

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2022.08.012

磁场下金属熔体物性测量的研究进展

任艳龙^{1,2}, 刘铁¹, 苗鹏^{1,2}, 郭晓玉^{1,2}, 刘文朝^{1,3}, 王强¹

(1. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 3. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 金属熔体的物理性质影响着固态组织的宏观性能, 对凝聚态物理、材料科学和材料制备工艺等领域都有着十分重要的意义。而磁场作用下金属熔体物性测量的研究, 则有助于开发新型电磁冶金和材料过程控制技术, 并为磁场在其他领域的应用提供指导。本文从研究方法和研究现状两个方面, 综述了磁场下金属熔体物性参数(接触角、电阻率、相变温度、磁化率、扩散系数)测量的研究进展, 着重介绍了磁场下物性测量的设备开发和实验研究, 并对该领域的未来发展提出了展望。

关键词: 磁场; 金属熔体; 物性测量; 设备

中图分类号: TG113.22

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)08-0678-12

Research Progress on Measurement of Physical Properties of Metal Melts under Magnetic Field

REN Yanlong^{1,2}, LIU Tie¹, MIAO Peng^{1,2}, GUO Xiaoyu^{1,2}, LIU Wenzhao^{1,3}, WANG Qiang¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The physical properties of metal melts affect the macroscopic properties of solid state structures, which are of great significance to the fields of condensed matter physics, materials science and materials preparation technology. The study on the measurement of the physical properties of metal melts under magnetic field is helpful to the development of new electromagnetic metallurgy and material process control technology, and can provide guidance for the application of magnetic field in other fields. In this paper, the research progress of the measurement of physical property parameters (contact angle, resistivity, phase transition temperature, magnetic susceptibility, diffusion coefficient) of metal melts under magnetic field is reviewed from the aspects of research methods and research status. The development of equipment and experimental research of physical property measurement under magnetic field are emphasized, and the future development direction of this field is prospected.

Key words: magnetic field; metal melt; physical property measurement; equipment

金属熔体作为固态金属材料的母相, 其物理性质和结构对凝固过程及固态组织的宏观性能有着很大的影响。探索金属熔体的性质和结构及其相互关系对凝聚态物理、材料科学、材料制备工艺等领域都具有重要的意义^[1-2]。同时, 两相间的化学反应动

力学、相分离、传热传质现象、熔体内部对流、加热效率和凝固效果都取决于熔体的物理性质^[1]。因此, 为了改进工艺参数需要对熔体物性有更清晰地认识。

通过施加外场影响凝固过程中的形核与长大来调控金属凝固过程, 已成为材料制备的研究热点。而随着超导材料、低温和真空技术的发展, 可以很容易地实现 10 T 数量级的强磁场^[3]。磁场作为一种高能物理场, 可以作用至物质的原子尺度, 呈现出全新的物理和化学效应。学者们通过研究发现, 磁场能极大地影响熔体对流^[4]、浓度分布^[5]、扩散^[6]、粒子分布^[7]、晶体取向^[8]、相变动力学^[9]以及材料微观结构和性能^[10]。经过不断发展, 强磁场材料科学的研究重点逐渐从探索磁场的作用效果向揭示磁场作用机制和模拟预测磁场影响转变^[11]。大量理论分析和实验研究表明, 磁场会改变材料的物性参数, 如接触角^[12]、电阻率^[13]、相

收稿日期: 2022-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(52127807); 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS202101)

作者简介: 任艳龙(1997—), 硕士研究生, 研究方向: 强磁场下的金属凝固行为。电话: 15903661466,

Email: 1970716626@qq.com

通讯作者: 刘铁(1975—), 教授, 研究方向: 强磁场下合金凝固行为及其组织控制, 新能源材料制备, 电磁流体力学理论及其应用。电话: 024-83685967,

Email: liutie@epm.neu.edu.cn

变温度^[14]、磁化率^[15]、扩散系数^[16]、黏度^[17]和热导率^[18]。这些研究结果为材料电磁制备提供了新思路,同时有助于分析磁场调控凝固过程的微观机制,但是磁场下金属熔体的物性参数变化规律还尚不清楚,有必要展开深入研究。

本文对磁场下金属熔体的重要物性参数,如接触角、电阻率、相变温度、磁化率和扩散系数的研究进展进行了归纳总结。介绍了金属熔体物性测量和材料电磁过程研究的重要性;重点讨论了不同物性测量的主要方法、设备开发以及研究成果;对磁场下金属熔体的物性测量研究进行了总结和展望。以期研究上述物性参数在磁场下的变化规律,开发新型电磁冶金和材料过程控制技术,以及为磁场在其他领域的应用提供指导。

物性测量研究是一个涉及众多领域的重要问题,不同的物性都有其独特的理论基础、测量原理及研究方法^[19]。在对不同的金属熔体物性进行研究时,需根据材料体系的特点和测试要求选择相应的测量方法和设备类型。下面对目前磁场下金属熔体接触角、电阻率、相变温度、磁化率和扩散系数的测量方法及研究现状,分别做具体介绍。

1 磁场下接触角测量

金属熔体与固体基底之间的润湿行为在材料制备与加工过程中具有重要作用,是当今材料科学研究的重点之一^[20-21]。而熔体在固体材料表面上的接触角,是衡量熔体与材料之间润湿性能的重要参数。追求更好的润湿状态,即更小的接触角,在许多领域都非常重要,比如金属基复合材料制造、焊接、电子封装及涂层等^[22]。明确磁场对金属熔体与固体材料间润湿行为的影响,揭示磁场影响材料之间润湿性的作用机制将有助于改进磁场凝固技术、开发新型复合材料以及促进相关领域的发展。由于熔体/固体基底润湿体系的多样性,磁场对接触角的影响也各不相同。为此,学者们提出了不同磁场下金属熔体接触角的测量方法,如座滴法、改良座滴法^[23-24]。

1.1 座滴法

座滴法^[25]是将金属置于基底表面的几何中心位置,然后加热至指定温度使金属熔化,利用高速摄像机记录金属在水平基底表面上的熔化和保温过程,再通过图像处理软件得到金属在润湿过程中的接触角。大多数金属熔体与基底间接触角的测量都可使用座滴法。座滴法能够观察金属熔体在基底上动态熔化和铺展的过程,且对液滴的尺寸没有严格要求,然而实际测量过程中要避免重力影响材料之

间真实的润湿性,以及防止金属熔体在高温环境下发生氧化^[26-27]。

为了研究在润湿过程中强磁场对润湿性的影响,Xiao等^[28]将座滴法和强磁场技术相结合,研发出强磁场下金属熔体接触角的测量设备,如图1所示。该设备主要包括超导磁体、加热体、CCD(Charge Coupled Device 电荷耦合器件)相机和真空系统等装置,采用304不锈钢、铜合金及聚氯乙烯等抗磁性材料,保证设备不易被磁化。实验研究了无磁场和6 T强磁场下Al和Sn熔体在多晶Al₂O₃基底上接触角的变化情况,发现在强磁场作用下,两种熔体在Al₂O₃基底上的接触角减小,说明强磁场能够改变金属熔体在固体基底表面的润湿行为,如图2所示^[22]。为探究强磁场作用机理,进一步研究了强磁场环境下Al/AlN、Al/SiO₂、Sn/SiC、Sn/C和Sn/Mo体系的接触角变化,发现与无磁场条件下相比,磁场使得上述体系的接触角均有不同程度的降低,材料润湿性提高^[12]。通过对强磁场的作用机制和实验结果分析可知,强磁场是通过影响粘度、元素迁移、磁能和界面张力来改变金属熔体和固体基底体系的润湿性^[29]。

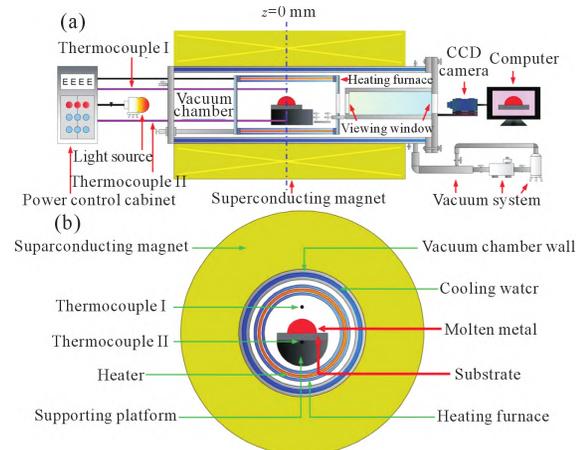


图1 强磁场下金属熔体在固体基底上的润湿行为观测装置示意图^[28]

