

## 强磁场对 Mn-Sb 包晶合金相变及凝固组织的影响\*

苑轶 李英龙 王强<sup>†</sup> 刘铁 高鹏飞 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 110819)

(2013年5月12日收到; 2013年7月18日收到修改稿)

以 Mn-56.5 wt%Sb 包晶合金为研究对象, 进行了不同磁场、不同冷速条件下的凝固实验. 通过对液相线温度、包晶温度的考察, 发现强磁场可以提高 Mn-56.5 wt%Sb 合金的液相线温度, 且该上升值随磁感应强度的增加而增加, 当所施加的磁感应强度为 11.5 T 时, 液相线温度升高大约 3 °C, 但施加磁场后包晶反应温度没有明显改变. 对该合金的凝固组织进行定量金相分析发现, 施加磁场后 MnSb 相明显减少, 该结果与磁场对相变温度的影响相一致. 另外通过 X 射线衍射分析发现, 强磁场诱发包晶反应生成相 MnSb 的 *c* 轴垂直于磁场方向取向, 而 Mn<sub>2</sub>Sb 相的 (311) 面平行于磁场方向取向. 对不同冷速凝固的 Mn-56.5 wt%Sb 合金组织进行定量金相分析结果显示, 强磁场对合金凝固过程的作用效果受到冷却速度的影响. 随着冷却速度的增加, 强磁场对该合金凝固组织中 MnSb 相的相对含量变化影响效果减弱.

关键词: 强磁场, 包晶合金, 凝固, 相变温度

PACS: 81.30.Fb, 89.20.-a, 85.25.Am

DOI: 10.7498/aps.62.208106

## 1 引言

采用合理的工艺条件, 在特殊的实验环境下可以获得传统工艺下无法制备的具有特殊功能的新材料<sup>[1-3]</sup>. 近年来兴起的强磁场技术为此提供了可能并可行的新方法. 将强磁场应用到材料科学领域的研究广泛而深入, 并取得了很多有益的成果<sup>[4-7]</sup>. 数值模拟<sup>[8-10]</sup>和实验<sup>[11-15]</sup>研究表明, 利用强均匀磁场可以抑制熔体中的对流, 从而改变由对流所引起的温度波动、热量传递和溶质分布等, 最终控制凝固组织. 另外, 当将具有磁晶各向异性的晶体置于磁场中, 磁化作用会在晶体的不同晶向间产生磁化能的差值, 即磁各向异性. 当磁各向异性大于热扰动能量时, 晶粒在磁场的作用下就会发生取向效应(磁取向). 国内外研究者已经在多种合金的共晶反应过程中获得了晶体高度取向的凝固组织<sup>[16-18]</sup>, 证实了利用强磁场可以在高温凝固过程中诱导晶体发生取向. 除此之外, 磁场的施加引入的磁自由能, 极有可能改变热力学平衡. 对

于反应和相变过程来说, 母相和生成相之间会有不同程度的磁性差异, 磁场的施加必然会引起各个相的吉布斯自由能发生变化, 从而有可能引起反应平衡和相平衡的改变. 早在 1961 年, Sadovskiy 等<sup>[19]</sup>就发现磁场的施加明显地提高了马氏体转变的起始温度和转变量. 之后, 很多学者对强磁场下的固态相变进行了数值计算和实验研究, 发现强磁场可以显著提高奥氏体/铁素体的相转变温度和铁素体在合金中的体积百分含量, 并明显加快反应速度<sup>[20-22]</sup>. 目前强磁场下材料制备中的研究多集中在单相和共晶凝固现象上, 而对包晶凝固过程的影响鲜有报道. 包晶凝固是通过初生相同液相反应得到生成相, 且随着凝固的进行, 从生成相中又析出新相, 强磁场的作用效果与机制必然与单相和共晶凝固有所不同. 而且, 许多具有重要实用意义的材料的制备, 都涉及到包晶凝固, 最常见的例子如钢铁产业中的 Fe-C, Fe-Ni 合金, 还有近年来引起人们广泛关注的具有特殊的机械性能及功能特性的 Fe-Cr-Ni 高温合金, Ti-Al 轻质合金, Co-Sm-Cu,

\* 国家自然科学基金(批准号: 51174056, 51006020, 51271056)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB612206, 2011CB610405)和中央高校基本科研业务费(批准号: N120509001)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn

Nd-Fe-B 稀土永磁材料, Y-Ba-Cu-O 高温超导材料等一系列包晶合金. 因此研究强磁场下的包晶凝固现象, 不仅有利于强磁场凝固理论的完善发展, 也为有效控制包晶凝固过程提供一种新方法, 并且能够为同类具有包晶反应的材料获得所需组织和性能提供理论指导.

