

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.008

强磁场下第二相颗粒 Ostwald 熟化行为

张思雨^{1,2}, 王 凯¹, 闫超杰^{1,3}, 苗 鹏^{1,3}, 刘 铁¹, 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 材料学院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: Ostwald 熟化是粉末冶金、半固态加工、液相烧结、夹杂物控制等过程的核心问题, 其本质是界面能的降低与溶质原子的长程扩散过程。Ostwald 熟化过程受体积分数、合金元素、弹性应变、原始组织、外场等因素影响。近年来研究表明, 外加强磁场对熟化过程影响显著, 但作用机制还需深入研究。本文以磁场对熟化的影响方式为分类依据, 具体分析了强磁场对相变、扩散、界面能的作用效果, 并综述了强磁场下 Ostwald 熟化行为的研究进展。

关键词: Ostwald 熟化; 第二相颗粒; 影响因素; 强磁场

中图分类号: TG111.6; TG156.97

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)09-0780-12

Ostwald Ripening Behavior of Second-Phase Particles under High Magnetic Field

ZHANG Siyu^{1,2}, WANG Kai¹, YAN Chaojie^{1,3}, MIAO Peng^{1,3}, LIU Tie¹, WANG Qiang¹

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

Abstract: The essence of Ostwald ripening is the reduction of interfacial energy and the long-range diffusion of solute atoms, which is the core problem of powder metallurgy, semi-solid processing, liquid phase sintering and inclusion control. The Ostwald ripening process is affected by many factors, such as volume fraction, alloy elements, elastic strain, original microstructure and external field, etc. In recent years, the application of high magnetic field has an important impact on the ripening process, but the mechanism needs to be further studied. In this paper, the effects of magnetic field on ripening are classified, the effects of phase transformation, diffusion and interface energy under high magnetic field are analyzed in detail, and the research progress of Ostwald ripening experiment under high magnetic field is also summarized.

Key words: Ostwald ripening; second phase particles; influencing factors; high magnetic field

Ostwald 熟化指的是在两相体系中, 第二相颗粒弥散分布在基体中, 且两相的相对数量和成分稳定时, 溶质原子将由小尺寸颗粒周围向大尺寸颗粒周围扩散, 导致小颗粒溶解和大颗粒长大, 最终第二相颗粒的平均尺寸增加^[1-2]。在材料科学领域, Ostwald 熟化与钢铁材料性能和钢中夹杂物控制^[3-4]、硬质合金中第二相的尺寸调控^[5]、高温合金的析出强化^[6]等息息相关。深入了解第二相颗粒的熟化机理, 对调控材料的组织和性能具有重要的意义。

研究表明, Ostwald 熟化过程受体积分数^[7]、合金元素^[8]、弹性应变^[9]、原始组织^[10]、磁场^[11-12]等因素影响。因此, 可通过改变 Ostwald 熟化的影响因素来调控 Ostwald 熟化过程, 从而改善材料的微观组织进而提升材料的性能。强磁场是一种新型物理场, 产生的磁化能、磁化力、磁力矩、洛伦兹力和磁极间相互作用等效应^[13-15], 会以无接触的方式将能量传递到材料内部, 作用于原子尺度, 改变材料的热力学平衡状态, 影响材料的相变温度以及内部原子扩散等过程。研究表明, 在强磁场下, 包含非磁性物质在内的所有材料均会受到磁场的影响, 因此强磁场的应用得到了极大推广, 成为材料科学领域新的控制手段^[16-17]。

本文主要综述了 Ostwald 熟化的影响因素与强磁场下 Ostwald 熟化行为研究。分别从热力学与动力学角度介绍了 Ostwald 熟化理论基础和 LSW 理论; 分析了多种 Ostwald 熟化影响因素; 重点讨论了强磁场在 Ostwald 熟化中的应用。期望通过对强磁场下 Ostwald 熟化行为的深入研究, 为强磁场调控

收稿日期: 2022-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(U21A20399); 辽宁省自然科学基金(2021-YGJC-03)

作者简介: 张思雨(1994—), 博士生, 研究方向: 强磁场下熟化行为研究. 电话: 13555709425,

Email: 1910188@stu.neu.edu.cn

通讯作者: 王 凯(1975—), 教授, 研究方向: 强磁场下传输行为控制、材料微观组织调控、新能源材料制备。

电话: 02483685649, Email: wangkai@epm.neu.edu.cn

不同材料的 Ostwald 熟化行为提供指导意义。

1 Ostwald 熟化理论基础

1.1 Ostwald 熟化行为热力学与动力学

第二相粗化行为以 Gibbs-Thomson 方程 (式 1) 为热力学基础^[18],通过此公式将第二相颗粒半径、溶质元素在基体中的平衡浓度和两相之间界面能联系起来,对粗化行为的研究具有重要意义。

$$C_r = C_c \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{R_B T} \cdot \frac{1}{r}\right) \approx C_c \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{R_B T} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (1)$$

式中, γ 为第二相颗粒与基体之间的比界面能; Ω 为第二相的摩尔体积; C_c 为控制性元素在第二相颗粒中的平衡摩尔浓度; r 为第二相颗粒半径; R_B 为气体常数, T 为绝对温度。

动力学方程(式 2)描述的是颗粒的生长速率,在不同尺寸的第二相颗粒均匀分布在基体的情况下,第二相颗粒的粗化过程较为复杂^[19]。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\gamma V_B C_\alpha(\infty)}{r[C_\beta - C_\alpha(r)]KT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}}\right) \quad (2)$$

式中, C_β 为第二相颗粒 β 的浓度; C_α 为基体相 α 与第二相颗粒 β 界面处 α 相的浓度; D 为溶质元素的扩散系数; V_B 为 B 原子的摩尔体积; K 为玻尔兹曼常数; \bar{r} 为初始第二相的颗粒半径。

通过式(2)可知,与大粒径的第二相颗粒相比,小粒径第二相颗粒周围的溶质浓度要高,溶质原子会从粒径较小的第二相颗粒周围向粒径较大的第二相颗粒周围扩散,从而导致粒径较小的颗粒不断溶解并消失,粒径较大的颗粒不断长大。

1.2 LSW 理论与现代熟化理论

Lifshitz, Slyozov 与 Wagner 提出的 LSW 理论是该领域最经典的理论^[20-21],定量预测了系统中长时间的粗化行为,平均颗粒半径与时间 t 的关系可由式(3~4)预测:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K_{LSW} t \quad (3)$$

$$K_{LSW} = \frac{8}{9} \frac{T_0 \Gamma D}{m_L (C_p^{cp} - C_m^{cp})} \quad (4)$$

式中, \bar{r}_0 为原始半径; \bar{r} 为保温时间 t 时的颗粒平均半径; K_{LSW} 为粗化速率, D 为基体中溶质的扩散系数; T_0 为粗化温度; Γ 为基体相的毛细长度; m_L 为温度时液相线的斜率; C_p^{cp} 和 C_m^{cp} 分别为平衡固-液界面处固、液相的浓度。

由式(3)可以看出,颗粒平均尺寸的长大与时间 t 的 1/3 次方成正比,并且长大速率仅与体系的热力学参数相关^[22]。需要指出的是,LSW 理论只适用于固相体积分数较小的体系,不能满足固相体积分数

较高时的分析需求。针对这一问题,Ardell^[23]对 LSW 理论作了修正,提出了适用范围较广的理论体系 MLSW,粗化动力学方程如式(5)所示:

$$\bar{r}_n - \bar{r}_0^n = K_{MLSW} \cdot t \quad (5)$$

式中, n 为粗化指数; K_{MLSW} 为粗化速率。

粗化指数 n 与粗化速率 K 直接决定了颗粒粗化程度。 n 值代表熟化过程中的驱动力,不同 n 值代表不同的扩散机制,且不同扩散机制下的熟化规律也有所不同。

2 Ostwald 熟化的影响因素

第二相颗粒的 Ostwald 熟化是一个复杂的过程,受体积分数、合金元素、弹性应力、原始组织等多方面因素的影响。LSW 理论所预测的第二相颗粒的粗化与时间的 1/3 次方遵循线性关系,但实际的颗粒尺寸分布比 LSW 理论预测的要宽,峰形更对称,这与第二相的体积分数有关^[24-27]。在半固态下的镁合金(AZ80M)微观结构演变中发现,固相体积分数存在一个临界值为 0.5^[28],如图 1 所示。当固相体积分数小于等于临界值($f_s \leq 0.5$),粗化速率(K)随着固相体积分数增加而增大,并且符合液膜迁移(LFM)机制。而固相体积分数大于临界值($f_s > 0.5$)的熟化过程符合修正后的液膜迁移(MLFM)模型。

