^[1-3]. 然而限于制备成本、材料性能和使用场合等因素, 以上制备方法还不能完全满足现在的工业应用. 另一方面, 用各种极端手段控制金属材料的凝固一直是人们追求的目标之一. 近年来随着超导技术的发展, 10 T 以上的超强磁场的产生已经成为可能. 金属在强磁场作用下的凝固与传统的凝固有显著不同, 研究强磁场作用下金属的凝固行为将对提高材料性能乃至制备新型材料提供新的可能. 对于强磁场在材料领域的应用, 主要可分为磁能、洛仑兹力和磁化力等方面. Joo 等^[4,5]发现强磁场所产生的磁能可以改变 Fe-C 相图. 王强等^[6]报道了强磁场产生的洛仑兹力可以显著抑制熔体中的对流, 从而对其凝固组织产生影响. 崔建忠等^[7]报道了强脉冲磁场作用于合

金的凝固过程可以使晶粒得到显著细化. 梯度强磁场可以产生与重力相同或相反的磁化力, 使熔体悬浮起来^[8]. Hamai 等^[9]使反磁性的水和 NH_4Cl 溶液在强磁场中悬浮, 并观察到了它们的结晶生长情况. 王强等^[10]发现了强磁场对铝合金中溶质组元分布状态有一定的影响. 至今, 已有的研究主要集中在利用梯度磁场产生的磁化力使析出相或夹杂物悬浮或偏聚, 较少涉及到利用梯度磁场对合金组元进行分离, 从而制备梯度功能材料. 本文所论及的 Mn-Sb 合金是良好的磁性材料, 具有高的磁光、磁热、磁致伸缩等方面的性能, 含有 Mn-Sb 合金的多种材料在压电陶瓷、磁制冷、磁光记录方面有着广阔的应用前景^[3,11,12]. 制造 Mn-Sb 合金梯度功能材料并且将 MnSb 可控制的分布于不同性质的媒质中, 可以获得性能独特的磁功能材料. 将对梯度功能材料和磁性半导体材料领域的研究有着积极的借鉴意义和深远的影响. 本文提出了利用梯度强磁场方法原位生成梯度功能复合材料的理念, 并且对 Mn-Sb 合金在梯度强磁场作用下制备梯度功能材料进行了研究, 对其理论进行了分析.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50204004, 50374027) 教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-06-0289) 和高等学校学科创新引智计划 (批准号: B07015) 资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn

2. 实 验

将纯度为 99.99% 的纯锰片和 99.99% 的纯锑粒均匀混合,在真空高频感应炉中进行熔炼,经快冷得到成分均匀的合金.经检测,配制得到的 Mn-Sb 合金含 Mn 10.2% (质量百分比,下同).将此合金机械加工成 $\Phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样,经清洗后放在孔径为 6 mm 的刚玉坩埚中,再将此刚玉坩埚放入 $\Phi 10 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的坩埚托架中.分别将坩埚固定在强磁场装置中空腔内磁感应强度和梯度的不同位置,研究不同的磁场和磁场梯度条件下合金的凝固组织变化,实验装置如图 1 所示.图 1 中,超导强磁场装置可以产生纵向的静磁场,其强度可在 0—12 T 之间调节.加热炉置于超导强磁体空腔内,加热温度可达 1200 °C,加热温度由固定在加热炉内的 R 型热电偶控制,控温精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.在加热炉内的不同位置,磁场强度 B 和磁场梯度 BdB/dz 强度不同,图 2 示出了实验装置中的轴向的不同位置的磁场强度和磁场梯度.将试样在氩气保护气氛中加热至 850 °C,保温 30 min 使试样充分熔化,冷却到 640 °C 后,以 1 °C/min 的冷却速度缓慢冷却,至 400 °C 时随炉冷却.由于 Mn-89.8wt% Sb 合金在居里点 170 °C 发生铁磁-顺磁转变,为了避免在磁性转变处,试样会在磁场中受到较大的力的作用,施加磁场和降温后取消磁场都在居里温度以上完成,施加磁场的起始温度为加温时 600 °C,取消磁场的温度为降温时 500 °C.温度曲线和施加磁场时间曲线如图 3 所示.将试样沿纵向切割,经打磨、抛光后在金相显微镜下观察其凝固组织,分析强磁场对 Mn-Sb 合金凝固组织的影响.

