

錳鉍合金在不同热处理后的磁性研究*

鍾 文 定 楊 正

提 要

本文从实验上研究了晶粒不取向的錳鉍合金在不同热处理后的磁性。实验结果显示,这种合金有两种磁性和电性都不相同的状态(相)。用有序无序转变可以说明这两种状态间的相互变化的动力学过程。

一、前 言

MnBi 合金的饱和磁化强度随温度的变化曾有不少人研究过;但不同作者得出两类不同的结果:一类是:在液体氮至室温的范围内,饱和磁化强度 I_s 随温度的升高而急剧地降低^[1-3];另一类是:在这同一温度间隔内, I_s 的变化不很大^[4,5]。关于这种差别的原因未见有明确解释。

Heikes^[5] 将 MnBi 合金从 650°K 淬火,发现在室温下的 I_s 值比淬火前减少了 3/5 左右; Roberts^[6] 根据中子衍射的实验,认为样品在淬火前后的 I_s 的这种变化,是錳原子离开阵点而跑到点阵间隙中去的(参看图 1 的 (b)、(c))。我们觉得 MnBi 晶体点阵中錳原子位置的这种变化应对其磁性和电性发生影响;可是这方面的研究未见有人详细进行过。

我们的目的是研究经不同热处理后的 MnBi 合金在不同温度下的磁性和电性,以便揭示引起上述 $I_s(T)$ 曲线的差别的原因,并探究热处理对磁性和电性的影响。

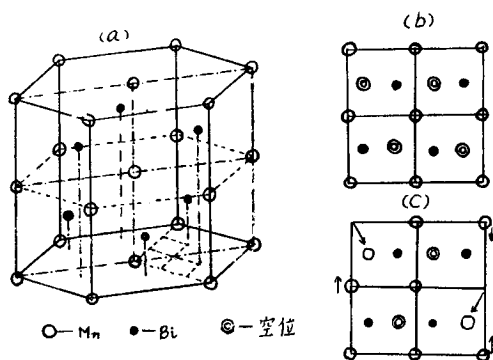


图 1. MnBi 的晶格结构(取自[4,6])

- (a) 单胞
- (b) (110) 面上原子的有序
- (c) (110) 面上原子的无序排列

二、样品的制备和测量方法

所用的 MnBi 合金是用粉末冶金法在 280—300°C 的温度下烧结而成的。据我们的经验,錳、鉍成分的比例,錳粉颗粒的大小和制备过程的热处理条件,都对合金的形成过程有很大的影响。

样品的形状是圆柱体,其直径为 6 毫米,长 33—42 毫米;它们是用烧结好的合金,未

* 1961 年 7 月 3 日收到。

經磁選,便直接加工而成。

磁化曲線的測量用沖擊法,在 Weiss 型電磁鐵和稍經修改的 Weiss 型電磁鐵上進行;修改了的磁極形狀是旋轉拋物綫型的¹⁾,其極面直徑為 50 毫米,沿磁極的軸綫上有一直徑 20 毫米的孔,以備在不同溫度下測量時放置小電爐或杜瓦瓶之用。修改了的電磁鐵,在磁極間距離為 30 毫米時,磁場可達 15000 奧斯特以上。整個測試裝置,用光譜純的鐵和鎳分別校正,誤差小於 1%。

磁化強度隨溫度的變化是在 Sucksmith 環秤²⁾上測量的。

用拋移法(即將樣品自探測綫圈中快速移出的方法)在螺綫管內測量矯頑力隨溫度的變化;由於螺綫管產生的磁場不夠大,故每次測量前,樣品都須先在電磁鐵中受 15000 奧斯特的磁場磁化後,再移入螺綫管中以備測量。

三、實驗結果

將樣品分別從 364°、380°、400° 和 420°C 淬火後,它們仍是鐵磁性的,而且電、磁性能差別很大。表 1 表示一樣品在 400°C 淬火前後於室溫下測得的磁化強度、電阻率和密度的比較。

表 1. 樣品在 400°C 淬火前後於室溫下測得的性能

性 能	淬 火 前	淬 火 後
磁化強度(高斯)($H = 10300$ 奧斯特)	212	139
電阻率 $\cdot 10^8$ (歐姆-厘米)	152	291
密度(克/厘米 ³)	7.8 ₈	7.4 ₈