Fig.1 Schematic diagrams of the overall setup designed to measure the wetting behavior of metal melt on solid substrates under high magnetic field^[28]

1.2 改良座滴法

改良座滴法^[30-31]是将液态样品通过滴落管滴到固体基底上,降低了样品蒸发及氧化对润湿过程的影响。改良座滴法实验标准严格,对材料体系有一定限制,要求液态样品与滴落管不反应,且两者间润湿性较差。同时还要注意控制液态样品出口与基底之间的距离,避免出现样品不能顺利脱落、样品在基底表面振动及飞溅等现象,否则难以对接触角进行精确测量。

Liu等^[32]通过梯度磁场模拟微重力环境,开发了

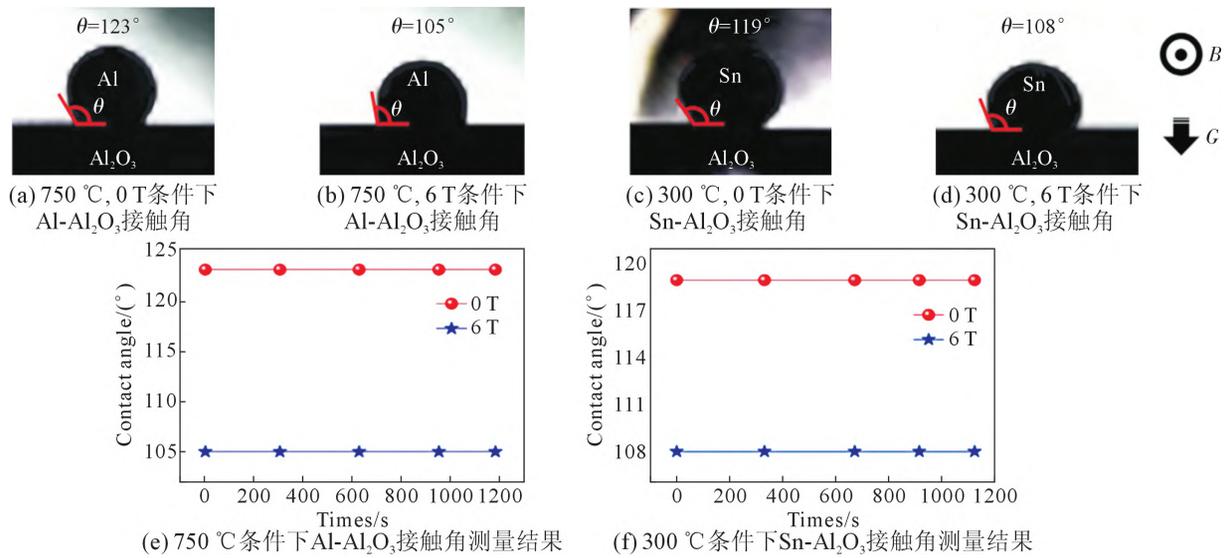


图2 不同条件下不同熔体在基底上的图像及测量的接触角随时间的变化^[22]

Fig.2 Images of different melts on the substrate under different conditions and variation of measured contact angle with time^[22]

悬浮液滴与固体基底之间接触角的测量装置,实现了水和有机物等常温液体与固体基底间润湿过程的在线观测,以及接触角的直接测量。在乙二醇与聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PPMA)基底的润湿性研究中发现,磁场环境下体系的接触角增大,润湿性降低。然而,该测量装置是通过超导磁体产生的梯度磁场来模拟微重力环境,磁场对于材料润湿性的影响难以分析。Li等^[33]将改良座滴法和强磁场相结合,开发出适用于稳恒强磁场环境下常温液体与固体基底之间接触角的测量装置。设备主要由3部分组成:液滴采样、图像采集和支撑系统,其中采样系统包括注射塑料针、注射管和注射器,且部件多采用抗磁性材料。在此基础上对设备进行升级改造,开发了适用于常温金属熔体与固体材料之间接触角的测量装置,如图3所示。实验分别研究了液态金属 Ga-In-Sn 与 Cu 和 SiO₂ 固体基底之间的润湿性,在强磁场环境下,液态金属 Ga-In-Sn 与两种基底之间的接触角明显增大,材料的润湿性降低,且接触角随磁感应强度的增大而增大,如图4所示。对机理的分析表明,金属熔体与固体间的润湿

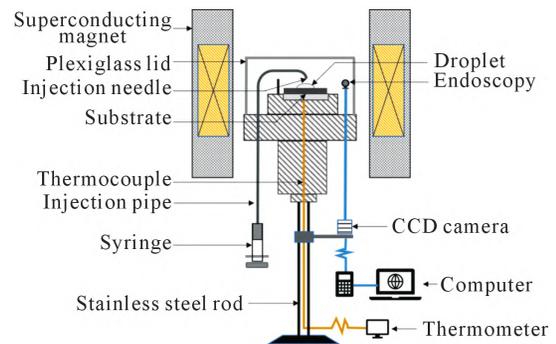


图3 磁场下改良座滴法测量接触角装置示意图^[33]

Fig.3 Schematic of the device for measuring contact angle by modified sessile drop method under magnetic field^[33]

性由界面张力决定,由于界面张力与黏度存在一定关系,强磁场则通过改变熔体的黏度影响界面张力,因此将润湿性的降低归因于强磁场中液态金属 Ga-In-Sn 界面张力的增加^[34]。

2 磁场下电阻率测量

电阻率是表示物质电阻特性的物理量,不仅与物质的种类有关,还受温度、压力和磁场等外界因素影响^[35]。在铸造或晶体生长过程中,磁场通过洛伦兹

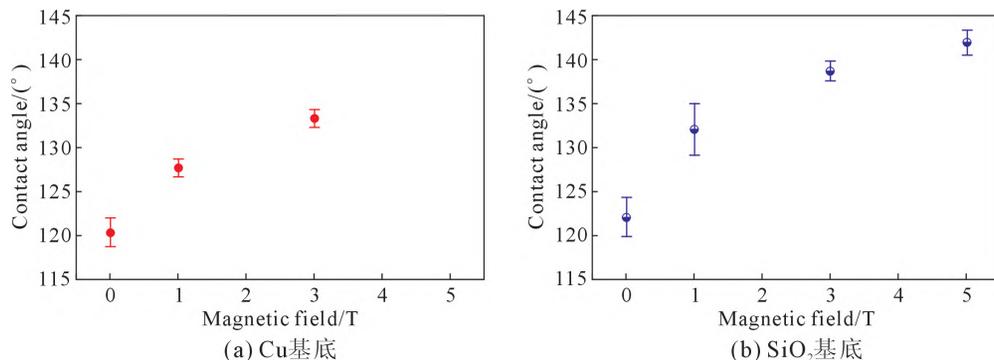


图4 Ga-In-Sn 在 Cu 和 SiO₂ 基底表面的接触角随磁场强度的变化^[34]

Fig.4 Variation of contact angle of Ga-In-Sn on Cu and SiO₂ substrate with magnetic field intensity^[34]

力、热电磁对流和磁化能等影响和控制熔体的流动,而这些力和能均与电阻率有关。目前,有关磁场下金属熔体的电阻率的研究鲜有报道,使得无法对磁场的作用效果进行精确地定量分析和模拟计算。此外,金属熔体结构的变化对于材料组织性能有着决定性作用,而电阻率作为结构的敏感参数能准确反映结构的变化,因此研究磁场下金属熔体的电阻率尤为重要^[36]。电阻率的测量方法主要分为接触法和非接触法,其中接触法主要包括范德堡法、直流四电极法;非接触法主要包括旋转磁场法、涡流损失法、电容法和微波法^[37]。而磁场下金属电阻率的测量实验还处于探索阶段,现有的研究通常采用直流四电极法和范德堡法。