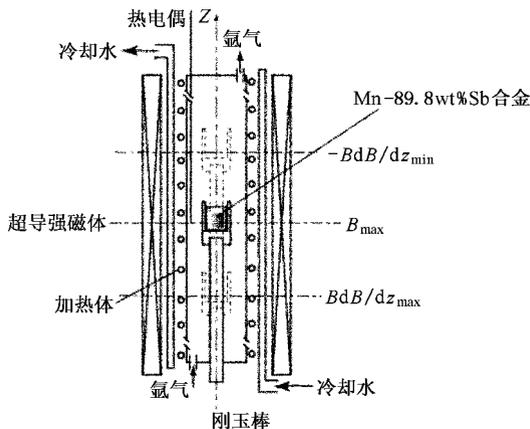


图 1 实验装置简图

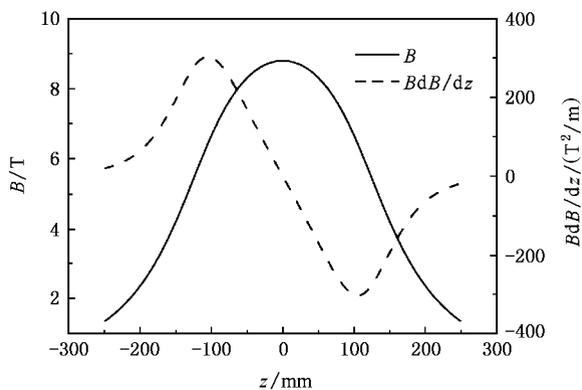


图 2 超导强磁场沿轴向的 B 和 BdB/dz 分布曲线 ($B_{\text{max}} = 8.8 \text{ T}$)

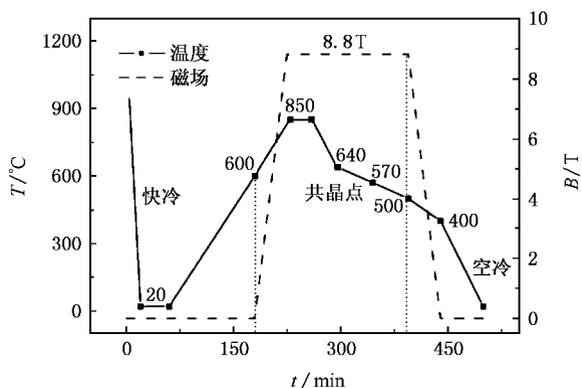


图 3 Mn-89.8wt% Sb 合金的凝固温度及磁场控制曲线

3. 实验结果

如图 4 所示,将呈灰色块状的初生 MnSb 相用 α 表示,共晶组织用 $(\alpha + \beta)$ 表示,呈白色块状的初生 Sb 相用 β 表示.图 4(a)中,快冷过后未经重熔处理的试样由 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 组成,初生相 α 均匀分布在试样中.此外,试样中还有气孔存在.图 4(b)中,在无磁场作用时,合金试样中是 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 组织, α 多聚集于试样的上半部,并变得比未经重熔处理的试样粗大.图 4(c)中,在磁场强度为 $B = 8.8 \text{ T}$,磁场梯度为 $BdB/dz = -134 \text{ T}^2/\text{m}$ 时,试样中出现了 $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta$ 的共存组织,且呈现出明显的分层现象,在试样中的下部是富 α 的组织,在试样中的上半部是富 β 的组织,在试样的中间部分为共晶组织 $(\alpha + \beta)$.这种组织在通常的凝固条件下是很难呈现的,而且 α 与 β 都以树枝晶的形式存在.图 4(d)中,在磁场强度为 $B = 8.8 \text{ T}$,磁场梯度为 $BdB/dz = 170 \text{ T}^2/\text{m}$ (梯度磁场的方向与图 4(c)相反)时,试样中出现了与

