DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.010

稳态磁场下合金凝固过程微观偏析行为研究进展

何盛亚[1],李传军[2],刘　翔[3],任忠鸣[3]

(1. 有研(广东)新材料技术研究院,广东 佛山 528041;2.苏州大学 沙钢钢铁学院,江苏 苏州 215137;3. 上海大学 材料科学与工程学院,上海 200444)

摘　要:磁场通过改变合金凝固过程中的过冷度、固态扩散、枝晶粗化、熔体对流及枝晶生长形态等因素影响铸件微观偏析的形成,改变铸件的力学性能。本文评述了磁场下微观偏析研究进展,分析了在磁场作用下影响微观偏析形成的主要因素的变化规律,总结了磁场下合金凝固过程形核与枝晶生长、溶质分配行为变化规律,讨论了磁场下合金凝固过程中微观偏析的形成机理。在经典微观偏析模型的基础上,构建了磁场下微观偏析模型,预测磁场下微观偏析变化趋势,为磁控偏析技术的应用奠定理论基础。

关键词:磁场;微观偏析;合金凝固;过冷;扩散;枝晶粗化

中图分类号:TG111.6; TG224+.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)09-0800-17

Research Progress of Microsegregation Behavior During Alloy Solidification under Steady Magnetic Field

HE Shengya[1], LI Chuanjun[2], LIU Xiang[3], REN Zhongming[3]

(1. GRINM (Guangdong) Institute for Advanced Materials and Technology, Foshan 528041, China; 2. Shagang School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The magnetic field affects the formation of microsegregation by changing factors such as undercooling, solid-state diffusion, dendrite coarsening, melt convection and dendrite growth during alloy solidification, which leads to changing the mechanical properties of castings. In this paper, the research progress of microsegregation under magnetic field is reviewed, and the modifications of the main factors affecting the formation of microsegregation under the action of magnetic field is analyzed. The changes in nucleation, dendritic growth and solute distribution under the magnetic field are summarized. Formation mechanism of microsegregation during solidification under the magnetic field is discussed. On the basis of the classical microsegregation model, a microsegregation model under magnetic field is constructed to predict the variation trend of microsegregation under magnetic field, which lays a theoretical foundation for the application of magnetic field to control solute segregation.

Key words: magnetic field; microsegregation; alloy solidification; undercooling; diffusion; dendritic coarsening

微观偏析是合金凝固过程中由于溶质在固相和液相中溶解度及迁移率不同而引起的空间浓度差异,是微观尺度上溶质元素的分布不均[1]。微观偏析对铸造产品的性能有重要的影响,如:①低熔点或脆性第二相的析出恶化了合金的力学性能;②溶质浓度空间差异导致热处理后强化相分布不均匀从而降低抗疲劳性能;③形成缩孔和裂纹源;④降低合金的腐蚀阻抗。虽然微观偏析可以通过均匀化热处理或热等静压处理加以改善,但这导致工艺流程、产品成本及报废率增加。因此,深刻认识微观偏析的形成机制,掌握控制微观偏析的方法,对铸造工艺的优化以及材料性能的提高具有重要意义。

稳态磁场因具有无接触相互作用及磁效应多样性的特性已被广泛用于材料制备研究,并形成了一门前沿的交叉学科,即材料电磁制备。近 20 年来,随着强磁体技术的发展,实验室已能较容易地获得强磁场(~10 T),推动了稳态强磁场材料科学的蓬勃发展[2]。大量研究表明,在金属材料制备过程中施加磁场会对形核温度[3-5]、晶体生长取向[6-8]、固态扩散[9-10]、熔体对流[11-12]以及枝晶生长[13-15]等物理化学过程产生显著影响。因此,材料科学家希望利用磁场调控合金凝固过程,从而获得高质量的铸件。其中,磁场控制合金凝

收稿日期:2022-08-26

基金项目:国家自然科学基金(52127807);广东高水平创新研究院项目(2021B0909050001)

作者简介:何盛亚(1991—),博士,工程师.主要从事电磁材料制备和电子材料制备等研究工作.
Email: heshengya@grinm.com

通讯作者:李传军(1980—),博士,研究员.研究方向:电磁材料制备等研究. Email: cjli21@163.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

固过程微观偏析是一项重要的研究课题。研究表明，稳态磁场能够改变合金凝固过程中的偏析行为。过去近半个世纪，已发表了不少有关磁场下合金偏析的研究论文，但是相关结果及理论分析存在不少分歧甚至矛盾。因此，本文总结了磁场下微观偏析的研究现状，简要回顾了微观偏析研究历史，分析了磁场下各因素变化对微观偏析形成的影响规律，最后结合作者所在课题组的研究工作评述了磁场下微观偏析研究进展，以期为本领域的研究者提供参考。

1　微观偏析研究发展回顾

微观偏析研究最早可追溯到20世纪初。1913年，Gulliver[16]首次推导了二元合金非平衡凝固过程溶质分布定量关系。1942年，Scheil[17]在Gulliver的理论基础上提出了Scheil-Gulliver方程。20世纪50年代，随着电子探针成分分析技术的发展，使直接测量合金中溶质分布成为现实。对比实验数据与计算结果发现，固相溶质含量随凝固时间呈连续变化[18-20]，表明Scheil-Gulliver方程对微观偏析的计算结果并不准确，这是因为Scheil方程中假设固相不存在扩散。针对这一情况，1966年Brody和Flemings[21]首次在微观偏析模型中耦合了固相扩散过程，其数学表达式为：

$$C_s=k_0C_0\left(1-\frac{f_s}{1+k_0\alpha}\right)^{k_0-1} \tag{1}$$

式中，C_s为固相溶质含量；k_0为平衡分配系数；C_0为原始合金成分；f_s为固相率；傅里叶数(Fourier number) $\alpha=4D_st_f/\lambda_2^2$，用来表征固相逆扩散程度，其中$D_s$为固相扩散系数；$t_f$为局部凝固时间；$\lambda_2$是二次枝晶臂间距。当$\alpha$=0即固相中无扩散时，式(1)即为Scheil方程；当α=0.5时，式(1)则转变为Lever-rule方程。

然而，α=0.5并不具有物理意义。平衡凝固条件下的傅里叶数应该趋于无限大，这表明Brody-Flemings模型仅适用于固态扩散较弱的情况。为此，Clyne和Kurz[22]修正了Brody-Flemings模型使之适用于任意程度的固相逆扩散，他们提出使用α'来代替α，即：

$$\alpha'=\alpha\left[1-\exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right)\right]-\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \tag{2}$$

同时，Basaran[23]建立了耦合枝晶粗化过程的微观偏析模型，并计算了Al-Cu合金凝固后的溶质分布和共晶数量。结果显示局部凝固时间与合金成分是决定微观偏析程度和枝晶粗化机制的关键因素。1986年，Ohnaka[24]考察了不同枝晶形貌(板状、柱状)对微观偏析的影响。通过对Fe-1.52%Mn(质量分数)和Fe-0.13%C(质量分数)合金凝固过程微观偏析的计算发现，在f_s<0.9时，枝晶尖端形貌，生长模式(抛物线及稳态生长)以及液相扩散程度对溶质再分布的影响很小。1999年，Voller和Beckermann[25]将固相逆扩散和枝晶粗化对于微观偏析的影响用强化扩散参数(Enhanced diffusion parameter)表示，其表达式为：

$$\alpha^+=\frac{X_F^2}{4X_0^2}\alpha+\frac{1}{X_0}\frac{dX_0}{dt}\frac{f_S^2}{m+1} \tag{3}$$

式中，t为时间；X_F为特征长度；X_0为随时间变化的二次枝晶臂间距的一半，m是用于近似溶质分布曲线的多项式阶数，其值通常为2.0~2.5。式(3)右边第一项为固相逆扩散项，第二项代表了枝晶粗化引发液相浓度稀释的过程。以上都是基于Brody-Flemings模型修正的解析模型，这些微观偏析模型经过简单的数学推导都可以得到以下相同的表达形式：

$$C_S=k_0C_0[1-(1-\Phi k_0)f_S]^{(k_0-1)/(1-\Phi k_0)} \tag{4}$$

不同模型的区别仅在于参数Φ的表达式不同，各模型中Φ表达式列于表1[26]。表中A为常数，f_{eut}为共晶体积分数。

表1 微观偏析模型中参数的表达式总结[26]

Tab.1 Summary of the parameter in the microsegregation model[26]

微观偏析模型	参数Φ表达式
Scheil	$\Phi=0$
Lever-rule	$\Phi=1$
Brody-Flemings	$\Phi=2\alpha$
Clyne-Kurz	$\Phi=2\alpha[1-\exp(-1/\alpha)-\exp(-1/2\alpha)]$
Ohnaka	$\Phi=A\cdot\alpha/(1+A\cdot\alpha)$
Voller-Beckermann	$\Phi=2\alpha^+/[(1-f_{eut})^2+2\alpha^+]$

随着计算机技术的发展，数值模拟已经广泛用于材料模拟计算。1992年，Miettine等[27]首先基于相图热力学计算提出了一种二维微观偏析数学模型，采用简化的热力学数据，针对低合金钢糊状区的凝固计算了各相在不同温度下的体积分数，并通过实验验证了模型的准确性。之后随着Thermo-Calc、PanEngine、JMATPRO等众多相图计算软件的开发和合金热力学数据库的不断丰富，相图计算技术逐渐广泛应用于多元多相合金凝固计算中[28-30]。

此外，元胞自动机(Cellular automaton)、相场(Phase field)等数值计算方法也被用来研究金属凝固过程中的枝晶形貌以及微观偏析。Michelic等[31]基于元胞自动机方法开发了针对多元合金的虚拟界面追踪(Virtual front-tracking)模型，使用浓度梯度的函

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

数外推法计算了 Fe-C-Si-Mn-P-S 合金在低 Péclet数范围内的枝晶形貌和微观偏析，其模拟结果与解析模型一致。Warren 等[32]引入相场变量来表示格点中的固/液混合，从而避免了追踪固液界面的问题，首次尝试使用一组单一的渐进方程模拟 Ni-Cu 二元合金的等温枝晶生长。通过求解二维传热传质方程，获得了实际的枝晶形貌，其中包括二次和三次枝晶的粗化和合并过程，并计算了不同固相扩散系数下的溶质成分分布图像，如图 1(a)所示。Natsume 等[33]建立了三维元胞自动机有限差分(3D-CAFD)模型，对 Al-3%Si(质量分数)合金定向凝固过程中的晶粒形貌及微观偏析进行数值模拟，模拟结果与 Scheil 方程的计算值相吻合，如图 1(b)所示。Yang 等[34]使用多相场晶格玻尔兹曼模型结合 PanNickel 热力学数据库计算了自然对流条件下高温合金定向凝固的微观偏析变化。

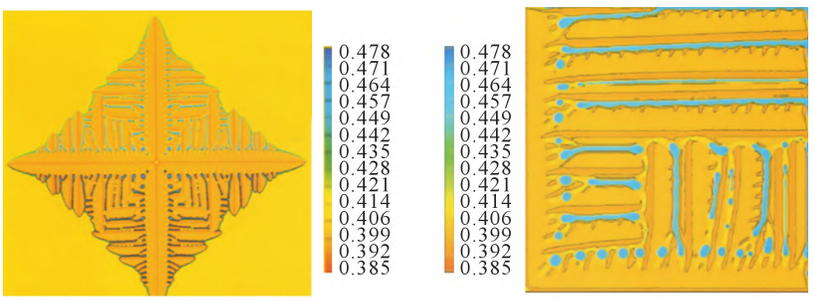
综上，微观偏析的实验及理论研究已取得了丰硕的成果，人们逐步认识了微观偏析的形成规律及机制，建立了微观偏析解析模型及数值模型。这些研究对于指导优化合金凝固加工工艺，调控微观组织及性能具有指导意义。

