

- 电磁场下的金属凝固及材料制备 Metal Solidification and Material Fabrication under Electromagnetic Field •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.001

磁场下金属凝固过程形核行为的研究现状

帅三三^{1,2}, 温烁凯^{1,2}, 郭锐^{1,2}, 王江^{1,2}, 任忠鸣^{1,2}

(1.上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室,上海 200444;2.上海大学 材料科学与工程学院,上海 200444)

摘要:凝固过程显著影响着材料的微观组织和成分分布,从而影响产品最终性能。形核作为凝固过程的初始阶段,极大地影响了后续相的生成次序、相组成、晶粒大小及分布,对材料的最终性能有不可忽视的影响。磁场是凝固过程的重要调控手段,磁场下的金属形核研究对于通过磁场调控金属凝固过程微观组织研究具有重要意义。目前关于磁场对形核行为的影响研究较为有限,多以对宏观现象的观测为主,局限于定性解释,缺乏对微观尺度的异质形核现象和磁场作用机理的深入探究。本文综述了金属凝固过程形核理论、模型及形核过程的研究现状,详细介绍了磁场下金属凝固过程形核行为的研究进展,并提出了磁场作用下形核研究的发展方向。

关键词:金属凝固;异质形核;磁场;形核过冷度;界面结构

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)09-0699-14

Research Progress on Solidification and Nucleation of Metals under Magnetic Fields

SHUAI Sansan^{1,2}, WEN Shuokai^{1,2}, GUO Rui^{1,2}, WANG Jiang^{1,2}, REN Zhongming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The microstructure and composition distribution of the material are significantly influenced by the solidification process, thus affecting the final properties of product. As the initial stage of solidification process, nucleation greatly influences the order of subsequent phase formation, composition, grain size and distribution, and has a non-negligible impact on the final properties of the material. The magnetic field is an important method to modify the solidification process. Therefore, the study of nucleation under magnetic fields is of great importance to tune the microstructure during metal solidification via applied magnetic field. However, the current researches are very limited, mostly focused on the macroscopic experimental phenomena, which can only provide qualitative explanations, lacking in-depth investigation on heterogeneous nucleation process and magnetic field mechanism at the microscopic scale. In this paper, research status of nucleation theory, models and nucleation processes is introduced, followed by the current situation on solidification processes of metals under magnetic fields, and the development directions are proposed.

Key words: solidification of metal; heterogeneous nucleation; magnetic field; nucleation undercooling; interface structure

凝固是自然界中常见的液固相变现象。从最常

见的水结冰,到蜡油凝结,其物理本质均为凝固过程。从工业生产到固体物理研究的众多领域中,凝固都起着十分重要的作用。绝大多数金属材料制备过程中都要经历凝固的过程,凝固过程中熔体流动、溶质和相分布、固/液界面形貌演变以及晶体取向等均会对材料的微观组织结构产生显著影响。金属材料的性能最终取决于其微观组织结构,而其又直接取决于组织和成分分布,同时凝固又可极大程度上决定组织和成分分布,因此凝固对金属材料的性能具有重大影响。对于以凝固为其最终工序的产品,凝固直接决定产品的最终性能;而对于那些在凝固后还有工序的产品,凝固也能间接决定其最终性能。

近几十年来,研究人员不断尝试采用多种手段

收稿日期: 2022-07-06

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0705300); 国家自然科学基金(51690162); 上海启明星计划(20QA1403800, 21QC1401500); 上海市科委项目(21511103600, 20511107700, 19DZ1100704); 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLS202107)

作者简介: 帅三三(1988—), 博士, 副研究员. 研究方向: 外场下金属凝固技术、同步辐射 X 射线成像/衍射技术以及金属增材制造等研究. 电话: 13167135338,

Email: shuaiss18@shu.edu.cn

通讯作者: 王江(1985—), 博士, 教授. 研究方向: 电磁冶金、磁场调控金属增材制造等研究.

Email: jiangwang@i.shu.edu.cn

对凝固过程进行控制,从而开发出如定向凝固^[1-3]、快速凝固^[4-6]、离心铸造^[7-10]、深过冷^[11-12]和外加物理场控制的凝固手段等^[13-17],不但满足了科学技术发展和工业生产的需求,也丰富了金属凝固理论。

近年来,超声场、电场、磁场等物理场作用下的金属凝固形核和晶粒生长过程的研究备受关注。研究表明,物理场能够对液态合金凝固过程的各个阶段,包括晶体的形核和生长,传热传质以及凝固组织形成过程产生显著影响,是改善凝固组织形态和提高应用性能的有效方法。其中,磁场因其无接触、无污染的特点,吸引了众多学者展开了许多相关的研究工作。

形核作为凝固的第一步,可在较大程度上影响材料最终的组织与性能,因此,磁场下的金属凝固形核行为研究,无论在工业应用,还是理论研究方面,都具有重要意义。

1 形核

1.1 形核理论

形核理论的概念由Gibbs在1878年首次提出^[18]。1926年,Volmer等^[19]首次对形核过程进行量化研究。随后经过了Becker等^[20]和Zettlemoyer^[21]的进一步发展。1978年,Kam等^[22]完善了晶体的经典形核理论。

从宏观角度来看,形核的起源是溶液浓度的大幅度波动^[23]。从相对微观的角度来看,它是依赖于近似宏观意义的分子团簇的自由能差异^[24]。液相中原子团簇随着热运动时聚时散,此消彼长,被称为结构起伏。当液相温度降到熔点以下,即存在过冷度时,这种原子团簇就有可能成为晶核进行形核。当过冷液相中出现晶核时,原子的聚集状态转变为晶体的有序排列状态,体积自由能降低,是相变的驱动力。同时,晶核的产生会形成新的界面,界面自由能增大,是相变的阻力。热力学的自由能差异是晶体形核与生长的主要推动力。

经典形核理论将形核分为两类:①均匀形核(Homogeneous nucleation),即晶核由液相中的一些原子团直接形成;②非均匀形核/异质形核(Heterogeneous nucleation),即依附于液相中有催化作用的现成表面上形成晶核。

均匀形核时,新相晶核直接从母相中生成晶核,且该晶核应当为球体,则总的自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \tag{1}$$

式中, r 为产生的晶核的半径; ΔG_v 是液相转变为固相时单位体积自由能变化; σ 为比界面能,可用界面

张力表示。

一定温度下, ΔG_v 与 σ 为确定值,故 ΔG 是 r 的函数,如图1所示。 ΔG 在晶核半径为 r^* 时达到最大值 ΔG^* 。 r^* 被称为临界半径,只有半径超过临界半径的晶核才能继续生长。

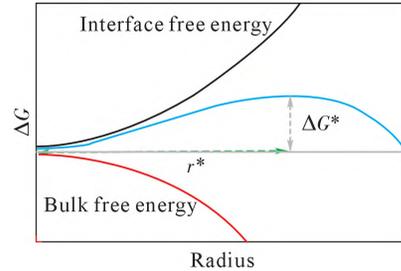


图1 自由能变化 ΔG 随团簇尺寸 r 的变化
Fig.1 Variation of free energy ΔG with cluster size r

当晶核半径达到临界半径 r^* ,自由能变化达到最大值 ΔG^* 时,形核仍然有1/3的界面能需要克服,即为形核能垒,该部分需由液相中的能量起伏来提供。

非均匀形核,即依附于一些异质相表面进行形核,可有效降低所需克服的界面能,可在更小的过冷度下发生,模型如图2所示。非均匀形核的形核功可参照均匀形核的形核功写为下式:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \left(\frac{2-3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \tag{2}$$

式中, G_{het}^* 为非均匀形核功; G_{hom}^* 为均匀形核功; θ 为润湿角,在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 变化; $f(\theta)$ 在 $0 \sim 1$ 间变化。异质形核功总是小于均匀形核功,且润湿性越好,所需能量就减少,所需过冷度就越小,越容易形核。

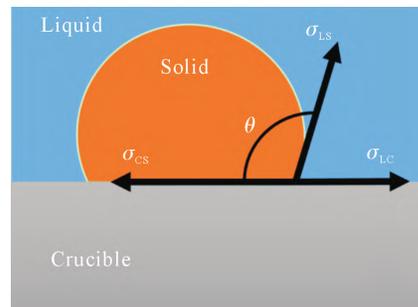


图2 异质形核模型示意图
Fig.2 Schematic of the heterogeneous nucleation model

经典形核理论的许多假设限制了其适用范围,如有关团簇模型、对液滴表面张力的近似等^[25-28]。因此人们在对蛋白质结晶理论的研究中,提出了两步形核理论^[29-31]。经典形核理论认为晶体形核是一步完成,形核过程只有一个能垒。而两步形核理论将晶体形核过程细化,认为首先形成无序的类液相原子团簇,然后原子团簇内的原子有序排列,转变为有序类液相原子团簇^[32-33],继而逐步形成高度有序的晶核,整个形核过程有两个能垒 ΔG ,如图3所示^[25]。尽管两