2.1 直流四电极法

直流四电极法^[37]是将4根电极水平插入熔体,两侧电极测量通过的电流*I*,内侧2个电极则测量电压 ΔU ,在样品截面积*S*和长度*L*已知的情况下,代入公式(1)即可得到电阻率 ρ 。直流四电极法具有测量精度高,实验方法简单,设备投资小等优点,并且可以在磁场作用下进行测量。但是用于测量的电极需采用高熔点材料,在高温下性质稳定,且不和待测金属熔体发生反应。

$$\rho = \frac{S \cdot \Delta U}{LI} \quad (1)$$

张建峰等^[13]根据直流四电极法搭建了简易的金属熔体电阻率测量设备,该设备主要由电磁场系统、

测量系统和数据采集系统组成,如图5所示。在不同温度下测量 Sn-20%Pb 合金电阻时,沿纵向施加交流磁场。对于固态样品,无论是在室温还是在接近固相线的温度,施加交流磁场后电阻值均呈现周期性变化,学者认为这是交流磁场在电流回路中产生的电磁感应造成的。而对金属熔体施加电磁场后,电阻开始逐渐增大,停止施加磁场后,增大的电阻维持一段时间不变,又缓慢恢复到施加磁场前的初始值(图6)。对机理的分析表明,交流磁场通过电磁搅拌作用影响了合金熔体的微观结构,熔体中的原子团簇变小,使富 Sn 区中 Pb 元素的含量增加,从而使系统无序度增大,这可能是导致电阻增大的主要原因。

2.2 范德堡法

范德堡法^[38]可用于测量任意形状、厚度均匀的薄膜样品,其中实验样品厚度必须远小于样品的宽度和长度。在样品侧边布置4个对称的电极,测量电阻率时,依次在一对相邻的电极通电流,另一对电极之间测电位差,分别得到电阻 $R_{43,12}$ 和 $R_{14,23}$ 。如果厚度 *d* 是已知的,代入公式(2),可以确定材料的体积电阻率 ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{43,12} + R_{14,23}}{2} f\left(\frac{R_{43,12}}{R_{14,23}}\right) \quad (2)$$

学者们通过开发特殊仪器进行了磁场下材料电阻率的相关研究。美国 Quantum Design 公司开发的综合物理性能测量系统 (Physical property measurement system, PPMS),集成了全自动的电学、磁学、热学甚

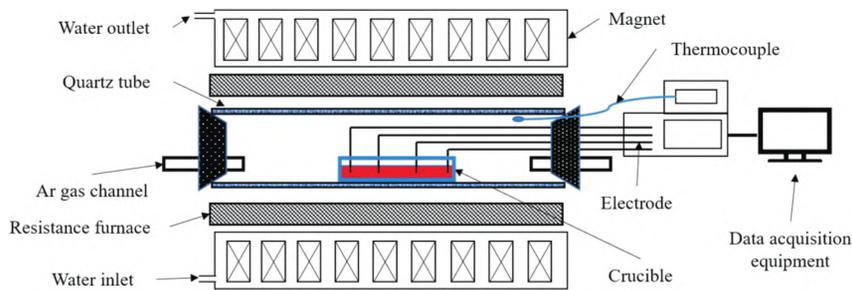


图5 直流四电极法示意图^[13]
Fig.5 Schematic diagram of direct current four-electrode method^[13]

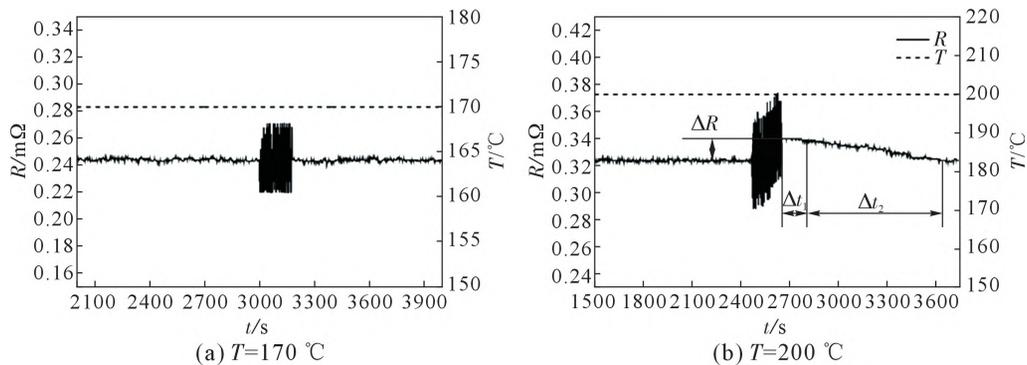


图6 交流磁场对 Sn-20%Pb 合金电阻的影响^[13]
Fig.6 Effect of alternating current magnetic field on resistance of Sn-20%Pb Alloy^[13]

至形貌观测等各种物性测量手段,其测量金属电阻率的原理便是范德堡法^[39-40]。PPMS 主要包括温度控制平台、磁场控制平台、真空系统和磁屏蔽系统等,已经成为凝聚态物理等领域不可缺少的研究设备,如图 7^[39]所示。Khlifi 利用 PPMS 系统研究了钙钛矿 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在 0~5 T 磁感应强度下的电阻率温度依赖性,发现磁场的施加使得钙钛矿的电阻率呈下降趋势^[41]。虽然 PPMS 能够提供最大 16 T 的强磁场环境,但其目前主要用于温度为 1.9~400.0 K 材料的物性研究,还无法实现高温金属熔体的电阻率测量。

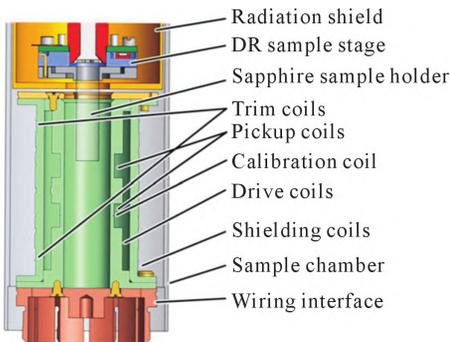


图 7 PPMS 设备示意图^[39]
Fig.7 Schematic diagram of PPMS equipment^[39]

3 磁场下相变温度测量

相变温度是指物质在不同相之间转变时的临界温度,测量强磁场下材料的相变参数,对于解释和理解凝固、再结晶及沉淀过程中许多新现象具有重要的意义^[43-44]。同时相图是材料科学研究和材料设计的基础,相平衡在磁化能作用下会发生不同程度变化^[45]。构建磁场条件下的合金平衡相图,可为磁场下的实验设计和材料设计提供指导,推动强磁场材料科学研究的发展。目前磁场下金属熔体相变研究的方法主要有直接测温法、差热分析法、受力法等。

3.1 直接测温法

直接测温法^[46]是利用热电偶记录试样在匀速升温或降温过程中的温度曲线,当有相变发生时,温度曲线会偏离原来的线性关系;当相变结束时,温度曲线又恢复成线性。直接测温法一般是将热电偶与试样直接接触,对热电偶和试样都会产生不同程度的污染,并且在很多情况下,温度曲线上的相变起始点不明显,进而导致获得的结果误差较大。

Liu 等^[47]设计了磁场下相变温度测量实验装置,该装置基于超导磁体可产生最大磁感应强度为 12 T 的磁场,在磁体中安装了升温温度可达 1 473 K 的电阻炉,用于熔化试样(图 8)。实验选取二元 Mn-Sb 合金系作为研究对象,在该合金系的共晶区域分别

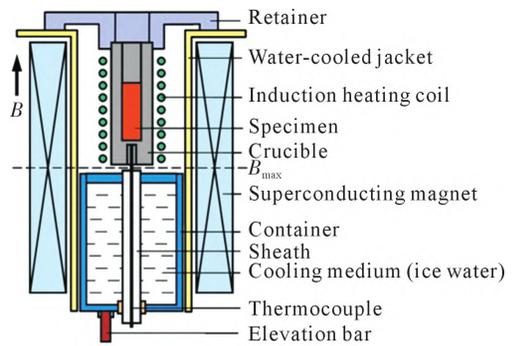


图 8 磁场下相变温度测量装置示意图^[47]
Fig.8 Schematic diagram of phase change temperature measurement device under magnetic field^[47]