本研究选择了由两种磁化率相差较大的 Mn, Sb 合金元素组成的典型包晶合金 Mn-56.5 wt%Sb 为研究对象, 通过考察不同冷却速度条件、不同强度磁场下该合金的相变温度、凝固组织形貌、相组成、晶体取向的变化, 探讨强磁场对 Mn-56.5 wt%Sb 二元合金包晶相变温度和凝固组织的影响规律.

## 2 实验材料与方法

将纯度为 99.99% 的 Mn 片和 Sb 粒按一定的比例配比混合均匀后放于  $\phi 40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  的氧化镁坩埚中, 使用高频感应炉进行熔炼, 将试样加热到  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  左右并保温  $10 \text{ min}$  以上, 使其充分熔化并混合均匀后, 浇注到铜模中. 为防止锰的氧化和锑的挥发, 熔炼和浇注均在高纯氩气保护下进行. 对浇注得到的母合金进行化学分析, 其成分为 Mn-56.5 wt%Sb, 且母合金上下部分的成分误差在  $\pm 0.5 \text{ wt\%}$  之内. 图 1 为 Mn-Sb 合金相图. 根据相图可知成分为 Mn-56.5 wt%Sb 合金的初生相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  析出温度约  $890 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在  $840 \text{ }^\circ\text{C}$  发生包晶反应生成了 MnSb 相. 室温组织为初生  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , 二次析出相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  以及包晶相 MnSb.MnSb 相和  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相的磁性转变温度分别为  $277 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

实验装置简图可参考文献 [23]. 实验装置由磁场发生装置和加热系统组成. 磁场发生装置为 JM TD-12T100 环形超导磁体. 磁体内径  $100 \text{ mm}$ , 可以产生  $0\text{--}12 \text{ T}$  连续可调的磁场. 励磁速度为  $0.3 \text{ T/min}$ . 加热装置位于磁场发生装置的空腔内, 为管状真空 Pt 丝电阻炉, 内径为  $33 \text{ mm}$ , 最高加热温度为  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 中心位置均温区长度不小于  $200 \text{ mm}$ . 炉内温度由 Pt/Pt-13%Rh 型热电偶控制, 高温 ( $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 时温度波动小于  $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ . 将  $\phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的圆柱试样放入内径为  $10 \text{ mm}$  的刚玉坩埚中, 用刚玉杆支撑, 使其位于磁场和加热炉的中心位置. 具体的磁场和凝固条件如表 1 所示.

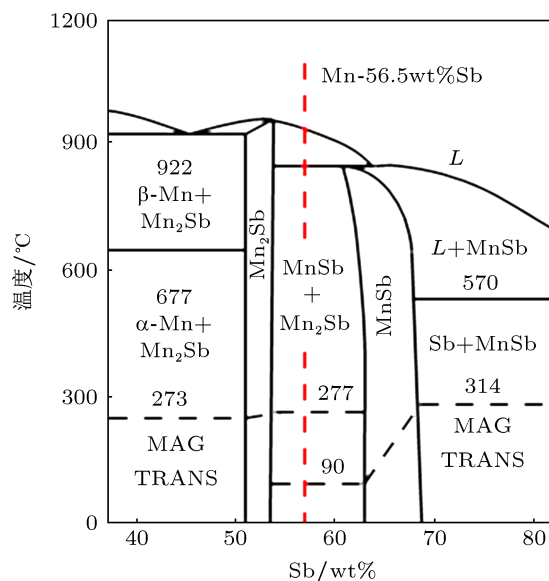


图 1 Mn-Sb 合金相图

表 1 实验条件

No.	冷却速度/ $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	磁感应强度/T
I	1	0, 4.4, 8.8, 11.5
II	60	0, 11.5
III	300	0, 11.5

共选取了三个冷却速度进行凝固实验, 分别为  $1, 60, 300 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . 冷却速度为  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , 采用的是智能控温系统, 温度采集间隔  $0.5 \text{ s}$ , 测温精度为  $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $60 \text{ }^\circ\text{C/min}, 300 \text{ }^\circ\text{C/min}$  为人工控温, 即通过观察实时测温记录曲线调节输入电流大小来控制冷却速度. 将试样加热到  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $30 \text{ min}$ , 当冷却速度为  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  时, 为防止液相时间太长导致试样的挥发, 先将试样以  $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$  快速冷却到  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ , 然后以  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  冷却到  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 随炉冷却. 当冷却速度为  $60 \text{ }^\circ\text{C/min}$  和  $300 \text{ }^\circ\text{C/min}$  时, 将试样从  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  分别以  $60 \text{ }^\circ\text{C/min}$  和  $300 \text{ }^\circ\text{C/min}$  直接冷却到  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  后随炉冷却. 开始励磁和消磁的温度分别为加热过程中的  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  和冷却过程中的  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . 其中为了考察强磁场对凝固过程中初生相析出温度和包晶温度的影响, 自行设计了强磁场条件下的温度测量装置并记录了冷却速度为  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的凝固实验的温度曲线. 该装置在上述装置的基础上增加了 451B-A-E0 型数据采集系统. Pt/Pt-13%Rh 型热电偶封装在内径  $2 \text{ mm}$ 、外径  $3 \text{ mm}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  套管内并插入合金熔体内部 [24]. 热电偶事先通过测量在无磁场以及  $4.4, 8.8$  和  $12 \text{ T}$  磁场作用下纯 Al