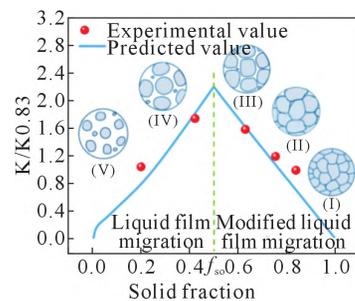


图 1 AZ80M 合金随体积分数降低的熟化机理示意图^[28]

Fig.1 Schematic diagram of the coarsening mechanism of AZ80M alloy with decreasing solid phase volume fraction^[28]

两相体系内添加合金元素后,由于合金元素降低了扩散系数和界面能,第二相颗粒的粗化速率变小。将合金元素 Sb 添加到 Cu-Fe 合金中^[29],Sb 的加入降低了 Fe 在 Cu 中的扩散速率,球形 α -Fe 和 γ -Fe 颗粒粗化速率发生改变,Fe 的粗化速率变小。Lu 等^[30]研究了长期热暴露(>5 000 h)时两种不同 Re 添加量的高温合金的组织稳定性。添加合金元素 Re 后初始状态的沉淀物呈长方体状,但逐渐转变为相互合并的不规则球形,并且有效减缓了沉淀物粗化行为。其内在机制表明,Re 元素的低扩散率有效阻碍其他元素的扩散,起到了降低界面能的作用,从而降低了粗化驱动力,提高了组织稳定性,如图 2 所示。

弹性应力在第二相颗粒的粗化过程中起重要作用，可以改变颗粒形貌与颗粒空间的交互作用。若 Ostwald 熟化过程中界面能与弹性能的比值变小，颗粒形貌会从球形向立方形转变^[31]。有学者对 Cu-Fe 单晶合金中由亚稳共格相 γ -Fe 相马氏体到 α -Fe 相的这一相变过程中相的形貌变化和粗化动力学进行了研究，发现 α -Fe 颗粒与基体在马氏体相变后，存在着某种特殊的 K-S 取向关系，并且 α -Fe 呈椭圆形沿着某个方向伸长^[32]。铁基合金中不同的原始组织结构对渗碳体的粗化过程影响较大，对于不同的原始组织，有不同的处理周期^[33]。有学者研究发现，若被加工钢材的初始组织为马氏体，那么在后期的保温过程中，在最短的球化时间内向粒状珠光体转变，并且粒状渗碳体在铁素体基体中的分布更加均匀^[34]。

3 强磁场在 Ostwald 熟化中的应用

强磁场是一种新型的极端物理场，被广泛应用于金属材料的热处理过程中。强磁场对第二相熟化的影响主要从扩散和界面能两方面展开：一方面是强磁场对溶质原子在基体中扩散的影响，通过控制溶质原子在基体中的扩散，调控第二相颗粒的尺寸和分布；另一方面是强磁场对两相间界面能的影响，调控第二相颗粒与基体之间的界面能，从而控制第二相颗粒的熟化过程。强磁场各种作用力对溶质和相的迁移、溶质原子对流和扩散、两相间的界面能以及晶体取向等均存在较大的影响。

3.1 强磁场下相变行为研究

相变过程中微观结构演化通常伴随着形核、生长、Ostwald 熟化的过程。当相变过程达到平衡状态，新相的体积分数达到平衡相图中的要求时，会发生 Ostwald 熟化现象，并且新相的长大、减小和消失的过程均通过母相完成。强磁场对各种相变过程的影响已被广泛研究，合金置于强磁场环境中，合金颗粒受到磁化力、磁极间相互作用等，会影响溶质和相的迁移，改变组织排列，从而使颗粒出现链状或柱状分布。强磁场会影响体系的能量状态，减小体系的 Gibbs 自由能，进而影响第二相颗粒的熟化行为。

在普碳钢 γ/α 相变过程中施加均恒和梯度强磁场均促进排列组织形成，但梯度强磁场下组织排列更加显著。其内在机制为均恒强磁场下主要由于磁极间相互作用使排列组织形成，而梯度强磁场下的排列组织是由磁极间相互作用和磁化力共同作用的结果^[35-36]，如图 3 所示。强磁场会影响不同相的 Gibbs 自由能，进而影响相变过程中的组织演变。Zeng 等^[37]对施加 10 T 强磁场的 Fe-C 合金中奥氏体颗粒的等温生长和组织演化进行了相场模拟，结果表明平行磁场方向的退磁场能比垂直方向的退磁场能更易使铁素体失稳，从而加速了平行于磁场方向的相变，如图 4 所示。

对 Fe-C-Mo 合金等温转变过程施加 12 T 磁场后，在相变初期析出了 $(Fe, Mo)_6C$ ，促进了 $(Fe, Mo)_6C$ 的析出，而抑制了 Fe_3C 、 $(Fe, Mo)_2C$ 和 $(Fe, Mo)_3C$ 的析出^[38]，如图 5 所示。施加 12 T 磁场可以降低钼铁

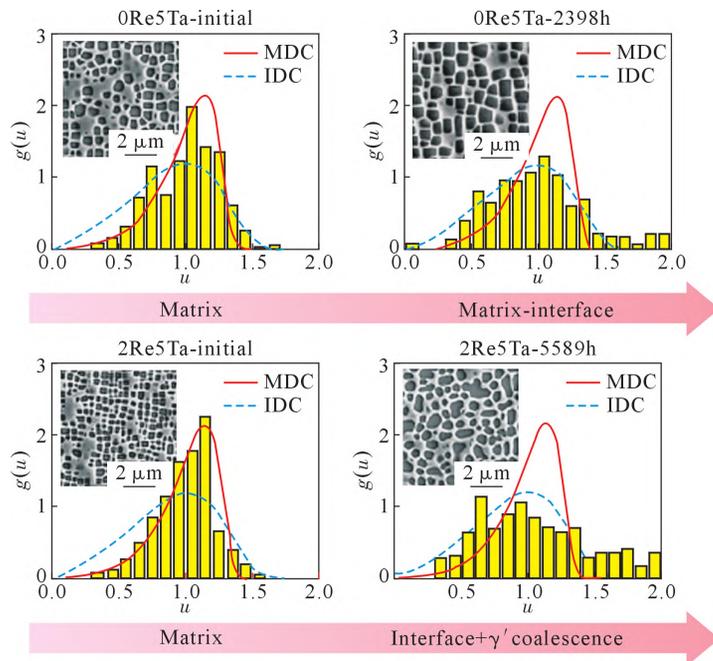
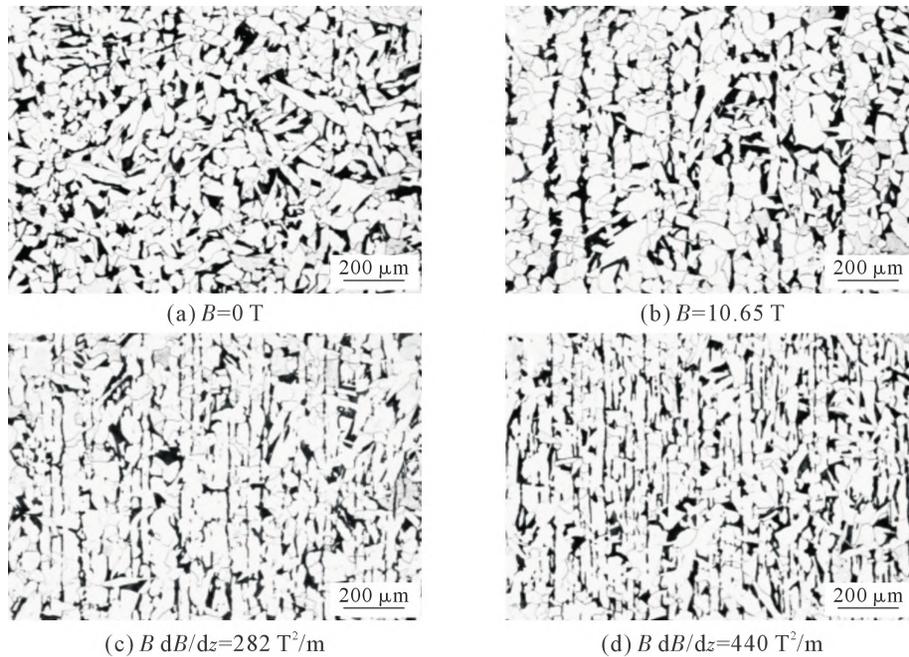


