

强磁场条件下材料可控制备的研究进展

袁 双¹, 刘泽昆¹, 刘家岐¹, 王 强^{1,2}

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 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)

摘 要: 近年来, 利用强磁场的洛伦兹力、磁化力、磁化能和磁极化交互作用等效应开展材料可控制备, 获得新的组织结构和性能, 已成为材料研究领域的热点问题之一。强磁场不仅可以从宏观上控制材料的物理、化学反应过程, 还能影响和调节物质内部的微观状态。同时, 强磁场对制备产物的生长过程、最终形貌、排列方式和组织结构等均有重要影响。主要介绍了强磁场在控制化学反应过程、薄膜材料制备、金属凝固过程等方面应用的研究现状, 从吉布斯自由能、反应平衡系数、磁化率各向异性、磁畴结构、溶质扩散等角度解释了磁场改变材料组织结构、性能等现象的产生原因, 讨论了外加磁场在材料科学领域应用中的研究现状、存在的问题及发展前景。

关键词: 强磁场; 化学反应; 薄膜材料; 合金凝固

中图分类号: TF1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)08-0759-09

Research Progress on Controllable Preparation of Materials under High Magnetic Fields

YUAN Shuang¹, LIU Zekun¹, LIU Jiaqi¹, WANG Qiang^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Key Laboratory of Material Electromagnetic Process Research, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In recent years, applying Lorentz force, magnetization force, magnetization energy and magnetic polarization interaction of high magnetic fields to obtain new microstructures and properties has become one of hot spots of materials research. The high magnetic field can not only control the physical and chemical reaction process of materials in the macro level, but also affect and regulate the microstructures of materials. The high magnetic field has an important influence on the growth process and the final morphology, microstructure arrangement and phase structure of the prepared products. The research status of high magnetic field on controlling chemical reaction process, preparation of film materials and metal solidification process was mainly introduced. Furthermore, the changes of microstructure and properties were explained from the perspectives of Gibbs free energy, equilibrium coefficient, magnetic susceptibility anisotropy, magnetic domain structure, solute diffusion, and etc. Finally, the research situation, problems and prospects of applying magnetic fields in materials science were discussed in detail.

Key words: high magnetic fields; chemical reaction; film material; alloy solidification

1 前 言

强磁场能够将能量无接触地传递到物质的原子尺度,

从而导致原子、分子和离子的排列、匹配和运动发生变化, 对材料的结构和性能产生巨大影响^[1-4]。强磁场通常是指磁感应强度在 2 T 以上的磁场, 主要分为稳恒强磁场和脉冲强磁场。目前, 最大稳恒强磁场强度可达 45 T 以上, 最大人工脉冲磁场强度可达 100 T 以上。

强磁场在材料学科中的理论和实验研究表明: 不仅磁性材料, 非磁性材料也可在强磁场下进行加工处理。强磁场产生的增强洛伦兹力、磁化力、磁化能、磁力矩和磁极间相互作用等对材料的生长过程、形貌、生长取向及组织结构等均有重要影响, 进而改善材料的电、磁、热以及力学性能。如梯度磁场可改变 MnSb 合金初生相

收稿日期: 2018-11-08 修回日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51425401, 51690161, 21701022); 辽宁省创新团队项目(LT2017011); 中国科学技术协会青年人才托举工程(2018QNRC001); 中央高校基本科研业务费(N182505037)

第一作者: 袁 双, 男, 1987 年生, 副教授

通讯作者: 王 强, 男, 1971 年生, 教授, 博士生导师, Email: wangq@mail.neu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201811004

的体积分数、磁场可改变原子或分子间的结合力、磁场可调控 Fe_3S_4 在化学反应制备条件下的形貌等^[5-10]。因此,强磁场被广泛应用于化工、材料、冶金、物理等领域。本文分别从磁场调控化学反应机制、磁场下薄膜材料制备、磁场下金属凝固以及磁场对材料相关性能的影响等几方面,简要介绍强磁场在材料可控制备方面的研究现状,并对其应用前景进行了探讨。

2 强磁场对化学反应过程的调控

磁场对化学反应的速率、活化能、熵等诸多因素都会产生影响^[11-13]。中国科学技术大学陈乾旺教授团队对磁场调控化学反应制备低维材料方面进行了详细的综述^[6],讨论了磁场作用的理论机制、磁场对离子的自旋态及物相分布的影响、磁场对纳米材料自组装的影响等。施加磁场后,化学反应不仅受温度、压力等控制,还受到磁吉布斯自由能的影响^[6]。在磁场作用下,化学反应的磁吉布斯自由能用式(1)表达^[6]:

$$G_M = -\frac{\chi_v B^2}{2\mu_0} \quad (1)$$

式中: G_M 为磁吉布斯自由能, J/mol; χ_v 为物质体积磁化率, 量纲为 1; B 为磁感应强度, T; μ_0 为真空磁导率, H/m。施加磁场后, 化学反应的磁吉布斯自由能差值可能更负, 使生成体系的总能量降低, 从而有利于反应进行。此外, 磁吉布斯自由能的大小也与磁场的方向和颗粒的大小有关。

在基于化学反应的材料制备过程中, 磁场可以通过

影响化学反应的热力学和动力学过程调控化学反应。

(1) 反应的热力学过程

在磁场条件下, 物质都处于磁化状态, 具有磁化能。当化学反应在磁场下进行, 其平衡系数表达式为^[14]:

$$K' = [1 + \exp(\Delta U/RT)]K \quad (2)$$

式中, ΔU 为反应前后材料的磁化能之差, R 为热力学常数, T 为反应温度, K 为化学反应平衡系数。从式(2)可以看出, 磁化能的差异影响着化学反应过程中材料的形核及生长过程。强磁场对化学反应平衡的影响主要由 ΔU 决定。