2 磁场下影响微观偏析的因素变化

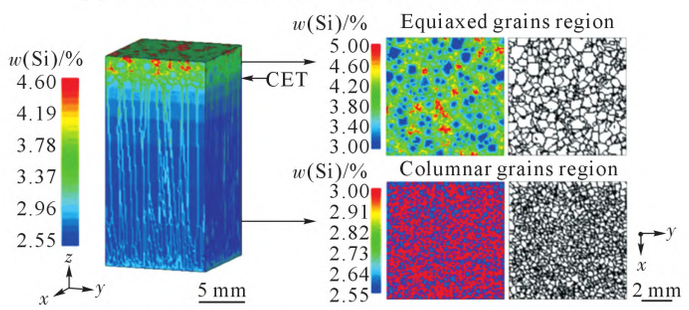
影响微观偏析形成的 5 个重要因素包括：固态逆扩散、过冷度、枝晶粗化、固/液相线温度以及熔体对流。这些因素的变化不同程度上会改变枝晶凝固过程中微观偏析行为[35]。以下分别总结了各因素在磁场作用下的变化规律。

2.1 磁控扩散

研究表明，磁场作用下的固相扩散会呈现某种程度的变化。1964 年，Youdelis 等[9, 36]研究了 Al/Al-3% Cu(质量分数)合金扩散偶在 3 T 稳恒磁场下的固态扩散行为，发现当磁场方向与扩散方向垂直时，Cu 原子在 Al 基体中的扩散被磁场抑制，其固相扩散系数降低约 25%，然而无法判断磁场是否影响了频率因子 D_0 或扩散激活能 Q。因此，他们进一步提出了双极扩散(Ambipoar diffusion)理论，并通过分析等离子体振荡屏蔽效应，发现磁场并不会显著影响电荷屏蔽，因此可以认为磁场下固相扩散系数的降低主要是由于频率因子的减小而不是激活能。对于铁磁性合金，Nakamichi 等[37]发现 C 元素在 γ-Fe 基体中的扩散被 6 T 稳恒磁场抑制，但 Ti 元素在 γ-Fe 基体中的扩散几乎不受磁场影响，他们将这种现象归因于磁有序化导致的晶格固化从而增加了碳原子迁移的激活能垒，使其固相扩散速率降低。Wang 等[38]在对 12 T 稳恒磁场下 Fe-0.76%C 合金中 C 元素的扩散进行研究时发现，当磁场方向与扩散方向垂直时磁场能够明显阻碍固态扩散，而当磁场方向与扩散方向平行时则强化了 C 元素的扩散，这主要由于奥氏体的 C 含量不同导致在磁场下的 Gibbs 自由能出现差异，且磁场下 Fe 原子磁偶极子之间相互作用会导致 C 原子的扩散系数展现出各向异性。Yuan 等[10]考察了 Ni/Ni-6.3%Al(原子百分比)合金扩散偶在 12 T 稳恒磁场下 Al 原子的扩散行为，结果发现磁



(a) 相场法计算Ni-Cu合金枝晶形貌及溶质分布



(b) 元胞自动机法模拟Al-Si合金微观偏析

图 1 使用数值计算方法预测合金凝固微观偏析[32-33]

Fig.1 Prediction of alloy solidification microsegregation by numerical calculation method[32-33]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

场抑制了 Al 原子在平行于磁场方向上的扩散(图 2)，且磁场导致频率因子 D_0 数量级降低而扩散激活能 Q 未出现明显变化(表 2)，验证了 Youdelis 提出的双极扩散理论。

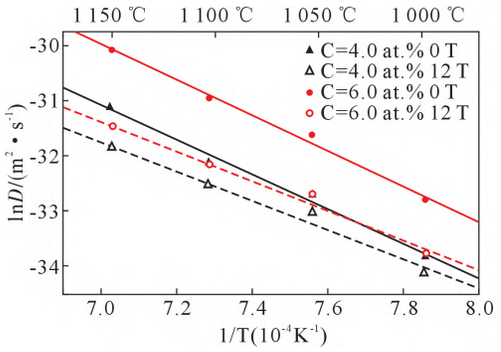


图 2 有无 12 T 磁场下 Ni-Al 扩散偶退火 24 h 后温度与扩散系数的关系[10]

Fig.2 Relationship between temperature and diffusion coefficient of Ni-Al diffusion couple annealed for 24 h with and without 12 T magnetic field[10]

表 2 有无 12 T 磁场下 Ni–Al 扩散偶退火后的频率因子及扩散激活能[10]

Tab.2 Frequency factor and diffusion activation energy of Ni–Al diffusion couple after annealing with and without 12 T magnetic field[10]

浓度(Al) /at. %	磁场强度 /T	激活能 Q/(kJ·mol^{-1})	频率因子 D_0/(m^2·s^{-1})
4.0	0	262.21	1.234×10^{-4}
	12	220.05	1.808×10^{-6}
6.0	0	267.36	5.648×10^{-4}
	12	224.31	3.765×10^{-6}

同时，稳恒磁场下反应扩散过程中扩散层的生长行为也受到广泛关注。Wang 等[39]研究了 12 T 磁场下 Cu/Al 固液界面的互扩散行为，发现扩散层的厚度随磁场强度呈非单调变化，即先增大后减小，当磁场强度达到 8.8 T 时扩散层厚度最大，他们认为这是磁阻尼效应和热电磁效应引发的结果。之后，Li 等[40]同样研究了磁场下 Cu/Al 固液扩散偶的反应扩散行为，结果发现平行于磁场的扩散层厚度总是大于垂直于磁场的扩散层厚度，且梯度磁场抑制了金属间化合物的生长，这主要是由于竖直方向磁力的作用。Li 等[41]采用电镀法制备 Ni-Al 反应扩散偶并在 6 T 稳恒磁场下研究其扩散行为，结果发现 Ni_2Al_3 扩散层的生长速度呈抛物线变化，当扩散方向垂直于磁场方向时，磁场降低了 Ni_2Al_3 扩散层的生长速度，当两者平行时则未出现明显变化。

在合金凝固过程中，固态逆扩散是固相中溶质由后凝固的高浓度区向先凝固的低浓度区扩散的过程。该过程中，固相扩散系数的大小决定了凝固区域溶质的均匀化程度。Scheil 模型正是因为没有考虑固态逆扩散，导致该模型预测的微观偏析程度明显大于实验测量结果。因此，Brody 和 Flemings[21]通过耦合逆扩散过程完善了 Scheil 模型。然而，在 Brody-Flemings 模型中无量纲扩散因子在极端情况下并不符合平衡凝固的物理特征。因此，Clyne 和 Kurz[22]进一步修正了扩散因子，合理地预测碳在钢中的微观偏析规律。之后，微观偏析相关研究都会考虑固态逆扩散的作用。基于磁场对固相扩散的显著影响，磁场下合金凝固过程中的固态逆扩散必然与无磁场时呈现显著的不同。

2.2 磁致过冷

合金凝固过程为液相到固相的相变过程。众所周知，液固相变温度的变化会引发过冷度变化。研究表明，磁场能够影响材料的相变温度。首先，磁场能够显著改变铁磁性物质的 Gibbs 自由能，许多文献报道了磁场对于铁磁性材料相变的影响。如，Shimizu 等[42]发现磁场能够引发 Fe 基合金中奥氏体向马氏体转变，其原因是 M_s 温度在磁场下产生偏移；Joo 等[3]计算了 Fe-Fe_3C 体系在磁场下的合金相图，结果发现相图整体向上偏移，A_{c1} 和 A_{c3} 温度随磁场增大，但 A_{cm} 温度的变化与磁场几乎无关；Gao 等[43]使用 Thermo-Calc 软件计算了 Fe-Si 合金体系富 Fe 侧相图在磁场下的变化，结果显示随着磁场强度增加 α/γ-Fe 转变温度上升而 γ/δ-Fe 转变温度降低；Ren 等[44]发现了 Bi-Mn 合金包晶相变($BiMn_{1.08}$+L→BiMn)反应温度在 10 T 强静磁场下增加了 20 ℃。其次，早期人们认为非铁磁性物质在磁场中诱发的磁能极小，以至于在 10 T 量级的磁场环境下不会对其相变产生影响，但随后的大量研究证明非铁磁性物质的凝固过程也会受到磁场的显著影响。其中，Aoki[45]首次发现 3.5 T 磁场促进了 Cu-Zn 合金的晶粒形核；Li 等[46]发现纯 Bi 在 12 T 强磁场中凝固时其凝固温度升高了 6 ℃；Li 等[47-48]使用差热分析(Differential thermal analysis, DTA)装置探究了强磁场对 Al-Cu 合金体系凝固过程中形核温度的影响，通过差热曲线测量出不同磁场强度下亚/过共晶 Al-Cu 合金各相的形核温度，结果发现强磁场能够显著增大形核过冷度，抑制各相形核温度及生长速度，但磁场对于合金的熔化过程几乎没有影响。另外，Li 等[49-50]还研究了顺磁性物质纯 Al 及抗磁性物质纯 Bi 在磁场下的形核，发现纯 Al 熔体的过冷度随磁场强度提高而增大，而纯 Bi 反之。Guo 等[5]进一步研究了强磁场下不同磁性纯金属 Al、Sn、Zn 在凝固过程中的过冷行为，结果发现 3 种纯金属的形核过冷度均随磁场强度增加而增加，他们将其归因于磁场降低了熔体与坩埚

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

界面自由能从而导致异质形核的接触角增大，如图3所示。同时，他们通过差热分析研究了不同成分Al-Cu合金熔体在稳恒磁场中的过冷行为。发现随着磁场强度的增加，不同成分Al-Cu合金的初生相形核温度逐渐向较低温度转移，即稳恒磁场中的过冷度增大[51]。

过冷度会影响枝晶凝固过程微观偏析行为。研究发现，过冷度的增大能够有效抑制枝晶间非平衡析出相的形成，显著减少非平衡相数量，从而降低微观偏析的程度。Flemings等[52-53]很早就注意到枝晶尖端过冷度对微观偏析的影响，但是在微观偏析计算中他们却忽略了过冷度的作用。Sarreal等[54]研究Al-Cu，Al-Si合金在不同凝固速率下的微观偏析时，分析了枝晶尖端过冷度和共晶过冷度的作用。Miettinen[27]在研究低合金钢枝晶凝固时将枝晶尖端过冷度的影响引入到微观偏析计算中。Kraft等[55]在微观偏析模型中耦合了尖端过冷度和共晶过冷度，结果显示Al-Cu合金中Al_2Cu二次析出相数量的计算值与实验测量值十分吻合。Wang等[56]发现形核过冷度的增大能够提升凝固初期固相中溶质含量。Yan等[57]实验测定了Al-4.5%Cu(质量分数)合金在不同生长速率下枝晶尖端过冷度，并采用修正的Scheil模型计算了微观偏析程度，计算与实验结果一致。由此可见，枝晶凝固过程中过冷度变化对溶质元素的微观偏析规律具有重要的影响。因此，由于磁致过冷引发的过冷度变化有可能引起微观偏析程度的改变。

2.3 磁场下枝晶粗化

近十几年来，许多研究者发现磁场能够影响合金凝固过程的枝晶生长。例如，在Al-Cu合金定向凝固过程中[58-60]，磁场诱发了固/液界面失稳，导致胞晶族严重扭曲以及枝晶无序生长，生长取向发生倾斜并改变凝固组织的一次枝晶间距，促进平面晶→胞晶→枝晶转变，这种界面的不稳定性因素是由于强磁场下熔体中的热电磁对流和固相中的热电磁力共同作用导致的。钟华[61]发现强磁场改变了Al-4.5%Cu(质量分数)合金定向凝固过程中α-Al枝晶形貌，施加磁场后三次枝晶呈现不对称生长，并且这一趋势随磁场强度提高而加强，最终在较高磁场下形成“卍”字形形貌，他们认为这是枝晶周围的热电磁对流引起的。在合金定向凝固过程中施加横向磁场，可使平界面、胞状晶界面和树枝晶界面向一侧发生倾斜，同时产生轴向的宏观溶质偏析，这是固/液界面附近产生的热电磁对流造成的[62]。此外，强磁场还可以使定向凝固组织发生柱状晶向等轴晶转变(Columnar to equiaxed transition，CET)。在Al-Cu、Pb-Sn和镍基高温合金等多种合金定向凝固过程中施加纵向强磁场，均出现了枝晶断裂和CET转变现象，并且发生CET转变所需要的磁场强度与拉速呈反比关系[63-64]。磁场诱发CET的机制是作用在固相上的热电磁力