图 4(c)相反的分层现象,在试样的上部是富 α 的组织,而在试样的下部是富 β 的组织,在试样的中间部

分为共晶的组织($\alpha + \beta$).其出现的 α 与 β 也都以树枝晶的形式存在.

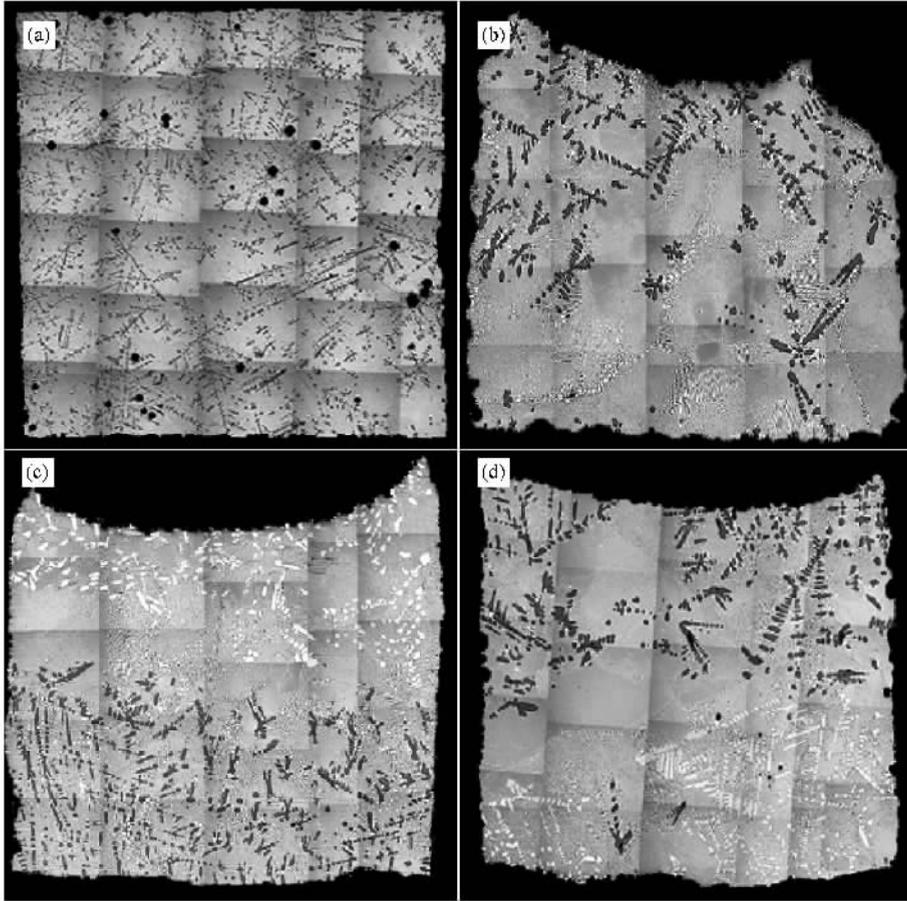


图 4 不同磁场条件作用下 Mn-89.8wt%Sb 合金的凝固组织 (a)未经重熔 (b) $B = 0 \text{ T}$ (c) $B = 8.8 \text{ T}$, $BdB/dz = -134 \text{ T}^2/\text{m}$; (d) $B = 8.8 \text{ T}$, $BdB/dz = 170 \text{ T}^2/\text{m}$