的熔点来进行校对. 结果显示在有、无磁场时纯 Al 的熔点为  $660\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 证明强磁场对该热电偶材质的塞贝克系数没有明显影响, 强磁场下该型热电偶可以准确测温. 测温数据采集器记录间隔为最小  $0.2\text{ s}$ , 本研究设定为  $0.5\text{ s}$ .

凝固实验结束后, 分析冷却速度为  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的凝固实验的温度曲线, 利用切线法考察了施加磁场对 Mn-Sb 相包晶反应温度和液相线温度的影响. 另外, 将试样沿平行于磁场方向切开, 研磨抛光后, 采用 Leica-500 型光学显微镜观察有、无磁场下凝固组织形貌的变化, 并且使用 Photoshop 定量金相技术和 X 射线衍射分析 (Rigaku Ultima IV) 分别考察了磁场强度和冷却速度对 MnSb 相体积分数及晶体取向的影响.

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 磁场对相变温度及凝固组织的影响

图 2 为 Mn-Sb 合金在不同磁场条件下以  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  冷却速度凝固的温度曲线. 由图 2 可知, 无论有、无磁场, 冷却曲线上对应于  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相析出和包晶反应的区域在轮廓上没有发生明显变化. 使用切线法求出不同磁场条件下凝固的 Mn-Sb 合金的液相线温度 (即初生相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  的析出温度) 和包晶温度, 结果如图 3 所示. 根据图 3 可知, 无论有、无磁场, Mn-56.5 wt%Sb 合金的包晶反应温度均约为  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 而液相线的温度由于强磁场的施加明显升高, 且该温度随磁感应强度增加而增加. 当所施加的磁感应强度为  $11.5\text{ T}$  时, 该合金的液相线温度升高大约  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

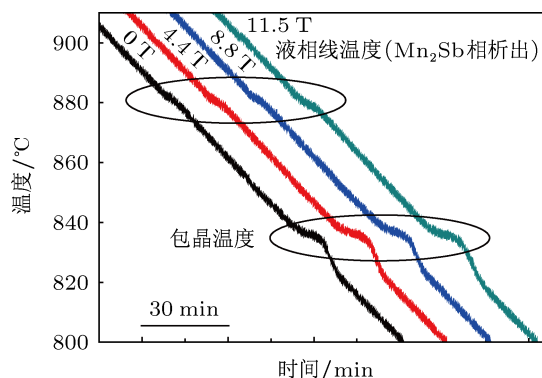


图 2 不同磁场条件下冷速为  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的 Mn-56.5 wt%Sb 合金典型冷却曲线

任何物质都具有磁性, 在磁场下都将或多或少

地被磁化. 对于有相变发生的反应过程来说, 如果母相和生成相之间在磁性上存在差别, 磁场下母相和生成相的磁化能的差异会使系统的吉布斯自由能发生改变. 析出相与母相磁化率相差越大, 这种影响就越大. 这很可能是相变温度发生改变的原因. 在磁场下, 系统的自由能  $G$  可表示为

$$G = G_T + \frac{1}{2}\mu\chi H^2, \quad (1)$$

$G_T, \frac{1}{2}\mu\chi H^2$  分别为热力学吉布斯自由能和磁吉布斯自由能,  $\mu$  为磁导率,  $\chi$  为磁化率,  $H$  为磁场强度. 图 4 为 Mn-Sb 合金吉布斯自由能随温度变化的示意图,  $G_L, G_P$  分别为无磁场条件下液相 (Mn-Sb 合金) 和析出相 ( $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ) 的吉布斯自由能, 当  $G_L = G_P$  时, 两条自由能线的交点对应的温度  $T_L$  即为液相线温度. 施加磁场后, 由于析出相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  为铁磁性物质, 在居里点以上温度时为顺磁性但仍具有较大的磁化率, 因此在 Mn-56.5 wt%Sb 合金的凝固过程中, 处于熔点温度附近的  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相将比同温度的液相具有更大的磁化率数值, 磁场的施加将使析出相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  的吉布斯自由能下降得更多. 假设施加磁场后液相吉布斯自由能没有发生变化, 施加磁场后  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相的吉布斯自由能为  $G_P^M$ , 则强磁场条件下的液相线温度  $T_L^M$  发生了向右的偏移, 即施加磁场后的液相线温度高于无磁场时的液相线温度.