图 2 0Re5Ta 与 2Re5Ta 合金中 γ' 沉淀物的颗粒尺寸分布与溶质扩散机制(实线)和界面反应机制(虚线)的对比图^[30]
Fig.2 Particle size distribution of γ' precipitates for 0Re5Ta and 2Re5Ta alloys compared with the coarsening-controlled predictions of solute diffusion mechanism (solid line) and interfacial reaction mechanism (dashed line)^[30]

图3 不同强磁场下 1030 °C 奥氏体化 20 min 后的显微组织^[36]Fig.3 Microstructure of specimens austenitized at 1030 °C for 20 min under different high magnetic fields^[36]

合金碳化物的 Gibbs 自由能,但是不同碳含量的碳化物的磁化强度不同,因此对钼铁碳化物的 Gibbs 自由能降低程度不同。

以上研究结果表明,强磁场会以减小铁碳合金中铁磁性相的 Gibbs 自由能的方式,改变马氏体转变、贝氏体相变、铁素体转变、珠光体转变和碳化物析出等相变过程,即强磁场会以磁极间相互作用、磁化能的方式改变碳在铁中的扩散以及铁素体与渗碳体之间的界面能,进而影响渗碳体相的粗化行为。

3.2 强磁场下扩散行为研究

Ostwald 熟化过程的本质就是溶质原子的扩散过程,因此溶质扩散行为对熟化过程起着重要作用。通过磁场热处理,可以突破传统热处理过程中第二相颗粒溶解行为的热力学和动力学的限制,并且对第二相颗粒 Ostwald 熟化过程的控制元素在基体中的扩散有一定的影响,因此磁场控制会对第二相颗粒的 Ostwald 熟化过程产生较大的影响。为了研究强磁场下的原子扩散行为,已经设计了许多扩散偶,研究发现,强磁场将抑制 Zn-Cu^[39],Fe-C^[40]和 Ni-Cu^[41]体系中的原子扩散。

Li 等^[42]研究了强磁场作用下 Al-Cu 之间的扩散行为,发现强磁场的施加抑制了对流,Al 和 Cu 之间的互扩散受到抑制,因此在强磁场作用下中间层的厚度减小,如图 6 所示。并且对 Al-Cu 固/固扩散偶施加强磁场后发现,在平行于磁场方向上,原子扩散行为与垂直于磁场方向上的原子扩散行为不同^[43]。Li 等^[44]采用扩散偶技术研究了在有、无交变磁场条件下 Ni-Al 系的扩散系数。发现扩散系数随交变磁场强度

的增加而增大。磁致塑性诱导了较高的位错密度,而在交变磁场中扩散率的增强归因于扩散偶中位错密度的增加。

强磁场对不同扩散机制产生的影响效果不尽相同。在 6 T 强磁场下研究碳和钛在 γ -Fe 中的扩散^[45],对间隙机制的碳原子在 γ -Fe 中的扩散有抑制效果,而对空位机制的钛在 γ -Fe 中的扩散没有明显影响。综上,强磁场会影响不同体系的扩散系数和扩散行为,通过抑制液相宏观自然对流和促进微观热电磁对流对扩散偶互扩散行为产生影响,进而影响颗粒的熟化行为。

3.3 强磁场下两相界面能研究

第二相颗粒的 Ostwald 熟化过程为小尺寸颗粒溶解、大尺寸颗粒长大,其驱动力为界面能的不断降低。界面能是第二相颗粒的 Ostwald 熟化过程中重要的影响因素之一,在强磁场条件下,根据能量守恒原理,强磁场会产生磁化能、磁晶各向异性能、磁极间相互作用能等多种能量形式,影响颗粒与基体之间的界面能,进而对体系整体自由能产生显著的影响。因此探究强磁场对两相界面能的影响尤为重要。

Zhang 等^[46]研究了强磁场下 42CrMo 结构钢的高温回火行为,结果表明强磁场降低了界面两侧铁素体相和渗碳体相的 Gibbs 自由能,界面能的量级保持不变,从而提高了渗碳体与铁素体之间的界面能,如图 7 所示。此外,两相之间的磁致伸缩差异引起的应变能增加也不利于碳化物的定向生长。因此强磁场下 42CrMo 结构钢高温回火时得到了短棒或

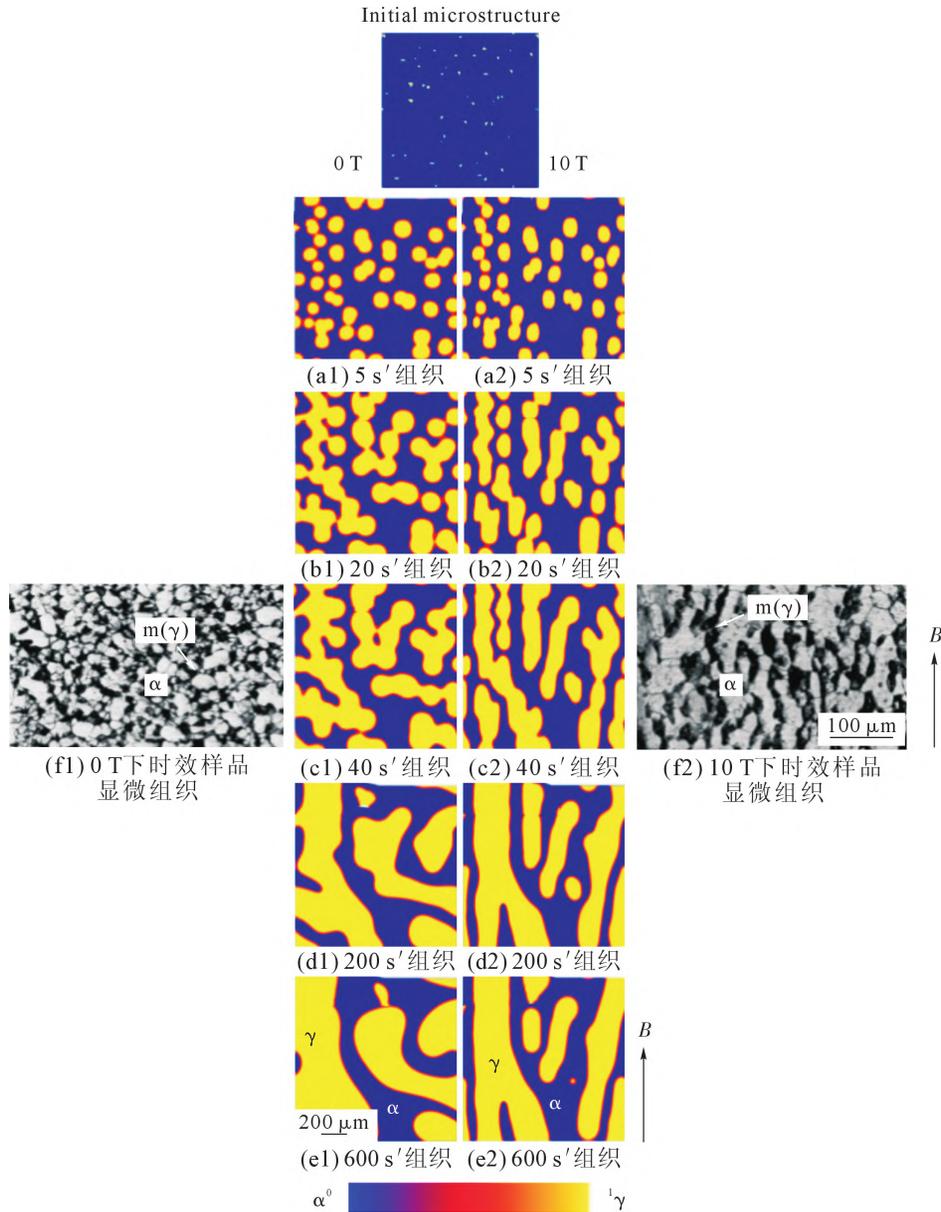


图 4 Fe-0.4%C(质量分数)在 0 T 和 10 T 时效过程中组织的演化^[37]
Fig.4 Microstructure evolution during aging of Fe-0.4%C(mass fraction) under 0 and 10 T^[37]