圖 2 和圖 3 是樣品在 300°C 退火 52 小時(以下簡稱退火樣品)和從 408°C 淬火(以下簡稱淬火樣品)後,在不同溫度下的磁化曲綫。從圖上可以看出,在所用磁場的範圍內,退

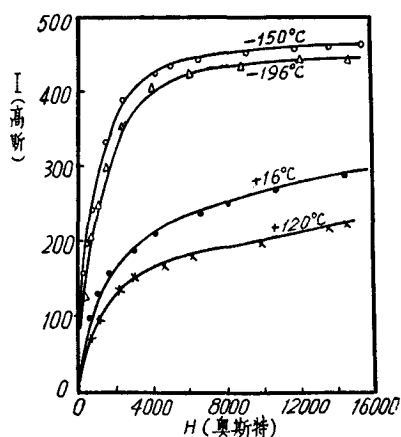


圖 2. 退火樣品在不同溫度下的磁化曲綫

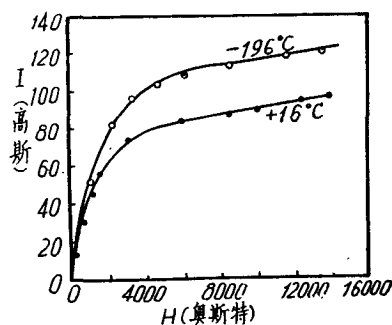


圖 3. 淬火樣品在不同溫度下的磁化曲綫

1) 拋物綫方程: $y = 2 \sqrt{x}$ 。

2) 詳見山東大學學報 1959 年國慶專號物理版,王士坡: Sucksmith 環秤的制作。

火和淬火样品在室温(16°C)下的磁化是相当困难的,磁場达到 15000 奥斯特时还未見有饱和的趋势;同时退火样品在 -196°C 时的磁化强度比在 16°C 时的大 50%¹⁾,而淬火样品則只大 25%。此外,在 -196°C 下,退火样品要比淬火样品容易磁化。

退火样品和淬火样品的矫頑力随温度的变化情况也是不相同的(图 4)。退火样品的矫頑力在 -196°C 时接近于零,此后随着温度的升高而逐渐增大。淬火样品的矫頑力在 -196°C — 150°C 間随温度的升高而降低,在 -150°C 附近达一极小值,然后随着温度的升高便急剧地增加。

图 5 示退火样品在 -196°C — $+370^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的单位质量磁化强度 σ 随温度的变化。从图上可見, σ 在 -196°C — -160°C 間是随温度的上升而增大的,在 -160°C 附近达一极大值;从 -160°C 开始至室温, σ 随温度升高而急剧下降,表现了反常现象。这些結果与 Thielmann^[1] 的結果大致相同,但与 Heikes^[5] 的結果不同(图 6)。此后在繼續升温或降温下测量,便发现在 360°C — 335°C 間有磁热滞现象。

淬火样品的单位质量磁化强度 σ 随温度的变化情况表示在图 7 上。这里,可以看出,当温度上升时, $\sigma(T)$ 曲线在 200°C 附近有一极小,在 365°C 突然下降,至 375°C 而磁性