(2) 反应的动力学过程

根据绝对速率理论, 化学反应速率常数 k 可表示为^[14]:

$$k = \nu \kappa \exp(-\Delta E_A/RT) \quad (3)$$

式中, ν 为振动频率, κ 为概率因子, ΔE_A 为化学反应的激活能, 化学反应速率与该化学反应过程的热力学焓变有关。强磁场可通过影响反应速率常数 k 影响化学反应的速率^[15, 16]。

强磁场可调控 FePt 晶体的形貌, 实现 FePt 一维纳米线的制备^[17]。无磁场时, 降低十八烯(ODE)的使用量, FePt 的形貌从纳米颗粒转变为纳米线, 如图 1a 和 1c 所示。当施加 6 T 强磁场后, 磁场增加了 FePt 基本单元的连接概率, 并促进基本组装单元的连接, 纳米线的数量和长度较无磁场条件得到显著增加, 如图 1b 和 1d 所示。

Gavira 等^[18]通过核磁共振实验结果的分析及伍斯特公式对轴向磁化率各项异性的计算表明, 7 T 强磁场引起

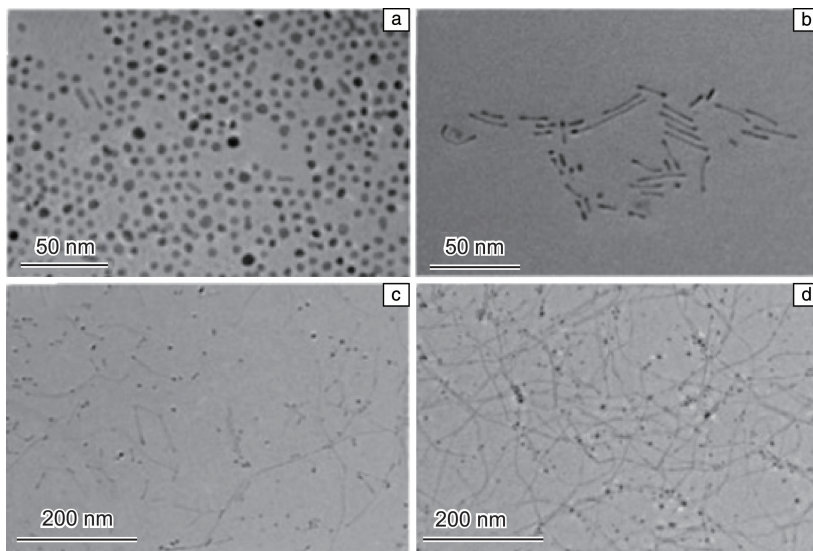


图 1 不同磁场条件下、添加不同体积十八烯(ODE)时,合成的 FePt 纳米材料的 TEM 照片: (a) 0 T, 5 mL; (b) 6 T, 5 mL; (c) 0 T, 0 mL; (d) 6 T, 0 mL^[17]

Fig. 1 TEM images of FePt nanomaterials synthesized with Octadecene of various dosage under different magnetic fields: (a) 0 T, 5 mL; (b) 6 T, 5 mL; (c) 0 T, 0 mL; (d) 6 T, 0 mL^[17]

的热平衡系数的变化可以影响化学反应溶液的对流, 从而影响溶菌酶四方晶的形核和生长过程(如图 2a 和 2b 所示), 进而影响晶粒尺寸和形貌。其次, 磁场可以影响材料生长的动力学行为, 进而影响材料的形貌和晶体结构。Sun 等^[19]用电化学法、施加 1 T 磁场制备 Ag 纳米线, 结果表明, 1 T 磁场可以改变 Ag 的形核和生长行为, 并且

磁场和电场产生的洛伦兹力和库伦力会影响 Ag^+ 的扩散, 最终影响 Ag 的形貌和结构缺陷(如图 2c 和 2d 所示)。Hu 等^[20]利用水热法在 8 T 强磁场下制备 MoS_2 , 在磁化能和磁力矩的作用下 Mo 离子扩散能力增强, 磁场使 MoS_2 发生定向生长, 改变了 MoS_2 的结构缺陷和纳米晶取向, 提高了 MoS_2 的导电性及储锂性能。

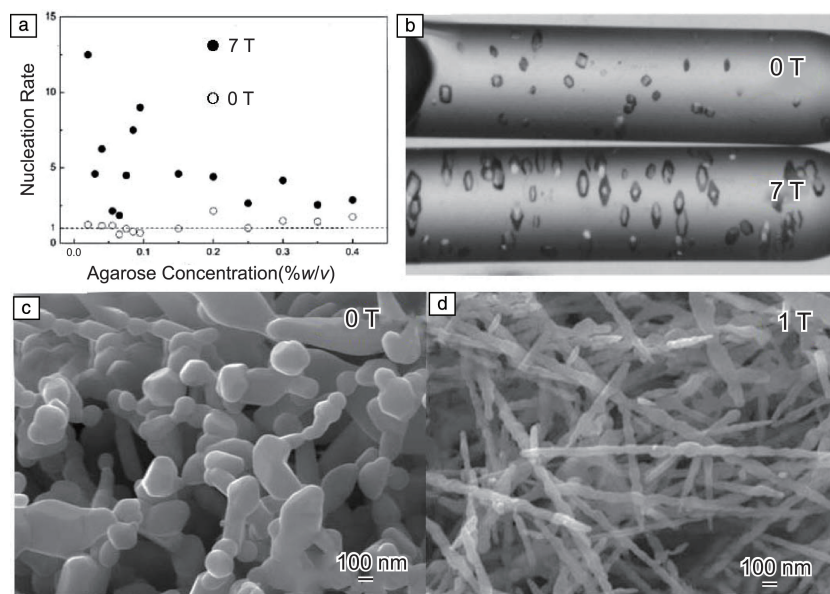


图 2 不同磁场条件下, 溶菌酶的形核率随琼脂糖浓度增加的变化曲线(a)和溶菌酶的形核情况对比图(b)^[18]; 无磁场(c)和有磁场(d)条件下 Ag 的 SEM 照片^[19]