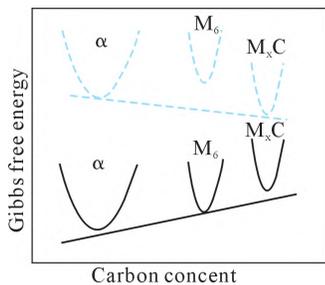


图 5 0 T(虚线)与 12 T(实线)磁场下 α 铁素体和不同碳化物的 Gibbs 自由能随碳含量变化示意图^[38]
Fig.5 Schematic diagram of Gibbs free energy of α ferrite and different carbides versus carbon content in 0 T (imaginary line) and 12 T (real line) magnetic fields^[38]

颗粒状渗碳体。

有学者研究了活化钢中碳化物在强磁场下的界面能和析出行为变化，利用 Weiss 分子场理论和 Langer-Schwartz 理论模拟强磁场下合金碳化物的

析出行为并对铁素体与碳化物的界面能进行了计算，发现强磁场增加了铁素体/渗碳体界面能，并且阻止了棒状 $M_{23}C_6$ 碳化物沿板条马氏体晶界定向生长^[47]。

采用晶界沟槽法对强磁场下的 Al-Cu 合金体系固液界面能进行了计算^[48]，如图 8 所示，由于固-液界面上磁偶极子的形成，并且磁偶极子之间相互作用，导致了表面张力的变化。强磁场使固态 α -Al 与液态 Al-Cu 合金体系的界面能由 $(157.16 \pm 14.14) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 增加到 $(206.65 \pm 18.60) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ，增加 31.5%，而强磁场使固态 CuAl_2 与液态 Al-Cu 合金体系的界面能由 $(280.70 \pm 25.26) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 下降到 $(151.11 \pm 13.56) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ，下降了 46.17%。综上，磁场的施加会改变体系的能量状态，影响体系的两相界面能，因此磁场的施加会影响以界面能为驱动力的第二相颗粒的熟

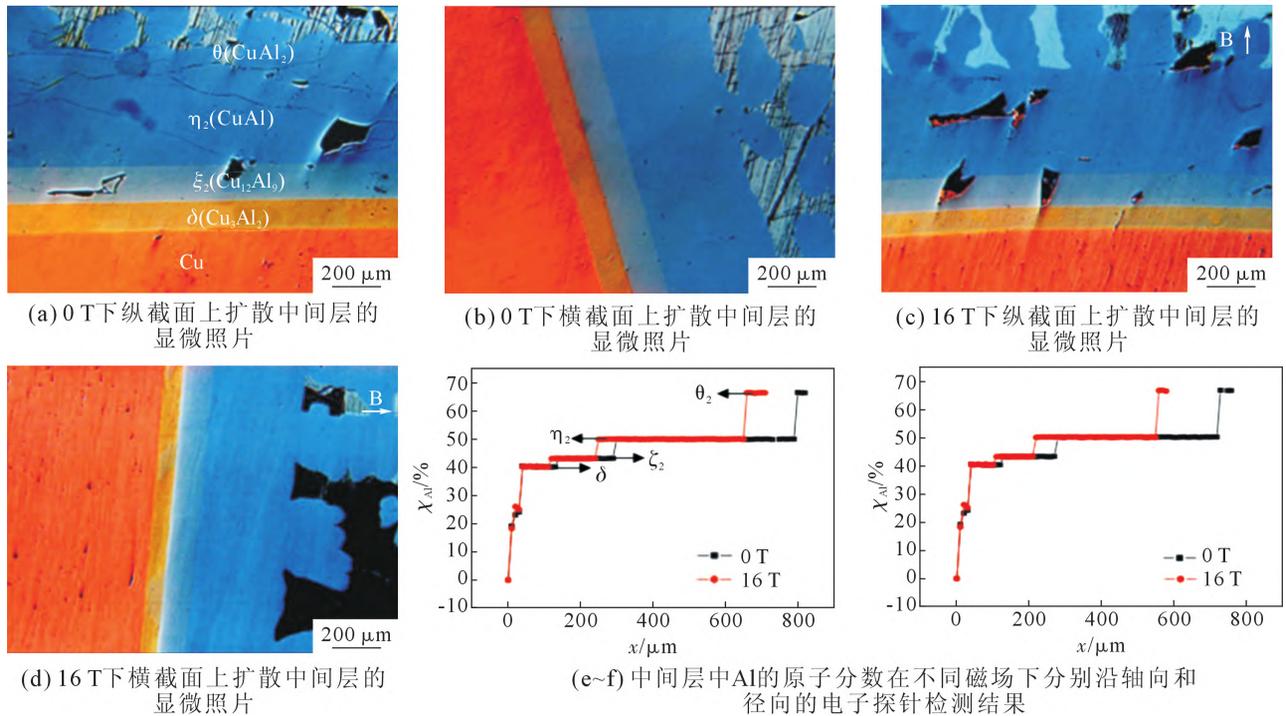


图 6 不同磁场条件下在纵截面和横截面上的扩散中间层的显微组织及 Al 的原子分数^[42]
 Fig.6 Microstructure of diffusion intermediate layer and atomic fraction of Al on longitudinal and cross sections under different magnetic fields^[42]

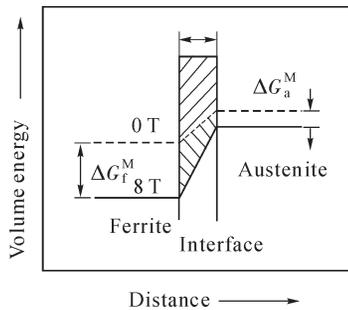
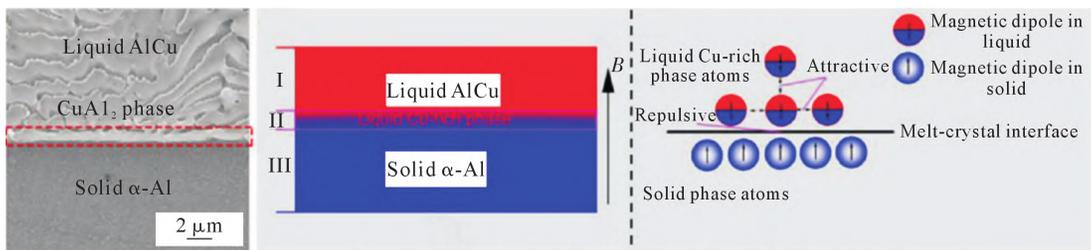


图 7 有无磁场下渗碳体/铁氧体界面能量示意图^[46]
 Fig.7 Schematic diagram of cementite/ferrite interface energy with and without magnetic fields^[46]

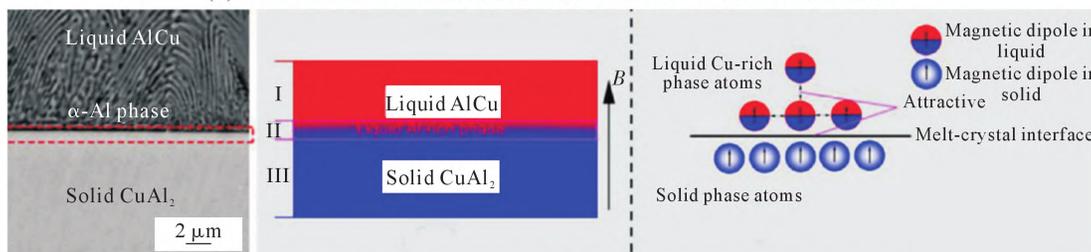
化行为。

3.4 强磁场下不同体系的熟化行为

强磁场所产生的洛伦兹力、磁化力和磁极间相互作用力等可以影响溶质在基体内扩散的动力学过程,并且影响颗粒与基体之间的界面能,进而改变第二相颗粒的熟化行为,因此在强磁场下的颗粒熟化、聚结等行为也表现出新的特点。强磁场对不同磁性和尺度的颗粒作用机制不同,强磁场下纳米尺度的第二相颗粒熟化引起了学者的广泛关注。交变磁场在 DZ483 高温合金热处理过程中的应用显