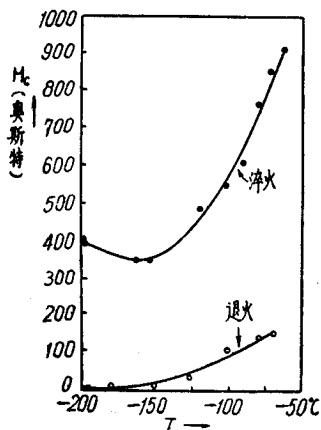


图 4. 退火和淬火样品的矫頑力随温度的变化

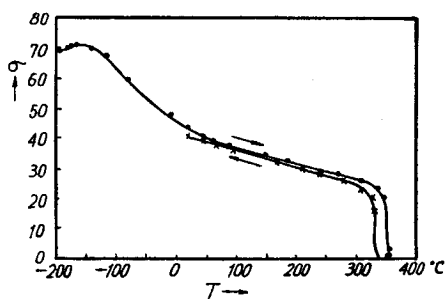


图 5. 退火样品的单位质量磁化强度随温度的变化

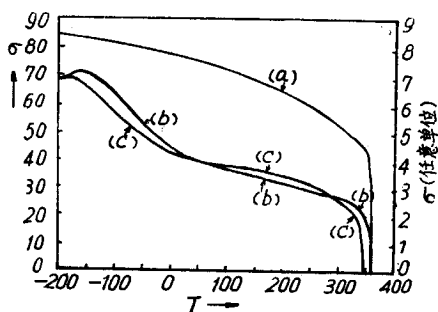


图 6. MnBi 合金的单位质量磁化强度随温度的变化
(a) Heikes 的結果 (b) 本文中退火样品上的結果
(c) Thielmann 的結果(其纵坐标为任意单位)

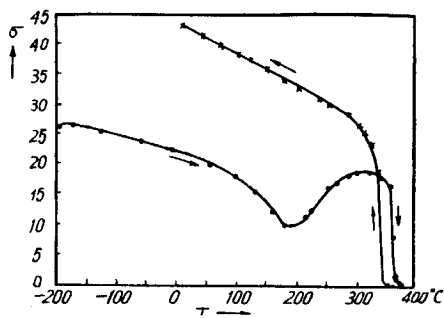


图 7. 淬火样品的单位质量磁化强度随温度的变化

1) 由于样品在室温(16°C)下磁化比較困难,所以在本实验所用的磁場范围内不能用 Weiss 趋近饱和定律外推求 I_s , 因此本文中关于样品在不同状态下的磁化强度的比較都用的是特定磁場下的值。

消失;此後當溫度回降時,磁性要到 360°C 才出現,至 340°C 突然增大;可見這裡也出現磁滯現象。溫度繼續降低,則 σ 的變化情況與升溫時所見不同。接着如進行第二次的升溫和降溫,則樣品的 $\sigma(T)$ 曲線與第一次所得的完全不同,而與退火樣品的 $\sigma(T)$ 曲線相似;不過 σ 的絕對值和磁性消失與出現的溫度,與退火樣品相比,稍有些偏離;但經過多次來回的升溫和降溫後, $\sigma(T)$ 曲線就趨於與退火樣品的曲線相一致。

圖 8 表示在不同的升溫或降溫速度下進行測量時,淬火樣品的 σ 隨溫度變化的動力學過程。由圖上可見, $\sigma(T)$ 的極小點位置與溫度變化的速度有關;速度愈小,極小點便愈向低溫方向移動,並且也愈不明顯;在最慢的速度 ($\sim 13^{\circ}\text{C}/\text{小時}$) 下,極小點在 $90^{\circ}-110^{\circ}\text{C}$ 範圍內出現。