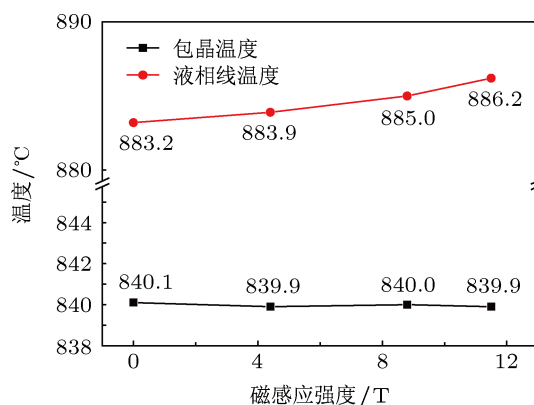


图 3 Mn-56.5 wt%Sb 合金在不同磁场强度条件下的包晶温度和液相线温度

本合金的包晶反应是初生相  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  析出之后剩余的液相与  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相发生包晶反应生成 MnSb 相. 目前尚无关于这两相在高温时候的磁化率数值, MnSb 相和  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相在低温时分别为铁磁性和反铁磁性, 在超过磁性转变温度之后呈现出顺磁性, 另外二者均为金属间化合物固溶体, MnSb 为 CuSb 型简单正方结构,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  为 NiAs 型简单六方结构,

结构相近,因此在包晶温度附近的磁化率差极有可能很小,所以强磁场的施加未能引起包晶反应温度发生明显改变.

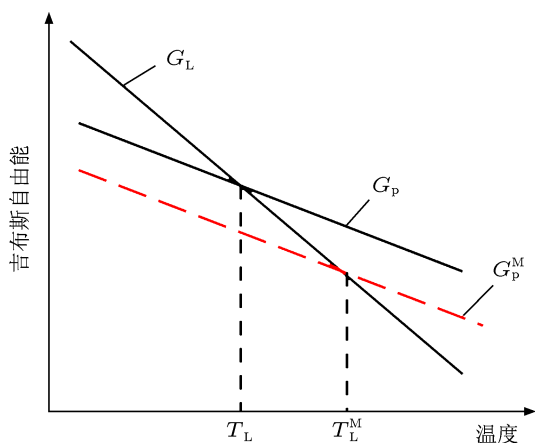


图4 系统吉布斯自由能

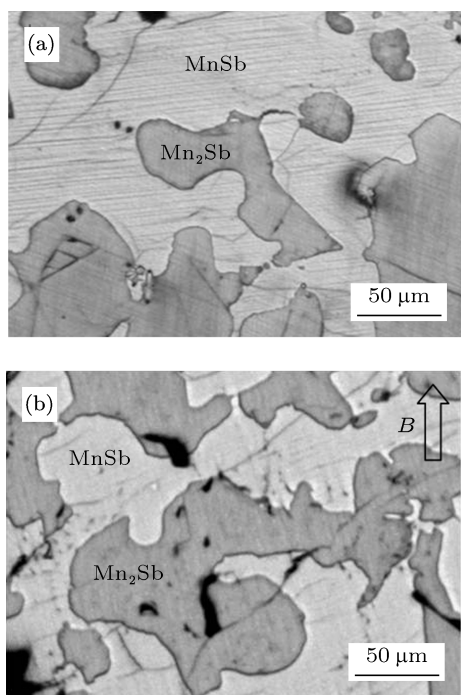


图5 (a) 0 T, (b) 11.5 T 磁场条件下以 1 °C/min 冷却速度凝固的 Mn-56.5 wt% Sb 合金的微观组织照片

由于强磁场提高了 Mn-56.5 wt% Sb 合金的液相线温度,相应的合金凝固组织中两相的相对含量也可能发生变化. 图 5 为 0 和 11.5 T 磁场条件下 1 °C/min 的冷却速度凝固的合金微观组织照片. 由图 5 可知, 无论是否施加磁场, 试样的凝固组织均由 MnSb 相 (较亮区域) 和呈现出明显的枝晶状形貌的 Mn<sub>2</sub>Sb 相 (较暗区域) 构成. 利用定量金相技术对在无磁场和在 11.5 T 磁场作用下凝固的合金中

MnSb 相的体积分数进行了测量,发现施加强磁场后, MnSb 相的体积百分数从无磁场时的 44.3% 下降到 11.5 T 磁场的 39.9%. 根据对相变温度的考察,强磁场可以提高 Mn-56.5 wt% Sb 合金的液相线温度,但对包晶相变温度没有影响,这意味着在冷却速度一定的情况下,在强磁场条件下凝固的合金同不施加磁场时相比,液相线同包晶温度之间的间距更大,这有利于初生相的生成,因此在强磁场条件下就会有更多的 Mn<sub>2</sub>Sb 相析出. 可见,对相变温度的考察结果与定量金相分析结果显示的强磁场条件下 MnSb 相的体积分数降低相一致.