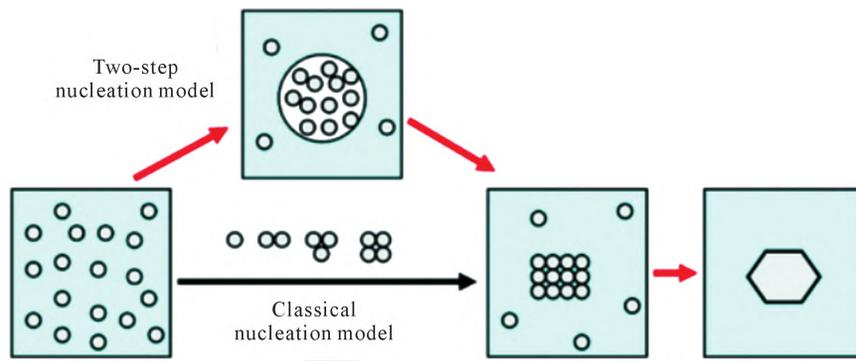


图3 经典形核理论与两步形核理论对比示意图^[25]

Fig.3 Comparison schematic of classical nucleation theory and two-step nucleation theory^[25]

步形核理论较好的解释了聚合物的形核现象,但在冶金学领域和金属材料领域,主要应用的仍然是经典形核理论。

1.2 异质形核模型

平面基底模型^[34],也被称为球冠模型,是经典形核理论的基础,如图2所示。在该模型中,球冠状晶核在基底上形成时,存在液相、晶核和基底间的界面能平衡,即Thomas Young平衡方程:

$$\cos\theta = (\sigma_{CL} - \sigma_{CS}) / \sigma_{SL} \quad (3)$$

其中, σ_{CL} 、 σ_{CS} 和 σ_{SL} 分别是异质相/熔体、异质相/晶核以及晶核/熔体间的界面能。

此外,凸/凹面基底也可作为异质形核的载体。研究者们^[35-37]通过引入形状因子 $f(m, x)$ 提出了凸/凹面形核模型,指出凸/凹面基底具有更低的润湿角、更小的形核功,更易触发异质形核。其中凹面基底效果更好,但在实际中占比非常小,效果基本可以忽略。

对于临界晶核半径或润湿角很小的强效形核剂,球冠模型不再适用。此时异质形核被看作是通过基底表面2~3层原子动态吸附进行的,即吸附形核模型,如图4所示。这几层原子组成的吸附层取代了球冠,被认为是初始晶核,随后继续长大。此时润湿角接近于0°,界面能成为形核的主导因素。



图4 吸附形核模型

Fig.4 Schematic of adsorption model

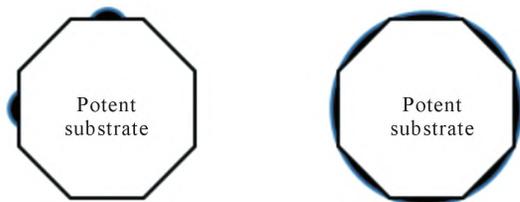
Maxwell等^[38]从经典形核理论的角度,结合球冠模型和润湿行为,提出了M-H模型。如图5所示^[39]。当异质相为多面体颗粒,且熔体和异质相间具有极好的润湿性时,熔体在多面体异质相颗粒上润湿包覆,形成球冠状晶核。此时,包覆后形成的晶核接近临界形核半径,更易于长大成为晶粒。M-H模型进一步加深了人们对强效形核剂的形核机制的理解。

当前已有诸多形核模型,不限于以上几种。不同的异质形核模型适用于不同形核效率的异质相基底,没有任何一种模型是普遍适用的。实际研究工作中,应当根据具体情况进行分析比较,选取合适的异质形核模型。

1.3 形核的影响因素及研究现状

异质形核过程中,异质相的形核能力对生产实践具有重要意义,因此需明确衡量异质相形核能力的评价指标。润湿角可以作为衡量指标,然而其影响因素多种多样。常常可能因为加热温度或时间不同、熔体液滴挥发等原因,导致同一体系材料在不同报道中的润湿角存在差异。因此,更常用方便精确测量的过冷度来反映形核能力。

过冷度(Undercooling)可定义为熔点和形核温度间的差值,即 $\Delta T = \Delta T_m - T_n$,其中 T_m 和 T_n 分别为熔点和形核温度。



Potent substrate → nucleus

图5 M-H形核模型的示意图^[39]

Fig.5 Schematic of M-H nucleation model^[39]

和形核温度。过冷度直接影响着形核驱动力 ΔG_v 的大小^[40],形核所需的过冷度越小,说明越容易形核即异质相的形核能力越强,可作为衡量异质相基底形核能力的直观判据。

形核是在微观尺度进行的过程。根据吸附形核模型,初始晶核为一层或几层原子组成的吸附层,金属熔体和异质相基底之间的微观结构是主要影响因素。形核的影响因素包含多个方面,如形核界面两侧的原子匹配、界面处微观结构、表面张力、界面前沿的熔体结构等。

形核界面两侧的原子匹配情况可通过错配度反映。错配度代表界面两侧原子间距的相对差值,表示为 δ 。错配度越大,界面处的弹性应变能越大,在热力学上越不稳定,形核阻力越大,异质相的形核能力越差。理论错配度由计算得到,包括Turnbull一维点阵错配模型、Bramfitt二维点阵错配模型和边对边匹配模型(Edge-to-edge matching);实际错配度需要借助高分辨电子显微技术获取。

研究表明错配度对异质形核具有重要影响。在 δ -Fe和基底间错配度与过冷度关系的研究中,人们发现过冷度随着错配度的增大而增大,并且过冷度的对数与错配度近似呈线性关系,如图6所示^[41]。

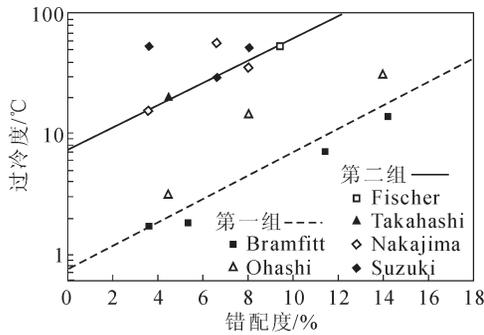


图6 基底与 δ -Fe的错配度和凝固过冷度的关系^[41]
Fig.6 Variation of misfits between substrate and δ -Fe with undercooling^[41]

在纯Al及其合金在单晶 Al_2O_3 单晶基底上的异质形核行为的研究^[42]中,形核过冷度也是随着错配度的增大而增大,且当错配度较大时,形核界面处可能通过引入面缺陷来释放能量。Wang等^[43]发现当错配度高于某临界值后,过冷度会降低,但在各自的错配度区间内,过冷度都随着错配度的增大而增大,如图7所示。认为在不同的晶格错配度区间,为了协调界面错配释放能量所引入的缺陷种类不同^[40]。并进一步完善了过冷度和错配度之间的定量方程,为Al形核过程的定量控制奠定了基础。

当异质相基底能够与金属熔体发生反应时,生成的反应层也可通过改变界面结构,从而影响金属

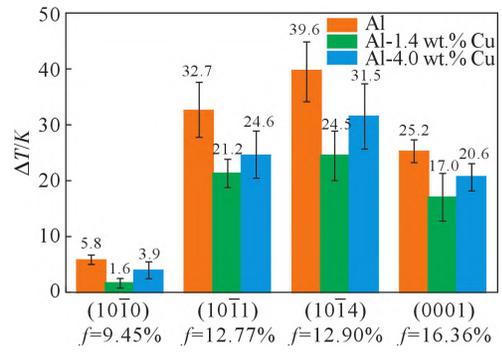


图7 纯Al及合金与 Al_2O_3 单晶基底的理论错配度和测量得到的过冷度^[43]

Fig.7 Calculated misfits and experimentally measured undercooling of pure Al and alloy nucleated on different Al_2O_3 substrate^[43]

的异质形核行为。在Al和不同截止面的单晶MgO基底的形核研究中^[44],发现液态Al和MgO基底发生化学反应生成 $MgAl_2O_4$ 并完全覆盖MgO基底,最终Al在 $MgAl_2O_4$ 上形核,因此过冷度由新产物 $MgAl_2O_4$ 控制。Morgiel等^[45]发现Al在不同取向的MgO基底上形核时,都会生成反应层。其中 $MgAl_2O_4$ 为Al和MgO反应的中间产物,随着温度和时间的增加,会转化为最终产物 Al_2O_3 。基底取向既不控制反应动力学,也不影响反应层最终相的组成。Li等^[46]研究了Al在MgO与 $MgAl_2O_4$ 基底上的形核行为,也确认最终产物为 Al_2O_3 ,并且当反应层没能完全覆盖原始基底时,Al在MgO、 $MgAl_2O_4$ 和 Al_2O_3 这三种不同错配度的反应产物上都触发了形核。随后系统阐明了Al在MgO和 $MgAl_2O_4$ 这些能发生化学反应的基底上的形核机制。

合金元素的添加,也能影响形核行为。Li等^[43]利用电子能量损失谱(EELS),对Al在 Al_2O_3 单晶衬底添加Cu的形核行为进行研究,认为形核能力可通过选取点阵匹配程度更好的基底或者Cu元素在形核界面的吸附而得到提高。还发现不同的单晶基底取向均不改变Cu元素在界面处的吸附,且比起 Al_2O_3 基底,吸附的富Cu层与Al晶体有更好的晶格匹配^[40]。从熔体结构演化角度出发,揭示了合金元素通过形核界面结构对形核行为的影响。