(a) 固体 α -Al与Al-Cu液体界面平衡时磁偶极子相互作用示意图



(b) 固体CuAl₂与Al-Cu液体界面平衡时磁偶极子相互作用示意图

图 8 固体 α -Al 和固体 CuAl₂ 与 Al-Cu 液体界面平衡时磁偶极子相互作用示意图^[48]
 Fig.8 Schematic diagram of magnetic dipole interaction at equilibrium with Al-Cu liquid interface for solid α -Al and solid CuAl₂^[48]

著降低了化学偏析，增加了 γ' 沉淀物的平均粒径，加速了 γ' 沉淀物的粗化形貌转变^[49]，如图 9 所示，这是由于交变磁场增强了合金元素的扩散速率，而化学偏析的减少和 γ' 沉淀物的粗化都是扩散控制过程，故促进了 γ' 沉淀物的粗化。

强磁场可提高 Al-Zn-Mg-Cu 合金中沉淀相(η' 相)在低温下的成核速率与高温下的粗化^[50]。这是因为磁场提供的磁化能克服了位错运动势能，位错的临界剪切应力降低，位错运动和溶质原子的扩散都得到增强。在位错运动过程中，沉淀物阻碍了位错运动，导致位错密度和空位集中的增加，进一步加速了溶质原子的扩散和分离，增强了 η' 相的粗化，如图 10 所示。由此可见，强磁场的施加可以改变材料的热力学平衡状态，并通过影响溶质元素的扩散，进而对第二相的粗化过程产生较大的影响。

施加磁场对 Cu-Co 合金中沉淀的纳米级 Co 颗粒的沉淀生长动力学有重大影响^[51]。在沉淀的早期阶段，外加磁场的影响不大，而随着沉淀时间的增加，Co 颗粒的生长被磁场加速。这是因为在沉淀过

程中铁磁性 Co 颗粒和颗粒之间发生了磁极间相互作用，因此磁场的施加加速了 Co 原子的析出。

时效过程中外加强磁场促进多组分纳米析出物中 CRPs 和 NiAl 颗粒分级共沉淀物的形成与粗化^[52]。外加磁场提高了体系的 Gibbs 自由能，增加了纳米粒子总成核的自由能。形核率提高，显著提高了富 Cu 和 Ni(AlMn)颗粒的数量。强磁场可能会增加 Cu 的扩散系数，从而增加颗粒半径和 Ostwald 熟化速率，促进初级共沉淀物的粗化。

Lou 等^[53]研究了强磁场下微米级尺度的两相合金的熟化行为，强磁场可有效抑制液态基体内的流动，消除对流对颗粒粗化过程的影响，促进第二相颗粒发生接触和合并现象。如图 12 所示，强磁场对 Bi-Mn 合金中铁磁性 MnBi 相颗粒粗化和聚结行为有显著影响。MnBi 晶粒在垂直于磁场的方向上发生粗化，并在平行于磁场的方向上伸长形成链状组织。MnBi 晶粒形态转变归因于 Ostwald 熟化机制与磁偶极子间相互作用，在半固态下分离的 MnBi 颗粒以牺牲较小的颗粒为代价生长，发生了 Ostwald

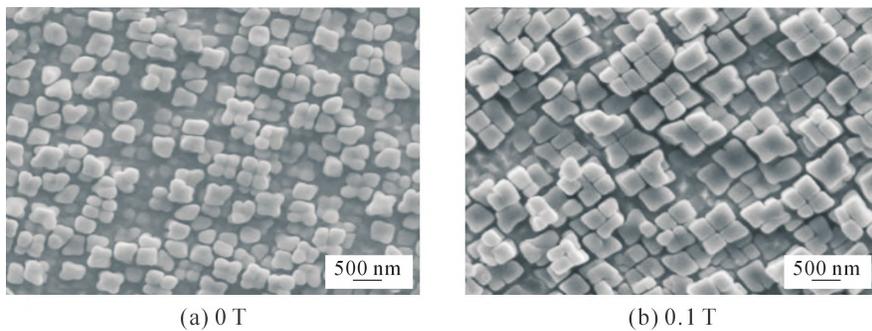


图 9 在空气冷却过程中交变磁场下 γ' 沉淀物的形貌^[49]
Fig.9 Morphology of γ' precipitates under alternating magnetic fields during air cooling^[49]

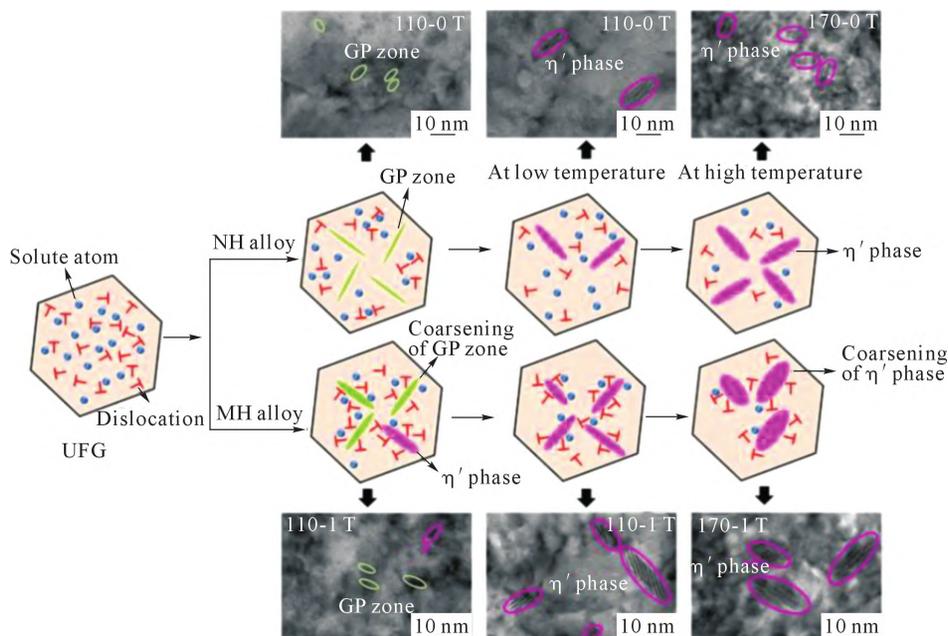


图 10 有无磁场下 Al-Zn-Mg-Cu 合金中沉淀相(η' 相)演变示意图^[50]
Fig.10 Diagram of precipitation phase (η' phase) evolution in Al-Zn-Mg-Cu alloy with and without magnetic field^[50]

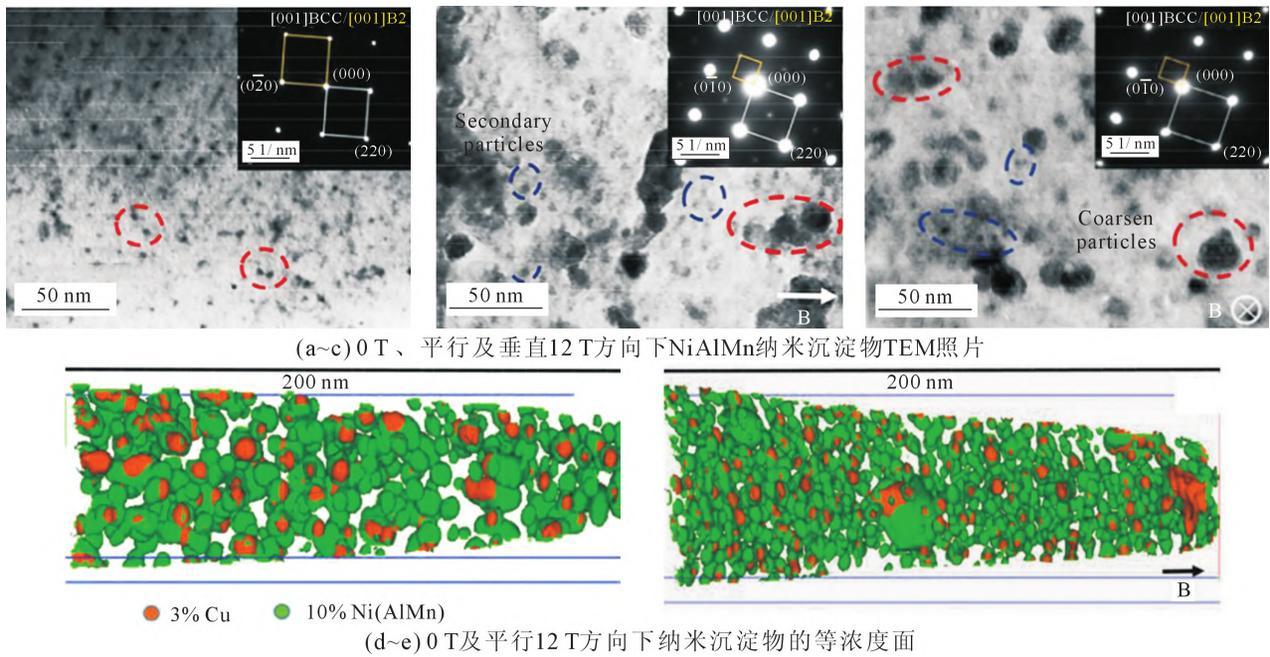


图 11 Cu/Ni 钢中 NiAlMn 纳米沉淀物 TEM 显微照片与纳米沉淀物的等浓度面^[52]
 Fig.11 TEM micrographs and isoconcentration surfaces of co-precipitates of NiAlMn nanoprecipitates in Cu/Ni steel^[52]