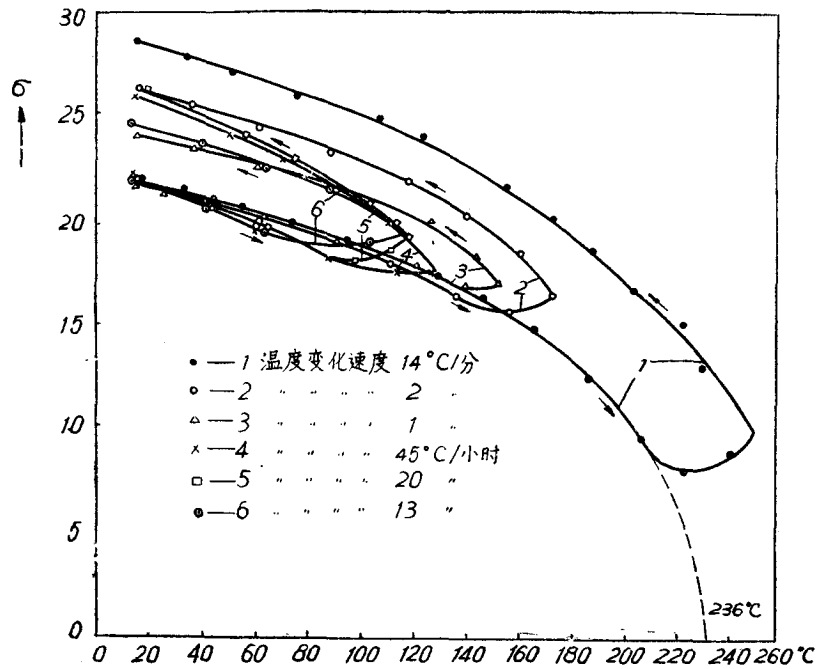


圖 8. 在不同的升降溫度下,淬火樣品的單位質量磁化強度隨溫度的變化曲線

將淬火樣品在某一溫度下回火不同時間,便可以看到樣品的磁化強度隨着回火時間的加長而增大,電阻率則隨回火時間減小,漸漸各達到一穩定值。圖 9 是淬火樣品在

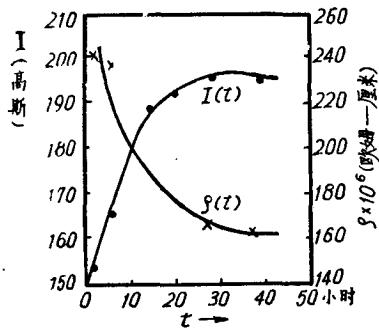


圖 9. 淬火樣品在 100°C 回火不同時間後的磁化強度、電阻率與回火時間 (t) 的關係

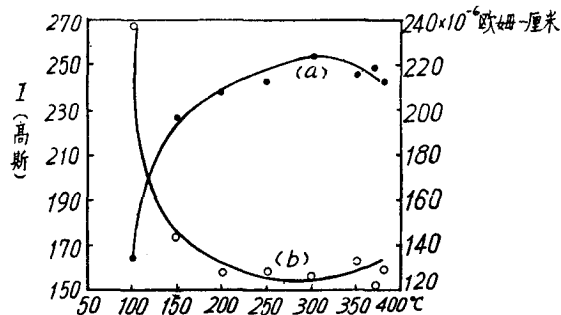


圖 10. 淬火樣品于不同溫度下回火五小時後在室溫下的電磁性能隨回火溫度的變化 (a) 磁化強度 (b) 電阻率

100°C回火不同時間后,于室温下的磁化强度和电阻率的变化曲线。

图 10 为淬火样品在不同温度下回火 5 小时后,其 I 、 ρ 与回火温度的关系。从图上可见,随着回火温度的增高,样品的磁化强度,开始很快增加,随后比较缓慢,而在 300°C 左右到达极大;与此同时,电阻率则表现出相反的变化。

四、实验结果的讨论

从上述实验结果可以看出,退火样品(300°C 退火 52 小时)的磁化曲线、 $H_c(T)$ 曲线和 $\sigma(T)$ 曲线是与淬火样品(408°C 淬火)的相应曲线很不相同的(图 2—7)。这种差别的原因可以认为就是 Roberts^[6] 所提出的、合金晶格中锰原子的排列的有序无序变化(图 1)。

淬火样品的原子排列该是无序的,其室温电阻率 ρ 比淬火前大 90%,达到了 291×10^{-6} 欧姆-厘米,而磁化强度和密度比淬火前分别小 35% 和 5%。将淬火样品在低于超结构转变点 T_c 较远的某一温度下回火不同时间,则原子排列的趋于有序化便使电阻率减小、磁化强度增加(图 9)。回火温度愈接近 T_c ,则有序化过程进行得愈快,从而 I 和 ρ 也在相同的回火时间内变化愈大。回火温度接近 T_c ,则有序程度开始破坏,因而电阻率重新增大,而磁化强度重新减小。从图 10 似乎可以认为,从有序向无序的变化开始于 300°C 左右。