选取具有代表性的 Mn-89.7% Sb、Mn-90.4% Sb 和 Mn-95.2% Sb 合金和纯 Sb 进行考察。采用热电偶直接测温,结合定量金相分析的方法考察了 11.5 T 的强磁场对该合金系凝固过程中相变温度的影响。通过比较有无磁场时的冷却曲线发现,强磁场使得各成分的 Mn-Sb 合金的共晶温度普遍升高(约 1 °C),但是液相线温度的变化却没有显示出明显的规律性,如图 9 所示^[48]。

3.2 差热分析法

差热分析法(Differential thermal analysis, DTA)^[43]是将样品以恒定速率进行升温 and 冷却处理,在加热熔化和冷却结晶过程中,可以检测到吸热峰和放热峰,进而确定材料的相变温度。差热分析法是一种广泛用于相变检测的方法,具有较高的精度和灵敏度,可以精确获得磁场下物质相变的热力学和动力学参数^[46]。

磁场作用下凝固过程中出现的许多新现象吸引了研究者的关注,而与相变有关的热效应则研究较少,缺乏磁场下相应的热分析仪器是主要的原因之一。Inaba 等^[49-50]基于差热分析法开发了较高分辨率和灵敏度的强磁场差示扫描量热仪,成功用于测量磁场下 $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 和 H_2O 等常温物质的相变温度,但实验结果与理论预测存在较大的差异。Long 等^[14]开发了最高磁感应强度 12 T 的强磁场差热分析仪,该装置由超导体磁体、电阻炉、温度控制器和温度采集系统组成。研究发现,在相同的加热冷却速率下,施加强磁场降低了纯 Al 和纯 Zn 的相变温度^[3]。对机理的分析表明,在强磁场作用下熔体/坩埚界面自由能的降低,导致非均匀形核接触角的增大,从而增强过冷度。此外,由于洛伦兹力的作用,熔体原子迁移速率的降低也对过冷度的变化起重要作用^[14,44,51-54]。Koyama 等^[55]利用差热分析法开发了磁场下相变温度测量装置,如图 10 所示。该装置的加热炉装配在磁体内部,在炉内中心位置并列布置 2 个铂坩埚,坩埚通过刚

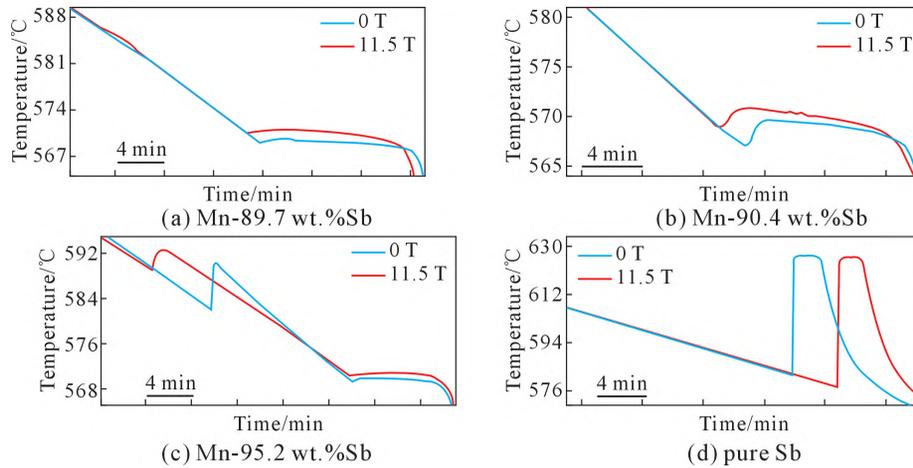


图9 无磁场和 11.5 T 强磁场下样品典型冷却曲线^[48]

Fig.9 The typical cooling curves of the samples in non-magnetic field and 11.5 T strong magnetic field^[48]

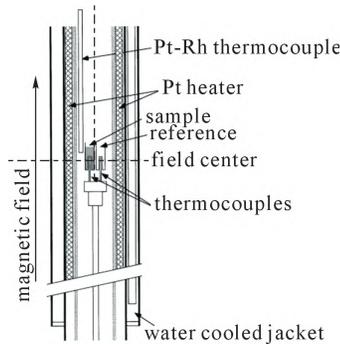


图 10 强磁场差热分析仪示意图^[55]

Fig.10 Schematic diagram of high magnetic field differential thermal analyzer^[55]

玉管支撑,分别盛装测试试样和参比试样。试样温度则通过放置在坩埚底部小孔内的热电偶测量,采用 DTA 信号测定试样与参比物的温度差,并将信号通过放大器放大约 2 500 倍。利用超导强磁体(最大磁感应强度 26 T)和混合磁体(最大磁感应强度 45 T)考察了强磁场对 Bi-Mn 合金在凝固过程中高温相包晶转变温度 T_m^{HTP} 和磁性相转变温度 T_t 的影响规律,通过比较各个磁场条件下的放热峰位置,发现磁场对 Bi 的熔点温度 T_m^{Bi} 没有明显的影响。但是,磁性相转变温度 T_t 却随着磁感应强度的增加逐渐向高温

方向移动。另外,在磁感应强度较大的区域内,高温相包晶转变温度 T_m^{HTP} 也朝着高温方向有一定程度的移动,如图 11 所示^[45]。

3.3 受力法

受力法^[46]是利用材料发生相变时,在梯度磁场下受到的磁化力也会发生改变,通过测量物质的磁化率以及磁化力的变化检测相变的发生。具体原理如下:

$$F_m = \chi \cdot B_z \cdot \frac{dB_z}{dz} \quad (3)$$

式中, F_m 表示磁化力; χ 为磁化率; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m; B_z 是 z 方向上的磁感应强度。由此式可以看出,在磁场一定的情况下,即参数 $B_z(dB_z/dz)$ 是确定的,磁化力只与物质的磁化率有关。通常相变会导致磁化率发生突变,故在相变过程中,磁化力也会相应的变化,进而确定相变温度^[56]。受力法的测量精度高,但原理复杂,多用于强磁性材料的相变温度测量。

Ren 等^[56]研发了受力法测量强磁场下金属熔体相变温度的设备。设备中石墨坩埚用铜线悬挂在炉内磁力最大的位置,铜线另一端与应力计连接;将热电偶插入坩埚中,检测试样的温度,使用记录仪同时记录应力计和热电偶的所有信号。研究发现,随着

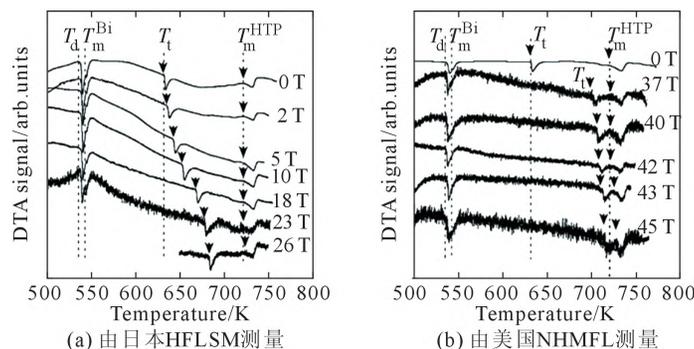


图 11 0~45 T 磁场条件下试样在升温过程中的典型 DTA 曲线^[45]

Fig.11 The typical DTA curves of the samples under 0~45 T magnetic field during the heating process were obtained^[45]

磁感应强度的增加, Bi-Mn 合金发生包晶反应的温度明显升高, 在 10 T 磁场下, 升高约 20 °C。Onogi 等^[57]利用法拉第法测量了 Bi-Mn 合金在强磁场作用下升温阶段中的磁化过程, 由此得到磁性相转变温度 T_i 。图 12 所示为基于法拉第法的实验装置, 该装置主要包括超导强磁体、电容单元和温度控制系统, 能提供的磁感应强度和温度条件分别为 0.4~10.0 T 和室温至 673 K; 整个电容都覆盖有黄铜屏蔽层, 样品置于氮化硼样品架中, 使用热电偶和安装在样品架附近的纳伏计测量样品温度。图 13 所示为 Mn-Bi 合金相变温度 T_i 随磁感应强度的变化, 在 0~10 T 范围内, T_i 随着磁感应强度的增大而线性升高, 该实验结果与 DTA 实验结果一致。