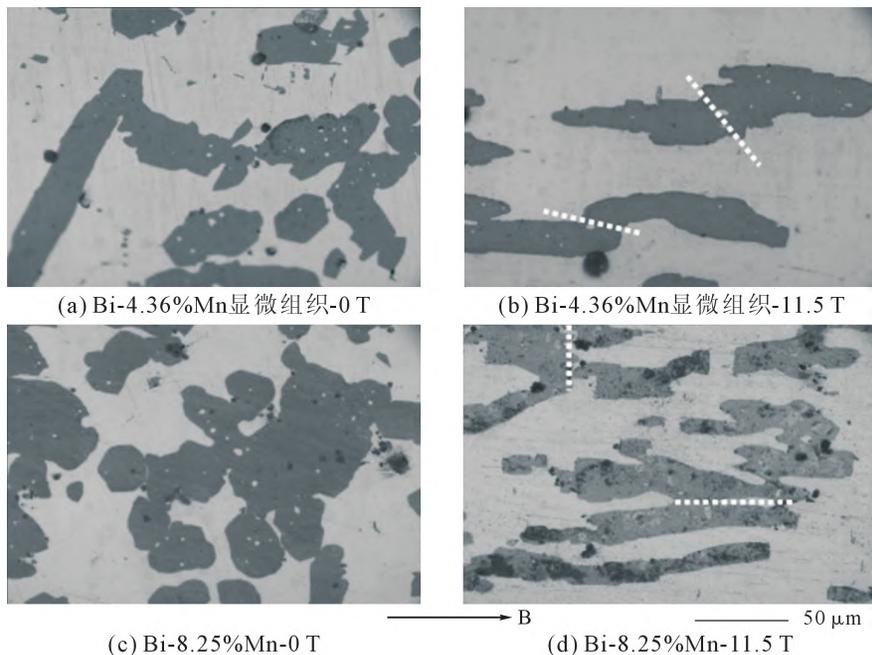


图 12 不同条件下凝固后 Bi-4.36%Mn 及 Bi-8.25%Mn(质量分数)的显微组织^[53]

Fig.12 Microstructure of Bi-4.36% Mn and Bi-8.25%Mn(mass fraction) after solidification under different conditions^[53]

熟化,而被磁化的 MnBi 晶粒的磁偶极子间相互作用,导致颗粒发生接触并通过聚结合并形成链状组织。有学者在均恒磁场下的 MnSb 合金中也发现了类似的结果,如图 13 所示,初生相 MnSb 颗粒沿磁场方向排列强磁场可以诱发 MnSb 颗粒发生接触和合并现象,加速颗粒粗化。这些铁磁性和顺磁性粒子在磁场作用下在特定方向上接触并粗化,这都与 Ostwald 机制有关^[54-55]。另外在梯度强磁场下,磁极间相互作用和磁化力共同作用可获得亚共晶的 Mn-Sb 合金复合材料,通过调整磁场梯度的强度与磁场方向可以调控 MnSb 颗粒的分级组成与颗粒体

积分数增加的方向,如图 14 所示^[56]。

强磁场下不仅组织形貌存在定向排列,而且晶体的取向也发生了变化。Liu 等^[57-58]研究了强磁场对 Tb-Fe 合金中 TbFe₂ 相晶体取向的影响。结果表明,液相基体中的 TbFe₂ 晶粒向平行于磁场的 <111> 方向旋转,强磁场可以诱导 TbFe₂ 合金的取向发生改变,如图 15 所示。Zn-Mg 合金在强磁场、半固态状态下等温退火^[59],施加强磁场促进了显微组织结构的均匀性,并且平行于强磁场方向初生枝晶的长轴破碎成小块后,颗粒会发生旋转、球化和粗化。其内在机制为磁场诱导产生的磁黏滞阻力和枝晶间液体

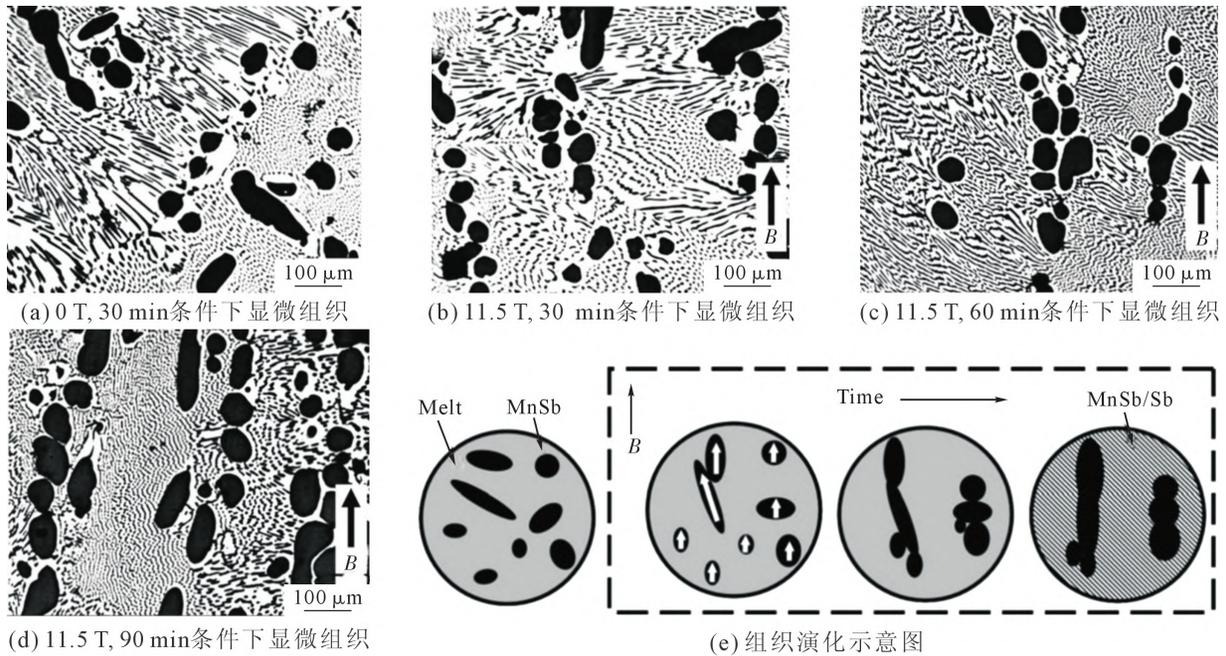


图 13 强磁场下 Mn-89.7%Sb(质量分数)合金显微组织及组织演化示意图^[54]

Fig.13 Microstructure of the Mn-89.7%Sb(mass fraction) alloy specimens after the annealing process at 0 and 11.5 T and the schematic representation of the structural evolution^[54]

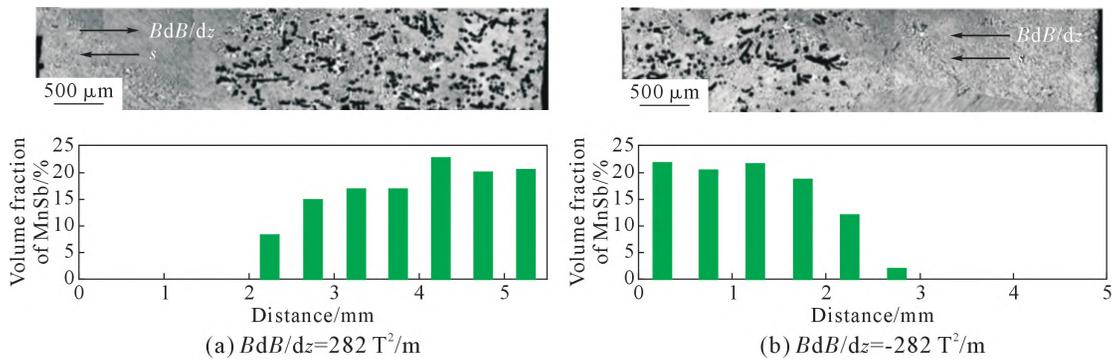


图 14 11.5 T 下合金中 MnSb/Sb-MnSb 梯度和 MnSb 颗粒体积分数分布的显微组织^[56]