4. 分析与讨论

4.1. Mn 团簇在梯度磁场中的受力分析

本文中所研究的合金组元, Mn 为顺磁性物质, Sb 为抗磁性物质. 当 Mn-Sb 合金处于熔融状态时, 在磁场的作用下单位体积合金组元 Mn 团簇将受到磁化力和浮力的合力作用, 可用下式表示

$$F_{\text{Mnz}} = [\chi_{\text{Mn}} - \chi_{\text{Sb}}] \frac{1}{\mu_0} B_z \frac{dB_z}{dz} + (\rho_{\text{Mn}} - \rho_{\text{Sb}})g \quad (1)$$

式中, χ_{Mn} , χ_{Sb} 分别是 Mn 和 Sb 的体积磁化率, ρ_{Mn} 和 ρ_{Sb} 分别为 Mn, Sb 的密度, μ_0 是真空磁导率($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$). 表 1 给出了 Mn 和 Sb 的物性参数. 此时, 单位体积 Mn 团簇的受力如图 5 所示. 需要指出的是, 当 $B = 0 \text{ T}$ 和 $B = 8.8 \text{ T}$, 不同强度的梯度磁场作

用时, Mn 团簇受到的浮力相等, 但当其在熔体中移动时阻力不同, 在稳恒磁场中还受到洛仑兹力的作用.

表 1 合金元素在熔融状态下的物性参数

合金元素	液态时的密度 $\rho/10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	液态时的磁化率 $\chi/10^{-6}$
Mn	5.73	878.46
Sb	6.48	-0.65

4.2. 梯度磁场作用下 Mn-Sb 合金的凝固

当合金的温度达到液相线以后, 合金试样会变成熔体. 这时, 如前所述, 试样中的合金元素团簇受到磁化力和浮力的作用, 由于此时阻力较小, 因此合金中的元素团簇可以相对容易的在试样中运动. 当 $B = 0 \text{ T}$, $BdB/dz = 0 \text{ T}^2/\text{m}$ 时(图 4(b)), 合金中的 Mn 团簇不受电磁力的作用, 因此, 对于 Mn 团簇所受的合力为浮力, 方向竖直向上, 其值约为 $7.3 \times 10^3 \text{ N/m}^3$, 试样上部区域将富 Mn. 因此初生 MnSb 相多集中于试样的上部析出. 然而, 当磁场梯度较大(即合力较

大时,我们发现在试样中出现了明显的上下分层现象.如图5所示,当负的梯度磁场 $BdB/dz = -134 \text{ T}^2/\text{m}$ 作用时, Mn 团簇受到的磁化力与浮力的合力为 $-8.6 \times 10^4 \text{ N/m}^3$, 方向向下. 因此熔融状态下合金中的 Mn 元素团簇就会向试样的下半部偏聚, 形成在试样下部的富 Mn 的区域, 同时在试样的上半部将会产生富 Sb 的区域. 当试样的温度下降时, 合金中的下半部将以亚共晶的形式凝固, 而上半部将以过共晶的形式凝固, 这样在试样中就形成了 $\beta + (\alpha + \beta) + \alpha$ 的上下分层的凝固组织, 如图 4(c). 同样, 在正的梯度磁场 $BdB/dz = 170 \text{ T}^2/\text{m}$ 作用时, Mn 团簇所受磁化力与浮力的合力为 $1.2 \times 10^5 \text{ N/m}^3$, 方向向上, 在液态时将会在试样的上半部聚集, 从而在凝固时形成上半部为亚共晶组织, 而下半部为过共晶组织的 $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta$ 的凝固组织, 如图 4(d).