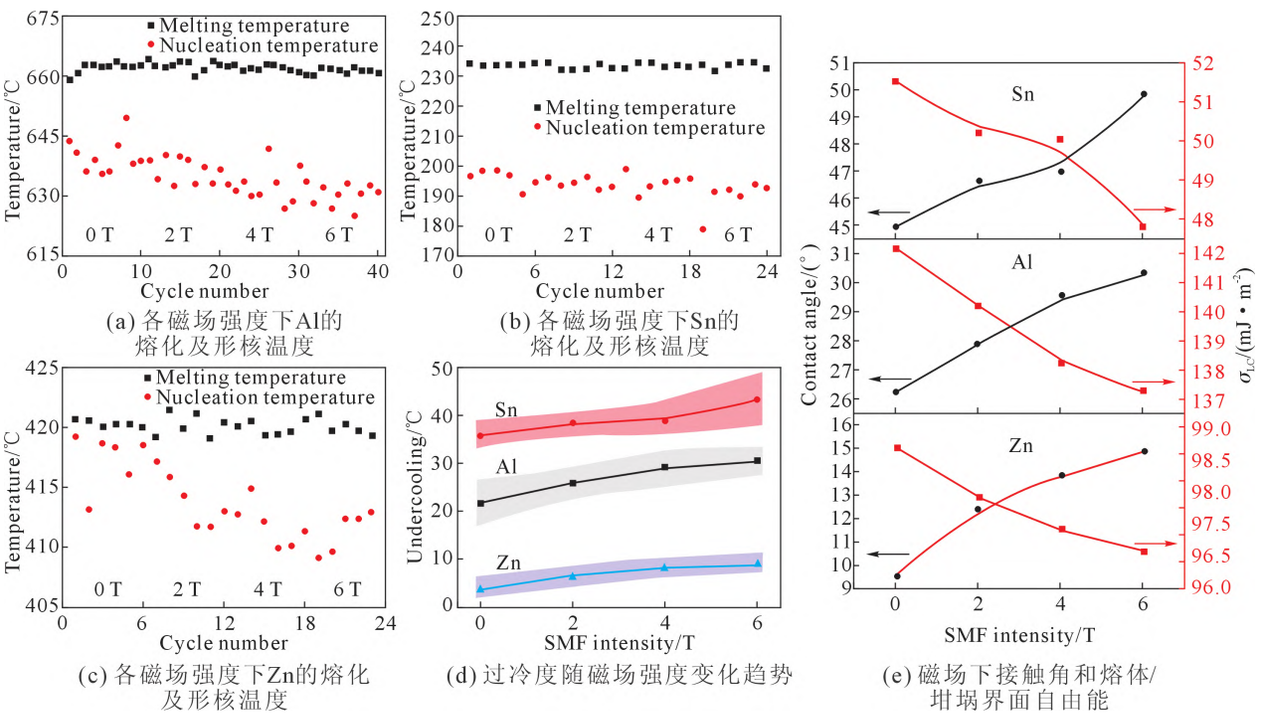


图3 各磁场强度下纯金属的熔化及形核温度及3种纯金属过冷度随磁场强度变化趋势，磁场下接触角和熔体/坩埚界面自由能[5]

Fig.3 Melting and nucleation temperatures of pure metals under different magnetic field intensity, the variation trend of the undercooling degree of three pure metals with the magnetic field intensity, and contact angel and melt/crucible interface free energy under the magnetic field[5]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在胞/枝晶上形成扭矩造成胞晶或枝晶断裂，形成的游离晶核进一步生长为等轴晶。此外，在等轴晶的生长过程中，作者所在课题组发现磁场能够强化枝晶的粗化。通过 Al-Cu 合金凝固过程固液两相区内不同温度下淬火实验发现，磁场增大了枝晶间距和粗化系数(图 4)，这意味着磁场显著增大枝晶粗化速率，主要是由于磁场在枝晶表面附近液相诱发的热电磁流动效应增大了液相有效扩散系数所致[65]。

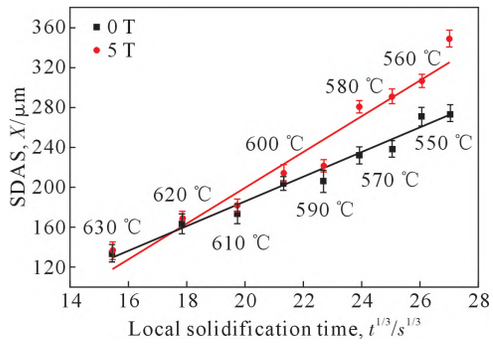


图 4　不同磁场强度下 Al-4.5%Cu(质量分数)合金枝晶粗化淬火实验中测量的二次枝晶臂间距与凝固时间关系[65]

Fig.4　The relationship between secondary dendrite arm spacing and solidification time in Al-4.5%Cu(mass fraction) alloy under different magnetic field intensity[65]

根据凝固理论，枝晶粗化会影响溶质再分配。枝晶凝固过程中固相不断排出溶质原子，随后一部分溶质通过逆扩散返回固相中，二次及高次枝晶臂粗化使这个过程更为复杂。枝晶粗化过程导致了二次枝晶臂间距增大并进一步导致微观偏析变化。Flemings[66]认为微观偏析程度会因熟化过程降低，而合并过程对偏析的影响较小。一方面，Mortensen[67]指出枝晶粗化过程中细小枝晶的重熔能够增大平均固相溶质浓度并稀释液相溶质浓度，有利于减小微观偏析；另一方面，枝晶粗化意味着枝晶臂间距随凝固时间增大，从而增大了固态逆扩散的“路径”长度，不利于溶质的均匀化。为此，研究者提出了各种枝晶粗化模型以解释枝晶粗化时枝晶间距及微观偏析变化[68-69]。由于磁场能够显著影响枝晶粗化过程，并最终改变枝晶间距，因此在进行磁场下微观偏析研究时必须考虑枝晶粗化的影响。

2.4　磁热效应

施加稳恒磁场后合金体系的热力学性质可能会因磁能而发生变化。从热力学角度看，体系 Gibss 自由能和化学势的改变能够引起合金平衡相图的变化从而影响微观偏析的形成。因此，需要考虑磁场下一些热力学参数(例如平衡分配系数 k_0，液相线斜率 m_L)的变化。1992 年，Aoki 等[70]通过实验测量了 3.5 T 稳恒磁场下 Al-Cu 和 Al-Si 合金平衡相图的液相线及共晶反应温度，发现磁场并未对其产生明显影响。Li 等[59]基于相平衡理论推导了稳恒磁场作用下Al-Cu 二元合金的平衡分配系数 k_0' 及液相线斜率 m_L' 变化：

$$\frac{k_0'}{k_0}=1+\mu_0\frac{\left(\chi_S^{Cu}V_S^{Cu}-\chi_L^{Cu}V_L^{Cu}\right)}{2RT_M^{Al}}H^2 \tag{5}$$

$$m_L'=\frac{RT_M^{Al^2}(1-k_0')}{\Delta H^{Al}} \tag{6}$$

式中，μ_0 为真空磁导率；χ_S^{Cu} 和 χ_L^{Cu} 分别为 Cu 元素在固相和液相中的偏摩尔磁化率；V_S^{Cu} 和 V_L^{Cu} 分别为 Cu 元素在固相和液相中的偏摩尔体积；R 为理想气体常数，T_M^{Al} 为纯铝熔点；ΔH^{Al} 为 Al 在无磁场条件下凝固焓的变化；H 为磁场强度。经计算，磁场下的平衡分配系数与液相线斜率未出现显著变化。为了更准确地预测偏析规律，采用实验测定或相图计算方法获取准确的磁场下固/液相线，也是研究微观偏析必须重视的问题[28,71]。

2.5　磁控对流

液相中的对流是影响微观偏析的重要因素之一。液相中的流动包括自然对流(Natural convection)和强制对流(Forced convection)。自然对流是液相中不同区域物理化学性质的差异而引起的，例如液相中溶质浓度的不均匀性导致的密度差在重力作用下引发的溶质对流[72-75]，凝固过程中熔体夹杂物上下浮动诱发的流动[76]，表面张力梯度作用下产生的热毛细管对流[77]，以及凝固过程中固相体积收缩带来的流动[78-79]等。凝固过程中的强制对流主要通过人为施加外力以及各种外部物理场而产生，如机械搅拌及震动[80-83]、磁场[84-87]、电场[88-89]、超声场[90-91]等。凝固过程中熔体的流动能够改变传热传质过程，导致冷却速度变化，溶质及颗粒相的迁移等等，从而影响合金凝固过程微观偏析的形成。Murgai 等[92]定量分析了 Sb 掺杂 Si 晶体定向凝固的微观偏析行为，发现在强制对流条件下微观偏析行为主要受微观生长速率控制。Liu 等[93]通过相场方法模拟了不同强制对流速度下 Al-2 mol.%Si 合金的枝晶生长及微观偏析，随着对流速率的不断增大，迎流侧枝晶臂生长速度及溶质含量增加，背流侧枝晶则相反，他们将其归因于流动加强了固/液界面前沿液相中原子扩散速率，使得溶质分布更加均匀。Carlson 和 Witt[94]在 Te 掺杂 GaAs 晶体生长过程中施加竖直磁场抑制熔体流动，增大了溶质边界层的厚度，有效降低了微观偏析程度。以上研究均表明熔体流动状态的改变能够影响微观偏析的形成。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在材料电磁加工领域内，尤其对于凝固过程的科学研究，其重要理论基础之一就是磁流体力学(Magnetohydrodynamics, MHD)。众所周知，合金凝固过程的本质是液→固相变，液相中的流动会影响传热以及传质过程从而影响晶体生长过程及后续铸件的性能，是影响材料制备过程的重要因素之一。磁场可以改变导电熔体的流动状态。这一特点决定了磁场可用于调控液相的流动进而控制凝固组织及溶质分布等。磁场对流动的影响主要体现在两个方面：①磁阻尼效应(也称磁制动效应)；②热电磁效应。本节将概述以上两种效应及其对凝固过程的影响。

2.5.1 磁阻尼效应

磁场对导电液体流动的抑制作用称为磁阻尼效应(Magnetic damping effect)。磁阻尼效应产生的原理是当导电流体在垂直于磁场方向的平面内流动时，根据法拉第电磁感应定律，会在流体中产生感应电流，其方向可以根据右手定则判断。这种感应电流与磁场相互作用会产生与初始流动方向相反的洛伦兹力(Lorentz force)。通常，这种力能够抑制流体的流动速度，若磁场强度足够大，流动甚至可以完全被阻碍[12]。洛伦兹力作用下的流体运动方程可以表示为[95]：

$$\rho\frac{\mathrm{d}\vec{\nu}}{\mathrm{d}t}=\rho F-\nabla p+\eta\nabla^2\vec{\nu}+\vec{J}\times\vec{B} \tag{7}$$

式中，ρ 为密度；p 为压强；η为动力学黏度；$\vec{J}$为感应电流；$\vec{B}$为磁场强度；$\vec{\nu}$为流体运动速度；F 为体积力。磁阻尼效应的原理如图 5 所示。