Fig. 2 Variation of nucleation rate of lysozyme with agarose concentration (a) and the comparison images of nucleation of lysozyme (b) under different magnetic fields^[18]; SEM images of Ag prepared with (c) and without (d) magnetic fields^[19]

Pal 等^[21]利用 Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯(rGO)混合材料作为超级电容器的电极材料, 其比电容约为 $451 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。施加磁场后增强了磁性电极材料的超级电容器性能, 表现出了 $868.89 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容, 比无磁场时高出 1.93 倍(如图 3a)。将不同样品在不同磁场条件下的能量密度进行比较(图 3b), 在不施加磁场时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 超级电容器在功

率密度为 $2.03 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的最大能量密度为 $62.58 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比 Fe_3O_4 高($29.02 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ @ $0.94 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$); 在施加磁场的情况下, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 的能量密度和功率密度均得到明显的提高, 分别为 $40.64 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ @ $1.364 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe_3O_4) 和 $120.68 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ @ $3.91 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$)。Hill 等^[22]制备金属有机框架材料(MOFs)时, 在反应溶液

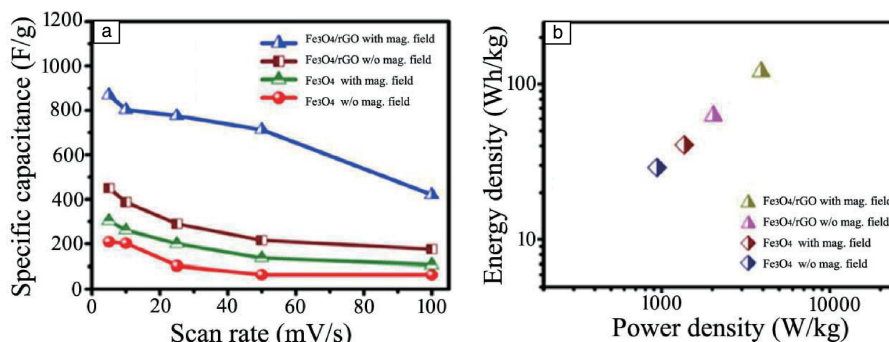


图 3 有/无磁场的情况下, 不同电极材料的比电容与扫描速率间的关系(a)和能量密度分布图(b)^[21]

Fig. 3 Relationship between specific capacitance and scan rate (a) and the distribution of energy density (b) of different electrode materials, with and without magnetic fields^[21]

中加入某些金属离子并施加磁场,使金属离子在磁场下诱导形成特殊的加热效果,从而加快反应的速率。当把磁场作用时间延长后,产物 MOFs 的形貌由原来的颗粒状转变为微纳米棒状结构。此外,磁场还能调控 Fe、Co、Ni 等合金及其氧化物和部分硫化物的形貌和结构,如:溶剂热法合成 FeS 化合物时施加磁场,磁场促进了 Fe_3S_4 的生成^[10];水热法制备 MnO_2 的过程中施加磁场,促进了 $\beta\text{-MnO}_2$ 的生成^[23]。

磁场可以调控化学反应中离子的扩散、迁移等过程,并对材料的形貌和晶体结构产生明显的影响,但磁场对化学反应的作用规律尚不明确。因此,如能通过相关研究揭示磁场对化学反应的作用机制,将丰富化学反应的调控手段,对未来化学反应条件下功能材料的可控制备和开发具有重要的意义。

3 强磁场下薄膜材料制备

强磁场能够以磁化能为基础发挥多种作用,还适用于调控薄膜类低维材料的制备^[24-30]。Liu 等^[31]用分子束

气相沉积装置在 2×10^{-4} Pa 的工作压力下制备了 Au/Zn、Au/Zn-Al 双层膜,并在有/无磁场条件下将这两种双层薄膜氧化。由于所得薄膜中 ZnO 晶体 a 、 b 和 c 轴的磁化率各向异性,强磁场会使 ZnO 的 c 轴沿磁场方向增长,薄膜表面形貌随组分和磁场条件的变化而显著不同。如图 4a 所示,在没有施加强磁场的情况下,氧化后的 Au/Zn 膜由许多不规则颗粒构成,黑色和灰白色区域均匀分布。而在 12 T 磁场条件下,薄膜表面多由针状结构组成,如图 4b 所示。施加强磁场后黑色区域变小,灰白色区域变大,膜中不规则颗粒的尺寸大于无磁场时的尺寸。当掺杂 Al 后,有/无磁场下制备的薄膜表面均匀,并无大颗粒出现,如图 4c 和 4d 所示,在强磁场条件下氧化处理后的 Au/Zn-Al 双层膜表面形貌为球状,颗粒尺寸略小于无强磁场条件下氧化得到的薄膜中的颗粒。在无磁场和 12 T 磁场条件下氧化后薄膜表面形貌的差异表明,强磁场对薄膜在氧化过程中的生长起关键作用。为了进一步验证强磁场对针状结构生长的影响效果,将图 4b 中的部分区域放大(图 4e),并结合 X 射线能量色散光谱