此外,形核界面前沿的熔体结构也对形核过程具有重要影响,如预形核层(PNLs)。在利用高分辨率透射电镜研究界面结构时,Oh等^[47]原位观测到了液态金属原子和异质基底的相互作用,发现界面前沿产生了Al的有序原子层,即预形核层,如图8。随后的分子动力学(MD)和第一性原理分子动力学(AIMD)研究发现,PNLs面内的有序化程度受到温度和错配度的显著影响,如图9^[48],并且温度降低不会形成新的PNLs^[49]。此外,通过AIMD研究,发现基底经过完

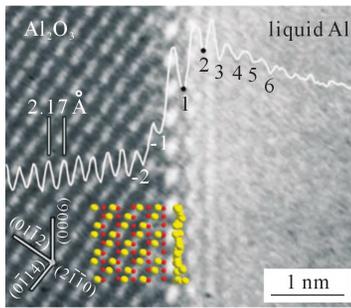


图 8 Al/(0006)Al₂O₃ 界面处的 HRTEM 图及垂直于界面的密度波动扫描图^[47]

Fig.8 HRTEM image showing the interface of Al/(0006)Al₂O₃ and average-intensity line scan perpendicular to the interface^[47]

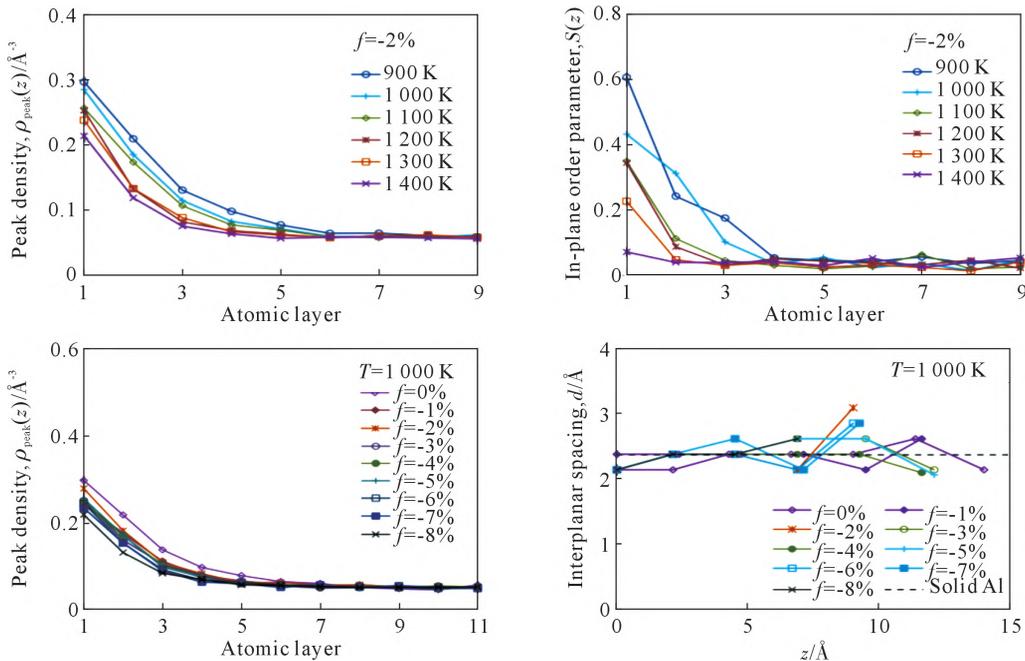


图 9 Al/Al₂O₃(0001) 原子密度曲线和面内原子有序化参数与温度和错配度的关系^[48]

Fig.9 Peak density, $\rho_{\text{peak}}(z)$ and in-plane order parameter, $S(z)$, of the liquid Al at the interface as a function of distance or number of atomic layers away from the interface with varied lattice misfit^[48]

素和微观结构方面的因素都具有重要影响。常采用高分辨率电子显微技术、同步辐射技术、分子动力学或第一性原理计算,结合宏观物理参量与微观界面结构开展研究。

2 外加磁场对金属凝固行为影响研究

磁场对物质通常表现出2种基本作用效果,包括对导电流体产生Lorentz力作用和对物质产生的磁化作用。而通过磁化,磁场又会对物质产生1种能量和3种力的作用效果,包括对被磁化物质产生磁化能的作用效果以及对磁各向异性物质产生磁力矩作用;对处在磁场梯度内的物质产生磁化力作用;诱导被磁化的颗粒间产生磁极间相互作用。其中磁场能和力都正比于磁场强度的平方,磁场强度小幅度的提高也能为效应带来可观的变化。因此提高磁场强度是磁场下非铁磁性金属凝固过程研究中的重要手段。

全羟基化处理后,不会生成PNLs,而没有羟基化处理的基底上都会产生PNLs,认为PNLs的形成需要界面处较强的键合强度和较低的原子活性^[50]。这种羟基化处理为人们认识形核行为提供了新的角度。

形核的影响因素,除了上述微观结构方面的因素,还有动力学因素,如冷却速率等。Zhai等^[51]在高纯Au的基底上形核实验中,同时研究了错配度和冷却速率对异质形核的影响。发现过冷度正相关于错配度和冷却速度,而冷却速度可独立地影响过冷度,不受错配度的影响。

综上,形核是在微观尺度进行的过程,动力学因

2.1 静磁场中的常见效应

任何物质均具有磁性,一般可分为铁磁性、反铁磁性、顺磁性和抗磁性等,具体磁性可由磁化率 χ 的绝对值大小和正负判断。外加磁场会使物质产生附加的磁能,从而引起一般环境下所不能发生的特殊现象。磁场和温度、压力等其他热力学参数一样,会对物质相变的平衡条件产生明显影响,从而改变相变的热力学和动力学条件。

从热力学角度来讲,磁场对铁磁性物质的显著影响是由于磁场降低了铁磁性相的自由能,那么对于非铁磁性物质而言,即使在强磁场下,产生的磁能仍远小于热能,磁场对非磁性物质相变的影响应该非常微弱。然而许多研究发现,磁场下非铁磁性材料的相变温度依然可以发生明显变化,例如在多篇磁场下非铁磁性物质的形核实验的报道中,均发现磁场虽然没有改变熔点,但却改变了形核温度,造成

过冷度的变化^[52-63]。目前,磁场对相变温度的影响仅仅处于摸索阶段,还需大量的实验探究。

金属熔体在磁场中凝固时,除了常见的Stokes沉降和Marangoni对流外,通常还会受到热电磁对流(Thermo electric magnetic convection, TEMC)、热电磁力(Thermo electric magnetic force, TEMF)和熔体流动切割磁感线产生的Lorentz力的作用。对于金属熔体来说,其中的Stokes沉降和Marangoni对流即使不外加磁场也存在,通常在偏晶合金体系的凝固^[64]中较为常见,但对于其他体系的合金在某些情况下可忽略不予考虑。

2.2 静磁场对金属熔体流动的影响

在金属的凝固过程中,熔体流动可以直接影响体系的传质和传热过程,对形核和长大过程也都具有重要影响。大量研究发现,即使是对于磁化率绝对值非常小的非铁磁性物质,磁场依旧能显著影响金属熔体的流动。

静磁场对金属熔体流动的影响主要存在2个效应:磁制动效应和热电磁对流效应。

磁制动效应(Magnetic damping)表现为静磁场对熔体流动的抑制作用。导电金属熔体的流动会产生电流,在外加磁场下,这种电流与磁场相互作用,会产生倾向于阻碍熔体流动的Lorentz力,这种现象就是磁制动效应。通常,磁制动效应随着磁场强度的增大而增大,当磁场足够强时,可以近乎完全抑制熔体的流动。

Asai等^[57]在磁场对Cu熔体形核过冷度的研究中,通过计算Hartmann数,发现0.5 T的磁场显著抑制了Cu熔体的流动。随后,在包括但不限于纯Bi^[62]、Al-Cu合金^[65-66]、Al-Al₃Ni等^[67]非铁磁性材料中,也都发现了磁场对金属熔体流动的抑制作用。

热电磁对流是指熔体受到热电磁力作用而产生的流动,源于Seebeck效应。当导电熔体中存在温度梯度时,不同温度处的热电势不同,产生热电流(Thermoelectric current, TEC)。当热电流与外加磁场方向不平行时,将发生相互作用,产生一个Lorentz力,即为热电磁力,由这种热电磁力产生的对流即为热电磁对流。

由于金属固液两相的热电势不同,且凝固时的固液界面处难以避免存在温度梯度,从而产生热电流。因此,热电磁对流效应广泛存在于磁场下的金属凝固过程中。Fautrelle等^[68]利用同步辐射X射线成像技术,在对固/液界面形态演化原位实时观测中,证实了TEMC的存在。随后的磁场下Al-Cu合金定向凝固时等轴晶受迫运动轨迹的研究^[69-71],首次为TEMF