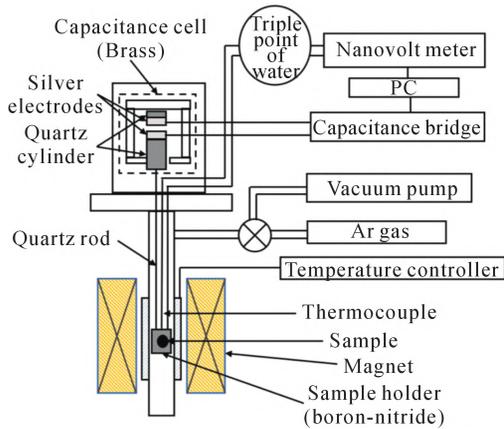


图 12 强磁场下受力法测量磁化设备示意图^[57]
Fig.12 Schematic diagram of magnetization equipment measured by force method under high magnetic field^[57]

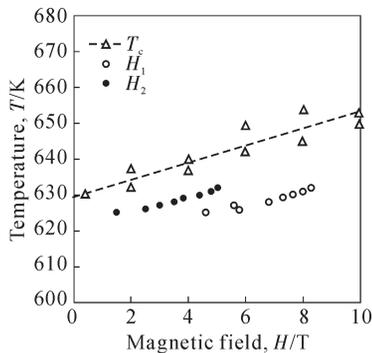


图 13 不同磁感应强度下磁相变温度变化^[57]
Fig.13 Magnetic field dependence of the magnetic phase transition temperature, T_c (open triangles) and metamagnetic transition fields, H_1 (open circles) and H_2 (solid circles) of Mn-Bi. The broken line indicates the result determined by least squares calculation for T_c ^[57]

4 磁场下磁化率测量

磁化率^[58-59]是表征材料磁性能的重要参数, 通过磁化率的测量可以了解组成材料的磁性原子数、原子磁矩等有关材料微观结构的信息。同时磁化力、磁力矩、磁偶极子相互作用和磁化能等均与熔体的磁

化率有关, 探究磁场下金属熔体磁化率的变化有助于对凝固科学基本理论及技术原理的深入认识。测量物质磁化率的方法很多, 根据不同测量原理衍生出了振动样品磁强计、提拉样品磁强计、超导量子干涉器件磁强计和磁光克尔效应磁强计仪器等^[60]。这些仪器主要用于固态物质的变温过程及室温液体磁化率的测量, 且仪器能产生的磁感应强度较小。测量金属熔体磁化率的方法主要有法拉第磁天平法和导电电子自旋共振法。

4.1 法拉第磁天平法

法拉第磁天平法^[61]是测量材料磁化率的常用方法, 通过测量样品在非均匀磁场中所受的磁力, 从而得出磁化率数值。当样品处在一梯度磁场 \vec{H} 中, 则受到磁力 \vec{F} :

$$\vec{F} = (\vec{M} \cdot \text{grad}) \vec{H} \quad (4)$$

式中, \vec{M} 为样品的磁化强度。假定磁化均匀, 并控制外加磁场的大小和方向, 则式(4)转化为式(5):

$$F_z = \mu_0 \chi m H_0 \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \quad (5)$$

式中, F_z 为样品所受的轴向磁力的大小; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m; χ 为样品单位质量的磁化率; m 为样品质量; H_0 为磁场强度; $\frac{\partial H}{\partial z}$ 为样品所处位置的磁场强度在 z 方向上的梯度, 利用天平精密测量力 F_z 的大小, 得出样品磁化率^[61-62]。法拉第法主要适用于测量强磁性材料的磁化率, 根据磁天平的测量原理, 要减小质量误差、磁场梯度不均匀和样品退磁等因素对测量结果准确性的影响。

Terzieff 等^[63]利用法拉第磁天平法测量了一系列合金在熔融状态下的磁化率。实验发现 Al-In 合金在液态下呈抗磁性, 其磁化率与 Al 原子个数呈线性关系。但是, 采用感应线圈加热方式产生的电磁场与超导强磁体相互作用, 影响磁化率的测量精度。Wang 等^[64]采用碳化硅加热元件, 在超导磁体过冷平台上搭建 1 个加热炉, 通过调节加热炉的位置, 可实现过冷平台在均匀磁场和梯度磁场之间的转换, 结合高精度的磁力天平, 开发了过冷熔体磁化测量装置, 如图 14 所示。在 1.56 T 的磁感应强度下测量了 $\text{Co}_{81.5}\text{B}_{18.5}$ 合金磁化强度随温度的变化, 发现在加热过程中, 随着温度的升高, 磁化强度首先迅速降低, 尤其是当接近铁磁性 Co 相的 T_c (1 250 K) 时; 之后, 在 1 380 K 左右出现第 2 次异常磁化下降, 刚好低于纯 Co 的 T_c (1 394 K) (图 15)^[15]。通过对机理分析研究, 认为磁化率的异常改变可能是由于熔体内部发

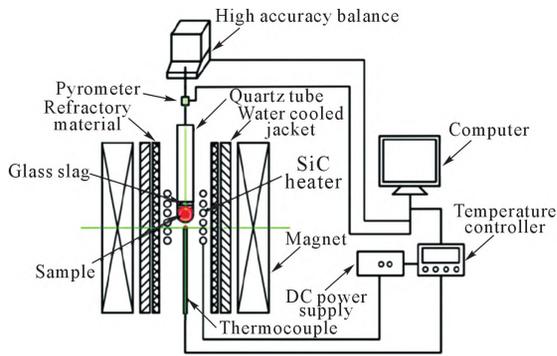


图 14 磁场下法拉第磁天平法测量磁化率装置示意图^[64]

Fig.14 Schematic diagram of magnetic susceptibility measurement device by Faraday magnetic balance method under magnetic field^[64]

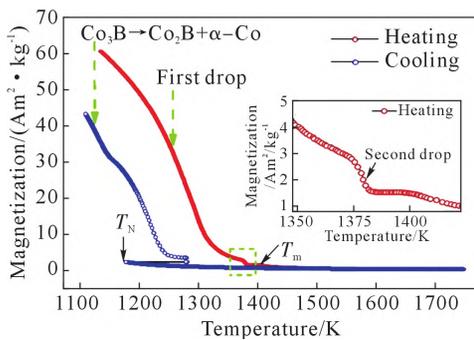


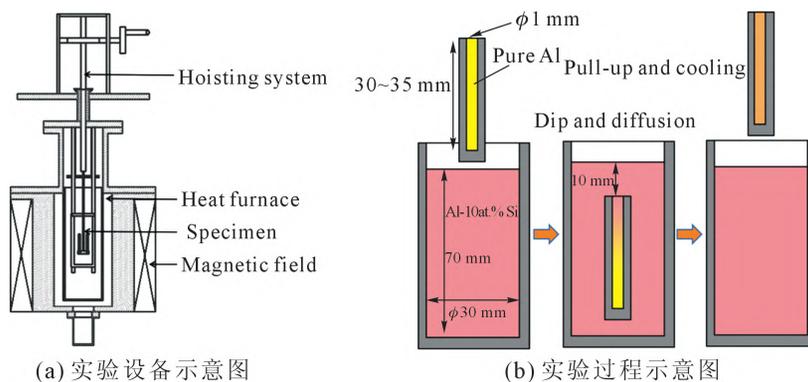
图 15 $\text{Co}_{81.5}\text{B}_{18.5}$ 合金磁化强度的温度依赖性^[15]

Fig.15 Temperature dependence of magnetization of $\text{Co}_{81.5}\text{B}_{18.5}$ alloy^[15]

生了“液-液结构转变”。

4.2 导电电子自旋共振法

导电电子自旋共振法^[65]主要用于精确测量顺磁性物质动态磁化率,使用电子自旋共振波谱仪,根据布洛赫方程和电子自旋共振谱线形状,能准确测量弱磁性物质动态磁化率的实部和虚部。但由于测量时要求自旋-轨道耦合作用足够弱,因此,现在只得得到有关轻金属的比较可靠的磁化率结果。Enderby等^[66]在1964年使用导电电子自旋共振法测量了Li熔体的磁化率,发现Li的磁化率在熔融状态时变化并不明显。由于该方法具有明显的局限性,实际研究中使用较少。



(a) 实验设备示意图

(b) 实验过程示意图

图 16 强磁场下毛细管熔池法测量金属熔体扩散率示意图^[70]