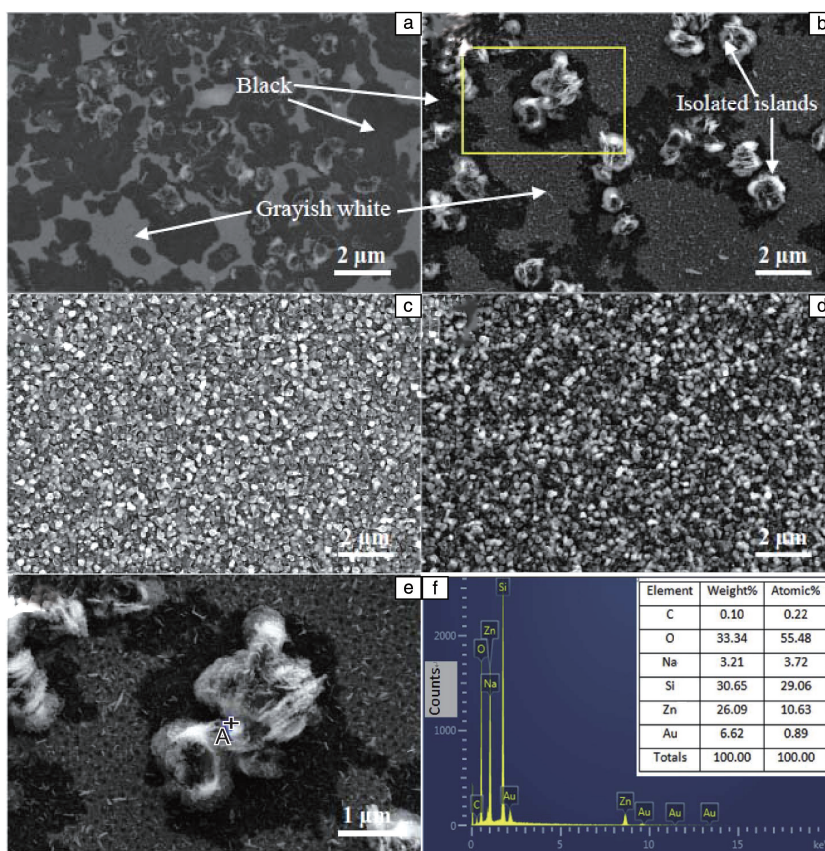


图 4 在外加强磁场和无磁场的条件下, 420 °C 氧化 3 h 后的薄膜 SEM 照片及 EDS 分析: (a) Au/Zn, 0 T; (b) Au/Zn, 12 T; (c) Au/Zn-Al, 0 T; (d) Au/Zn-Al, 12 T; (e) 图 4b 中画框区域的高倍照片, (f) 图 4e 中 A 区域的 EDS 谱图^[31]

Fig. 4 SEM images of films by oxidization for 3 h at 420 °C with and without the application of high magnetic field: (a) Au/Zn, 0 T; (b) Au/Zn, 12 T; (c) Au/Zn-Al, 0 T; (d) Au/Zn-Al, 12 T; (e) Enlarged SEM image of the region in Fig. 4b; (f) Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) spectrogram of A point in Fig. 4e^[31]

(EDS)图进行表征分析(图4f),可见针状结构均匀地分布在薄膜表面上,不规则颗粒主要由氧化物组成。

Li等^[32]还研究了强磁场对Co薄膜结构和磁性能的影响,并与掺入SiO的影响效果做了对比。由图5a可以看出,施加强磁场后Co-SiO薄膜中出现了最大粒径约为200 nm的大颗粒,表明强磁场的磁化力增强了Co颗粒的聚集^[33]。结合图5b可知,不同磁感应强度下得到的薄膜表面形态明显不同,其中Co-SiO-6T薄膜的表面粗糙

度最大,约为3.85 nm;Co-SiO-0T薄膜的表面粗糙度显著降低。以上结果表明:强磁场加速了Co-SiO薄膜表面Co的聚集,而SiO抑制了Co粒子在薄膜表面的异常聚集。SiO和强磁场均使Co薄膜的磁各向同性变为各向异性,但SiO的掺杂降低了饱和磁化强度,纳米粒子生长使Co-SiO薄膜呈现出由单个电阻峰变为多个电阻峰的特殊磁致电阻现象^[33]。

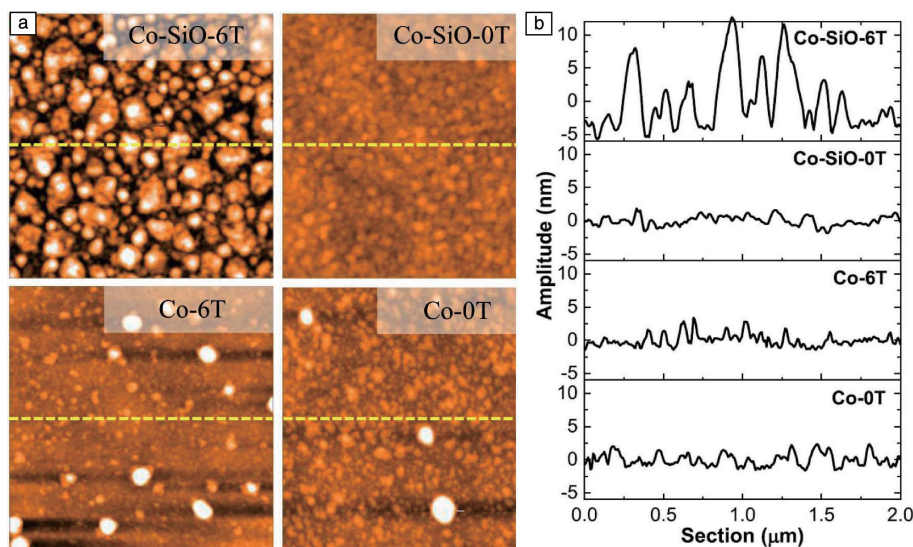


图5 原子力显微镜下测量的不同薄膜的表面形貌照片(a)和线粗糙度(b)^[33](表面形貌中的虚线是获得线粗糙度的位置)

Fig. 5 Surface morphology (a) and line roughness (b) of the films measured by atomic force microscope^[33] (The dot lines in the surface morphology is the position to obtain the line roughness)