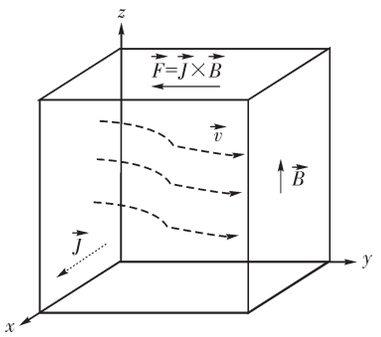


图 5 磁阻尼效应原理示意图

Fig.5 Schematic diagram of the magnetic damping effect

在凝固过程中由于温度梯度、浓度梯度与重力的作用，会在液相中出现自然对流，这往往会对合金的凝固组织产生重要的影响。因此，人们考虑利用磁阻尼效应控制凝固过程中的自然对流，从而达到改善凝固组织和性能的目的。1966 年，Utech 等[96]发现 0.13 T 磁场能消除 Te 掺杂 In-Sb 晶体在水平定向凝固时产生的带状偏析，他们认为这主要是由于磁场抑制了凝固过程中出现的热对流。Chedzey 等[97]在同年也发现了类似的现象。Witt 等[98]进一步探究了横向磁场对 Te 掺杂 In-Sb 单晶生长过程的影响，结果表明磁场有利于提升熔体黏度，消除自然对流带来的热波动，从而降低热量损耗并使温度分布更加均匀；同时，较大的熔体黏度增大了固/液界面垂直温度梯度，避免成分过冷有利于多组元体系单晶的制备。然而，Oreper 等[99]研究指出磁阻尼效应的强弱程度主要由磁场强度、特征尺度以及容器几何特征等决定，磁场难以完全抑制流动。此外，在地球环境中测量液相扩散系数通常会因重力作用产生的对流而导致误差。Frohberg 等[100]发现 In-Sn 熔体的扩散系数在太空中遵循指数定律，而在地球上遵循Arrhenius定律。利用磁场的磁阻尼效应消除地球环境下的自然对流以获得精确的液相扩散系数成为了一种全新的手段。Cahoon 和 Youdelis[101]率先在 3.4 T 磁场条件下测量 Bi-Sb 体系的液相扩散系数，结果发现当磁场显著降低对流速度时，Sb 原子在 Bi 熔体中的扩散并不受磁场强度变化影响。之后，大量工作致力于研究稳恒磁场下合金体系的液相扩散系数测量[102-104]。

2.5.2 热电磁效应

20 世纪末，人们在考察磁场下合金凝固时发现了一些奇特的现象，无法用磁阻尼效应以及梯度磁场下的磁化力作用来解释。例如，Tewari 等[105]研究了 0.45 T 横向磁场下 Pb-Sn 合金定向凝固过程的糊状区形貌及溶质宏观偏析，结果发现磁场使得糊状区内胞状晶出现严重扭折并形成大量富 Sn 区，如图 6 所示。Lehmann 等[106]在 Cu-Ag 和 Al-Cu 合金的水平定向凝固过程中施加竖直磁场，并观察了枝晶形貌随磁场强度的变化。他们发现磁场强度的升高导致枝晶逐渐演变成不规则的形态，并出现斑状组

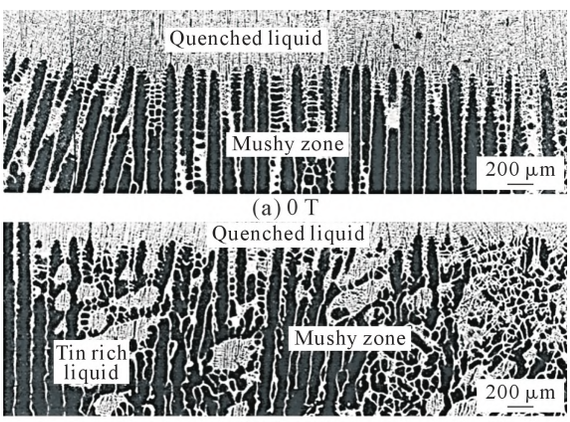


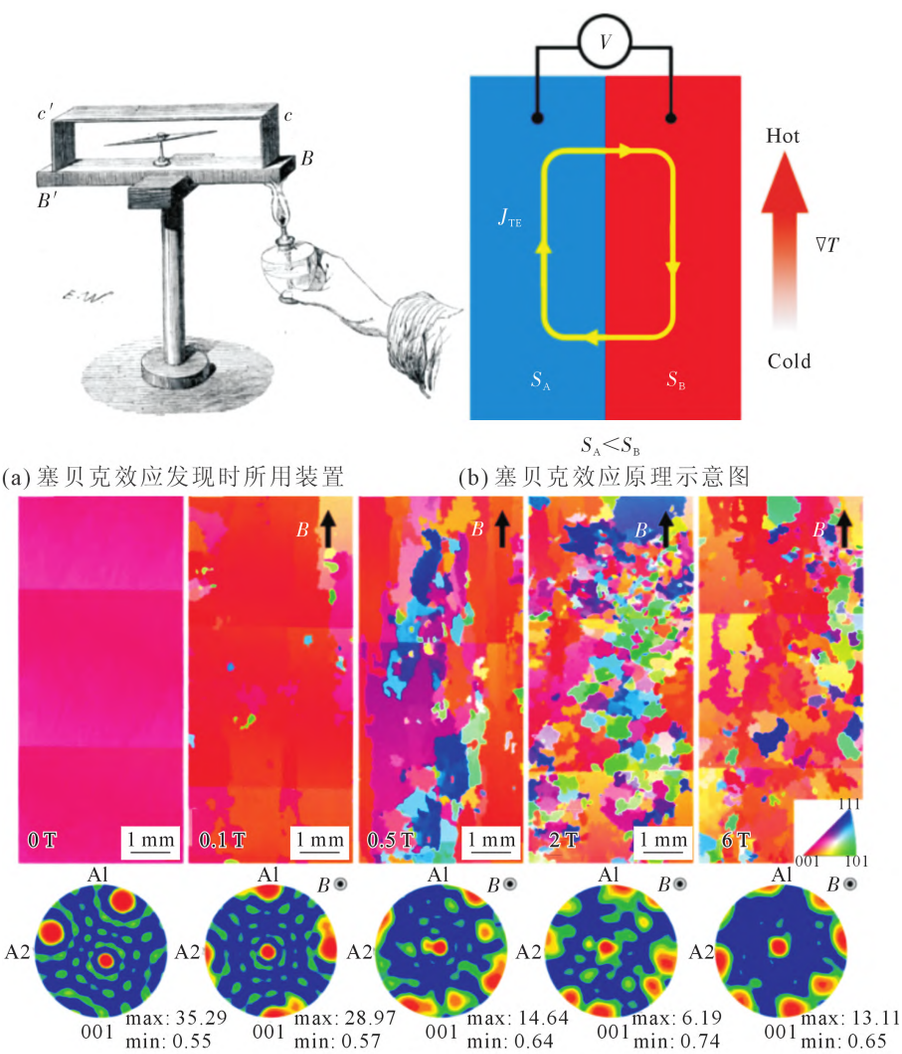
图 6 有无磁场下 Pb-Sn 合金定向凝固后胞状晶组织[105]

Fig.6 Cellular crystal structure of Pb-Sn alloy after directional solidification with and without magnetic field[105]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

织。当磁场强度超过临界值时，枝晶的形貌则不受影响，对于 Cu-Ag 合金，一次枝晶间距在磁场下先增大后减小，而 Al-Cu 合金的一次枝晶间距则随磁场强度单调增大。

以上研究表明，磁场下合金凝固过程液相中应该存在一种新型的流动，这便是热电磁对流(Thermoelectric magnetic convection, TEMC)。该流动是在固/液界面附近由塞贝克效应(Seebeck effect)产生的热电流与磁场相互作用而产生。塞贝克效应是温度梯度的存在诱发材料中电子的迁移，导致材料各部位电子浓度出现差异，从而产生塞贝克电动势$-S\cdot\nabla T$，其中 S 是材料的绝对热电势，∇T为温度梯度。假如热电势梯度 ∇S和温度梯度 ∇T平行，则 $\nabla S\times\nabla T=0$，静电场会抵消塞贝克电动势，不会形成热电流(Thermoelectric current, TEC)。若 ∇S和 ∇T不平行，即 $\nabla S\times\nabla T\neq 0$，则静电场无法补偿塞贝克电动势，两者的电势差就会在材料中形成热电流，其原理如图 7 所示[107]。施加磁场后，热电流与之相互作用产生洛伦兹力，该力也被称为热电磁力(Thermoelectric magnetic force, TEMF)[108]，作用于固相的热电磁力使其发生形变，作用于液相的热电磁力则驱动熔体流动。Shercliff[11]在 1979 年通过研究液态 Li 在磁约束核反应堆冷却系统中的磁流体动力学时首次提出了热电磁流动理论。Gel'fgat 和 Gorbunnov[109]于 1989 年观测到 In-Sb 晶体定向生长时施加稳恒磁场导致了晶体严重变形，并首次利用实验手段证明了热电磁对流在晶体生长中的存在。Moreau 等[13]在 Bi-Sn 合金的定向凝固过程施加 0.55 T 磁场，发现糊状区内产生强烈的热电磁对流从而诱发枝晶粗化的现象。Khine 等[110]模拟了磁场下 Bridgman 法生长半导体晶体中的热电磁效应，发现径向和轴向的环流幅度在 Hartmann 数等于 10 左右时达到最大。近 20 年来，针对金属凝固过程中热电磁效应的研究越来越深入，作者所在课题组针对磁场下合金凝固中的热电磁效应研究开展了



(a) 塞贝克效应发现时所用装置　(b) 塞贝克效应原理示意图

(c) 纵向磁场下定向凝固Ni-22Al合金发生CET转变

图 7 磁场下热电磁效应[107]

Fig.7 Thermal electromagnetic effect under magnetic field[107]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

大量工作。例如，Li 等[58-60]发现磁场能够引发 Al-Cu 合金定向凝固过程中固/液界面失稳，促进了平界面向胞晶以及胞晶向枝晶转变，造成了胞/枝晶簇严重扭曲，强化胞晶分枝生长及高次枝晶生长，认为这主要是由磁场下液相中的热电磁对流和固相中的热电磁力导致的。Shen 等[111]在 Sn-Bi 合金定向凝固中施加横向磁场，发现磁场诱发的热电磁对流能够改变样品水平方向的溶质分布并最终细化一次枝晶间距。同时，发现磁场还能诱导 Al-Cu 合金、轴承钢以及镍基高温合金在定向凝固过程中发生柱状晶向等轴晶转变，且临界转变磁场强度与抽拉速度呈正比关系，与温度梯度呈反比关系[63-64,112-114]，如图 7(c)所示。