Wang 等<sup>[24]</sup>对磁场下亚共晶 Mn-Sb 合金的凝固实验发现强磁场可使具有磁各向异性的 MnSb 晶体发生取向. 为考察磁场是否能使包晶反应生成的 MnSb 发生晶体取向,使用 X 射线衍射 (XRD) 进行了分析. 图 6(a), (b) 分别为 0, 11.5 T 下凝固试样的纵、横截面的 X 射线衍射图谱,图谱中的衍射峰主要来自 MnSb 和 Mn<sub>2</sub>Sb 两种相. 图 6(a) 显示,无磁场条件下,合金中 MnSb 和 Mn<sub>2</sub>Sb 两相的衍射峰对应的峰位较多并且没有规律,呈现出了随机取

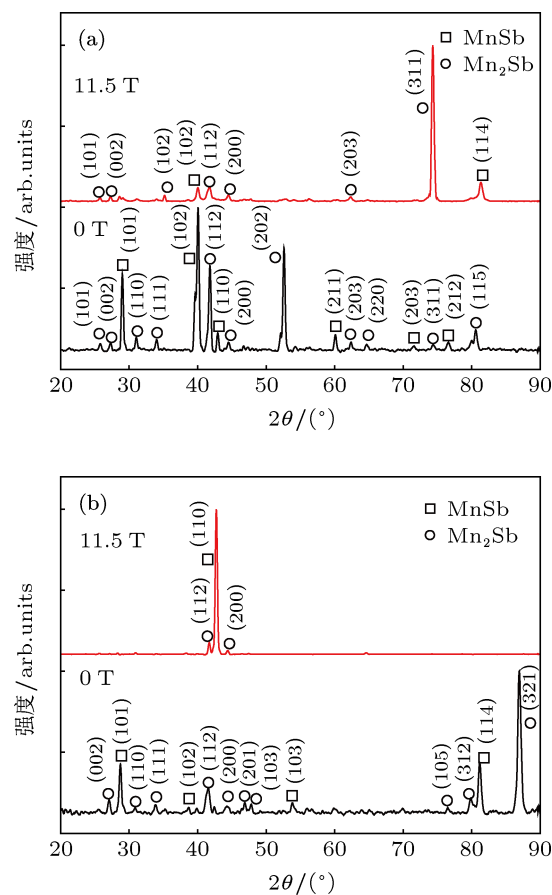


图6 冷速为 1 °C/min 凝固的 Mn-56.5 wt% Sb 合金纵截面 (a) 和横截面 (b) 上的 XRD 图谱



向的特点. 施加强磁场后, 两种相的衍射峰强和峰位都产生了明显的变化. 对于  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相来说, 在无磁场条件下较强的 (112) 和 (202) 衍射峰在施加了磁场后峰强均显著减弱, 而在无磁场条件下峰强很弱的 (311) 峰显著增强, 这表明强磁场的施加使  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相发生了 (311) 面平行于磁场方向的取向. 而根据图 6(a) 未发现施加磁场后  $\text{MnSb}$  相在试样的纵截面有明显的取向行为.

根据图 6(b) 所示的垂直于磁场方向、横截面的 XRD 谱可以看出, 无磁场条件下, 合金中  $\text{MnSb}$  相的峰位和峰强均比较杂乱, 显示出了随机取向的特点, 而  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相的衍射峰在 (321) 晶面上表现出非常强的衍射峰, 显示出了相对强的 (321) 晶面取向. 强磁场的施加对两种相的衍射峰强和峰位同样产生了明显的变化. 对于  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相, 在无磁场条件下较强的 (321) 衍射峰被强烈抑制, 并且该相的峰位在该截面呈现出了随机取向的特点. 对于  $\text{MnSb}$  相, 在无磁场条件下较强的 (101) 和 (114) 峰在施加了磁场后峰强均显著减弱; 而在无磁场条件下峰强很弱的 (110) 峰发生了非常显著的增强, 表明强磁场的施加使  $\text{MnSb}$  相发生了其 (110) 面垂直于磁场方向的取向.

根据以上的 XRD 分析结果可知, 包晶反应生成的  $\text{MnSb}$  相在强磁场作用下发生了  $c$  轴垂直于磁场方向的晶体学取向, 这与文献 [24] 共晶反应生成的  $\text{MnSb}$  相取向相同.  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相在强磁场作用下发生了其 (311) 面平行于磁场方向的取向. 关于磁场下的物质的晶体取向, 早在 1981 年, Mikelson 和 Karklin<sup>[16]</sup> 就提出了著名的旋转取向理论: 在磁场的作用下, 具有磁晶各向异性的晶体, 因为在不同晶轴向上产生的力矩不同, 所以当不同轴向受到的磁力矩的差值足够大时, 就能使晶体发生旋转, 直到平衡位置, 从而形成取向. 凝固过程中磁取向需要的三个条件: 磁晶各向异性、磁各向异性能大于热扰动能和可以供晶体自由转动的介质. 对于  $\text{Mn-56.5 wt}\%\text{Sb}$  合金来说, 大部分的  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相是在初生反应过程中由液相中形核、长大, 少部分是由固相  $\text{MnSb}$  在包晶反应后转变而成. 虽然还不知道  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相的磁晶各向异性的强弱, 但由于其是铁磁性相, 那么有可能在熔点附近也具有较高的磁化率并保持足够强的磁晶各向异性. 这样,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相发生的晶体取向可以解释为是当温度降低于液相线后,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  晶体从液相中析出并逐渐长大, 当长大