Fig.14 Micrographs of MnSb/Sb-MnSb gradients and the volume fraction distributions of the MnSb particles along the depth from the lower surface at 11.5 T^[56]

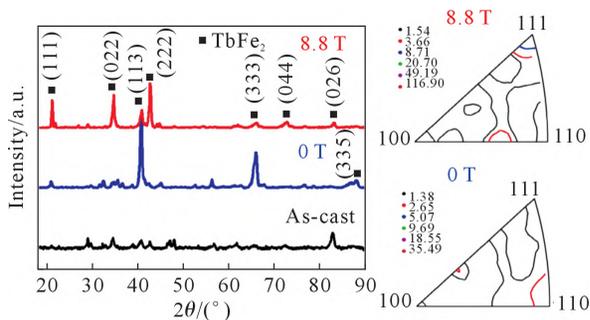


图 15 有无磁场下的合金的 XRD 与反极图^[58]

Fig.15 XRD patterns and inverse pole figures of the alloys treated with and without magnetic fields^[58]

的高粘度导致了组织的均匀性，而富 Zn 颗粒的磁晶各向异性会产生磁力矩，富 Zn 颗粒相对于外加磁场的取向不同时，受到磁力矩的作用并在磁场的作用下发生旋转，如图 16 所示。

综上，磁场通过磁化能、磁力矩和磁极间的相

互作用等影响不同体系的自由能、相迁移和溶质传输过程。体系的界面能与溶质扩散行为改变会对颗粒熟化行为产生显著影响。但是从目前研究可知，磁场对不同磁性体系的作用效果并不同，而且不同磁性体系与磁场作用效果的对应关系机制需要进一步深入研究。后续还需对各种磁性不同的体系在磁场下的 Ostwald 熟化行为规律进行深入分析，为磁场调控 Ostwald 熟化行为提供理论指导。

4 总结与展望

Ostwald 熟化问题是重要的基础性研究课题，材料的半固态加工、第二相颗粒控制的粗化、液相烧结、沉淀强化、夹杂物的控制及许多有关材料科学研究，都需要确切地掌握第二相颗粒尺寸的变化规律。近年来，针对不同体系与不同材料过程内的 Ostwald 熟化过程进行了大量研究，Ostwald 熟化

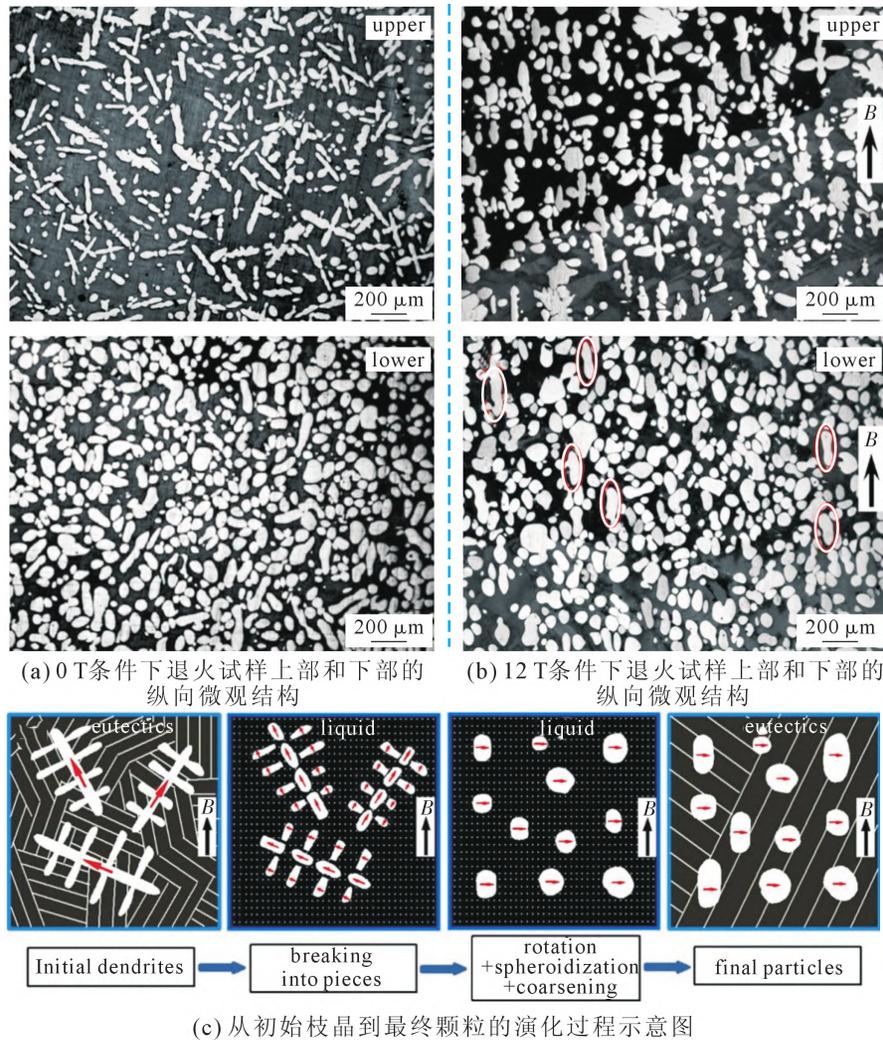


图 16 不同磁场下半固态等温退火试样的显微组织及从初始枝晶到最终颗粒的演化过程示意图^[59]

Fig.16 Longitudinal microstructure of the specimens annealed at 382 °C with different magnetic fields, and schematic diagram of the evolution from initial dendrites to final particles^[59]

的影响因素有体积分数、弹性应力、合金元素、原始组织与外场等。而科技的发展对材料制备与性能提出了更高要求,对于不同材料制备过程与体系中的 Ostwald 熟化行为规律研究仍需要继续深入,并且可通过引入外场进行调控。研究表明,强磁场可以通过影响溶质扩散与界面能进而影响不同体系中的 Ostwald 熟化行为,最终调控材料制备过程并获得高性能材料。然而,强磁场对不同体系的作用效果与内在机制的联系还有待研究,为强磁场调控 Ostwald 熟化行为,进而提升材料性能指明了未来的发展方向。

参考文献:

- [1] POIRIER D R, GANESAN S, ANDREWS M, et al. Isothermal coarsening of dendritic equiaxial grains in Al-15.6 wt.% Cu alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, 148(2): 289-297.
- [2] TERZI S, SALVO L, SUERY M, et al. Coarsening mechanisms in a dendritic Al-10% Cu alloy [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(1): 20-30.
- [3] HOSSEINI V A, HURTING K, GONZALEZ D, et al. Precipitation kinetics of Cu-rich particles in super duplex stainless steels [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 3951-3964.
- [4] RAYAPROLU D B, JAFFREY D. Kinetics of Ostwald ripening-an analysis of models and errors with reference to MnS inclusions in steel [J]. *Materials Characterization*, 1990, 24(3): 245-273.
- [5] MÜLLER D, KONYASHIN I, FARAG S, et al. WC coarsening in cemented carbides during sintering. Part I: The influence of WC grain size and grain size distribution [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 102: 105714.
- [6] AI C, ZHAO X, ZHOU J, et al. Application of a modified Ostwald ripening theory in coarsening of γ' phases in Ni based single crystal superalloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 558-562.
- [7] FAN D D, CHEN S P, CHEN L Q, et al. Phase-field simulation of 2-D Ostwald ripening in the high volume fraction regime [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(8): 1895-1907.
- [8] BAI X, FANG W, LV J W, et al. Effect of Cr content on precipitation behavior of $(\text{CoCrNi})_{54}\text{Ti}_3\text{Al}_3$ medium entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2021, 132: 107125.
- [9] THORNTON K, AKAIWA N, VOORHEES P W. Large-scale sim-