Ma等^[34]采用共蒸发法,以Fe和SiO₂为蒸发源,制备了SiO₂与Fe纳米颗粒的复合膜(Fe-SiO₂膜)。改变源温度和强磁场可以调节Fe颗粒的粒径和Fe-SiO₂膜的生长过程。在无磁场情况下,当源温度从1300升高到1400℃时,由于颗粒没有足够的时间以相对较高的生长速率聚结成较大的颗粒,粒径从10.4减小到8.3 nm。施加强磁感应强度为6 T的强磁场后,1300℃下获得的薄膜颗粒粒径有所增加,而1400℃下获得的薄膜颗粒粒径减小。另外,所有薄膜具有小的标准偏差 σ ,表明颗粒分布均匀。同时,随着强磁场的施加,在1400℃下生长的薄膜择优取向变得均匀。为了进一步分析磁场对薄膜磁性能的影响,测试了薄膜的磁滞回线,如图6所示。施加强磁场后,薄膜的矫顽力略有降低,1300℃的从90降低至87 Oe,1400℃的则由25降低到6 Oe。这表明磁畴的钉扎很弱,薄膜中存在均匀取向的小颗粒,所以在1400℃、6 T条件下Fe-SiO₂薄膜的矫顽力最低。此外,由于薄膜中的Fe体积分数较大,1300℃的薄膜的磁化强度高于1400℃的薄膜。

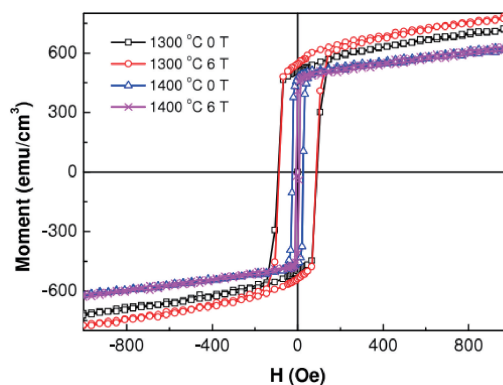


图6 不同源温度和磁场强度下制备的Fe-SiO₂纳米复合薄膜的磁滞回线^[34]

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of Fe-SiO₂ nanoparticle complex films prepared under different source temperatures and intensities of magnetic field^[34]

此外,研究人员通过强磁场诱导、减少薄膜厚度、改变衬底取向以及元素掺杂等多种方法,在一系列锰氧

化物薄膜中发现了一种新型的畴壁结构,研究了其对相分离的限制作用。随着磁场的施加,薄膜中铁磁相增多并且逐渐占据了整个样品。当磁场强度降低时,电荷有序相从铁磁相中析出,但其生长被畴壁严格限制^[35]。强磁场还可通过调控 Sm-Fe 薄膜的生长过程来调节薄膜的晶态组织和磁性能。施加 6 T 强磁场会使 Sm-Fe 薄膜表面颗粒尺寸增大,而表面粗糙度降低,还会使非晶态和晶态薄膜的饱和磁化强度均降低,晶态薄膜的矫顽力增大,非晶态薄膜的矫顽力减小,最高可以减少 95%^[36]。在电沉积制备 Co-Ni-P 薄膜的过程中施加不同方向的磁场,发现磁场不仅使薄膜的表面形貌发生明显改变,而且诱导了薄膜的易磁化轴沿着磁场方向取向^[37]。

虽然强磁场对薄膜材料生长过程的调控及其形貌、性能的影响十分明显,但在温度、气氛、其他材料引入的条件下,磁场的作用效果仍然有待研究。另外,磁场是否对引入的气体物质具有类似于磁化或电离的效果仍然未知,其对薄膜材料中元素相互扩散的作用效果同样需要进一步研究和探讨。

4 强磁场下金属凝固过程控制

金属凝固过程包括多个阶段,每一阶段材料所处的状态,如合金形核前熔体中溶质元素的分布情况、自由凝固时凝固界面前沿固相在液相内的运动状态、液相流动状态等都会对后续阶段产生显著影响,进而影响最终的凝固组织。因此,采用多重手段对凝固过程的各个阶段进行控制以实现材料组织设计和优化,一直是研究者们关注的重要课题之一^[38-41]。东北大学王强团队在磁场控制溶质和颗粒的迁移及其对凝固组织的影响方面做了大量的研究,并撰写了相关的综述文章^[7]。该团队分别从磁场的洛伦兹力、磁化力、热电磁力等几方面,对磁场在金属凝固过程中可能产生的理论效应进行了阐述,又通过 Bi-Mn、Al-Si 等多种合金在磁场下的凝固研究结果进行了说明和分析。研究表明,磁场同样可以影响金属凝固过程中的热力学和动力学过程,从而影响金属的组织、结构和性能^[7]。

Zhou 等^[42]在对 $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ 合金在无磁场和强磁场(磁感应强度为 12 T)下的凝固过程研究时发现,无磁场时,凝固得到的产物为四方 Cu_2Sb 型晶体结构;而在强磁场条件下凝固时,产物的 (002)、(003)、(113)、(004) 峰强度明显增强(如图 7 所示),表明强磁场导致 $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ 合金中的 c 轴形成织构。此外,还研究了 $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ 合金的变磁转变、畸变相变和增强磁热效应,发现强磁场对凝固过程中的超磁相变和交换耦合具有一定的作用效果。

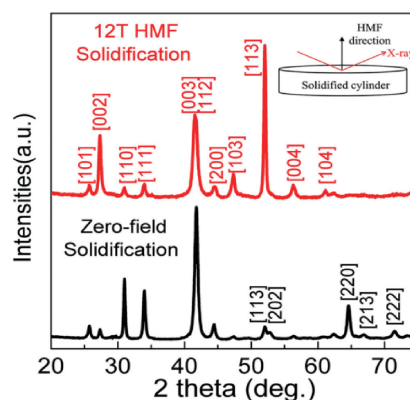


图 7 无磁场和 12 T 强磁场下凝固的 $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ 合金 XRD 图谱^[42]

Fig. 7 XRD patterns of $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ alloys solidified under zero and 12 T high magnetic field^[42]

Gao 等^[43]研究了强磁场对 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$ 合金在凝固过程中磁畴结构、晶体取向和磁致伸缩性能的影响。图 8 为合金在不同磁场中凝固时平行于其磁场方向平面上的磁畴图案演化状态。在不施加磁场的条件下,磁畴图案类似纤维结构(图 8a);施加 4.4 T 强磁场时,磁畴变为点状结构和闭合结构的混合图案(图 8b);随着磁感应强度增加到 8.8 T,磁畴图案再次变为纤维状结构(图 8c);当磁感应强度为 11.5 T 时,磁畴图案转变为鱼骨状结构(图 8d)。而且,不同磁感应强度下的磁畴图案