到一定尺寸时强磁场作用于该晶体上的磁晶各向异性能大到可以克服热扰动能而使晶体在液相基体中发生旋转取向后继续长大. 对于  $\text{MnSb}$  相来说, 由于其具有六方结构, 其在熔点附近的高温区域仍然具有足够强的磁晶各向异性. 包晶反应生成的  $\text{MnSb}$  相是由  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相同液相反应生成, 因此具有可以供其自由转动的介质, 这样当外加磁感应强度足够大时,  $\text{MnSb}$  同样可以发生晶体取向. 而对于从  $\text{MnSb}$  相内析出的条状  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相来说, 由于是由固态相变产生的, 所以不具备磁取向需要的可以供晶体自由转动的介质, 因此不会发生基于转动为基础的取向. 但是对于从  $\text{MnSb}$  相中析出条状  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相来说, 因为  $\text{MnSb}$  相的晶体取向状态是否对其生长行为尤其是取向行为产生影响还尚不清楚, 还不能判断这部分  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相是否也发生了晶体取向. 若要考察条状  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相同  $\text{MnSb}$  基体之间的晶体取向关系还需要借助电子背散射等技术对微小区域进行定量分析.

### 3.2 冷却速度对凝固组织和磁场效果的影响

由于冷却速度是合金凝固过程中的一个重要参数, 该参数的改变必将引起合金凝固组织的显著变化. 因此强磁场对合金凝固过程的作用效果也有可能受到冷却速度的影响. 为此进行了 0 和 11.5 T 磁场条件下 60 和 300 °C/min 冷却速度的凝固实验, 以考察冷却速度对强磁场作用效果的影响. 图 7 为  $\text{Mn-56.5 wt}\%\text{Sb}$  合金在 0 和 11.5 T 磁场条件下分别以 60 和 300 °C/min 的冷却速度凝固的微观组织照片.

由图 7 可知, 随着冷却速度的增加,  $\text{MnSb}$  基体中长条状的  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  含量逐渐增加并且粗化明显. 这是由于快速的冷却使合金包晶反应结束后很快降到室温, 这样包晶反应生成的  $\text{MnSb}$  相里富集的  $\text{Mn}$  就来不及充分扩散到已经生成的  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  枝晶中而以长条状  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  的形式在  $\text{MnSb}$  基体中析出. 另外, 施加磁场后长条状的  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  相有粗化、分布间距变大的趋势. 为了考察合金中  $\text{MnSb}$  相含量的变化情况, 分别对不同条件下凝固的合金进行了定量金相分析, 为方便比较, 将所得结果与冷却速度为 1 °C/min 的结果放在一起做成图 8.