在磁场调控微观偏析过程中，两种磁效应共同作用于凝固过程，能够改变熔体中热量质量传输并引发液相中溶质边界层厚度和液相扩散系数的变化，导致凝固过程中分配系数变化，进而影响凝固过程溶质元素再分配。两种磁效应对熔体流动的作用结果是相反的，磁阻尼效应能够抑制流体的流动速度，若磁场强度足够大，流动甚至可以完全被阻碍，热电磁效应则促进熔体流动。研究表明，在宏观尺度上(坩埚尺度)，热电磁力、惯性力与电磁阻尼力之间满足平衡关系，可忽略摩擦力作用[115]；对于微观尺度(枝晶臂尺度)，雷诺数(Reynolds number) $Re=\lambda u_{max}/\nu \leqslant 1$，粘滞摩擦力将代替惯性力占据主导并与其他两个力平衡。根据以上力学平衡，可推导宏/微观尺度下熔体流速 u 随磁场强度变化的关系式。微观偏析是在枝晶范围进行讨论，弱磁场下热电磁力与粘滞摩擦力平衡，满足 $\rho\nu u_1/\lambda^2 \approx \sigma SGB$；强磁场下热电磁力与电磁阻尼力平衡，满足 $\sigma SGB \approx \sigma u_2 B^2$，根据 $u_1=u_2$，可计算出临界最大磁场强度 B_{max} 及对应的最大流速 u_{max}：

$$B_{max}=\frac{1}{\lambda}\left(\frac{\rho\nu}{\sigma}\right)^{1/2} \tag{8}$$

$$u_{max}=SG\lambda\left(\frac{\sigma}{\rho\nu}\right)^{1/2} \tag{9}$$

式中，σ 为液相电导率；S 为塞贝克系数；G 为温度梯度；B 为磁场强度；ρ 为液相密度；ν 为运动黏度，λ 为特征尺度。结合上述公式可以得出熔体流速随磁场强度变化曲线，在较低强度磁场下，热电磁对流流速随磁场强度增加而增加，说明此时热电磁对流效应占主导；而当磁场超过临界值时，磁场强度继续增加，热电磁对流流速会逐渐降低，说明此时磁制动效应占主导[115]。磁场强度与热电磁对流流速之间的关系以及不同尺度下磁场对热电磁对流流速的影响，如图 8 所示。

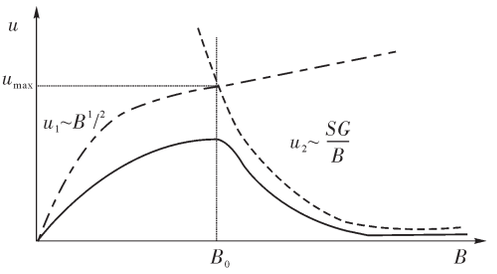


图 8 磁场强度与热电磁对流流速的关系[115]

Fig.8 Relationship between magnetic field intensity and thermal electromagnetic convection velocity[115]

最近，X 射线成像技术(X-ray radiography)因能实现合金凝固过程可视化而受到研究者的关注[116-119]。磁场下合金凝固熔体对流的原位观测也开展了初步研究。Cao 等[120]观察到 Sn-Pb 合金定向凝固中富 Sn 云团在脉冲磁场产生的强制对流下局部运动。Shevchenko 等[121]利用旋转永磁体在定向凝固 Ga-In 合金界面前沿液相中制造强制对流，发现富 Ga 云团的上升被显著抑制并开始沿界面水平迁移。针对热电磁对流的观察，Wang 等[122-123]发现磁场下 Al-Cu 合金定向凝固中原本倾斜的固/液界面会随 Cu 溶质的水平运动而变成接近平直的形状，从侧面揭示了热电磁对流的存在，随后他们利用原位图像灰度值标定固定点液相浓度的方法间接测量了热电磁对流速度。作者通过 X 射线原位观测方法，以 Ga-In 合金为对象，借助 Ga 溶质云团示踪法直接观测并测量了热电磁对流速度[124-125]。

3 磁场下微观偏析研究现状

1966 年，Utech 和 Chedzey[96-97]几乎同时发现在半导体晶体生长过程中施加磁场消除了由热波动引起的带状偏析，他们认为其主要作用是磁场对熔体流动的制动效应。同年，Youdelis 等[126]研究了一系列不同成分的 Al-Cu 二元合金在 3.4 T 横向磁场下定向凝固后的微观偏析规律，发现当 Cu 含量为 0.5%~4.5%，抽拉速率超过 3.5 μm/s 时，磁场降低 Al-Cu 合金有效分配系数，增大了正偏析。这种现象可能源于磁场增加了液相线温度，当 Cu 含量为 0.5%、4.5%和 7.0%时，磁场则增大了有效分配系数，降低了微观偏析程度，这是由磁场对流动和固相扩散的抑制造成的。Li 等[127]进一步研究了磁场下定向凝固 Al-Cu 合金低拉速时的微观偏析变化，结果显示磁场减少了晶界面积，促进了晶粒间合并，增大了溶质固溶度，他们将其归因于固相中的热电磁力促进枝晶形变并导致位错增殖，以及液相中热电磁对流的搅拌作用使得糊状区内溶质分布更加均匀。对于自

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由凝固的 Al-Cu 合金，未在磁场下观测到成分偏析出现变化。然而，苑轶等[128]发现由于施加稳恒磁场产生的洛仑兹力阻碍了溶质原子由固液界面向液相中的迁移，从而提高了 Al-Cu 合金自由凝固时 α-Al 晶粒内溶质元素的含量。Song 等[129]发现磁场能够增大 Fe-0.027%C(质量分数)合金中 C 元素在铁素体中的固溶度极限，并认为施加磁场能够增大奥氏体向铁素体相变的驱动力。对于成分更为复杂的多元多相合金，磁场依然能够影响其溶质分布。Hou 等[130]在 Ni-Mn-Ga 三元合金定向凝固过程中施加纵向磁场考察了其微观组织和微观偏析行为，实验结果表明磁场细化了胞/枝晶并降低了合金元素的微观偏析程度，如图 9 所示，通过对液相流动进行数值模拟发现，以上现象可以归因为胞/枝晶尺度内的热电磁流动。Ren 等[131]研究了强静磁场对定向凝固镍基高温合金微观偏析的影响，发现磁场显著降低了 γ′相的尺寸，降低了碳化物以及 γ/γ′共晶的含量，从而减小了微观偏析，在他们最新的研究中[132]，进一步发现磁场下 γ/γ′相中溶质含量的改变，如图 10所示，微观偏析的降低能够降低 γ/γ′的晶格错配度并影响相沉淀过程，最终显著提高单晶高温合金的蠕变寿命。Zhang 等[133]发现 DZ417G 高温合金中 Ti 和 Mo 元素的微观偏析程度在 6 T 磁场下分别降低了 28%和 40%。对于快速凝固过程(如焊接、增材制造等领域)，磁场同样能够影响其微观偏析行为。Chen[134]将稳恒磁场首次应用于 Al/Ti 激光焊接。结果表明，磁场的流动效应降低了微观偏析从而降低了第二相 $TiAl_3$ 的体积分数，表现为 120 mT 的磁场使 Al/Ti 接头的结合强度提高了 44.4%。

以上研究对于磁场下微观偏析变化的机理分析大体是基于磁控对流、磁热效应的角度进行，认为磁场改变了熔体流动状态，或是改变了相变温度。这些解释虽具有一定的合理性，但均为定性的假说，缺乏直接的实验依据，也没有从凝固理论角度进行定量分析，因此无法建立磁场下微观偏析理论模型，对于理解磁场下合金凝固过程溶质分配的指导有限。因此，基于经典微观偏析模型，摸清凝固参数在磁场下变化规律，被认为是构建磁场下微观偏析理论模型的有效思路之一。

4　磁场下微观偏析理论模型

前文重点评述了磁场下金属形核、熔体对流、固相受力、固相扩散变化等因素对微观偏析的影响。若要研究磁场下各种效应协同作用下溶质的微观偏析机理，并定量分析微观偏析影响因素在磁场下的变化，需要建立能够预测磁场下合金微观偏析程度的数学模型。微观偏析模型包括解析模型和数值模型，前者具有简单的数学表达式和计算过程，后者在前

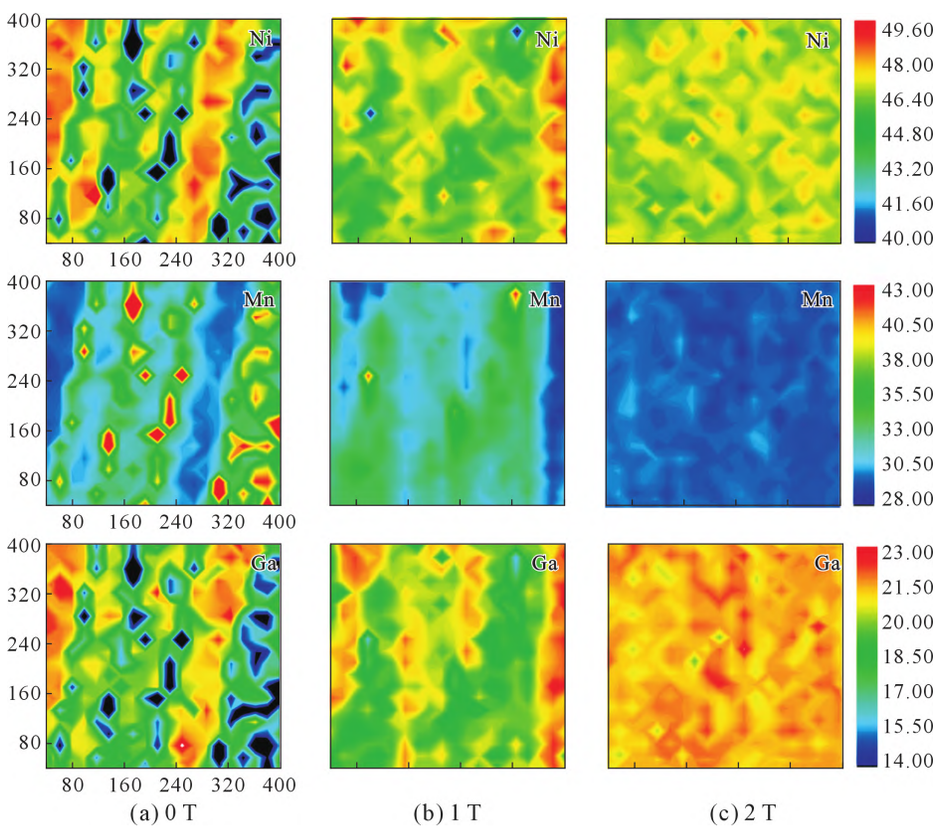


图 9　$Ni_{48}Mn_{30}Ga_{22}$ 合金在稳恒磁场下定向凝固后的元素浓度分布图[130]

Fig.9　Element concentration distribution of $Ni_{48}Mn_{30}Ga_{22}$ alloy after directional solidification under steady magnetic field[130]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

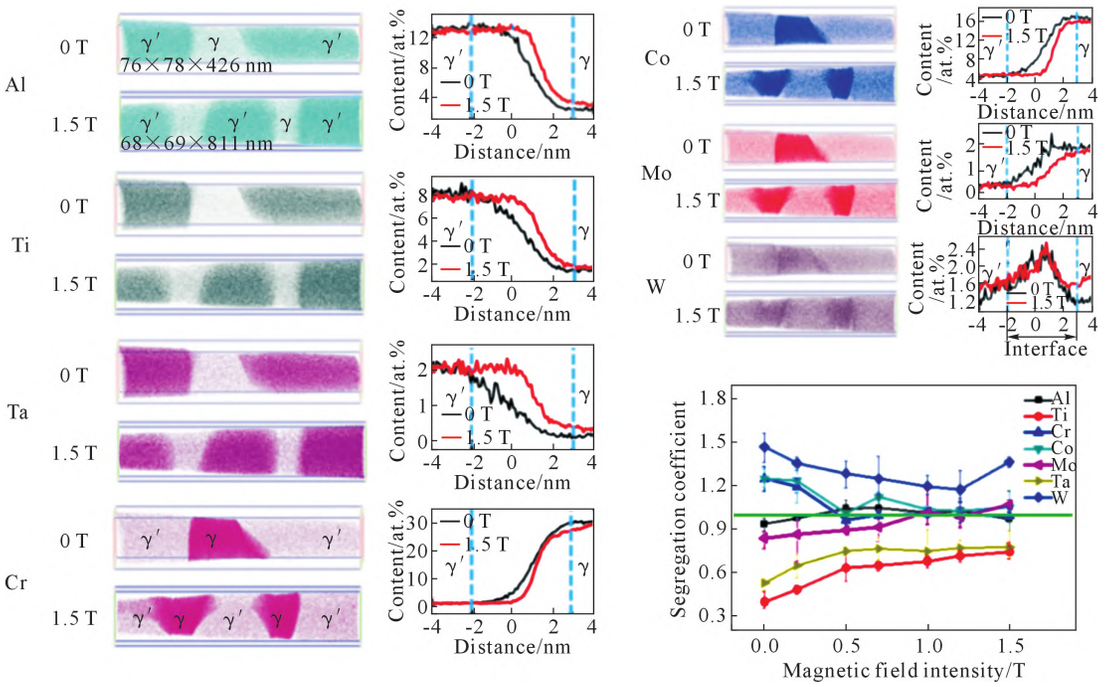


图 10 磁场下定向凝固 PWA1483 镍基单晶高温合金 γ/γ′相溶质含量原子探针分析及元素偏析系数随磁场强度变化[132]