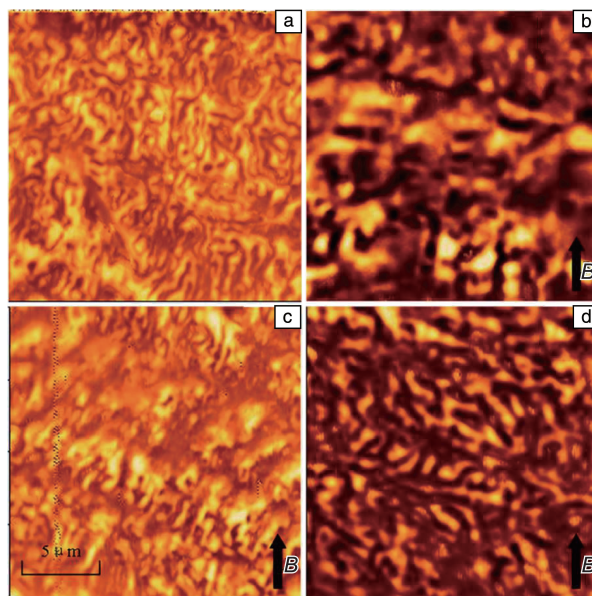


图 8 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$ 合金在不同磁场强度下凝固时的磁力显微镜照片: (a) 0 T, (b) 4.4 T, (c) 8.8 T, (d) 11.5 T^[43]

Fig. 8 Magnetic force microscope images of $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$ alloys solidified in various magnetic fields intensities: (a) 0 T, (b) 4.4 T, (c) 8.8 T, (d) 11.5 T^[43]

衬度明显不同。在凝固过程中施加强磁场能够改变合金的初始磁态。 $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$ 和 $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_3$ 相具有强的磁晶各向异性, 在熔融过程中随着磁感应强度的增加, $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$ 相的取向受 $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_3$ 相取向影响, 由 $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_3$ 相通过包晶反应转化而来^[43]。可见, 材料的微观结构受其凝固条件的影响显著, 在凝固过程中控制微观结构的形成, 对后续热处理中的材料结构及性能都有重要影响^[44-46]。

Wu 等^[47]在过共晶 Al-8%Fe 合金(质量分数, 下同)定向凝固过程中施加磁感应强度为 6 T 的强磁场, 发现共晶区域出现在样品的顶部, 而且随着磁感应强度的增加, 共晶区域明显增大。此外, Al_3Fe 相发生扭曲和断裂, 并

且某些 Al_3Fe 相在样品中发生聚集并随机分布。 Al_3Fe 相的体积分布表明磁场影响了凝固过程中溶质和相的分布。在不施加磁场的条件下, Al_3Fe 初生相沿凝固方向呈柱状排列, 并均匀且规则地生长, 如图 9a 所示。施加磁场后, Al_3Fe 初生相发生扭曲, 并且一些 Al_3Fe 初生相垂直于固化方向生长。此外, 初生 Al_3Fe 相开始向样品底部移动, 共晶区域同时出现在顶部。随着磁感应强度增加, 共晶面积急剧增大, 如图 9b~9d 所示。在磁场作用下, Al_3Fe 初生相和共晶的“界面”附近的共晶相在一定程度上定向凝固。然而, 远离“界面”的相位方向生长情况未被观察到。此外, 在施加磁场的样品中“界面”形态不稳定, 而且随着磁感应强度的增加, 不稳定性也在增强。

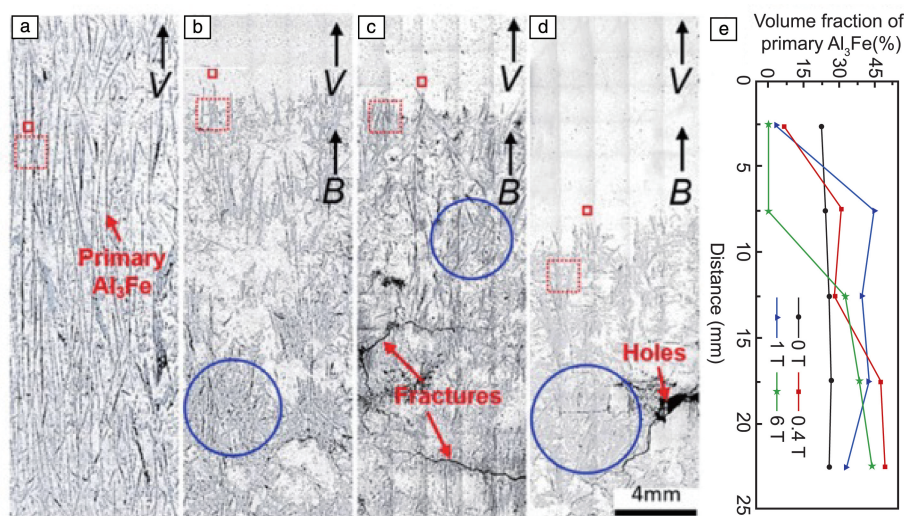


图9 在不同的磁场条件下以 $30\ \mu\text{m/s}$ 生长的定向凝固的 Al-8%Fe 合金(质量分数)的纵向截面微观结构和相分布: (a) 0 T, (b) 0.4 T, (c) 1 T, (d) 6 T, (e) Al_3Fe 初生相的分布曲线^[47](用圆圈标记的区域显示 Al_3Fe 相的偏析, V 是生长速率)

Fig. 9 Microstructure and phase distribution in the longitudinal section of the directionally solidified Al-8wt%Fe alloy grown at $30\ \mu\text{m/s}$ under various magnetic fields: (a) 0 T, (b) 0.4 T, (c) 1 T, (d) 6 T, (e) distribution curve of the primary Al_3Fe phase^[47]
(Areas marked by circles show the segregation of the Al_3Fe phase, and V is the growth rate)