提供了可视化证据。

磁制动效应和热电磁对流效应可能同时存在于磁场下金属熔体的凝固过程中。在29 T磁场下Al-Cu合金凝固^[72]和强磁场对NiAl-Cr(Mo)-Hf共晶合金组织的影响^[73]研究中,均发现磁场在抑制自然对流的同时又引起了热电磁对流。而在磁场下的Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃热电材料^[74]和Al-Cu合金界面形貌和宏观偏析的影响^[75]研究中,均发现了磁场在强度较低时会增强熔体流动,而在强度较高时又会抑制熔体流动。证明了磁场下确实有两种效应共存,且磁场对熔体流动在宏观上既可能表现为促进作用,也可能是抑制作用。

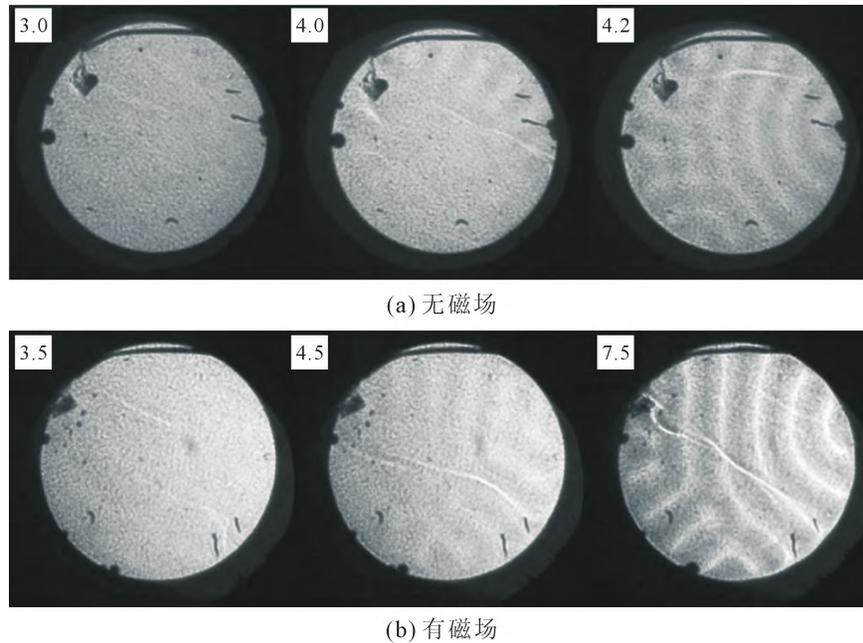
两种效应共存且相互制约,因此有必要对两种效应进行评估。Li等^[76]利用磁流体力学分析了磁场对两种效应的影响。发现在较低的磁场强度下,TEMC的流速随磁场强度的增大而增大,此时TEMC占据主导,表现为磁场对熔体流动的促进作用;当磁场强度超过某一临界值后,磁场强度继续增大,TEMC的流速逐渐降低,此时磁制动效应占据主导,表现为磁场对熔体流动的抑制作用。此外,还对不同尺度下的磁场影响进行了分析,发现尺度减小,热电磁对流效应和磁制动效应所需的磁场都会增大,且磁制动效应主导所需的磁场强度更大。

此外,梯度强磁场中还可能存在阿基米德效应(Magneto-Archimedes effect)^[77],能显著增强磁场的影响,包括磁场对流动的影响。Nakamura等^[78]在研究磁场对抗磁性流体对流的影响时,通过可视化系统,观测到梯度磁场增强了抗磁性流体的对流,如图10。Wang等^[79]发现梯度强磁场使弱磁性流体原本的流动方向发生了偏转,且偏转程度与溶液-周围流体的磁化率差异呈正相关。Liu等^[80]在Mn-Sb合金的凝固过程中,通过梯度强磁场,利用合金元素与熔体间磁化率的差异,实现了对合金元素迁移的调控。说明相比于均匀磁场,对于磁化率差异较大的材料而言,梯度磁场可能是控制流动、元素迁移更为有效的手段。

综上,静磁场中无论是均匀磁场还是梯度磁场,都确实对包括非铁磁性金属在内的金属熔体具有重要影响。根据经典形核理论,熔体中存在的成分起伏、温度起伏和结构起伏是形核的源泉。而熔体流动直接影响着体系的传质、传热过程,因此磁场下的金属熔体流动研究对于人们理解磁场中的形核行为具有重要帮助。

2.3 静磁场对晶体取向的影响

大量研究表明,磁场除了影响金属熔体的对流之外,还可能影响材料的取向行为,即磁场下金属凝

图 10 有无磁场时的对流花样(数字为代表流体的温度梯度)^[78]Fig.10 Convection patterns with and without magnetic field (the numbers is the value of temperature difference across the fluid)^[78]

固时,晶体的某一方向沿着平行于磁场的方向排列(Magnetic alignment)。

Li等^[81]在强磁场对Al-Cu、Zn-Cu二元合金界面形貌和稳定性影响的研究中,通过EBSD发现12 T磁场使材料取向发生偏转。此外,在过共晶Al-Cu合金^[82]和Mg-24%Nd(质量分数)合金^[53]的研究中,也都发现磁场下材料的取向行为。

通常认为这种取向行为源于磁晶各向异性(Magnetic anisotropy),即材料各磁化轴之间存在磁化率的差异。在磁场的磁化作用下,磁化轴之间的磁化率差异将导致不同的磁力矩(Magnetic torque),材料的易磁化轴倾向于旋转至与磁场方向平行,以降低系统的能量。

一般认为非铁磁性晶体发生取向行为,需要满足以下条件:

- (1)材料具备磁晶各向异性;
- (2)磁场强度足够大,能够克服热扰动;
- (3)晶体周围介质的束缚作用足够弱,可供晶体发生转动。

Sun等^[83]在磁场对弱磁性金属的取向研究时,发现0~5 T磁场都使 θ -Al₂Cu相的取向发生明显变化,但当磁场强度达12 T时观察到了取向明显发生偏转。Liu等^[84-85]发现梯度磁场改变了初生相MnSb的取向,而随后生成的共晶相MnSb的取向不受影响,与初生相的取向为继承关系。后生成的共晶相MnSb缺少可供旋转的液相基体和时间。这些报道印证了取向行为所需满足的条件。

磁场对材料取向行为的影响,对于制备在某一

方向有特殊性能要求的织构材料、功能材料,具有重要应用价值和研究意义。此外,有文献报道磁场可能通过对取向行为的影响,改变存在磁晶各向异性的材料的界面结构,从而影响形核行为^[86]。因此,在磁场下磁晶各向异性材料的形核机理研究中,取向行为的影响也不应完全忽视。

2.4 静磁场/强静磁场对形核的影响

过冷度常作为形核能力的直接判据,因此磁场对形核的影响也常从过冷度着手。已有大量文献报道,静磁场会影响非铁磁性材料的形核过冷度^[52-63]。

早在1992年,Asai等^[57]就报道磁场影响了Cu的形核过冷度。纯Cu样品在不同磁场强度(0、0.5 T)下进行熔化-凝固循环时,发现0.5 T磁场下Cu的最大过冷度显著大于无磁场时的最大过冷度,且磁场使过冷度数据分布得更加集中。认为原因是磁场抑制了对流。此后,大量科研工作者开始了磁场下过冷度的研究。

Ren等先后测量了不同磁性的纯Al^[54,58]、纯Sn、纯Zn^[54],以及不同成分的Al-Cu合金^[53]在不同强度的均匀磁场下的形核过冷度,发现纯Al、Sn、Zn及3种成分的Al-Cu的过冷度都随着磁场强度的增大而增大。此外,在对Mg-24%Nd(质量分数)合金^[55]、Al-Cu过共晶合金^[59]、Ni-Cu^[61]合金和梯度磁场下的纯Sb^[60]的研究时,均发现了形核过冷度随着磁场强度的增大而增大。

另外,Wang等在强磁场中,通过熔盐净化技术(Glass fluxing)先后研究了不同熔化-凝固循环次数下纯Cu^[63]和纯Co^[52]的形核行为。发现过冷度会随

着循环次数的增加而增加,并最终达到饱和,且磁场不能改变饱和时的最大过冷度,如图11^[63]。这可能是由于随着循环次数的增加,熔盐逐渐包裹了异质形核质点。最终,在远离坩埚壁处,熔体由于没有形核质点,只能进行均匀形核。He等^[87]发现25 T均匀磁场也对均匀形核过冷度几乎没有影响,但却对异质形核有显著影响。这说明磁场不能改变晶核/熔体间的界面能,那么磁场就有可能是通过改变接触角 θ 来对异质形核产生影响。

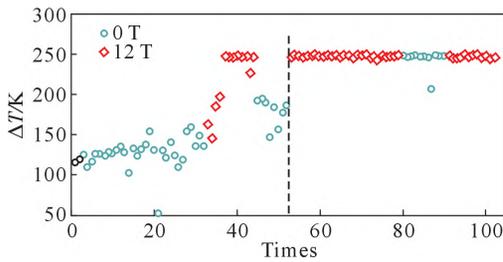


图 11 不同磁场强度下,Cu 形核过冷度随加热循环次数的变化^[63]

Fig.11 Dependence of cyclic heating times on the undercooling of Cu under 0 and 12 T magnetic fields^[63]

在上述体系中,磁场确实影响了金属的异质形核过冷度。尽管不同体系过冷度变化的程度不同,但都是随着磁场强度的增大,金属形核温度降低,形核过冷度增大。然而,Li等^[56,62]研究了强磁场对纯Bi形核行为的影响,发现磁场也能影响纯Bi的过冷度,但纯Bi的过冷度却随着磁场强度增大而降低,与其他体系的趋势相反。