Fig.16 Schematic diagram of measuring metal melt diffusivity by capillary molten pool method under magnetic field^[70]

5 磁场下扩散系数测量

扩散在合金的许多动力学过程中具有重要作用,例如均质化、析出、再结晶、蠕变和腐蚀,物质的扩散系数则表示其扩散能力^[67-68]。研究表明,在热处理过程中,通过施加强磁场影响晶界迁移、偏析等可有效控制材料的微观组织,而微观结构的发展与原子扩散密切相关。因此,通过强磁场影响原子扩散是调节凝固过程中组织演变的有效途径^[69]。金属熔体扩散系数测量通常采用的方法有:毛细管-熔池法、长毛细管法、剪切单元法、同位素示踪法、准弹性中子散射和X射线成像技术等。由于在磁场下扩散系数测量的特殊性,目前主要应用的方法有毛细管-熔池法、长毛细管法、剪切单元法等。

5.1 毛细管-熔池法

毛细管-熔池法^[70-71]是将1种金属装入毛细管内,加热到一定温度熔化后,将毛细管的一端浸入装有另一种金属熔体的大熔池内,组成1个扩散偶,经过一段时间扩散后将毛细管取出,待试样冷却凝固后,即可根据溶质浓度分布计算出扩散系数。熔池内要放置足够多的金属熔体,以保证熔体的浓度一定。同时,为了减少重力对流对实验的影响,一般将密度较大的熔体置于大熔池。毛细管-熔池法可有效减少对流对扩散的影响,而且对外界扰动反应相对不敏感,在金属熔体扩散实验中被广泛使用,但存在一定的测量偏差。

目前,Zhang等^[70]采用耦合毛细管-熔池法和强磁场技术,研发了新型强磁场下高温金属熔体扩散系数测量装置,如图16所示。该设备主要包括超导磁体、圆柱形石墨加热器和抗磁性坩埚,采用直径为1 mm,长为35 mm的毛细管,可以有效消除对流的影响。利用该设备,实现了无磁场和最大0.274 T水平磁场条件下熔融Al在Al-5 at.%Si熔体中扩散系数的测量。发现横向磁场能够有效抑制熔体原子的

互扩散过程,且随着磁感应强度的增大,这种效应更加明显如图 17 所示。通过对机理的研究分析,认为 Al-Si 合金熔体和纯铝熔体界面处存在霍尔效应,硅离子扩散率的降低可能是由于内部霍尔效应和洛伦兹力对原子迁移率的共同抑制作用,并据此建立了磁场下 Al-5 at.%Si/Al 合金熔体原子扩散模型^[70-72]。

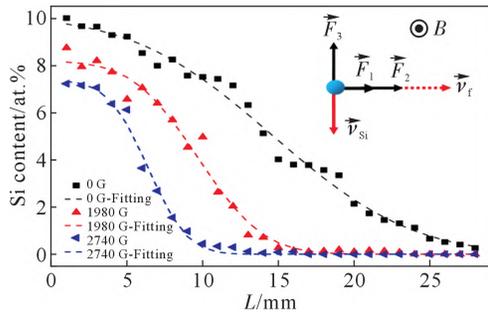


图 17 不同磁感应强度下 Si 成分的浓度曲线和相应的拟合结果^[70]

Fig.17 Concentration profile and the corresponding fitting results for Si component under four magnetic field intensities from 0 G to 2 740 G^[70]

5.2 长毛细管法

长毛细管法^[73]也称为扩散偶法,是将毛细管上、下两部分装入成分不同的金属样品,组成 1 对扩散偶。在将样品加热至指定的温度后,试样熔化并发生扩散,经过一定时间恒温扩散后,以一定速率降温

至完全凝固,即可根据溶质浓度分布计算出扩散系数^[74]。长毛细管法原理简单,操作方便。但扩散偶中的样品在加热和冷却阶段都会发生扩散,且由于两种试样密度不同,在试样的接触区域会受到对流影响,产生一定的误差^[71]。

Mathiak 等^[75]采用毛细管法分别在永磁体(0.25 T)、电磁体(0~1.1 T)和比特型磁体(0~10 T)内搭建了简易实验装置,利用该装置测量了 In-Sn 体系的自扩散系数。但由于采用导电的石墨坩埚,在温度梯度和强磁场的耦合作用下毛细管内产生了强迫对流,引起较大的测量误差。Zhang 等^[69]基于长毛细管法设计了由最大场强为 6 T 的超导磁体和最大加热温度为 1 773 K 的钼片加热器组成的实验装置,如图 18 所示。在铁磁和反铁磁状态下,利用 Cu/Co 扩散偶研究了磁场对扩散的影响。为避免扩散偶制作过程中发生扩散,采用爆炸焊接技术制成了 Cu/Co 扩散偶。研究发现,强磁场增加了 Co 在 Cu 中的体积扩散率,但无论磁场方向如何,对 Cu 在 Co 中的晶界扩散率没有明显影响,如图 19 所示。而 Co 在 Cu 中的体积扩散系数的阿雷尼乌斯图表明,施加强磁场后,Co 在 Cu 中的扩散是通过改变频率因子而不是活化能来增强的,这可能归因于强磁场的磁化导

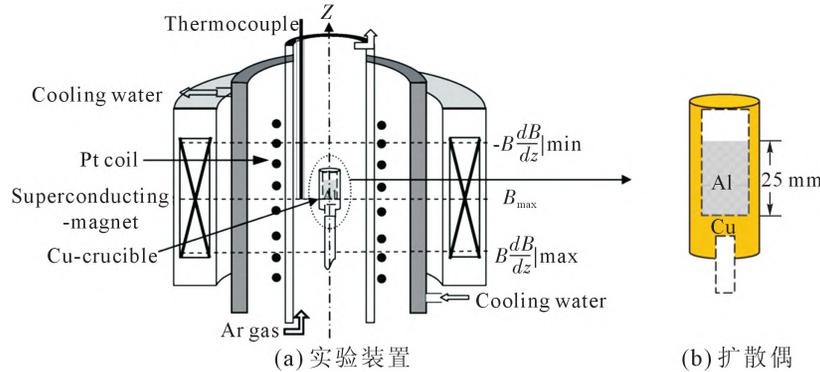


图 18 强磁场下长毛细管法测量金属熔体扩散率装置示意图^[69]

Fig.18 Schematic diagram of measuring metal melt diffusivity by Long Capillary Method under magnetic field^[69]

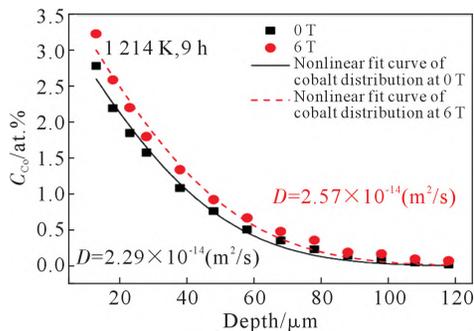


图 19 有无强磁场下退火铜中的钴浓度分布^[69]

Fig.19 The cobalt concentration profiles in copper annealed at 1 214 K with and without the high magnetic field^[69]

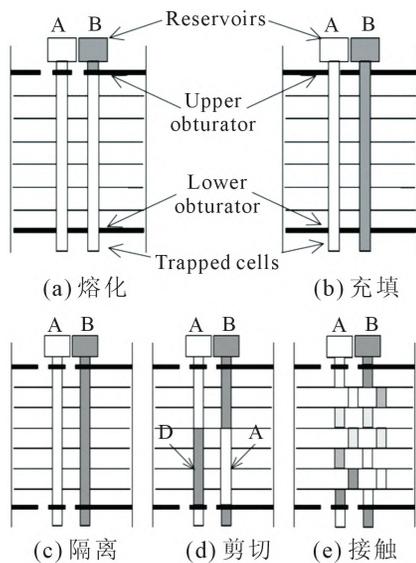
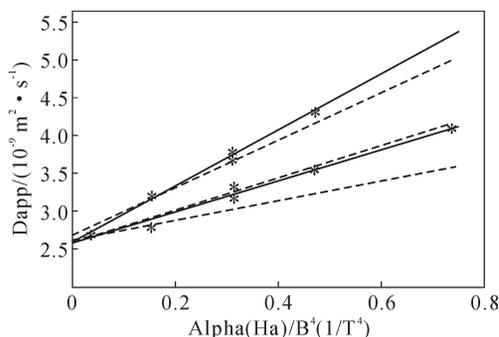
致空位浓度改变而引起的扩散熵的增加。