由于从无序到有序的动力学过程伴随着磁化强度的增加,所以在低于 T_c 的温度下测量淬火样品的 $\sigma(T)$ 时, σ 并不单调地随温度的升高而降低;相反地,在某一温度时 σ 反而增大,以致出现极小点(图 7)。这现象说明,此时样品内原子排列的有序化所产生的磁化强度增加大于温度上升所引起的磁化强度减少。测量过程中温度上升的速度愈快,则因原子排列的有序化愈缺少时间进展,因而 $\sigma(T)$ 上极小点的出现便愈相应于较高的温度(图 8);也就是说,这时的 $\sigma(T)$ 便愈近于无序相的磁化强度随温度的变化。将升温速度最快的 $\sigma(T)$ 曲线延伸至 $\sigma = 0$,便近似地得出无序相的居里点¹⁾,即约为 236°C。从图 8 还可以看到,从无序向有序的转变开始于 90°—110°C。

退火样品的磁化曲线和 $\sigma(T)$ 曲线在液体氮温度至室温范围内变化很大(图 2、5),而且不同作者得到不同结果(图 6),其原因看来主要是与样品的磁化过程有关。因为据 IIIyp^[7] 等人的观察,在室温下,不同大小的 MnBi 晶粒具有不同的磁畴结构:晶粒大小在 50 微米以上的,为多磁畴结构;在 10—15 微米的,为过渡磁畴结构;在几个微米以下的,为单磁畴结构;但在液体氮温度下,上述大小的晶粒都具有多磁畴结构。另外,据均匀转动磁化过程的简单理论,只具磁晶各向异性的单磁畴微粒达到饱和的磁场为 $H_s \approx 2K/I_s$ (K ——磁晶各向异性常数);设 MnBi 在室温的 $K \approx 12 \times 10^6$ 尔格/厘米³, $I_s \approx 600$ 高斯,则由此估计 $H_s \approx 40000$ 奥斯特。我们的样品内必然包含着不同大小的晶粒,故根据上述,在室温下应同时存在着不同类型的磁畴结构(多畴、过渡畴和单畴),这时欲使样品饱和磁化,外磁场约需 40000 奥斯特。所以,在我们的实验中,所用最高磁场(15000 奥斯特)还不能使样品饱和磁化。而在液体氮温度下,由于样品内颗粒都具有多磁畴结构,所

1) Heikes^[5] 用同样方法得出无序相的居里点为 $197^\circ \pm 20^\circ\text{C}$,与本文结果不符,其原因可能与测量时的升温速度和样品的原始状态彼此不同有关。

以磁場在 7000 奧斯特時已能使樣品飽和磁化了(圖 2)。由此可見,在液體氮至室溫的範圍內, $\sigma(T)$ 變化很大的原因是實驗中所用的磁場不夠大,它不能使樣品在任何溫度下都飽和磁化。換言之,如果所用磁場足夠強,能保證在任何溫度下都使樣品飽和磁化的話,則 $\sigma(T)$ 在液體氮至室溫間的變化應較平緩(如圖 6a 所示)。

退火樣品的矯頑力隨溫度的變化(圖 4),大體上可用磁晶各向異性常數隨溫度的變化來說明。但淬火樣品的 $H_c(T)$ 的變化則比較複雜,尚須進一步研究。

最後,作者感謝 В. В. Парфёнов 專家在實驗工作過程中的指導;同時在實驗中還得到王士坡同志和蘭州大學物理系磁學專門化部分同學的幫助,特此志謝。

參 考 文 獻

- [1] Thielmann, K. *Ann. der Phys.*, **37** (1940), 41.
- [2] Гальперин, Ф. М. *ДАН. СССР*, **75** (1950), 647.
- [3] Kondo, K. *J. Phys. Soc. (Japan)*, **5** (1950), 26.
- [4] Guillaud, C. *J. Phys. Rad.*, **12** (1951), 223; 492.
- [5] Heikes, R. *Phys. Rev.*, **99** (1955), 446.
- [6] Roberts, B. *Phys. Rev.*, **104** (1956), 607.
- [7] Шур, Я. С., Штольц, Е. В., Марголина, В. И. *ЖЭТФ*, **38** (1960), 46.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА MnV ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Чжун Вэнь-дин Ян Чжэн

Резюме

Экспериментально изучены магнитные свойства магнитно-изотропного сплава MnV после термообработки при различных условиях. Показано, что в сплаве MnV существует две фазы с разными магнитными и электрическими свойствами. Кинетика фазового превращения объясняется превращением порядка и беспорядка.