关于磁场对异质形核的影响机理,人们进行了很多推测,如黏度、扩散和界面张力等,并开展了研究工作。研究表明,磁场可通过改变黏度从而影响异质形核。Bian等^[88]测量了不同磁场强度下Al、In、Sn、Bi熔体的黏度,发现所有熔体的黏度都随磁场强度的增大而增大。并且在相同条件下,单原子金属熔体Al和In的黏度变化显著大于共价键熔体Sn和Bi的黏度变化。Sun等^[89]研究强磁场下导电液体和其中非铁磁性粒子迁移的相互作用时,发现磁场可通过附加流体黏度来影响这种相互作用。

磁场可通过影响扩散行为,从而影响异质形核。Li等^[66]在磁场对Al-Cu形核和生长的影响研究中,提出运动方向不平行于磁场的粒子在Lorentz力作用下,运动轨迹由原先近似直线运动,变为螺旋运动。磁场通过Lorentz力使原子的碰撞几率增大,从而抑制了原子的扩散,最终表现为形核过冷度增大,异质形核行为受到抑制。

磁场还可通过影响界面能/界面张力来影响异质形核。Huang等^[90]在研究磁场对Al-Cu合金界面能

的影响时,发现磁场使 α -Al与金属熔体间的界面形态发生了明显改变,经计算发现磁场使界面能增大了约30%。Ren等研究了强磁场下丙酮^[91]和其他不同极性液体^[92-94]的界面张力,均发现界面张力随着磁场强度线性变化,且不同极性液体的变化趋势不同。

有学者主张,磁场下磁偶极子间的相互作用,导致了异质形核过冷度的变化。Sun等^[59]在强磁场下Al-Cu过共晶合金形核的研究中,基于磁偶极子相互作用,认为界面处熔体、固相和气氛间磁化率不同,导致界面处的相互作用不平衡,磁场产生了附加界面张力。而Ren等^[58]也基于磁偶极子模型,提出磁场诱导附加界面能,从而增加过冷度的观点。然而,磁偶极子理论目前仍存在不少局限性。例如对于过冷度变化只能做到定性讨论,而且其中的附加界面张力与Maxwell磁压力相关,Maxwell磁压力通常应用于变化电磁场中,对于静磁场是否适用还需讨论。

此外,磁场还可能通过影响接触角 θ 从而影响异质形核。Wang等^[95]在12 T均匀磁场和梯度磁场下熔盐净化Co-Sn合金的形核行为研究中,发现不同磁场条件下,样品的宏观形貌产生了明显变化,如图12所示^[95]。同时经过原位测量,发现梯度磁场下顺磁性样品受到了17倍于自重的压缩力,认为磁场通过这种力破坏了熔体和净化熔盐间的平衡,从而改变接触角和表面张力。在之后的Co-B合金凝固研究中,He等^[87]在25 T均匀磁场的形核研究中,也发现样品的宏观形貌发生了显著变化,支持了磁场通过改变接触角 θ 来影响形核的观点。

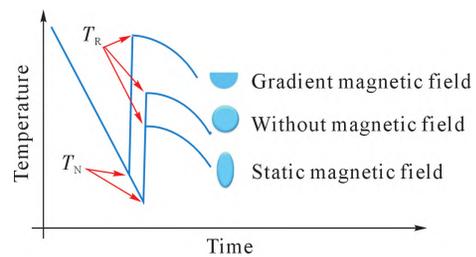


图 12 不同条件下再辉和凝固样品形状的示意图^[95]
Fig.12 Schematic figure showing the recalescence and sample shape solidified under different conditions^[95]

许多磁场下形核实验中,触发形核的异质核心可能是熔体内部的杂质、熔体表面氧化膜或坩埚壁等,存在较大的随机性。为了在磁场下金属熔体形核研究过程中克服这种随机性的干扰,Guo等^[96]采用差示扫描量热(Differential scanning calorimetry, DSC)研究了5 T静磁场下添加Al-5Ti-B形核剂的2024Al合金熔体中初生 α -Al相的形核过程。DSC结果表明磁场使形核温度降低,增大了过冷度。结合组织和工

业CT三维重构结果,可发现DSC实验重熔后的初生 α -Al晶粒数量减少、尺寸增加,而施加了5 T磁场后,初生相晶粒数量发生进一步减少,尺寸进一步增大,直接证实了磁场对形核的抑制作用,如图13所示。认为DSC实验重熔导致高效形核颗粒 Al_3Ti 溶解,造成了无磁场时形核效力的降低。尽管磁场对扩散和熔体流动都存在抑制作用,可以减缓 Al_3Ti 颗粒的溶解,但磁场同时也能引起形核能垒的增大。经过计算发现, Al_3Ti 颗粒延缓溶解带来的形核效力可以忽略。磁场下过冷度的增大和细化剂形核效力的进一步衰退,是由于磁场增大了固/液相界面自由能,增大形核能垒,也使尺寸较小的异质相颗粒无法再作为异质核心触发形核。此外,磁场还通过降低液相中的原子迁移率,延缓了临界尺寸晶核的形成。

研究发现,磁场也可能通过改变形核界面处微观结构,影响异质形核。Cheng等^[86]在磁场下纯Al的异质形核行为研究中,引入特定取向的 Al_2O_3 单晶基底,进行受控的异质形核。除了过冷度增大,还通过EBSD结果发现磁场使形核相与异质相单晶基底之间的匹配关系发生了偏转。随后利用高分辨率透射电镜(HRTEM)进行了观察,如图14所示。可以看

出0 T样品中, $(0\bar{2}2)_{\text{Al}}$ 晶面几乎与 $(30\bar{3}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 晶面平行;而在0.7 T样品中, $(220)_{\text{Al}}$ 晶面与 $(30\bar{3}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 晶面之间则存在较大的夹角,说明磁场的施加使与 Al_2O_3 基底的 $\{10\bar{1}0\}$ 外露晶面相匹配的 $\{110\}_{\text{Al}}$ 晶面发生了偏转,根据计算可发现0.7 T磁场下偏转角由 3.2° 增加至 11.4° ,增加了 8.2° ,说明磁场的施加确实改变了Al/ Al_2O_3 界面处晶面匹配情况,必将导致错配度和晶核/基底界面自由能的增大。认为磁场通过对基底附近的有序原子层施加影响,改变微观界面处的匹配情况,从而引起了界面能的变化,最终影响了异质形核过冷度。此外,还认为材料的磁晶各向异性也在其中存在一定贡献。目前磁场下的形核研究极少涉及到微观界面结构,该报道对之后的磁场下形核研究具有重要的参考意义。

综上,尽管人们关于静磁场/强静磁场对形核的影响机理有诸多推测,但限于实验技术和表征手段,至今为止仍没有一个被广泛认可的解释。而且静磁场/强静磁场下的形核仍有诸多问题值得人们研究,例如磁场和形核的微观界面结构等因素耦合的问题。该领域仍有诸多空白,需要广大科研工作者继续深入探索和研究。