5.3 剪切单元法

剪切单元法^[76-77]是基于传统的长毛细管法改进,装置由相同形状的同轴转盘组合而成,在每层转盘偏离中心的位置处有毛细管,成分不同的金属熔体在扩散前被分开放置,转动转盘形成扩散偶。一段时间后,再次转动转盘使样品分离,即可根据溶质浓度分布计算出扩散系数。该方法能够减小升降温过程中扩散的影响,然而在扩散开始和结束时,转盘的转动会对金属熔体产生扰动,且毛细管很难保证对齐^[71]。

金属熔体中杂质扩散系数对晶体偏析和铸造中的微观结构有着重要影响,但由于该系数非常

小,即使是微弱的对流也会显著增强质量传输从而导致测量系数的失真。Botton 等^[77]利用均匀磁场对金属熔体的制动效应开发了扩散系数测量装置,能有效减少混合区内由密度变化产生的对流,如图 20 所示。该装置将剪切单元法和磁场相结合,由电磁铁、加热体和精密旋转设备组成,电磁铁可以在 100 mm×100 mm×400 mm 的空间内产生最大 0.75 T 的磁场。旋转设备包含多根毛细管,通常采用石墨材料,但由于热电效应,在温度梯度下,两种导电介质会出现局部电流,施加磁场后产生洛伦兹力,因此选用陶瓷材料。熔体中杂质在毛细管内完成扩散后,由剪切装置将金属分割成若干段,并进行成分分析得出扩散系数。在 273 °C 的条件下,进行了 Sn/SnIn 扩散偶的扩散实验,施加 0.75 T 磁场,实验结果与之前的微重力实验得到的数据一致,并验证了对流的理论制动定律,如图 21 所示。

图 20 剪切单元法原理示意图^[77]Fig.20 Schematic diagram of shear-cell method^[77]图 21 Sn/SnIn 的实验结果^[77]Fig.21 Experimental results for Sn/SnIn^[77]

6 总结和展望

磁场下金属熔体的物性测量能为磁场在物理、化学、材料等领域的研究提供基本数据和理论支持,

同时对深入分析和理解磁场的作用机制起着重要作用。为此,国内外学者针对磁场作用下金属熔体物性测量设备的开发做了大量工作。目前,已经开发出了相对成熟的磁场下金属熔体接触角、相变温度、磁化率和扩散系数的测量设备,同时进行了一系列的实验研究,还需要进一步提高设备的测量精度和稳定性。但是,受实验设备研发理论和技术的限制,磁场下金属熔体电阻率的研究尚处于探索阶段,现有的测量实验主要在强磁场超低温或者无磁场高温环境下进行,还缺乏能够在高温磁场环境下精确测量金属熔体电阻率的可靠方法和设备。

磁场具有洛伦兹力、磁化力和磁化能等多种力和能效应,这些效应的耦合作用为磁场下金属熔体物性研究的实验测量设备开发带来了挑战。为实现高温磁场环境下金属熔体物性的准确测量,需要开发精度高且稳定的测量设备,针对当前磁场下实验仪器开发的关键问题和难点开展研究,如超导磁体与测量装置的匹配设计、磁场下电信号的补偿以及减少磁场对仪器稳定性的影响等。此外,还需要探索更为先进的研究方法及配套计算参数,以期实现金属熔体物性测量的技术突破,为磁场在冶金和材料科学领域更深度的应用提供帮助。

参考文献:

- [1] AKBARI S, FRIEDRICH B. Challenges in measuring of physical properties of liquid phases for material and process optimisation [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(4): 280-285.
- [2] WANG X D, JIANG J Z. Perspective on structural evolution and relations with thermophysical properties of metallic liquids[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1703136.
- [3] LONG Z P, JIANG Q Y, WANG J T, et al. Nucleation kinetics of paramagnetic and diamagnetic metal melts under a high magnetic field[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 73: 165-170.
- [4] XU B, TONG W P, LIU C Z, et al. Effect of high magnetic field on growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(9): 856-860.
- [5] YASUDA H, OHNAKA I, FUJIMOTO S, et al. Fabrication of aligned pores in aluminum by electrochemical dissolution of monotectic alloys solidified under a magnetic field[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(4): 527-532.
- [6] DE RANGO P, LEES M, LEJAY P, et al. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field[J]. *Nature*, 1991, 349: 770-772.
- [7] ZHANG Y D, GEY N, HE C S, et al. High temperature tempering behaviors in a structural steel under high magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(12): 3467-3474.
- [8] HASEGAWA M, ASAI S. Effects of static magnetic field on un-

- dercooling of a copper melt[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 6123-6126.
- [9] GARCIN T, RIVOIRARD S, ELGOYHEN C, et al. Experimental evidence and thermodynamics analysis of high magnetic field effects on the austenite to ferrite transformation temperature in Fe-C-Mn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(6): 2026-2032.
- [10] YASUDA H, OHNAKA I, NINOMIYA Y, et al. Levitation of metallic melt by using the simultaneous imposition of the alternating and the static magnetic fields[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 260(3-4): 475-485.
- [11] ESKIN D G, MI J W. Solidification processing of metallic alloys under external fields[M]. Switzerland: Springer Cham, 2018.
- [12] XIAO Y B, LIU T, LU Z Y, et al. Wetting transition in a molten metal and solid substrate system in high magnetic fields[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51: 2333-2343.
- [13] 张建锋, 乐启焱, 崔建忠. 交流磁场对 Sn-20%Pb 合金电阻的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49(1): 101-106.
- [14] LONG Z P, WANG J T, FAUTRELLE Y, et al. Repeated nucleation behaviors of pure bismuth under a high magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154746.
- [15] HE Y X, LI J S, WANG J, et al. Temperature-induced structure transition in a liquid Co-B eutectic alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 234: 351-353.
- [16] FAN L J, ZHONG Y B, XU Y L, et al. Promoted diffusion mechanism of Fe₂.7wt.%Si-Fe₁₀wt.%Si couples under magnetic field by atomic-scale observations[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 19920.
- [17] XU Y P, ZHAO X L, YAN T L. General equation describing viscosity of metallic melts under horizontal magnetic field[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(3): 036601.
- [18] AMANI M, AMANI P, KASAEIAN A, et al. Thermal conductivity measurement of spinel-type ferrite MnFe₂O₄ nanofluids in the presence of a uniform magnetic field[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 230: 121-128.
- [19] 陈洪荪. 金属材料物理性能检测技术的现状及动向[J]. *稀有金属材料与工程*, 1991(4): 15-25.
- [20] BHOLA R, CHANDRA S. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 4883-4894.
- [21] LAVI B, MARMUR A. The exponential power law: Partial wetting kinetics and dynamic contact angles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 250(1-3): 409-414.
- [22] LIU T, XIAO Y B, LU Z Y, et al. Wetting behaviors of molten melt drops on polycrystalline Al₂O₃ substrates in high magnetic fields[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 41: 187-190.
- [23] AHMED A, SANEDRIN R, WILLERS T, et al. The effect of dynamic wetting pressure on contact angle measurements[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 1086-1093.
- [24] ZHAO T Y, JIANG L. Contact angle measurement of natural materials[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 161: 324-330.
- [25] MACK G L. The Determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. I The spheroidal segment method for acute angles[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1936, 40(2): 159-167.
- [26] GOOD R J, KOO M N. The effect of drop size on contact angle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979, 71(2): 283-292.
- [27] TAYLOR M, URQUHART A J, ZELZER M, et al. Picoliter water contact angle measurement on polymers[J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 6875-6878.
- [28] XIAO Y B, LIU T, LU Z Y, et al. Instrument to characterize the wetting behavior of molten metal on a solid substrate under high magnetic field[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(6): 063902.
- [29] KSIAZEK M, SOBCZAK N, MIKULOWSKI B, et al. Wetting and bonding strength in Al/Al₂O₃ system[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 324(1-2): 162-167.
- [30] SCHMITZ J, BRILLO J, EGRY I. Surface tension of liquid Cu and anisotropy of its wetting of sapphire[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 2144-2149.
- [31] SCHMITZ J, EGRY I, BRILLO J. Anisotropy in wetting of oriented sapphire surfaces by liquid Al-Cu alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 49: 2286-2297.
- [32] LIU Y M, CHEN R Q, WU Z Q, et al. Measurement of contact angles in a simulated microgravity environment generated by a large gradient magnetic field[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(9): 095107.
- [33] LI C J, CAO Y, GUO R, et al. Measurement of contact angles at room temperature in high magnetic field[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(11): 115110.
- [34] LI C J, CAO Y, LIPPMANN S, et al. Reduced wettability of solids by a liquid Ga-In-Sn alloy in a steady magnetic field[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(48): 27451-27455.
- [35] Grimvall G. *Thermophysical properties of materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [36] LI X F, ZU F Q, DING H F, et al. Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb-Sn alloys[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 358(1-4): 126-131.
- [37] 王强, 李言祥. 液态金属电阻率及热电势的测量[J]. *材料导报*, 2001, 15(11): 3.
- [38] NÁHLÍK J, KAŠPÁRKOVÁ I, FITL P. Study of quantitative influence of sample defects on measurements of resistivity of thin films using van der Pauw method[J]. *Measurement*, 2011, 44(10): 1968-1979.
- [39] AMANN A, NALLAIYAN M, MONTES L, et al. Fully automated AC Susceptometer for Milli-kelvin temperatures in a DynaCool PPMS[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2016, 27(4): 1-4.
- [40] 修发贤, 王伟懿. 一种用于综合物性测量系统 PPMS 中的多样品旋转杆[P]. 中国专利, CN201710205453.1, 2017-08-18.
- [41] KHLIFI M, DHAHRI E, HLIL E K. Magnetic, magnetocaloric, magnetotransport and magnetoresistance properties of calcium deficient manganites La_{0.8}Ca_{0.2-x}MnO₃ post-annealed at 800 °C[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 771-777.
- [42] KHLIFI M, BEJAR M, DHAHRI E, et al. Influence of Ca-deficiency on the magneto-transport properties in La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ perovskite and estimation of magnetic entropy change[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10): 103909.
- [43] LI C J, REN Z M, REN W L, et al. Design and application of dif-