Fig.10 Atom probe analysis of solute content in γ/γ′ phase of directionally solidified PWA1483 nickel-based single crystal superalloy under magnetic field and the variation of segregation coefficient of each element[132]

者的基础上引入了时间变量并考虑多种因素对偏析的影响。数值模型能够得到更加精确地预测结果。作者所在团队通过开展磁场下微观偏析实验，结合经典微观偏析理论模型，修正凝固参数，最终确立磁场下微观偏析理论模型。

4.1 磁场下定向凝固微观偏析理论模型

针对 Al-Cu 合金定向凝固的微观偏析实验发现[135]，当固/液界面为平界面时，由于磁场抑制固相扩散，磁场强度的增大导致微观偏析程度增大。对于胞晶和枝晶生长，糊状区内的热电磁对流引发二次流动造成有效分配系数增大，表现为磁场减轻了微观偏析程度。因此，不同条件下合金定向凝固微观偏析的变化是由于磁场对固相扩散的抑制和热电磁对流在糊状区中的共同作用引发的。由于 Brody-Flemings 模型考虑固相逆扩散，可以耦合稳恒磁场下扩散变化对微观偏析的影响，并且磁场下定向凝固中存在热电磁力及各种流动效应，通过修正模型中分配系数，能够在计算中耦合以上效应对微观偏析的影响。因此，选择 Brody-Flemings 模型并结合实验结果对固相扩散系数 D_s 和有效分配系数 k_e 进行修正，以计算磁场下合金定向凝固的微观偏析规律。

根据 Brody-Flemings 模型的基本方程(式(1))结合以上实验结果，在计算磁场下合金定向凝固微观偏析时，使用有效分配系数 k_e 代替平衡分配系数 k_0 描述溶质再分配。k_e 是通过凝固后测量样品溶质含量并结合 Scheil 方程反推法得到，因此所得为平均有效分配系数。平界面时，拉速较慢，溶质逆扩散时间较长，因此实验测得平均有效分配系数较大(约为0.85)。由于磁场下 k_e 的变化非常微弱，可认为有无磁场下 k_e 相等。胞晶和枝晶界面时，界面推进速度很快，因此实验测得平均有效分配系数较平界面时更小，且拉速越大 k_e 越小，同时在相同拉速下 k_e 随磁场强度增大而增大，这主要是由于热电磁效应导致的[135-136]。胞/枝晶生长时不同磁场强度下 k_e 值由实验数据拟合得出，计算式为：

$$k_e=a_1B+a_2 \tag{10}$$

考虑稳恒磁场本身对固相扩散的抑制作用，磁场下固相扩散系数由 Youdelis 实测数据拟合得出，计算式为：

$$D_B=D_s\frac{10}{9.9+1.1B} \tag{11}$$

综上，Brody-Flemings 修正模型可写为：

$$\frac{C_s}{C_0}=(a_1B+a_2)\left[1-\frac{f_s}{1+(a_1B+a_2)\dfrac{4D_Bt_f}{\lambda_2^2}}\right]^{(a_1B+a_2)-1} \tag{12}$$

式中，a_1 和 a_2 分别为与凝固相关的常数；D_B 为磁场下固相扩散系数；D_s 为无磁场时固相扩散系数；B 为磁场强度；λ_2 是二次枝晶臂晶距。

局部凝固时间表示为：

$$t_f=(T_L-T_{eut})/GV \tag{13}$$

式中，T_L 为液相线温度；T_{eut} 为共晶反应温度；G 为温度梯度；V 是抽拉速率。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图 11 所示为 Al-Cu 合金在不同磁场强度及抽拉速率条件下 Cu 元素相对溶质浓度曲线实验结果与模型预测结果对比[135]。经比较发现，使用Brody-Flemings模型计算的相对溶质浓度分布曲线与实际测量结果吻合。尽管 Brody-Flemings 模型为简单的解析模型，但经过适当修正依然能够预测稳恒磁场下合金定向凝固后的微观偏析程度。值得注意的是，Brody-Flemings模型的计算结果在固相率 f_s<0.2 时高估了溶质均匀化程度。在实际凝固过程中，有效分配系数随固相率增加呈逐渐上升的变化趋势。在凝固初始阶段，固相分数较小，则固相溶质浓度较低，有效分配系数为最小值，随着凝固进行，固相分数增大，则固相溶质浓度升高，有效分配系数升高。因此，实际的有效分配系数是随固相率连续变化的[137]。在解析计算中，由于模型限制，采用估算得到的平均有效分配系数，其值恒定且大于凝固初期对应的有效分配系数，故计算结果高估了初始阶段固相溶质浓度。

4.2　磁场下自由凝固微观偏析理论模型

针对 Al-Cu 合金自由凝固的微观偏析实验发现[65,138]，随着磁场强度的增加，同一冷却速度下非平衡共晶数量呈增大趋势，初生 α-Al 相的溶质含量降低，微观偏析程度恶化。分析发现稳恒磁场对固相扩散的抑制作用和枝晶粗化过程的强化作用均不利于微观偏析的改善，而磁场下液相流动变化对于有效分配系数的影响较小。热分析结果显示，磁场增大了初生 α-Al 相的形核过冷度，但由于较无磁场时过冷度变化较小，故对偏析影响不显著。由于 α-Al 等轴晶生长存在枝晶粗化过程，且磁场对其有较为显著的影响，因此基于考虑了二次枝晶粗化作用的 Voller 模型发展磁场作用下自由凝固微观偏析模型，计算稳恒磁场下自由凝固 Al-Cu 合金微观偏析。

根据 Voller 模型的基本控制方程：

$$\alpha\frac{\partial C_s}{\partial\eta_s}+(k_0-1)C_L\frac{d\eta_s}{d\tau}+(\eta_0-\eta_s)\frac{dC_L}{d\tau}+(C_L-C_0)\frac{d\eta_0}{d\tau}=0 \tag{14}$$

式中，α 为傅里叶数；C_L 为液相溶质浓度；η 和 τ 分别为无量纲空间变量和无量纲时间变量；η_s 为已凝固长度；η_0 为分析微元总长度。结合以上研究结果，在磁场下合金自由凝固的微观偏析计算过程中考虑稳恒磁场对固态扩散的抑制作用，采用 Youdelis 测量结果的拟合方程(式(11))估算稳恒磁场下固相扩散系数 D_B。

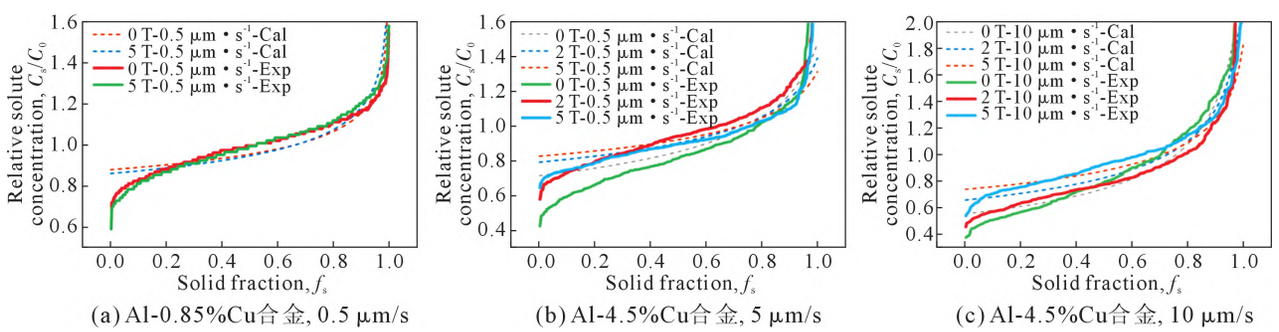
考虑稳恒磁场对枝晶粗化过程的促进作用，基于磁场下的枝晶粗化系数变化关系式估算粗化系数，从而根据 $\lambda_2=Mt^{1/3}$ 确定特征尺度，其中粗化系数 M 由下列方程组计算：

$$\begin{cases} u=BG\lambda^2(S_S-S_L)\dfrac{\sigma_S\sigma_L}{\rho\nu(\sigma_S-\sigma_L)} \\ D_{eff}=D\left(1+\dfrac{1}{4}L^2\dfrac{u^2}{D^2}\right) \\ M=\left(-\dfrac{128\sigma T_m D_{eff}}{\Delta H m_L(1-k_0)}\dfrac{\ln(c_e/c_0)}{c_e-c_0}\right)^{1/3} \end{cases} \tag{15}$$

式中，D_{eff} 为有效液相扩散系数；L 为特征尺度；u 为流速；D 为本征液相扩散系数；σ 为单位面积固/液界面自由能；T_m 为熔点温度；ΔH 为熔化潜热；m_L 为液相线斜率；c_e 为共晶成分；c_0 为初始成分。需注意，由于稳恒磁场下自由凝固的液相流动对有效分配系数影响较小，因此忽略有效分配系数的变化，模型计算采用平衡分配系数 k_0。综上，修正后 Voller 模型的控制方程为：

$$\frac{4D_B t_f}{(Mt_f^{1/3})^2}\frac{\partial C_s}{\partial\eta_s}+(k_0-1)C_L\frac{d\eta_s}{d\tau}+(\eta_0-\eta_s)\frac{dC_L}{d\tau}+(C_L-C_0)\frac{d\eta_0}{d\tau}=0 \tag{16}$$

基于上述模型计算稳恒磁场下 Al-Cu 合金自由凝固的微观偏析变化。图 12 比较了 Al-4.5%Cu(质量分数) 合金在不同实验条件下自由凝固后非平衡共晶体积分数的模型计算与实验测量结果[138]。可以发现，模型计算结果显示在同一冷却速度下施加磁场使非平衡共晶数量增多，磁场加剧了合金微观偏



(a) Al-0.85%Cu合金, 0.5 μm/s　(b) Al-4.5%Cu合金, 5 μm/s　(c) Al-4.5%Cu合金, 10 μm/s

图 11　不同磁场强度及抽拉速率下定向凝固 Al-Cu 合金 Cu 元素相对溶质浓度曲线图的实验与计算结果比较[135]

Fig.11　Comparison of experimental and calculation results of the relative solute concentration of Cu in directionally solidified Al-Cu alloys under different magnetic field intensity and pulling rates[135]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

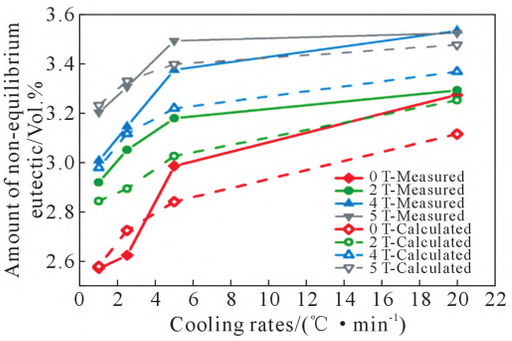


图 12 不同磁场强度下自由凝固 Al-4.5%Cu(质量分数)合金的非平衡共晶量随冷却速度变化的测量值与模型计算值比较[138]