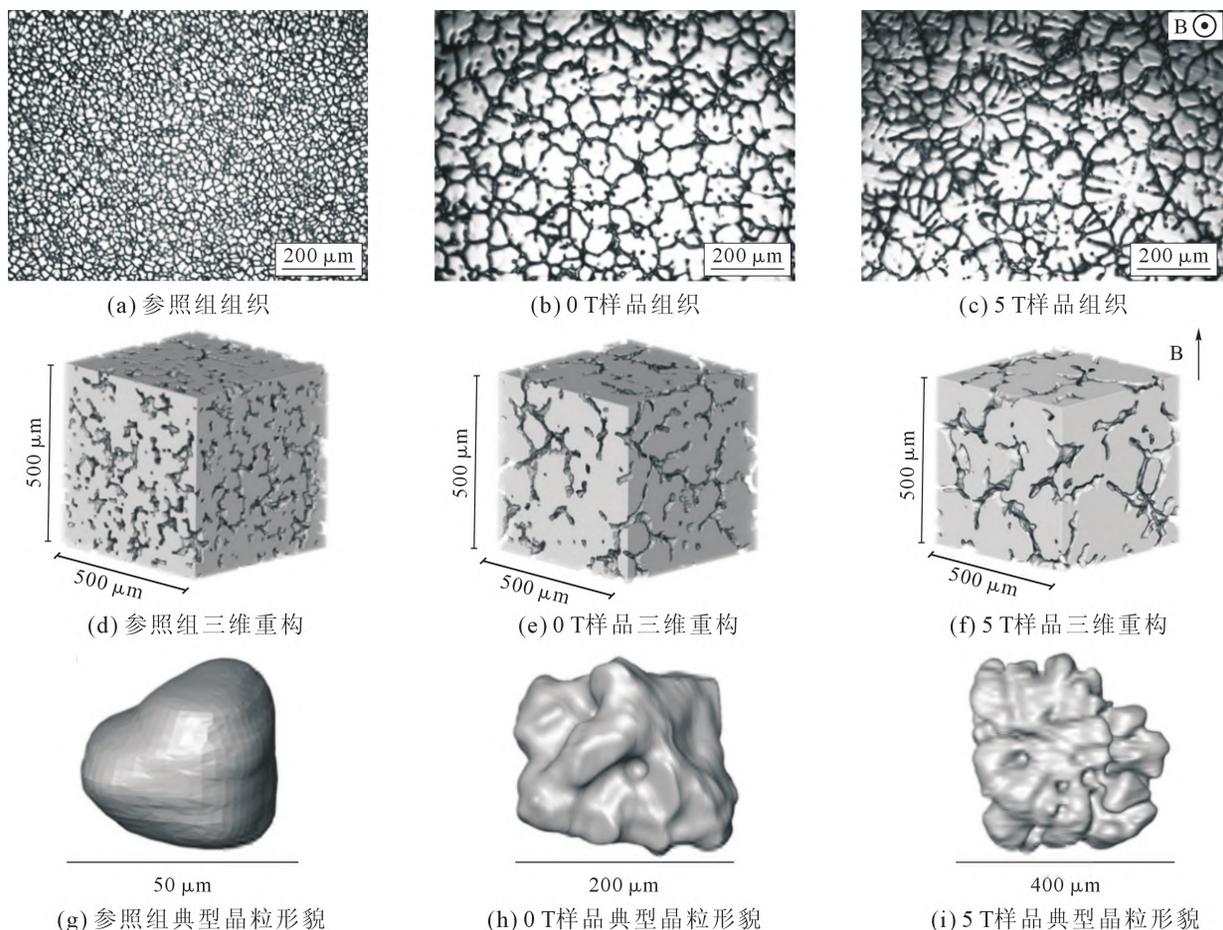


图13 参照组、0和5 T静磁场下重熔样品的组织、三维重构及典型晶粒形貌^[96]

Fig.13 Microstructure, 3D morphologies and typical grains of reference sample, remelt samples with 0 and 5 T SMF^[96]

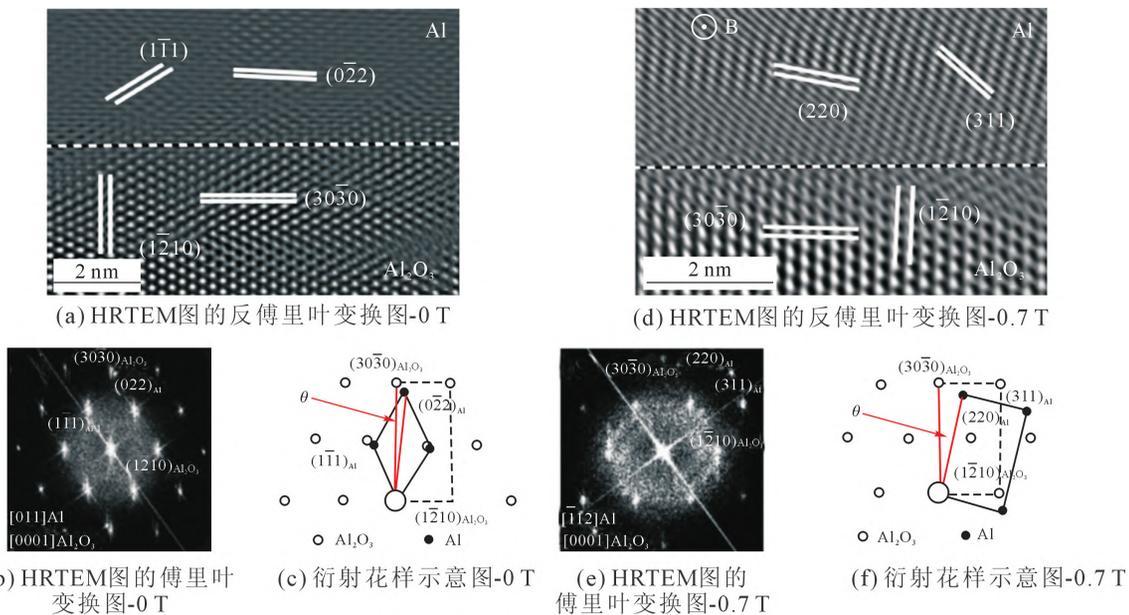


图 14 不同磁场下 Al/Al₂O₃ 界面处 HRTEM 图片的反傅里叶变换图(IFFT)、傅里叶变换图(FFT)及衍射花样示意图,图中虚线表示 Al/Al₂O₃ 界面,θ 表示 {110}_{Al} 和 {3030}_{Al₂O₃} 晶面间的偏转角^[86]

Fig.14 Inverse fast Fourier transformation (IFFT) images, fast Fourier transformation (FFT) images of HRTEM and schematic indexes of FFT patterns of Al/Al₂O₃ interfaces in 0 and 0.7 T samples. The Al/ Al₂O₃ interface is marked with dash line and θ indicates the angle between {110}_{Al} and {3030}_{Al₂O₃} planes^[86]

2.5 其他类型磁场下的形核行为研究

研究表明,除了上述的静磁场外,还有动磁场,包括行波磁场、旋转磁场和脉冲磁场等,这些磁场同样对形核过程会产生重要影响,从而对凝固组织产生显著的细化效果,此外还具有能耗低、无接触和便于施加等特点,具有广泛的工业应用前景。

早在20世纪90年代,就有学者发现施加脉冲电场可以得到更加细小的等轴晶组织。然而,脉冲电流需要电极与熔体接触,可能产生污染。人们发现将脉冲电流导入线圈感应出的脉冲磁场,同样具有良好的细化效果,还具备无接触、无污染的特点,因此成为了冶金和材料工作者的重要研究方向。

人们在脉冲磁场下商业纯铝^[97]、纯铜^[98]的晶粒细化研究中,均发现晶粒尺寸随着脉冲磁场强度的增大而减小。在随后的奥氏体不锈钢凝固组织研究^[99]中,发现随着脉冲磁场强度增大,晶粒会先减小后粗化,存在最优电磁参数。

闫春雷等^[100]在脉冲磁场及Al-5Ti-B对工业纯铝凝固组织的影响研究中,发现脉冲磁场使添加了细化剂后的晶粒尺寸减小了34%,细化效果显著增强。认为脉冲磁场的瞬态能量作用于熔体,使形核能垒降低,有助于大尺寸团簇的重构,减小临界形核半径,提高了形核率,从而细化晶粒。

曹炳涛等^[101]认为脉冲磁场通过引起金属熔体强烈振动,从而增大凝固时的过冷度,提高形核率,此外还会使树枝晶断裂,产生新的形核核心,提高形

核率,进而细化晶粒。Liao等^[98]认为脉冲磁场引起的熔体振动使型壁上已凝固的晶粒脱落、游离,从而使晶粒数量不断增殖,趋向于同时凝固,促进细小等轴晶形成。杨院生等^[102]认为,脉冲磁场施加的电磁能一方面抵消了部分表面能,降低了形核功;另一方面,磁场引起的振荡同时加快型壁处晶核脱落和二次枝晶臂薄弱部分断裂,这些碎片移动到熔体中,作为新的核心,提高形核率。尽管上述观点在细节上存在差异,但都认同脉冲磁场通过促进新的形核核心生成,同时降低形核能垒,促进了形核过程。

尽管脉冲磁场有显著的组织细化作用,但同时也会引起熔体剧烈运动,破坏熔体液面稳定性,导致杂质卷入、试样不致密等缺陷。为此,翟启杰等^[103-105]提出了脉冲磁致振荡 (Pulsed magneto oscillation, PMO)技术,通过合理的感应线圈和脉冲电流参数设计,使感应出的脉冲磁场集中作用在固液界面处,在保证细化晶粒效果的同时,维持了熔体的稳定状态,克服了上述缺陷。PMO的细化机制主要发生在形核阶段,促进了固液界面的形核,还同时增大了中心和型壁处的过冷度。经过比较,发现其与脉冲电流结晶雨机制基本一致,因此也将该细化机制称为PMO结晶雨机制。

其他磁场对金属凝固时的形核行为也有显著影响。尽管其他磁场的研究关注点多在凝固组织细化、调控方面,但内在作用机理也大多涉及到磁场对形核行为的影响。其他磁场具体是如何影响形核行为,

从而产生组织调控效果,仍然值得研究者们深入探究。

综上,静磁场和其他磁场有诸多的不同,首先最直接的就是磁场的形式不同,相应的形核效果也存在差异;其次,静磁场下的形核研究最主要关注点多在磁场对形核行为的影响机理,而其他磁场下的形核研究最主要关注点多在材料的细化效果和最终材料性能的提升。二者虽存在诸多不同点,但也有许多相似点,首先就是不同磁场下的形核研究大多以过冷度为着手点,都观测到了磁场参数的改变引起过冷度的变化;其次,都发现了磁场强度是形核行为的主要影响因素之一;此外,也都有观点认为磁场通过改变形核能垒,最终影响了形核过程。尽管二者的研究方向侧重不同,但都具有积极意义,且各自的领域内也仍有诸多问题值得深入探究。

3 总结和展望

形核作为晶体材料凝固的第一步,对于后续的固相生成次序、固相生长、凝固组织和材料的最终性能有极大地影响,对于实际生产中的铸造、焊接和增材制造等领域都发挥着重要作用,所以研究者们对金属形核开展了大量研究。接触角和形核过冷度是异质形核能力的重要判据,常作为异质形核研究的着手点。而异质形核是在原子尺度进行的行为,形核界面的微观结构具有不可忽视的重要作用。因此当前研究常常利用同步辐射技术、高分辨电子显微技术和计算机模拟,将润湿角、过冷度等宏观物理量与错配度、预形核层和界面稳定性等微观结构因素相结合来开展异质形核的研究工作。