- ferential thermal analysis apparatus in high magnetic fields [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(7): 073907.
- [44] LI C J, YANG H, REN Z M, et al. Application of differential thermal analysis to investigation of magnetic field effect on solidification of Al-Cu hypereutectic alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1): 108-112.
- [45] KOYAMA K, MITSUI Y, CHOI E S, et al. Change of the equilibrium state of ferromagnetic MnBi by high magnetic fields [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): L78-L80.
- [46] 李传军,任忠鸣. 强磁场下相变研究进展[J]. 上海大学学报:自然科学版, 2011, 17(1): 21-34.
- [47] LIU T, WANG Q, HIROTA N, et al. In situ control of the distributions of alloying elements in alloys in liquid state using high magnetic field gradients [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 335(1): 121-126.
- [48] LIU T, WANG Q, GAO A, et al. Effects of a high magnetic field on the phase equilibria of Mn-Sb system during solidification process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(19): 5822-5824.
- [49] INABA H, SAITOU T, TOZAKI K, et al. Effect of the magnetic field on the melting transition of H₂O and D₂O measured by a high resolution and supersensitive differential scanning calorimeter [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6127-6132.
- [50] INABA H, TOZAKI K, HAYASHI H, et al. Magnetic effect on the phase transitions of n-C₃₂H₆₆ measured by high resolution and super-sensitive DSC [J]. Physica B: Condensed Matter, 2002, 324(1-4): 63-71.
- [51] GUO R, LI C J, HE S Y, et al. Enhanced undercooling of para- and diamagnetic metal melts in steady magnetic field [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57: 080301.
- [52] GUO R, LI C J, HE S Y, et al. Effect of steady magnetic field on undercooling of Al-Cu alloy melts [J]. Europhysics Letters, 2019, 126: 46001.
- [53] LIU T, WANG Q, LIU F, et al. Nucleation behavior of bulk Ni-Cu alloy and pure Sb in High magnetic fields [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 321(1): 167-170.
- [54] WANG J, HE Y X, LI J, et al. Reexaminations of the effects of magnetic field on the nucleation of undercooled Cu melt [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55: 105601.
- [55] AWAJI S, WATANABE K, MOTOKAWA M. Influence of a magnetic field on melt-growth process of YBa₂Cu₃O₇ [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 226(1): 83-87.
- [56] REN Z M, LI X, SUN Y H, et al. Influence of high magnetic field on peritectic transformation during solidification of Bi-Mn alloy [J]. Calphad, 2006, 30(3): 277-285.
- [57] ONOGI T, KOYAMA K, WATANABE K, et al. Magnetic properties of MnBi in high magnetic fields and high temperature [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2007, 71(6): 489-493.
- [58] FANNIN P C, MARIN C N, MALAESCU I, et al. An investigation of the microscopic and macroscopic properties of magnetic fluids [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 388(1-2): 87-92.
- [59] TOPPING C V, BLUNDELL S J. A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2018, 31: 013001.
- [60] MICHELENA M D, UÑA J L M, JIMENEZ M P, et al. A novel induction-based device for the measurement of the complex magnetic susceptibility [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2017, 263: 471-479.
- [61] REUTZEL S, HERLACH D M. Measuring magnetic susceptibility of undercooled co-based alloys with a Faraday balance [J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3(1-2): 65-67.
- [62] 国洪轩,侯纪新,孙建俊,等. 液态金属磁化率测量的研究进展 [J]. 铸造, 2005, 54(12): 1175-1178.
- [63] TERZIEFF P, LÜCK R. Magnetic investigations in liquid Al-In [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 360(1-2): 205-209.
- [64] WANG J, HE Y X, LI J S, et al. Experimental platform for solidification and in-situ magnetization measurement of undercooled melt under strong magnetic field [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86: 025102.
- [65] 陈贤 著. 电子自旋共振实验技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [66] 下地光雄 著. 液态金属 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [67] LI C J, HE S Y, ENGELHARDT H, et al. Alternating-magnetic-field induced enhancement of diffusivity in Ni-Cr alloys [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 18085.
- [68] LI C J, HE S Y, FAN Y F, et al. Enhanced diffusivity in Ni-Al system by alternating magnetic field [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110: 074102.
- [69] ZHANG Z W, ZHAO X, TSUREKAWA S. Diffusion in copper/cobalt systems under high magnetic fields [J]. Materials, 2021, 14(11): 3104.
- [70] ZHANG K, BIAN X F, LI Y M, et al. Chemical diffusion characteristics of Al-Si alloy melts under a transverse magnetic field [J]. Physics Letters A, 2015, 379(22-23): 1464-1466.
- [71] 韩逸,班春燕,巴启先,等. 液态金属扩散系数的测量方法与理论研究的进展 [J]. 材料导报, 2004, 18(10): 10-13.
- [72] ZHANG K, TIAN X F, BIAN X F, et al. An equation describing diffusivity of liquid atoms by magnetic confinement [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(23): 235104.
- [73] NAKAMICHI S, TSUREKAWA S, MORIZONO Y, et al. Diffusion of carbon and titanium in γ -iron in a magnetic field and a magnetic field gradient [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 3191-3198.
- [74] OIKAWA K, QIN G W, IKESHOJI T, et al. Direct evidence of magnetically induced phase separation in the fcc phase and thermodynamic calculations of phase equilibria of the Co-Cr system [J]. Acta Materialia, 2002, 50(9): 2223-2232.
- [75] MATHIAK G, GRIESCHE A, KRAATZ K, et al. Diffusion in liquid metals [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 205-207: 412-416.
- [76] MACLEAN D J, ALBOUSSIERE T. Measurement of solute diffusivities. Part I. Analysis of coupled solute buoyancy-driven convection and mass transport [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(9): 1639-1648.
- [77] BOTTON V, LEHMANN P, BOLCATO R, et al. Measurement of solute diffusivities. Part II. Experimental measurements in a convection-controlled shear cell. Interest of a uniform magnetic field [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(17): 3345-3357.