Fig.12 Comparison of experimental and calculation results of non-equilibrium eutectic content of freely solidified Al-4.5%Cu(mass fraction) alloy under different magnetic field intensity[138]

析，模型计算结果变化趋势与实际测量值一致。然而，使用模型预测的微观偏析程度与实验测量结果仍存在一定偏差，这些误差可能是由以下几点原因造成：①在合金实际凝固过程中凝固参数(如固相扩散系数、枝晶粗化系数等)是随时间或温度变化的，但由于模型的限制，在计算过程中这些参数采用恒定值；②未将合金相图的热力学计算与计算模型耦合，只是简单地将固液相线假设为直线，从而造成合金某些参数的误差；③非平衡共晶体积分数存在一定测量误差。

5 结论及展望

研究表明，磁场能够改变合金凝固过程中的微观偏析程度。磁场下微观偏析的机理研究对合金成分的设计以及铸造工艺的优化具有重要的指导意义，磁场下微观偏析模型的建立有效地指导了凝固组织以及溶质分布均匀化过程控制，这些研究结果为先进金属材料制备开辟了新思路和新途径。但是，由于磁场具有多种复杂的磁效应，合金凝固过程中的诸多现象还未有明确的解释。目前主要是通过实验及理论假设，将问题简化，建立了磁场强度与微观偏析影响因素(如：固相扩散系数、枝晶粗化系数等)的数学关系。因此，更精确的理论和实验研究工作有待进一步展开，主要包括：

(1)理论模型和修正参数的准确性尚需通过大量实验数据进行验证。

(2)当前的理论模型将磁场下凝固过程视为稳态过程，然而实际的凝固是瞬态的，大量凝固参数会随时间变化，后续的研究需要考虑时间这一变量。

(3)实际使用的多元多相合金(如：高温合金、钢铁材料等)在磁场下微观偏析变化机理更为复杂，需进一步深入研究。

参考文献：

[1] SMITH R. Microsegregation measurement: Methods and application [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49: 3258-3279.

[2] ASAI S. Recent development and prospect of electromagnetic processing of materials[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2000, 1(4): 191-200.

[3] JOO H D, KIM S U, SHIN N S, et al. An effect of high magnetic field on phase transformation in Fe-C system[J]. Materials Letters, 2000, 43(5-6): 225-229.

[4] LI C J, 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.

[5] 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(8): 080301.

[6] MORIKAWA H, SASSA K, ASAI S. Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposition of a high magnetic field[J]. Materials Transactions, JIM, 1998, 39(8): 814-818.

[7] ASAI S, SASSA K S, TAHASHI M. Crystal orientation of non-magnetic materials by imposition of a high magnetic field[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(5): 455-460.

[8] LU Z Y, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. Influence of a transverse static magnetic field on the orientation and peritectic reaction of Cu-10.5 at.% Sn peritectic alloy[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 10641.

[9] YOUDELIS W V, COLTON D R, CAHOON J. On the theory of diffusion in a magnetic field[J]. Canadian Journal of Physics, 1964, 42(11): 2217-2237.

[10] YUAN Z J, REN Z M, LI C J, et al. Effect of high magnetic field on diffusion behavior of aluminum in Ni-Al alloy[J]. Materials Letters, 2013, 108: 340-342.

[11] SHERCLIFF J A. Thermoelectric magnetohydrodynamics[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1979, 91(2): 231-251.

[12] DAVIDSON P A. An introduction to magnetohydrodynamics[M]. New York: Cambridge University Press, 2001.

[13] MOREAU R, LASKAR O, TANAKA M, et al. Thermoelectric magnetohydrodynamic effects on solidification of metallic alloys in the dendritic regime[J]. Materials Science and Engineering: A, 1993, 173(1-2): 93-100.

[14] TEWARI S N, SHAH R. Macrosegregation during dendritic arrayed growth of hypoeutectic pb-sn alloys: Influence of primary arm spacing and mushy zone length[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27: 1353-1362.

[15] 杜大帆. 热电磁力对共晶型合金定向凝固组织影响的研究[D]. 上海：上海大学，2017.

[16] GULLIVER G H. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys[J]. The Journal of the Institute of Metals, 1913, 9(1): 120-157.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[17] SCHEIL E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung [J]. International Journal of Materials Research, 1942, 34(3): 70-72.

[18] BOWER T F, BRODY H, FLEMINGS M. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification [J]. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1966, 236(5): 624-634.

[19] SUBRAMANIAN S V, HAWORTH C W, KIRKWOOD D H. Growth morphology and solute segregation in the solidification of some iron alloys[J]. The Journal of the Iron and Steel Institute, 1968, 206(10): 1027.

[20] SHARP R M, HELLAWELL A. Solute distributions at non-planar, solid-liquid growth fronts: I. Steady-state conditions[J]. Journal of Crystal Growth, 1970, 6(3): 253-260.

[21] BRODY H D. Solute redistribution in dendritic solidification [D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1965.

[22] CLYNE T W, KURZ W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion [J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12: 965-971.

[23] BASARAN M. Dendrite coarsening and microsegregation in Al-Cu alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12: 1235-1243.

[24] OHNAKA I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1986, 26(12): 1045-1051.

[25] VOLLER V R, BECKERMANN C. Approximate models of microsegregation with coarsening [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(11): 3016-3019.

[26] 赵光伟,石增敏,叶喜葱,等. 合金凝固微观偏析模型化研究进展[J]. 材料导报,2014, 28(3): 118-123.

[27] MIETTINEN J. Mathematical simulation of interdendritic solidification of low-alloyed and stainless steels[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23: 1155-1170.

[28] YAN X, CHEN S, XIE F, et al. Computational and experimental investigation of microsegregation in an Al-rich Al-Cu-Mg-Si quaternary alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50(9): 2199-2207.

[29] VUŠANOVIĆI, ŠARLER B, KRANE M J M. Microsegregation during the solidification of an Al-Mg-Si alloy in the presence of back diffusion and macrosegregation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 413-414: 217-222.

[30] DU Q, ESKIN D G, JACOT A, et al. Two-dimensional modelling and experimental study on microsegregation during solidification of an Al-Cu binary alloy[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1523-1532.

[31] MICHELIC S C, THUSWALDNER J M, BERNHARD C. Polydimensional modelling of dendritic growth and microsegregation in multicomponent alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58(7): 2738-2751.

[32] WARREN J A, BOETTINGER W J. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(2): 689-703.

[33] NATSUME Y, OHSASA K. Three-dimensional cellular automaton model for the prediction of microsegregation in solidification grain structures[J]. ISIJ International, 2014, 54(2): 415-421.

[34] YANG C, XU Q Y, LIU B C. Study of dendrite growth with natural convection in superalloy directional solidification via a multiphase-field-lattice Boltzmann model[J]. Computational Materials Science, 2019, 158: 130-139.

[35] KRAFT T, CHANG Y A. Predicting microstructure and microsegregation in multicomponent alloys[J]. JOM, 1997, 49: 20-28.

[36] YOUDELIS W V, CAHOON J R. Diffusion in a magnetic field[J]. Canadian Journal of Physics, 1970, 48(6): 805-808.

[37] 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.

[38] WANG S J, WU Y, ZHAO X, et al. Effect of a high magnetic field on carbon diffusion in γ-iron [J]. Materials Transactions, 2011, 52 (2): 139-141.

[39] WANG Q, LI D G, WANG K, et al. Effects of high uniform magnetic fields on diffusion behavior at the Cu/Al solid/liquid interface[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(6): 485-488.

[40] LI D G, WANG Q, LIU T, et al. Growth of diffusion layers at liquid Al-solid Cu interface under uniform and gradient high magnetic field conditions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 117(2-3): 504-510.

[41] LI C J, YUAN Z J, GUO R, et al. Reaction diffusion in Ni-Al diffusion couples in steady magnetic fields [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 641: 7-13.

[42] SHIMIZU K, KAKESHITA T. Effect of magnetic fields on martensitic transformations in ferrous alloys and steels [J]. ISIJ International, 1989, 29(2): 97-116.

[43] GAO M C, BENNETT T A, ROLLETT A D, et al. The effects of applied magnetic fields on the α/γ phase boundary in the Fe-Si system[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(14): 2890-2896.

[44] 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.

[45] AOKI Y, HAYASHI S, KOMATSU H. The effect of magnetic field on crystallization of γ-phase alloy in the Cu-Zn system[J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 108(1-2): 121-128.

[46] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. High-magnetic-field-induced solidification of diamagnetic Bi[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(4): 407-410.

[47] LI C J, REN Z M, REN W L, et al. Design and application of differential thermal analysis apparatus in high magnetic fields [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(7): 073907.

[48] 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.

[49] LI C J, REN Z M, REN W L. Effect of magnetic fields on solid-melt phase transformation in pure bismuth[J]. Materials Letters, 2009, 63(2): 269-271.

[50] LI C J, YANG H, REN Z M, et al. On nucleation temperature of pure aluminum in magnetic fields[J]. Progress in Electromagnetics Research Letters, 2010, 15: 45-52.

[51] 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.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[52] SHARP R M, FLEMINGS M C. The composition of interdendritic eutectic[J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4: 997-1001.

[53] SHARP R M, FLEMINGS M C. Solute redistribution in cellular solidification [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1974, 5: 823-830.

[54] SARREAL J A, ABBASCHIAN G J. The effect of solidification rate on microsegregation [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 2063-2073.

[55] KRAFT T, ROÓSZ A, RETTENMAYR M. Undercooling effects in microsegregation modelling[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(1): 77-82.

[56] WANG G X, PRASAD V, MATTHYS E F. Solute distribution during rapid solidification into an undercooled melt [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 174(1-4): 35-40.

[57] YAN X Y, XIE F Y, CHU M, et al. Microsegregation in Al-4.5 Cu wt.% alloy: Experimental investigation and numerical modeling [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302(2): 268-274.

[58] 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.

[59] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. Influence of an axial high magnetic field on the liquid-solid transformation in Al-Cu hypoeutectic alloys and on the microstructure of the solid [J]. Acta Materialia, 2007, 55(4): 1377-1386.

[60] 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.

[61] 钟华. 强静磁场对 α-Al 枝晶生长过程调控机理的研究[D]. 上海 : 上海大学 , 2016.

[62] LI X, FAUTRELLE Y, GAGNOUD A, et al. Effect of a weak transverse magnetic field on solidification structure during directional solidification[J]. Acta Materialia, 2014, 64: 367-381.

[63] LI X, GAGNOUD A, FAUTRELLE Y, et al. Dendrite fragmentation and columnar-to-equiaxed transition during directional solidification at lower growth speed under a strong magnetic field [J]. Acta Materialia, 2012, 60(8): 3321-3332.

[64] XUAN W D, REN Z M, LI C J. Effect of a high magnetic field on microstructures of Ni-based superalloy during directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 620: 10-17.

[65] HE S Y, ZHAN T J, LI C J, et al. Enhanced dendrite coarsening and microsegregation in AlCu alloy under a steady magnetic field [J]. Materials Transactions, 2019, 60(9): 1921-1927.

[66] FLEMINGS M C. Coarsening in solidification processing [J]. Materials Transactions, 2005, 46(5): 895-900.

[67] MORTENSEN A. On the influence of coarsening on microsegregation[J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20: 247-253.

[68] KATTAMIS T Z. Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminum-copper alloys [J]. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1967, 239: 1504-1511.

[69] KIRKWOOD D H. A simple model for dendrite arm coarsening during solidification [J]. Materials Science and Engineering, 1985, 73: L1-L4.

[70] AOKI Y, HAYASHI S, KOMATSU H. Liquidus- and eutectic-temperature measurements of Al-rich alloys containing Cu and Si in a magnetic field of 3.5 T[J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 123(1-2): 313-316.

[71] RETTENMAYR M, KRAFT T. Effects of liquidus and solidus curvature in solidification modeling of binary systems with constant partition ratio [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28: 447-451.