磁场具有无接触、无污染和直接作用的特点,对金属凝固的各流程都能产生影响。加上这些年来超导磁体技术发展所带来磁场强度的提高,使非铁磁性材料中的磁场效应更为显著,磁场成为调控金属凝固过程的重要手段。将磁场和形核相结合的研究领域具备重要意义。目前磁场下的形核过冷度研究表明磁场对形核过程具有重要影响,然而相关领域的研究还较为有限,磁场的加入对常见形核实验的设备提出了更高要求。受限于技术手段,当前领域大多数研究仍然处于以实验现象为主的阶段,只能对实验现象进行定性解释,难以开展进一步实验验证。大多数研究仅围绕过冷度等宏观物理量开展,缺乏对形核过程微观尺度的研究。此外,尽管人们对磁场在形核过程中的作用机理提出了如接触角、界面能、扩散和黏度等等诸多解释,但技术手段的限制使机理探究工作难以进一步深入,还不存在能适用于大多数现象的机理解释,缺乏说服力。

根据以上分析,磁场下的异质形核亟需深入到形核微观结构方面的研究,将特定取向单晶基底引入磁场下的形核研究就是其中一个方向。新技术手段在不断丰富发展,应当充分利用高分辨电子显微技术、同步辐射技术等实验手段,结合第一性原理计算等辅助手段,深入到微观结构层面,对异质形核过程中磁场影响机理进一步探究。

参考文献:

- [1] JUNG I S, JANG H S, OH M H, et al. Microstructure control of TiAl alloys containing β stabilizers by directional solidification[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 329-331: 13-18.
- [2] JOHNSON D R, INUI H, YAMAGUCHI M. Directional solidification and microstructural control of the TiAlTi₃Al lamellar microstructure in TiAl-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(6): 2523-2535.
- [3] DING X F, LIN J P, ZHANG L Q, et al. Lamellar orientation control in a Ti-46Al-5Nb alloy by directional solidification[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(1): 61-64.
- [4] LIANG Y J, CHENG X, WANG H M. A new microsegregation model for rapid solidification multicomponent alloys and its application to single-crystal nickel-base superalloys of laser rapid directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2016, 118: 17-27.
- [5] ROEHLING J D, COUGHLIN D R, GIBBS J W, et al. Rapid solidification growth mode transitions in Al-Si alloys by dynamic transmission electron microscopy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131:22-30.
- [6] RAMIREZ-LEDESMA A L, LOPEZ-MOLINA E, LOPEZ H F, et al. Athermal ϵ -martensite transformation in a Co-20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation[J]. *Acta Materialia*, 2016, 111: 138-147.
- [7] WATANABE Y, ERYU H, MATSUURA K. Evaluation of three-dimensional orientation of Al₃Ti platelet in Al-based functionally graded materials fabricated by a centrifugal casting technique[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(5): 775-783.
- [8] WANG K, ZHANG Z M, YU T, et al. The transfer behavior in centrifugal casting of SiC_p/Al composites[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 242: 60-67.
- [9] WATANABE Y, OIKE S. Formation mechanism of graded composition in Al-Al₂Cu functionally graded materials fabricated by a centrifugal in situ method[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(6): 1631-1641.
- [10] DAVIES P, PEDERSON R, COLEMAN M, et al. The hierarchy of micro-structure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 51-67.
- [11] MO Y F, TIAN Z A, LIU R S, et al. Molecular dynamics study on microstructural evolution during crystallization of rapidly supercooled zirconium melts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 654-665.
- [12] AOYAMA T, KURIBAYASHI K. Influence of undercooling on solid/liquid interface morphology in semiconductors[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(14): 3739-3744.
- [13] FRIEDRICH J, REIMANN C, JAUSS T, et al. Engulfment and

- pushing of Si_3N_4 and SiC particles during directional solidification of silicon under microgravity conditions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 475: 33-38.
- [14] KONISHI T, NAGAI H, NAKATA Y, et al. Microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy prepared by unidirectional solidification in microgravity[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 269(1): 48-53.
- [15] QIU Y Q, JIA G L, LIU X H, et al. Microstructure and mechanical properties of electromagnetic centrifugal cast 1Cr25Ni20Si2 tube blank[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006, 13: 67-69.
- [16] ZHONG Y B, WANG J, ZHENG T X, et al. Homogeneous hypermonotectic alloy fabricated by electric-magnetic-compound field assisting solidification [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2(supplement 2): S364-S372.
- [17] TANG Y F, QIU S, MIAO Q, et al. Fabrication of lamellar porous alumina with axisymmetric structure by directional solidification with applied electric and magnetic fields[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(5): 1233-1240.
- [18] GIBBS J W. On the equilibrium of heterogeneous substances[M]. Connecticut: Academy of Arts and Sciences, 1879: 300-320.
- [19] VOLMER M, WEBER A Z. Nucleus Formation in Supersaturated Systems[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1926, 119: 277-301.
- [20] BECKER R, DORING W. Kinetische behandlung der kembildung in ubersattigten dampfen[J]. *Annalen der Physik*, 1935, 416 (8): 719-752.
- [21] ZETTMLOYER A C. Nucleation[M]. New York: M Dekker, 1969.
- [22] KAM Z, SHORE H B, FEHER G. On the crystallization of proteins [J]. *Journal of Molecular Biology*, 1978, 123(4): 539-555.
- [23] DRENTH J, HAAS C. Nucleation in protein crystallization[J]. *Acta Crystallographica Section D*, 1998, 54(5): 867-872.
- [24] OXTOBY D W. Homogeneous nucleation theory and experiment [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, 4(38): 7627.
- [25] ERDEMIR D, LEE A Y, MYERSON A S. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(5): 621-629.
- [26] LAAKSONEN A, NAPARI I. Breakdown of the capillarity approximation in binary nucleation: A density functional study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(47): 11678-11682.
- [27] HICKEY J, L'HEUREUX I. Classical nucleation theory with a radius-dependent surface tension: A two-dimensional lattice-gas automata model[J]. *Physical Review E*, 2013, 87(2): 022406.
- [28] FOKIN V M, ZANOTTO E D. Crystal nucleation in silicate glasses: The temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 265(1-2): 105-112.
- [29] CHRISTENSON H K. Two-step crystal nucleation via capillary condensation[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 2030-2039.
- [30] VEKILOV P G. Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1): 65-76.
- [31] VEKILOV P G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(11): 2346-2357.
- [32] ZHANG X Z, FANG D R, LIN B, et al. Asymmetric porous cordierite hollow fiber membrane for microfiltration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487(1-2): 631-638.
- [33] CHOTARD T, SORO J, LEMERCIER H, et al. High temperature characterization of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(11): 2129-2135.
- [34] TURNBULL D. Theory of catalysis of nucleation by surface patches[J]. *Acta Metallurgica*, 1953, 1(1): 8-14.
- [35] FLETCHER N H. Size effect in heterogeneous nucleation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1958, 29: 572-576
- [36] TURNBULL D J. Formation of crystal nuclei in liquid metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21(10): 1022-1028.
- [37] CHALMERS B. Principles of solidification[M]/LOW W, SCHIEBER M. Applied solid state physics. New York: Springer, 1970: 161-170.
- [38] MAXWELL I, HELLAWELL A. A Simple Model for Grain Refinement during solidification[J]. *Acta Metallurgica*, 1975, 23(2): 229-237.
- [39] 程楠. 静磁场对Al及其合金异质形核行为影响的研究[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- [40] 王璐. Al及其合金异质形核行为的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [41] 潘宁, 宋波, 翟启杰, 等. 钢液非均质形核触媒效用的点阵错配度及经验电子理论研究[J]. *中国稀土学报*, 2010, 28: 125-130.
- [42] 杨林. Al及其合金异质形核过冷度与形核界面的相关性[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [43] WANG L, LU W Q, HU Q D, et al. Interfacial tuning for the nucleation of liquid AlCu alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 139: 75-85.
- [44] SUN J, WANG D P, ZHANG Y H, et al. Heterogeneous nucleation of pure Al on MgO single crystal substrate accompanied by a MgAl_2O_4 buffer layer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 543-550.
- [45] MORGIEL J, SOBCZAK N, POMORSKA M, et al. TEM investigation of phases formed during aluminium wetting of MgO at [100], [110] and [111] orientations[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, 58(2): 497-500.
- [46] ZHANG D, WANG L, XIA M, et al. Misfit paradox on nucleation potency of MgO and MgAl_2O_4 for Al[J]. *Materials Characterization*, 2016, 119: 92-98.
- [47] OH S H, KAUFFMANN Y, SCHEU C, et al. Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire[J]. *Science*, 2005, 310(5748): 661-663.
- [48] MEN H, FAN Z. Prenucleation induced by crystalline substrates[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(7): 2766-2777.
- [49] MA S D, BROWN A J, YAN R, et al. Atomistics of pre-nucleation layering of liquid metals at the interface with poor nucleants[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2(1): 1-12.
- [50] MA S D, YAN R, ZONG N F, et al. Unveiling the influence of interfacial bonding and dynamics on solid/liquid interfacial structures: An ab initio molecular dynamics study of (0001) sapphire-liquid Al interfaces[J]. *Physical Review Materials*, 2020, 4(2): 1-17.
- [51] SHENG C, SUN J, WANG D P, et al. Heterogeneous nucleation of pure gold on highly smooth ceramic substrates and the influence of