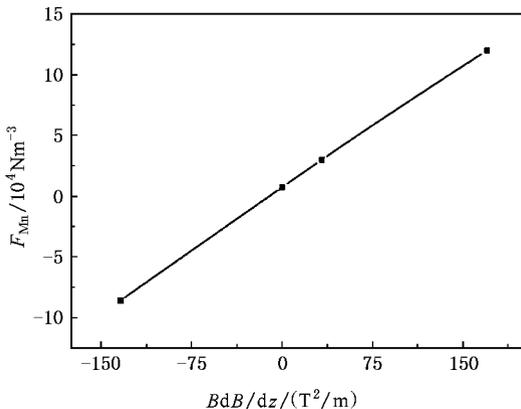


图5 不同梯度磁场作用下合金中 Mn 团簇所受合力

而且, 研究发现图 4(d) 中在试样上部析出的初生相多于图 4(c) 中试样下部析出的初生相. 本文中用 Leica 金相显微镜分析了纵截面凝固组织中 α 、 β 组织的面积百分含量进行了测定和比较. 图 6 给出了合金试样中 α 、 β 的面积百分含量随 Mn 元素团簇所受磁化力与浮力的合力的绝对值变化而变化的情况. 合金中 α 和 β 的面积百分含量会随着所受磁化力与浮力的合力绝对值的增加而增大, 相应的共晶组织 ($\alpha + \beta$) 的面积百分含量则随着合力的绝对值的增加而减少. 这说明梯度磁场与浮力的合力的大小会影响合金试样的上下成分分布. 不难理解, 在熔融的合金中, 当 Mn 和 Sb 团簇受到的磁化力与浮力的合力增大时, 驱动组元下沉或者上浮的力将增大, 从而在熔体中组元梯度分布的程度也会增大. 在凝固时, 组元的梯度分布将会被保持, 从而形成了成分沿竖直方向生成的梯度复合材料.

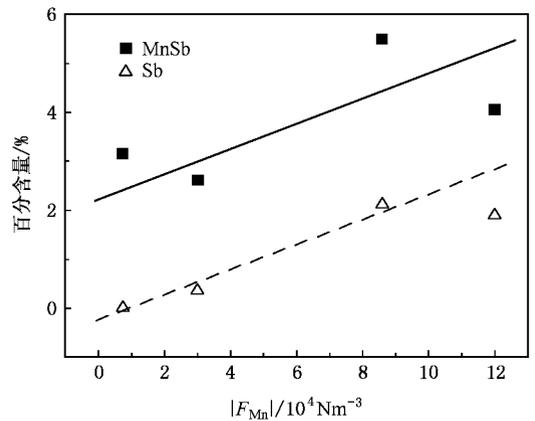


图6 合金试样中初生 MnSb、Sb 相的面积百分含量随组元 Mn 团簇所受合力绝对值的变化情况

在图 4 中的合金中, 初生相都以树枝晶的形式析出. 因此可以确认出现上述现象的原因是溶质组元团簇在液相中由于力的作用而富集, 从而造成 α 、 β ($\alpha + \beta$) 三种凝固组织共存的现象, 并形成了 Mn (或 Sb) 元素梯度分布的情况, 原位生成了梯度复合材料. Watanabe 等人^[13]报道了利用离心铸造法可以产生是重力 80 倍的离心力, 从而制备了 Al-Al₂Cu 梯度功能材料. 通过计算, 由图 5 可以看出在 $B = 8.8 \text{ T}$ 磁场梯度为 $BdB/dz = 170 \text{ T}^2/\text{m}$ 时, 对于单位体积 Mn 团簇其所受磁化力与重力的合力为重力的 16 倍. 因此, 通过控制磁化力的大小可以控制试样中初生相和 Sb 相的分布, 从而制备出可以人为控制成分的梯度功能材料.

5. 结 论

本文进行了亚共晶 Mn-89.8wt% Sb 合金在不同梯度强磁场下的凝固实验, 考察了不同条件下合金凝固组织的变化, 研究发现:

1) Mn-89.8wt% Sb 合金在磁场强度 $B = 8.8 \text{ T}$, 较大磁场梯度作用时, 将产生成分随着 Mn 或 Sb 变化的梯度复合材料.