[72] BECKERMANN C, GU J P, BOETTINGER W J. Development of a freckle predictor via Rayleigh number method for single-crystal nickel-base superalloy castings [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31: 2545-2557.

[73] CHEN J, SUNG P K, TEWARI S N, et al. Directional solidification and convection in small diameter crucibles [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 357(1-2): 397-405.

[74] SPINELLI J E, PERES M D, GARCIA A. Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 403(1-2): 228-238.

[75] GHODS M, JOHNSON L, LAUER M, et al. Radial macrosegregation and dendrite clustering in directionally solidified Al-7Si and Al-19Cu alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 441: 107-116.

[76] LI D Z, CHEN X Q, FU P X, et al. Inclusion flotation-driven channel segregation in solidifying steels[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5572.

[77] KARBALAEI A, KUMAR R, CHO H J. Thermocapillarity in microfluidics-A review[J]. Micromachines, 2016, 7(1): 13.

[78] FERREIRA I L, SPINELLI J E, GARCIA A. Gravity-driven inverse segregation during transient upward directional solidification of Sn-Pb hypoeutectic alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1-2): 396-400.

[79] GHODS M, JOHNSON L, LAUER M, et al. Macrosegregation in Al-7Si alloy caused by abrupt cross-section change during directional solidification[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 449: 134-147.

[80] REDDY G S, SEKHAR J A. Microstructure refinement with forced convection in aluminium and superalloys [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 3535-3544.

[81] NGUYEN-THI H, REINHART G, ZHOU B, et al. Tailoring of dendritic microstructure in solidification processing by crucible vibration[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(1-2): e1579-e1584.

[82] BELLMANN M P, MEESE E A. Effect of steady crucible rotation on the segregation of impurities in vertical Bridgman growth of multi-crystalline silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 333 (1): 1-6.

[83] WANG J Y, ZHAI W, JIN K X, et al. The effect of shear flow on the dendritic characteristics[J]. Materials Letters, 2011, 65(15-16): 2448-2451.

[84] MEDINA M, DU TERRAIL Y, DURAND F, et al. Channel segregation during solidification and the effects of an alternating traveling magnetic field[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35: 743-754.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[85] GANAPATHYSUBRAMANIAN B, ZABARAS N. Control of solidification of non-conducting materials using tailored magnetic fields[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276(1-2): 299-316.

[86] ZIMMERMANN G, WEISS A, MBAYA Z. Effect of forced melt flow on microstructure evolution in AlSi7Mg0.6 alloy during directional solidification[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 413-414: 236-242.

[87] CABLEA M, ZAIDAT K, GAGNOUD A, et al. Directional solidification of silicon under the influence of travelling magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401: 883-887.

[88] LI X B, LU F G, CUI H C, et al. Effect of electric current pulse on flow behaviour of Al melt in parallel electrode process[J]. Materials Science and Technology, 2013, 29(2): 226-233.

[89] RÄBIGER D, ZHANG Y H, GALINDO V, et al. The relevance of melt convection to grain refinement in Al-Si alloys solidified under the impact of electric currents [J]. Acta Materialia, 2014, 79: 327-338.

[90] WANG G, DARGUSCH M S, QIAN M, et al. The role of ultrasonic treatment in refining the as-cast grain structure during the solidification of an Al-2Cu alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 408: 119-124.

[91] TAN D Y, LEE T L, KHONG J C, et al. High-speed synchrotron X-ray imaging studies of the ultrasound shockwave and enhanced flow during metal solidification processes [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46: 2851-2861.

[92] MURGAI A, GATOS H C, WITT A F. Quantitative analysis of microsegregation in silicon grown by the Czochralski method [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1976, 123(2): 224-229.

[93] LIU M X, WANG K, XIA D, et al. Phase field simulation of Al-Si binary dendritic growth and micro-segregation patterns under convection[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 431-435.

[94] CARLSON D J, WITT A F. Quantitative analysis of the effects of vertical magnetic fields on microsegregation in Te-doped LEC GaAs[J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 116(3-4): 461-472.

[95] COWLING T G. Magnetohydrodynamics [J]. Reports on Progress in Physics, 1962, 25(1): 244-286.

[96] UTECH H P, FLEMINGS M C. Elimination of solute banding in indium antimonide crystals by growth in a magnetic field [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37(5): 2021-2024.

[97] CHEDZEY H A, HURLE D T J. Avoidance of growth-striae in semiconductor and metal crystals grown by zone-melting techniques[J]. Nature, 1966, 210: 933-934.

[98] WITT A F, HERMAN C J, GATOS H C. Czochralski-type crystal growth in transverse magnetic fields [J]. Journal of Materials Science, 1970, 5: 822-824.

[99] 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(3): 505-515.

[100] FROHBERG G, KRAATZ K H, WEVER H. Proc. Vacancies & Interstitials in Metals [M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd., 1984.

[101] CAHOON J R, YOUDELIS W V. Application of a magnetic field to suppress convective velocities during liquid diffusion[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1969, 8(1): 39-40.

[102] KHINE Y Y, BANISH R M, ALEXANDER J I D. Convective effects during diffusivity measurements in liquids with an applied magnetic field[J]. International Journal of Thermophysics, 2002, 23: 649-666.

[103] MIYAKE T, INATOMI Y, KURIBAYASHI K. Measurement of diffusion coefficient in liquid metal under static magnetic field[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41(7A): L811-L813.

[104] BOTTON V, LEHMANN P, BOLCATO R, et al. Measurement of solute diffusivities. Part III. From solutal convection dominated transport to quasi-diffusive transport [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47(10-11): 2457-2467.

[105] TEWARI S N, SHAH R, SONG H. Effect of magnetic field on the microstructure and macrosegregation in directionally solidified Pb-Sn alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, 25: 1535-1544.

[106] LEHMANN P, MOREAU R, CAMEL D, et al. Modification of interdendritic convection in directional solidification by a uniform magnetic field[J]. Acta Materialia, 1998, 46(11): 4067-4079.

[107] 刘欢. 稳恒磁场对 Ni_3Al 和 NiAl 基金属间化合物定向凝固组织及力学性能影响的研究[D]. 上海：上海大学，2017.

[108] 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.

[109] GEL'FGAT Y M, GORBUNOV L A. An additional source of forced convection in semiconductor melts during single-crystal growth in magnetic fields[J]. Soviet Physics Doklady, 1989, 34(5): 470-473.

[110] KHINE Y Y, WALKER J S. Thermoelectric magnetohydrodynamic effects during Bridgman semiconductor crystal growth with a uniform axial magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 183(1-2): 150-158.

[111] SHEN Z, ZHOU B F, ZHONG Y B, et al. Revealing influence mechanism of a transverse static magnetic field on the refinement of primary dendrite spacing during directional solidification [J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 517: 54-58.

[112] LI X, FAUTRELLE Y, ZAIDAT K, et al. Columnar-to-equiaxed transitions in Al-based alloys during directional solidification under a high magnetic field [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(2): 267-272.

[113] HOU Y, REN Z M, ZHANG Z Q, et al. Columnar to equiaxed transition during directionally solidifying GCr18Mo steel affected by thermoelectric magnetic force under an axial static magnetic field[J]. ISIJ International, 2019, 59(1): 60-68.

[114] 侯渊. 热电磁效应对钢凝固中柱状晶向等轴晶转变和凝固缩孔的影响 [D]. 上海：上海大学，2019.

[115] XI L, 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.

[116] NEUMANN-HEYME H, SHEVCHENKO N, LEI Z, et al. Coarsening evolution of dendritic sidearms: From synchrotron

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

experiments to quantitative modeling [J]. Acta Materialia, 2018, 146: 176-186.

[117] YASUDA H, KAWARASAKI T, TOMIYORI Y, et al. Characterization of dendritic growth in Fe-C system using time-resolved X-ray tomography and physics-based filtering[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 529: 012023.

[118] ZENG G, CALLAGHAN M D, MCDONALD S D, et al. In situ studies revealing dendrite and eutectic growth during the solidification of Sn-0.7Cu-0.5Ag Pb-free solder alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 804-810.

[119] 帅三三, 王江, 任忠鸣. X-ray 成像技术表征金属凝固组织及其演化过程研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(1): 68-76.

[120] CAO F, YANG F, KANG H, et al. Effect of traveling magnetic field on solute distribution and dendritic growth in unidirectionally solidifying Sn-50 wt% Pb alloy: An in situ observation[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 450: 91-95.

[121] SHEVCHENKO N, NEUMANN-HEYME H, PICKMANN C, et al. Investigations of fluid flow effects on dendritic solidification: Consequences on fragmentation, macrosegregation and the influence of electromagnetic stirring [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 228: 012005.

[122] WANG J, FAUTRELLE Y, REN Z M, et al. Thermoelectric magnetic flows in melt during directional solidification[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 121916.

[123] WANG J, FAUTRELLE Y, NGUYEN-THI H, et al. Thermoelectric magnetohydrodynamic flows and their induced change of solid-liquid interface shape in static magnetic field-assisted directional solidification[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47: 1169-1179.

[124] HE S, SHEVCHENKO N, ECKERT S. In situ observation of directional solidification in Ga-In alloy under a transverse DC magnetic field[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 861: 012025.

[125] KAO A, SHEVCHENKO N, HE S Y, et al. Magnetic effects on microstructure and solute plume dynamics of directionally solidifying Ga-In alloy[J]. JOM, 2020, 72: 3645-3651.

[126] YOUDELIS W V, DORWARD R C. Directional solidification of aluminium-copper alloys in a magnetic field[J]. Canadian Journal of Physics, 1966, 44(1): 139-150.

[127] LI X, GAGNOUD A, REN Z M, et al. Effect of strong magnetic field on solid solubility and microsegregation during directional solidification of Al-Cu alloy [J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(20): 2810-2818.

[128] 苑轶, 王强, 刘铁, 等. 强磁场对 Al-Cu 合金凝固组织及溶质分布的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(1): 57-61.

[129] SONG J Y, ZHAO X, ZHANG Y D, et al. Influence of a High Magnetic Field on the Solubility of Ferrite and the Amount of Pearlite[J]. Steel Research International, 2011, 82(7): 836-838.

[130] HOU L, DAI Y C, FAUTRELLE Y, et al. Evolution of microstructure and microsegregation in Ni-Mn-Ga alloys directionally solidified under axial magnetic field[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 758: 54-61.

[131] REN W L, LU L, YUAN G Z, et al. The effect of magnetic field on precipitation phases of single-crystal nickel-base superalloy during directional solidification[J]. Materials Letters, 2013, 100: 223-226.

[132] REN W L, NIU C L, DING B, et al. Improvement in creep life of a nickel-based single-crystal superalloy via composition homogeneity on the multiscales by magnetic-field-assisted directional solidification[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 1452.

[133] ZHANG T, REN W L, DONG J W, et al. Effect of high magnetic field on the primary dendrite arm spacing and segregation of directionally solidified superalloy DZ417G [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1-2): 612-617.

[134] CHEN R. Effect of external magnetic field on the microstructure and strength of laser-welded aluminum to titanium [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 4054-4064.

[135] HE S Y, LI C J, GUO R, et al. Evolution of microsegregation in directionally solidified Al-Cu alloys under steady magnetic field [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800: 41-49.

[136] HE S Y, LI C J, YUAN Z J, et al. Magnetic-field-induced liquid-solid interface transformation and its effect on microsegregation in directionally solidified Ni-Cr alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51: 4592-4601.

[137] AVAZKONANDEH-GHARAVOL M H, HADDAD-SABZEVAR M, FREDRIKSSON H. Effect of partition coefficient on microsegregation during solidification of aluminium alloys [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014, 21: 980-989.

[138] HE S Y, LI C J, GUO R, et al. Microsegregation formation in Al-Cu alloy under action of steady magnetic field[J]. ISIJ International, 2018, 58(5): 899-904.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net