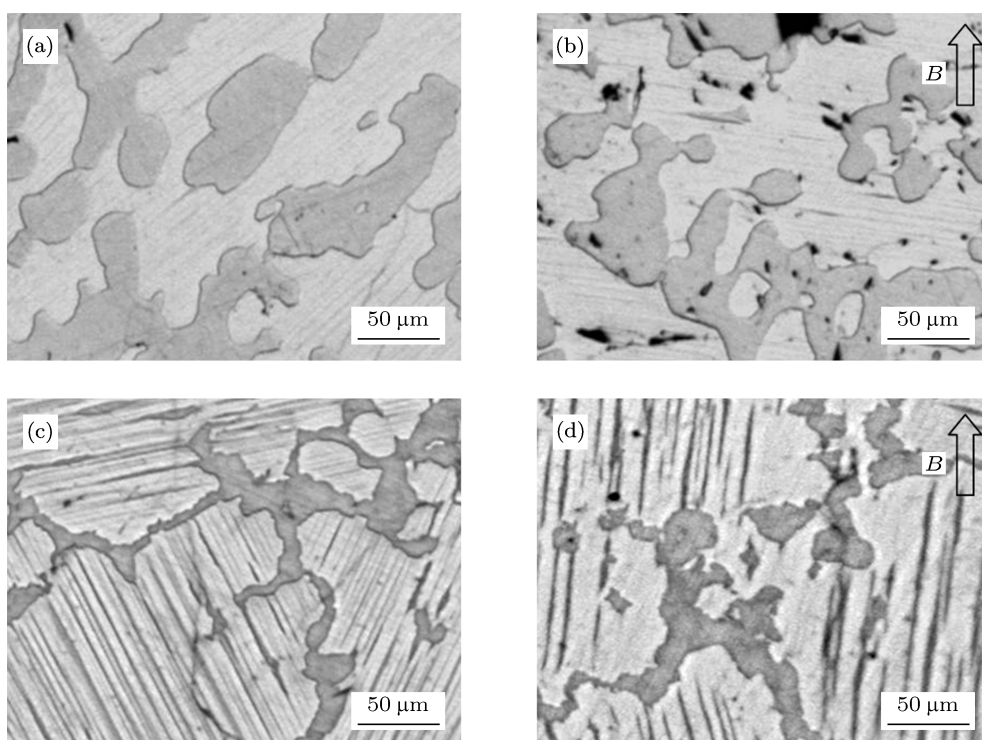


图 7 不同条件下凝固的 Mn-56.5 wt% Sb 合金的微观组织照片 (a) 0 T, 60 °C/min; (b) 11.5 T, 60 °C/min; (c) 0 T, 300 °C/min; (d) 11.5 T, 300 °C/min

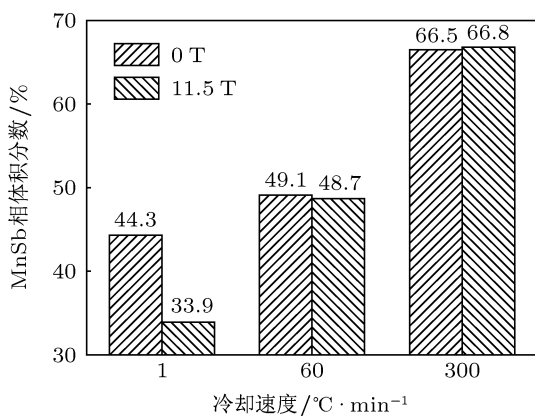


图 8 在不同磁场强度下不同冷却速度凝固的 Mn-56.5 wt% Sb 合金中 MnSb 相的体积分数

由图 8 可知, 磁场条件相同时, 随冷却速度的增加, MnSb 相的相对含量增加. 这是因为当 Mn-56.5 wt% Sb 合金以较快的冷却速度凝固时, 由于合金熔体的热量散失较快, 合金来不及形核就被迅速过冷到液相线温度以下. 因此初生相生成反应的温度区间和时间区间都将被压缩, 从而导致 Mn<sub>2</sub>Sb 相生成量减小, MnSb 相相对含量增加. 另外, 从图 8 还发现: 在 1 °C/min 的冷却速度下, 施加强磁场的 MnSb 相体积分数较不施加磁场的体积分数有明显降低; 当冷却速度增大至 60 和 300 °C/min 时, 未见

磁场对 MnSb 相体积分数的显著影响. 由此可见强磁场对 Mn-56.5 wt% Sb 合金凝固组织中 MnSb 相体积分数的影响效果随着冷却速度的增大而减弱. 这是因为当合金在强磁场下以较低冷却速度凝固时, 磁化能作为驱动力对合金相平衡产生影响的能力要大于凝固速率作为驱动力对合金相平衡产生影响的能力, 进而会表现出明显的作用效果. 而当冷却速度较快时, 合金熔体过冷作为驱动力对合金相平衡的影响能力将远远大于强磁场对合金相平衡影响的能力, 这样在较高冷却速度下, 强磁场对合金中 MnSb 相的体积分数就不会发生明显的变化.

## 4 结论

1) 强磁场使 Mn-56.5 wt% Sb 合金的液相线温度有不同程度的上升, 且该上升值随磁感应强度的增加而增加, 当所施加的磁感应强度为 11.5 T 时, 该合金的液相线温度升高大约 3 °C. 但实验未发现强磁场对包晶反应温度的影响. 分析认为, 这是由相变前后磁自由能差值的大小决定的.

2) 强磁场可以诱发包晶生成相 MnSb 的 c 轴垂直于磁场方向取向, Mn<sub>2</sub>Sb 相的 (311) 面平行于

磁场方向取向.

3) 对不同冷速凝固的 Mn-56.5 wt% Sb 合金凝固组织进行定量金相分析, 发现强磁场对合金凝固过程的作用效果受到冷却速度的影响. 当冷速为 1 °C/min 时, 强磁场使 MnSb 相体积分数明显降低.

随着冷却速度的增加, 发现强磁场对该合金凝固组织中 MnSb 相体积分数的变化影响效果减弱. 当冷速为 300 °C/min 时, 未发现施加强磁场后合金中 MnSb 相的体积分数有明显变化.