2) 生成的初生 MnSb 相凝固组织与 Sb 相凝固组织的体积百分含量随着组元 Mn 团簇所受的合力的绝对值的增大而增加, 相应的共晶组织的体积百分含量则随着合力的绝对值的增加而减少, 实验结果和理论分析结果一致.

3) 通过控制磁场参数可以在 Mn-Sb 合金的凝固组织中同时出现初生 MnSb 相、Sb 相和共晶组织共存的现象.

- [1] Kieback B , Neubrand A , Riedel H 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **362** 81
- [2] Moon J , Caballero A C , Hozer L , Chiang Y M , Cima M J 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **298** 110
- [3] Stoloff N S 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **261** 169
- [4] Joo H D , Kim S U , Shin N S , Koo Y M 2000 *Mater. Lett.* **43** 225
- [5] Joo H D , Choi J K , Kim S U , Shin N S , Koo Y M 2004 *Metall. Mater. Trans.* **35A** 6 1663
- [6] Wang C J , Wang Q , Wang Y Q , Huang J , He J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2 (in Chinese) [王春江、王 强、王亚琴、黄 剑、赫冀成 2006 物理学报 **55** 2]
- [7] Zi B T , Ba Q X , Cui J Z , Bai Y G , Na X J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1010 (in Chinese) [管炳涛、巴启先、崔建忠、白玉光、那兴杰 2000 物理学报 **49** 1010]
- [8] Mogi I , Umeki C , Takahashi K , Awaji S , Watanabe K , Motokawa M 2003 *J. Appl. Phys.* **2** 715
- [9] Tagami M , Hamai M , Mogi I , Watanabe K , Motokawa M 1999 *J. Cryst. Growth.* **203** 594
- [10] Pang X J , Wang Q , Wang C J , Wang Y Q , Li Y B , He J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 10 (in Chinese) [庞雪君、王 强、王春江、王亚琴、李亚斌、赫冀成 2006 物理学报 **55** 10]
- [11] Yoshioka N , Koshimura M , Ono M , Takahashi M , Miyazaki T 1988 *J. Magn. Mater.* **74** 51
- [12] Takahashi M , Shoji H , Hozumi Y , Wakiyama T 1994 *J. Magn. Mater.* **131** 67
- [13] Watanabe Y , Oike S 2005 *Acta Mater.* **53** 1631

Fabrication of MnSb/Sb functionally graded materials by high gradient magnetic fields^{*}

Gao Ao Wang Qiang[†] Wang Chun-Jiang Liu Tie Zhang Chao He Ji-Cheng

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education) ,

Northeastern University , Shenyang 110004 , China)

(Received 17 April 2007 ; revised manuscript received 28 May 2007)

Abstract

Mn-89.8wt% Sb alloys were solidified in the absence or presence of high magnetic fields of 8.8 T with various gradients to investigate the effects of high magnetic fields on the structures of the alloys. It was found that both of the two primary phases , i. e. MnSb and Sb appeared simultaneously in MnSb/Sb eutectic matrix and the MnSb and Sb phase-rich layers were aggregated in different domains under high gradient magnetic field conditions. It was also found that the volume fraction of these two primary phases increased with the increase of the field gradient. This process was attributed to that the alloying element clusters with different susceptibility in molten state were driven along or opposite to the direction of magnetic forces when subjected to high gradient magnetic fields and thus resulted in a layered microstructure with compositional gradient. The results of present study suggest that adjustment of high gradient magnetic field may potentially be used to tailor functionally graded materials.

Keywords : high magnetic fields , Mn-Sb alloy , magnetic force , functionally graded materials

PACC : 0755 , 1340 , 8130B , 4765

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50204004 , 50374027) , the Program for New Century Excellent Talents in University , China (Grant No. NCET-06-0289) and the 111 Project (Grant No. B07015).

[†] Corresponding author. E-mail : wangq@mail.neu.edu.cn