- ulations of Ostwald ripening in elastically stressed solids: I. Development of microstructure[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(5): 1353-1364.
- [10] HA T K, LEE C H, KIM K S. Spheroidization behavior of cementite in a high carbon steel[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 654: 150-153.
- [11] ZHANG L, LI W, YAO J P. Microstructures and thermal stability of the semi-solid 2024 aluminum alloy prepared using the pulsed magnetic field process: Effects of technological parameters[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554: 156-161.
- [12] SUN Z H I, GUO X L, 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.
- [13] GONG Y Y, WANG D H, CAO Q Q, et al. Textured, dense and giant magnetostrictive alloy from fissile polycrystal[J]. *Acta Materialia*, 2015, 98: 113-118.
- [14] LI X, REN Z M, FAUTRELLE Y. Alignment behavior of the primary Al_3Ni phase in Al-Ni alloy under a high magnetic field[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(15): 3488-3497.
- [15] WANG C J, WANG Q, WANG Z Y, et al. Phase alignment and crystal orientation of Al_3Ni in Al-Ni alloy by imposition of a uniform high magnetic field[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(6): 1256-1263.
- [16] 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.
- [17] OREPER G M, SZEKELY J. The effect of an externally imposed magnetic field on buoyancy driven flow in a rectangular cavity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1983, 64(6): 505-515.
- [18] BALDAN A. Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 2171-2202.
- [19] SWINDELLS N, BURKE J. The mechanism of phase transformations in crystalline solids[J]. *Institute of Metals*, 1969: 92.
- [20] LIFSHITZ I M, SLYOZOV V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961, 19: 35-50.
- [21] WAGNER C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung) [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1961, 65(7-8): 581-591.
- [22] SEYHAN I, RATKE L, BENDER W, et al. Ostwald ripening of solid-liquid Pb-Sn dispersions[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27(9): 2470-2478.
- [23] ARDELL A J. On the coarsening of grain boundary precipitates[J]. *Acta Metallurgica*, 1972, 20(4): 601-609.
- [24] KALOGERIDIS A, PESICKA J, NEMBACH E. On the increase of the precipitated volume fraction during Ostwald ripening, exemplified for aluminium-lithium alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 268(1-2): 197-201.
- [25] SPETTL A, WERZ T, KRILL III C E, et al. Stochastic modeling of individual grain behavior during Ostwald ripening at ultra-high volume fractions of the coarsening phase[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 124: 290-303.
- [26] KANG S S, YOON D N. Kinetics of grain coarsening during sintering of Co-Cu and Fe-Cu alloys with low liquid contents[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1982, 13(8): 1405-1411.
- [27] HE Y, YE S, NASER J, et al. Effects of composition and sintering time on liquid phase sintered Co-Cu samples in microgravity[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(23): 5973-5980.
- [28] FAN L L, ZHOU M Y, ZHANG Y W X, et al. The semi-solid microstructural evolution and coarsening kinetics of AZ80-0.2Y-0.15Ca magnesium alloy[J]. *Materials Characterization*, 2019, 154: 116-126.
- [29] MONZEN R, TADA T, KITA K. Effect of Sb on coarsening of Fe particles in a Cu-Fe alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2003, 83(7): 433-440.
- [30] LU F, ANTONOV S, LU S, et al. Unveiling the Re effect on long-term coarsening behaviors of γ' precipitates in Ni-based single crystal superalloys[J]. *Acta Materialia*, 2022, 233: 117979.
- [31] MONZEN R, KITA K. Ostwald ripening of spherical Fe particles in Cu-Fe alloys[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2002, 82(7): 373-382.
- [32] FUJII T, KATO M, MORI T. Coarsening of incoherent α -Fe particles in a Cu-Fe alloy[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1991, 32(3): 229-236.
- [33] GANG U G, LEE J C, NAM W J. Effect of prior microstructures on the behavior of cementite particles during subcritical annealing of medium carbon steels[J]. *Metals and Materials International*, 2009, 15(5): 719-725.
- [34] ATA K, MEISAM S. Spheroidizing kinetics and optimization of heat treatment parameters in CK60 steel using taguchi robust design[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2010, 17(4): 45-52.
- [35] WANG K, WANG Q, WANG C, et al. Mechanism of formation of aligned two-phase microstructure in a Fe-0.25 wt% C alloy under high magnetic field gradients[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2009, 89(11): 695-700.
- [36] WANG K, WANG Q, WANG C J, et al. Formation of aligned two-phase microstructure in Fe-0.25 mass% C alloy under gradient high magnetic fields[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(10-11): 1466-1468.
- [37] ZENG Y P, MITTNACHT T, WERNER W, et al. Gibbs energy and phase-field modeling of ferromagnetic ferrite (α) \rightarrow paramagnetic austenite (γ) transformation in Fe-C alloys under an external magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2022, 225: 117595.
- [38] ZHOU Z N, WU K M. Molybdenum carbide precipitation in an Fe-C-Mo alloy under a high magnetic field[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(7): 670-673.
- [39] MA D, HOU L, LI X, et al. Influences of strong magnetic field on interdiffusion behavior between Zn and Cu and dendrite growth[J]. *Materials Letters*, 2013, 106: 313-318.
- [40] FUJII H, TSUREKAWA S. Diffusion of carbon in iron under magnetic fields[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(5): 054412.
- [41] CHEN G, XIAO R E N, ZHOU W, et al. Atomic interdiffusion in Ni-Cu system under high magnetic field[J]. *Transactions of Non-*

- ferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2460-2464.
- [42] LI X, LU Z, FAUTRELLE Y, et al. Influence of strong magnetic field on interdiffusion behavior between Al and Cu[J]. *Materials Letters*, 2013, 96: 104-108.
- [43] 任晓,周文龙,陈国清,等. 稳恒强磁场对 Al-Cu 扩散偶界面中间相形成和生长的影响[J]. *材料工程*, 2007, (8): 41-44.
- [44] LI C, HE S, FAN Y, et al. Enhanced diffusivity in Ni-Al system by alternating magnetic field[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(7): 074102.
- [45] 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(12): 3191-3198.
- [46] 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.
- [47] XIA Z X, ZHANG C, LAN H, et al. Effect of magnetic field on interfacial energy and precipitation behavior of carbides in reduced activation steels[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(6): 937-939.
- [48] 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.
- [49] LI C, GUO G, YUAN Z, et al. Chemical segregation and coarsening of γ' precipitates in Ni-based superalloy during heat treatment in alternating magnetic field[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 720: 272-276.
- [50] LUO J, LUO H, LIU C, et al. Effect of magnetic field on precipitation kinetics of an ultrafine grained Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 798: 139990.
- [51] TAKEDA M, WADA N, HIROI Z, et al. Influence of a magnetic field on the precipitation behaviour of nano-scale cobalt particles in a copper matrix[J]. *Materials Letters*, 2013, 98: 201-204.
- [52] QIU N S, YAN J, ZUO X W. A novel strategy for hierarchical structure in multicomponent nano-precipitated steels by high magnetic field aging[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 191: 137-142.
- [53] LOU C C, WANG Q, LIU T, et al. Effects of a high magnetic field on the coarsening of MnBi grains solidified from isothermal annealed semi-solid melt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505(1): 96-100.
- [54] LIU T, WANG Q, ZHANG C, et al. Formation of chainlike structures in an Mn-89.7 wt% Sb alloy during isothermal annealing process in the semisolid state in a high magnetic field[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(7): 2321-2330.
- [55] LIU T, MIAO L, WANG K, et al. High magnetic-field-induced solute interception among dendrite arms in the mushy zone of a Mn-Sb alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(4): 045901.
- [56] LIU T, WANG Q, GAO A, et al. Fabrication of functionally graded materials by a semi-solid forming process under magnetic field gradients[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(11): 992-995.
- [57] LIU Y, WANG Q, LIU T, et al. Effects of high magnetic fields on the crystal orientation and magnetostriction of a TbFe₂ based alloy during treatment in the semi-solid state [J]. *Journal of Alloys and compounds*, 2014, 590: 110-115.
- [58] WANG Q, LIU Y, LIU T, et al. Magnetostriction of TbFe₂-based alloy treated in a semi-solid state with a high magnetic field[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 132406.
- [59] LI L, LV G, SUO Y, et al. Effect of a high magnetic field on the macro-and microstructures of Zn-Mg alloy during semi-solid isothermal annealing process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2021, 554: 125947.