上海大学任忠鸣教授团队^[48]研究了磁场对 3D 打印 Al-12%Si 合金构件凝固组织的影响。在磁场作用下, 固相中热电磁力对枝晶的破碎作用导致 $\alpha\text{-Al}$ 相柱状枝晶向等轴枝晶转变, 而且磁场还抑制了熔体流动, 使等轴枝晶产生发达的枝晶臂。当在横向静磁场作用下, 以不同生长速度定向凝固包晶合金 Cu-10.5%Sn 时, 磁场可引起宏观界面形态变形, 包晶反应和初晶相生长的方向沿凝固方向^[49]。磁场作用下热电磁对流驱动的传热和溶质输运影响凝固组织的形成。西北工业大学傅恒志院士团队研究了通电感应线圈产生的磁场对 DD90 单晶高温合金凝固组织的影响规律, 并对合金熔体内磁场、流场分布进行了模拟^[50]。当磁场强度逐渐降低时, 一次枝晶间距变大而二次枝晶间距减小, 铸态组织析出相的共晶组

织含量增加, 元素偏析增大, 熔体流速减弱。

对于金属或合金凝固过程而言, 磁场不仅可以影响金属熔体的流动和扩散行为, 还可以影响凝固过程中的均质形核、形核过冷及晶体生长, 从而影响凝固组织、取向以及力学、磁学等性能。但在定向凝固过程中, 强磁场也可能对某些有益的组织结构产生负面效应。如何定性及定量地分析磁场对不同金属及合金的作用效果和机制, 从而实现磁场对金属凝固过程的精确控制, 仍然是磁场在金属凝固中应用需要深入研究的重要课题。

5 结 语

近年来, 强磁场材料科学的研究已经成为科研工作者关注的热点, 被广泛应用于材料、冶金、化工等领域。

随着磁场强度的提高以及磁场应用领域的扩展,将会产生新的前沿性研究方向。本文阐述了强磁场的磁化力、磁力矩、磁化能等效应以及它们在材料调控制备方面的应用,具体介绍了磁场的磁化力、洛伦兹力、磁化能等效应对化学反应过程的离子传输、薄膜材料制备中分子扩散、金属凝固过程中溶质分布等的调控,分析了磁场对材料的微观结构及性能等方面产生的影响。虽然这方面的研究已经不少,但关于材料调控制备方面磁场的应用和机制,仍有很多问题亟待解决。未来可考虑从以下几个方面进一步研究:

(1)关注磁场的作用效果和机制,包括定量描述磁场的洛伦兹力、热电磁力、磁化力、磁化能、磁力矩、磁极间相互作用的效果和有效作用阶段。明确磁场与温度、气氛、引入其他物质等条件之间的竞争和配合关系等。

(2)引入理论计算模型。除了对实验现象和结果的分析之外,需要模拟磁场下的实验环境和磁场可能达到作用效果,讨论磁场的作用机制。

(3)开发更高强度的磁场。磁场的特殊效果已经在多个领域被证实,但现有磁场还不能满足更大范围的使用需求。此外,更高强度的磁场是否还有更特殊的效果还无从考证。因此,对更高强度及适用多种环境的磁场的开发具有很大的需求。

参考文献 References

- [1] 王强,赫冀成.强磁场材料科学[M].北京:科学出版社,2014:32-35.
WANG Q, HE J C. High Magnetic Fields Materials Science[M]. Beijing: Science Press, 2014: 32-35.
- [2] WANG M, CHEN Q. Chemistry-A European Journal[J], 2010, 16(40): 12088-12090.
- [3] LI P, CHEN W, LIU W, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2010, 114(17): 7721-7726.
- [4] WANG J, CHEN Q, ZENG C, *et al.* Advanced Materials[J], 2004, 35(15): 137-140.
- [5] 马衍伟,肖立业,严陆光.科学通报[J], 2006, 51(24): 2825-2829.
MA Y W, XIAO L Y, YAN L G. Chinese Science Bulletin[J], 2006, 51(24): 2825-2829.
- [6] HU L, ZHANG R, CHEN Q W. Nanoscale[J], 2014, 6(23): 14064-14105.
- [7] LIU T, WANG Q, YUAN Y, *et al.* Chinese Physics B[J], 2018, 27(11): 118103.
- [8] KAI K L, HELGAKER T. Science[J], 2012, 337(6092): 327-331.
- [9] MESSINA R, STANKOVIĆ I, DAWSON K A, *et al.* Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications[J], 2017, 466: 10-20.
- [10] HE Z, YU S, ZHOU X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2010, 16(8): 1105-1111.
- [11] 徐斌,钟云波,傅小明,等.高等学校化学学报[J], 2011, 32(1): 16-22.
XU B, ZHONG Y B, FU X M, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities [J], 2011, 32(1): 16-22.
- [12] WANG J H. Chemistry of Materials[J], 2011, 20(1): 20-22.
- [13] WOODWARD J R. Chemical Physics Letters[J], 1997, 272(5/6): 376-382.
- [14] STEINER U E, ULRICH T. Chemical Reviews[J], 1989, 89(1): 51-147.
- [15] MAITU S, BAG D S. Indian Journal of Chemistry[J], 1995, 34A: 673-687.
- [16] 陈乾旺.磁化学与材料合成[M].北京:高等教育出版社,2012: 45-60.
CHEN Q W. Magnetic Chemistry and Materials Synthesis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2012: 45-60.
- [17] WU C, PEI W, WANG X, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(88): 84684-84688.
- [18] GAVIRA J A, GARCIA-RUIZ J M. Crystal Growth & Design[J], 2009, 9(6): 2610-2615.
- [19] SUN S, DENG D, KONG C, *et al.* CrystEngComm[J], 2011, 13(15): 4827-4830.
- [20] HU L, FENG X, WEI L, *et al.* Nanoscale[J], 2015, 7(25): 10925-10930.
- [21] PAL S, MAJUMDER S, DUTTA S, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2018, 51(37): 1-10.
- [22] LI H Q, SADIQ M M, SUZUKI K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 29(15): 6186-6190.
- [23] ZHU M, HU Y, LI Y, *et al.* Physica Status Solidi[J], 2012, 9(1): 122-127.
- [24] MA Y, XIAO L, YAN L. Chinese Science Bulletin[J], 2006, 51(24): 2944-2950.
- [25] ASAI S, SASSA K, TAHASHI M. Science & Technology of Advanced Materials[J], 2003, 4(5): 455-460.
- [26] WANG X H, SHI J, DAI S, *et al.* Thin Solid Films[J], 2003, 429(1): 102-107.
- [27] WANG H Y, MA X K, HE Y J, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2004, 85(12): 2304-2306.
- [28] WU C, WANG K, LI D, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2016, 416: 61-65.
- [29] GAO Y, LI G, WU C, *et al.* Superlattices and Microstructures[J], 2017, 101: 341-348.
- [30] LI D G, WU C, WANG Q, *et al.* Advances in Materials Science and Engineering[J], 2016, 2016: 3816972.
- [31] LIU S, PENG S, MA J, *et al.* Superlattices and Microstructures[J], 2017, 104: 282-290.
- [32] LI G J, DU J J, WANG H M, *et al.* Materials Letters[J], 2014, 133(10): 53-56.
- [33] LI G J, WANG J H, DU J J, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2017, 441: 448-454.

- [34] MA Y H, LI G J, DU J J, *et al.* AIP Advances [J], 2016, 6 (5): 055929.
- [35] FENG Q, JIN F, ZHOU H, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30 (52): 1805353.
- [36] 李国建, 常玲, 刘诗莹, 等. 物理学报 [J], 2018, 67(9): 234–243.
- LI G J, CHANG L, LIU S Y, *et al.* Acta Physica Sinica [J], 2018, 67 (9): 234–243.
- [37] GEORGESCU V, DAUB M. Surface Science [J], 2006, 600(18): 4195–4199.
- [38] MCDONALD S D. Acta Materialia [J], 2004, 52(14): 4273–4280.
- [39] EASTON M A, STJOHN D H. Acta Materialia [J], 2001, 49(10): 1867–1878.
- [40] AKAMATSU S, NGUYEN-THI H. Acta Materialia [J], 2016, 108, 325–346.
- [41] LI X, LI Q Y, REN Z M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2013, 581: 769–775.
- [42] ZHOU X, ZHONG H, YU D, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2017, 442, 67–71.
- [43] GAO P, LIU T, DONG M, *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2016, 401: 755–759.
- [44] LIU Y, WANG Q, LIU T, *et al.* Journal of Alloys & Compounds [J], 2014, 590: 110–115.
- [45] LIU F, YANG G C. Metallurgical Reviews [J], 2006, 51(3): 145–170.
- [46] LIU F, SOMMER F, BOS C, *et al.* Metallurgical Reviews [J], 2007, 52(4): 193–212.
- [47] WU M X, LIU T, DONG M, *et al.* Journal of Applied Physics [J], 2017, 121(6): 064901.
- [48] 帅三三, 林鑫, 肖武泉, 等. 金属学报 [J], 2018, 54(6): 918–926.
- SHUAI S S, LIN X, XIAO W Q, *et al.* Acta Metallurgica Sinica [J], 2018, 54(6): 918–926.
- [49] LU Z Y, FAUTRELLE Y, REN Z M, *et al.* Scientific Reports [J], 2018, 8, 10641.
- [50] 刘承林, 苏海军, 张军, 等. 金属学报 [J], 2018, 54(10): 1428–1434.
- LIU C L, SU H J, ZHANG J, *et al.* Acta Metallurgica Sinica [J], 2018, 54(10): 1428–1434.

(本文为本刊约稿, 编辑 惠 琼)

青年园地



特约撰稿人乔珺威

乔珺威: 男, 1982年生, 太原理工大学教授、博士生导师, 中国材料研究学会理事, 中国机械工程学会热处理分会理事。山西省学术技术带头人、山西省青年



特约撰稿人黄 奥

拔尖人才和“三晋英才”计划入选者。主要从事无序合金(非晶和高熵合金)强韧化的相关研究, 太原理工大学亚稳无序金属材料研究团队负责人。在国际知名材

料类期刊发表 SCI 论文 120 余篇, 包括 *Materials Science and Engineering R: Reports*, *International Journal of Plasticity*, *Acta Materialia*, *Scientific Reports*, *Applied Physics Letters* 等, 论文被他引 1500 多次。4 篇论文先后入选 ESI 高被引论文。授权国家发明专利 10 项。参与编著 *Heat Treatment-Conventional and Novel Application* 和 *High Entropy Alloys* (Springer) 专著 2 部。担任 *Metals*, *Journal*

of Iron and Steel Research, *International*, 《钢铁研究学报》等杂志编委。

黄 奥: 男, 1982年生, 工学博士, 武汉科技大学材料与冶金学院、省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室教授, 兼任 *Journal of the Australian Ceramic Society* 副主编, 湖北省硅酸盐学会常务理事、耐火材料分会理事长。主要从事耐火材料及其与冶金熔体相互作用研究, 致力于探索耐火材料逐步

由单纯消耗性材料转变为实现高温新技术所必需的节能环保及功能智能型材料, 在 *Corrosion Science*, *Journal of the American Ceramic Society*, 《中国材料进展》等国内外重要学术期刊发表论文 80 余篇, SCI 收录 40 余篇, 授权国家发明专利 22 项, 获奥地利莱奥本矿业大学“Hans Theisbacher”杰出科研奖 1 项, 省级科学技术一等奖 4 项、二等奖 2 项、三等奖 2 项。