- lattice misfit and cooling rate[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(6): 4612-4622.
- [52] WANG J, HE Y X, BEAUGNON E, et al. Nucleation of super-cooled Co melts under a high magnetic field[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 133-136.
- [53] 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(4): 46001.
- [54] 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.
- [55] ZHAI C, LUO Q, CAI Q, et al. Thermodynamically analyzing the formation of $Mg_{12}Nd$ and $Mg_{41}Nd_3$ in Mg-Nd system under a static magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 202-209.
- [56] XU Y J, CASARI D, MATHIESEN R H, et al. Revealing the heterogeneous nucleation behavior of equiaxed grains of inoculated Al alloys during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2018, 149: 312-325.
- [57] HASEGAWA M, ASAI S. Effects of static magnetic field on undercooling of a copper melt[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(22): 6123-6126.
- [58] LI J C, GUO R, YUAN Z J, et al. Magnetic-field dependence of nucleation undercoolings in non-magnetic metallic melts[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2015, 95(1): 37-43.
- [59] SUN Z H I, GUO X, GUO M, et al. Strong magnetic field effect on surface tension associated with an interfacial magnetic pressure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(33): 17676-17681.
- [60] ZHANG Y K, GAO J, ZHOU Y L, et al. Undercooling behavior of glass-fluxed Sb melts under gradient magnetic field[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(6): 1648-1654.
- [61] LIU T, WANG Q, LIU F, et al. Nucleation behavior of bulk Ni-Cu alloy and pure Sb in high magnetic field[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 321(1): 167-170.
- [62] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. High-magnetic-field-induced solidification of diamagnetic Bi[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(4): 407-410.
- [63] WANG J, HE Y X, LI J S, 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.
- [64] ZHENG T X, ZHONG Y B, LEI Z S, et al. Effects of high static magnetic field on distribution of solid particles in BiZn immiscible alloys with metastable miscibility gap[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623: 36-41.
- [65] LI C J, REN Z M, REN W L, et al. Nucleation and growth behaviors of primary phase in hypoeutectic Al-Cu alloy in high magnetic field[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: S1-S6.
- [66] LI J C, 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.
- [67] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. Effect of a high magnetic field on the Al-Al₃Ni fiber eutectic during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(7): 2430-2441.
- [68] WANG J, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. Thermoelectric magnetic flows in melt during directional solidification[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 121916.
- [69] SALLOUM-ABOU-JAOUDE G, WANG J, ABOU-KHALIL L, et al. Motion of equiaxed grains during directional solidification under static magnetic field[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 417: 25-30.
- [70] WANG J, LIN X, FAUTRELLE Y, et al. Motion of solid grains during magnetic field-assisted directional solidification[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49: 861-865.
- [71] FAUTRELLE Y, WANG J, SALLOUM-ABOU-JAOUDE G, et al. Thermo-electric-magnetic hydrodynamics in solidification: In situ observations and theory[J]. *JOM*, 2018, 70: 764-771.
- [72] ZHENG Y X, ZHOU B F, WANG J, et al. Compression properties enhancement of Al-Cu alloy solidified under a 29 T high static magnetic field[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 733: 170-178.
- [73] LIU H, XUAN W D, XIE X L, et al. Effect of a high magnetic field on solidification structure in directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-Hf eutectic alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 74-82.
- [74] LUO Y B, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Melting and solidification of bismuth antimony telluride under a high magnetic field: A new route to high thermoelectric performance[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 709-718.
- [75] LI X, REN Z M, CAO G H, et al. Influence of an axial uniform magnetic field on the solid/liquid interface curvature and macrosegregation in directionally solidified the Al-0.85 wt.% Cu alloy[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(21-22): 3340-3343.
- [76] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. Influence of thermoelectric effects on the solid-liquid interface shape and cellular morphology in the mushy zone during the directional solidification of Al-Cu Alloys under a magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(11): 3803-3813.
- [77] TAKAYAMA T, IKEZOE Y, UETAKE H, et al. Interactions among magnetic dipoles induced in feeble magnetic substances under high magnetic fields[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 346-347: 272-276.
- [78] NAKAMURA H, TAKAYAMA T, UETAKE H, et al. Magnetically controlled convection in a diamagnetic fluid[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(14): 144501.
- [79] WANG Y, HIROTA N, OKADA H, et al. In-situ observation of diamagnetic fluid flow in high magnetic fields[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 616: 188-193.
- [80] 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.
- [81] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. Effect of a high magnetic field on the morphological instability and irregularity of the interface of a binary alloy during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(5): 1689-1701.
- [82] SUN Z, ZHANG L, GUO M, et al. Non-magnetic anisotropic-mate-

- rials preparation by a strong magnetic field during the solidification of a hypereutectic Al-Cu alloy[J]. *EPL*, 2010, 89: 64002.
- [83] SUN Z H I, GUO X, GUO M, et al. Alignment of weakly magnetic metals during solidification in a strong magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 568-577.
- [84] LIU T, WANG Q, GAO A, et al. Crystal orientation and grain alignment in a hypoeutectic Mn-Sb alloy under high magnetic field conditions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1-2): 755-760.
- [85] DONG S L, LIU T, DONG M, et al. Crystallographic orientation of primary and eutectic phases in a hypoeutectic Mn-Sb alloy induced by solidification in high magnetic fields[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2019, 52: 945-950.
- [86] CHENG N, GUO R, SHUAI S S, et al. Influence of static magnetic field on the heterogeneous nucleation behavior of Al on single crystal Al_2O_3 substrate[J]. *Materialia*, 2020, 13: 100847.
- [87] HE Y X, WU Y H, BU F, et al. Effects of an ultra-high magnetic field up to 25 T on the phase transformations of undercooled Co-B eutectic alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 93: 79-88.
- [88] YANG J Y, BIAN X F, YANG C C, et al. Viscous features of single-component melt under horizontal magnetic field[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 415: 18-22.
- [89] SUN Z, GUO M X, VERHAEGHE F, et al. Magnetic interaction between two non-magnetic particles migrating in a conductive fluid induced by a strong magnetic field-an analytical approach[J]. *Progress in Electromagnetics Research*, 2010, 103: 1-16.
- [90] HUANG C L, SHUAI S S, WANG P C, et al. The effect of static magnetic field on solid-liquid interfacial free energy of Al-Cu alloy system[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 232-236.
- [91] LI J C, CHEN L, REN Z M, et al. Application of ring method to measure surface tensions of liquids in high magnetic field[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83: 043906.
- [92] LI J C, CHEN L, REN Z M. Surface tensions of non-polar liquids in high magnetic field[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, 181: 51-54.
- [93] LI J C, 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.
- [94] 曹洋, 郭锐, 何盛亚, 等. 稳态磁场对液体润湿角的影响[J]. *上海大学学报*, 2019, 25(2): 215-221.
- [95] WANG J, HE Y X, LI J S, et al. Strong magnetic field effect on the nucleation of a highly undercooled Co-Sn melt[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 4958.
- [96] GUO R, SHUAI S S, ZHAO R X, et al. Enhanced degradation in grain refinement of inoculated 2024 Al alloy in steady magnetic field[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51: 4584-4591.
- [97] GAO Y L, LI Q S, GONG Y Y, et al. Comparative study on structural transformation of low-melting pure Al and high-melting stainless steel under external pulsed magnetic field[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(18): 4011-4014.
- [98] LIAO X L, GONG Y Y, LI R X, et al. Effect of pulse magnetic field on solidification structure and properties of pure copper[J]. *China Foundry*, 2007, 4: 116-119.
- [99] LI Q S, LI H B, ZHAI Q J. Structure evolution and solidification behavior of austenitic stainless steel in pulsed magnetic field[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006, 13(5): 69-72.
- [100] 闫春雷, 沈利, 鲍鑫宇, 等. 脉冲磁场及Al-5Ti-1B中间合金对工业纯铝凝固组织的影响[J]. *轻合金加工技术*, 2020, 48(10): 17-20, 30.
- [101] 訾炳涛, 崔建忠, 巴启先. 脉冲电流和脉冲磁场作用下LY12铝合金凝固组织的比较[J]. *热加工工艺*, 2000(4): 3-5.
- [102] 杨院生, 付俊伟, 罗天骄, 等. 镁合金低压脉冲磁场晶粒细化[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2639-2649.
- [103] 李博, 尹振兴, 龚永勇, 等. 浇注温度对脉冲磁致振荡细化纯铝凝固组织的影响[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2012, 18(3): 323-326.
- [104] GONG Y Y, LUO J, JING J X, et al. Structure refinement of pure aluminum by pulse magneto-oscillation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 497(1-2): 147-152.
- [105] 翟启杰, 龚永勇, 高玉来, 等. 磁致振荡细化金属凝固组织的方法及其装置[P]. 中国专利, CN200510030736.4, 2006-04-12.