- [1] Hu B, Yan L A, Shao M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1500
- [2] Luo X H, Chen L 2008 *Sci. China E: Technol. Sci.* **51** 1370
- [3] Tang R L, Li Y, Tao Q, Li N N, Li H, Han D D, Zhu P W, Wan X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 066202
- [4] Ma Y W, Xiao L Y, Yan L G 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 2944
- [5] Tokunaga M 2012 *Front. Phys. China* **7** 386
- [6] Wang C J, Yuan Y, Wang Q, Liu T, Lou C S, He J C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3116 (in Chinese) [王春江, 苑轶, 王强, 刘铁, 娄长胜, 赫冀成 2010 物理学报 **59** 3116]
- [7] Liu Z L, Hu H Y, Fan T Y, Xing X S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1283
- [8] Oreper G M, Szekely J 1984 *J. Cryst. Growth* **67** 405
- [9] Sampath R, Zabarar N 2001 *J. Comput. Phys.* **168** 384
- [10] Samanta D, Zabarar N 2006 *Int. J. Heat Mass Tran.* **49** 4850
- [11] Chedzey H A, Hurle D T J 1966 *Nature* **210** 933
- [12] Luo D W, Guo J, Yan Z M, Li T J 2009 *Rare Metal Mat. Eng.* **38** 553 (in Chinese) [罗大伟, 郭进, 阎志明, 李廷举 2009 稀有金属材料与工程 **38** 553]
- [13] Kang J Y, Tozawa S 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 324 (in Chinese) [康俊勇, 户泽慎一郎 1996 物理学报 **45** 324]
- [14] Yuan Y, Sassa K, Iwai K, Wang Q, He J C, Asai S 2009 *ISIJ Int.* **48** 901
- [15] Koyama T 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 013006
- [16] Mikelson A E, Karklin Y K 1981 *J. Cryst. Growth* **52** 524
- [17] Li X, Ren X M, Yves F 2007 *Intermetallics* **15** 845
- [18] Wang Q, Liu T, Wang C J, Wang K, Li G J, He J C 2010 *Mater. Sci. Forum.* **638-642** 2805
- [19] Sadovskiy V D, Rodigin N M, Smirnov L V, Filonchik G M, Fakidov I G 1961 *Fiz. Met. Metalloved.* **12** 131
- [20] Choi J K, Ohtsuka H, Xu Y, Choo W Y 2000 *Scripta Mater.* **43** 221
- [21] Ludtka G M, Jaramillo R A, Kisner R A, Nicholson D M, Wilgen J B, Mackiewicz-Ludtka G, Kalu P N 2004 *Scripta Mater.* **51** 171
- [22] Zhang Y D, He C S, Zhao X, Zuo L, Esling C, He J C 2005 *J. Magn. Mater.* **294** 267
- [23] Pang X J, Wang Q, Wang C J, Wang Y Q, Li Y B, He J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5129 (in Chinese) [庞雪君, 王强, 王春江, 王亚勤, 李亚彬, 赫冀成 2006 物理学报 **55** 5129]
- [24] Wang Q, Liu T, Zhang C, Gao A, Li D G, He J C 2009 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** 014606

# Influence of high magnetic fields on phase transition and solidification microstructure in Mn-Sb peritectic alloy\*

Yuan Yi Li Ying-Long Wang Qiang<sup>†</sup> Liu Tie Gao Peng-Fei He Ji-Cheng

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 12 May 2013; revised manuscript received 18 July 2013)

## Abstract

In recent years, the application of high magnetic field in material processing has received much attention from many researchers. However, most studies focus on single-phase solidification or eutectic solidification. The effect of high magnetic field on peritectic alloy is rarely reported. In this study, the solidification experiments on a Mn-56.5 wt%Sb peritectic alloy are carried out under high magnetic fields up to 11.5 T. According to the temperature curve recorded during solidification, it is revealed that high magnetic field increases the liquidus temperature and this rise increases with magnetic flux density increasing. The liquidus temperature rises by about 3 °C when the magnetic flux density is 11.5 T. On the contrary, no obvious change in peritectic temperature is found. In addition, the solidified microstructure is analyzed by quantitative metallographic analysis and the result shows that the amount of MnSb phase decreases markedly by the application of high magnetic field. This result consists with the change of phase transition temperature. By the X-ray diffraction, it is found that the *c* axis of MnSb crystal and (311) plane of Mn<sub>2</sub>Sb are perpendicular and parallel to the direction of high magnetic field, respectively. Furthermore, the solidification experiments with different cooling rates are also carried out. The quantitative metallographic analysis reveals that the effect of high magnetic field on solidified microstructure is affected by cooling rate. With the increase in cooling rate, the effect of high magnetic field on the fraction of MnSb phase fraction is weakened.

**Keywords:** high magnetic fields, peritectic alloy, solidification, phase transition temperature

**PACS:** 81.30.Fb, 89.20.-a, 85.25.Am

**DOI:** 10.7498/aps.62.208106

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51174056, 51006020, 51271056), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB612206, 2011CB610405), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. N120509001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn