

• 试验研究 Experimental Research •

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2025.5108

强磁场下 $M-B(M=Fe, Co, Ni)$ 多元共晶合金的非平衡凝固组织调控

马嘉浩^{1,2}, 卜凡^{1,2}, 邢晨旭^{1,2}, 李夏荷², 刘恬睿², 王嘉琨², 贺一轩^{1,2,3}

(1. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 先进润滑与密封材料研究中心, 陕西 西安 710072; 3. 西北工业大学 超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072)

摘要: 共晶多主元合金兼备了共晶合金良好的可加工性和多主元合金因高熵效应引起的优异综合性能。通过耦合多种组织调控手段, 其有望表现出更丰富的组织形貌特点, 性能潜力得以进一步发掘。基于此, 采用静磁场辅助深过冷凝固技术, 系统研究了 2 T 磁场作用下 $FeCoNiB_{0.65}$ 共晶多主元合金的非平衡凝固行为与组织演化规律。结果表明, 随过冷度增加, 初生组织由 $\alpha-M$ 枝晶转变为海藻状的共晶型枝晶, 且组成海藻的两相经历了从 $\alpha-M/M_{23}B_6$ 到 $\alpha-M/M_3B$ 的相转变; 凝固组织中的基体呈现出 M_3B 相与 $M_{23}B_6$ 相频繁的相竞争现象, 这与两相凝固时所需要克服的临界形核势垒有关, 对于 $\Delta T=60$ K 时基体中两相共存的特征则与不完全的 $M_{23}B_6$ 相分解形成 M_3B 的固态相变有关; $M_{23}B_6$ 相与 $\alpha-M$ 相均为 FCC 结构, 且两相表现出显著的耦合生长特性, 在凝固过程中可以形成一种 cube-cube 取向关系。

关键词: 共晶多主元合金; 强静磁场; 非平衡凝固; cube-cube 取向关系; 海藻形貌

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)11-1048-10

Controlling the Non-equilibrium Solidification Microstructure of $M-B(M=Fe, Co, Ni)$ Eutectic Multi-principal Element Alloy under a High Magnetic Field

MA Jiahao^{1,2}, BU Fan^{1,2}, XING Chenxu^{1,2}, LI Xiahe², LIU Tianrui², WANG Jiakun², HE Yixuan^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Institute of Superconducting Materials and Applied Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Eutectic multi-principal element alloys combine the good workability of eutectic alloys with the excellent comprehensive properties caused by the high-entropy effects of multi-principal element alloys. By coupling various microstructure regulation methods, more diverse microstructural characteristics are expected to be exhibited, and its performance potential can be further explored. On the basis of this, static magnetic field and deep undercooling technology were combined to systematically investigate the non-equilibrium solidification behavior and microstructural evolution law of the $FeCoNiB_{0.65}$ alloy. The results demonstrate that with increasing undercooling, the primary structure undergoes a morphological transition from $\alpha-M$ dendrites to seaweed-like eutectic dendrites, and the two phases inside the seaweed transition from $\alpha-M/M_{23}B_6$ to $\alpha-M/M_3B$. The alloy matrix frequently experiences competitive formation between the $M_{23}B_6$ phase and the M_3B phase, which is related to the critical nucleation barrier that needs to be overcome during solidification. The coexistence of two phases in the matrix at $\Delta T=60$ K is related to the solid-state phase transition from incomplete decomposition of the $M_{23}B_6$ phase to the M_3B phase. Both the $M_{23}B_6$ and $\alpha-M$ phases have FCC crystal structures and

收稿日期: 2025-06-11

基金项目: 凝固技术全国重点实验室基金(2024-ZD-02, 2024-BJ-02); 国家自然科学基金(52104386)

作者简介: 马嘉浩, 2004 年生, 硕士生。研究方向为共晶多主元合金深过冷凝固行为。Email: jiahaom@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 贺一轩, 1990 年生, 博士, 副教授。研究方向为金属熔体结构表征; Co 基二元合金、高熵合金、高温合金等新材料组织性能调控等。Email: yxhe@nwpu.edu.cn

引用格式: 马嘉浩, 卜凡, 邢晨旭, 李夏荷, 刘恬睿, 王嘉琨, 贺一轩. 强磁场下 $M-B(M=Fe, Co, Ni)$ 多元共晶合金的非平衡凝固组织调控[J]. 铸造技术, 2025, 46(11): 1048-1057.MA J H, BU F, XING C X, LI X H, LIU T R, WANG J K, HE Y X. Controlling the Non-equilibrium solidification microstructure of $M-B(M=Fe, Co, Ni)$ eutectic multi-principal element alloy under a high magnetic field[J]. Foundry Technology, 2025, 46(11): 1048-1057.

exhibit significant coupled growth characteristics, forming a cube-cube orientation relationship during solidification.

Key words: eutectic multi-principal element alloy; high static magnetic field; nonequilibrium solidification; cube-cube orientation relationship; seaweed morphology

在金属材料制备过程中,至少会经历一次液-固转变过程。通过调控材料凝固行为及后续的微观组织以优化其服役性能,已经成为强化二元合金的有效手段^[1-4]。随着工业装备对更高性能材料的需求不断提升,局限于二元合金有限的调控能力,人们迫切需要开发新型合金以优化材料性能。相比于二元合金,共晶多主元合金结合高熵合金与共晶合金的设计策略,能够展现出更优异的综合性能,具有极高的工程应用潜力,引起了学者广泛的研究兴趣^[5-7]。

基于合金相图,可对多种体系合金的平衡态凝固组织进行预测。在实际工况环境下,合金的凝固过程往往偏离平衡态,即发生非平衡凝固。当合金主元从简单二元扩展至多元后,由于高熵效应^[8-14]引起的共晶多主元合金的非平衡凝固行为必然发生变化,从而形成更为复杂丰富的凝固特征,表现出更宽广的性能调控空间。非平衡凝固的热力学和动力学特征同样强烈依赖于外场环境,强静磁场作为一种无接触、高能量密度场和方向性力场已被引入合金的凝固过程,具有丰富的微观组织性能调控效果,如胞状晶-树枝晶转变^[15]、晶粒细化^[16-17]、取向校准^[18]、减少偏析组织等^[19]。因此,强磁场的非平衡凝固技术在调控微观组织和服役性能方面极具优势和发展潜力。

M -B(M =Fe 或 Co 或 Ni)二元合金作为一类理想的非平衡凝固研究的模型合金,可在宽的过冷度范围内产生多种组织形貌和相类型演化^[20-23]。基于此,本文在 M -B 二元合金基础上,采用简单混合熔设计准则发展扩充得到 M -B(M =Fe, Co, Ni)四元共晶合金,探究其在恒定强静磁场下随非平衡凝固过冷度变化的组织形貌及相演化规律,可为多主元共晶合金非平衡凝固科学理论研究及组织与相组成调控技术提供指导价值。

1 实验材料与方法

FeCoNiB_{0.65} 合金的成分通过混合熔法借助 Fe-B(Fe₈₃B₁₇)、Co-B(Co_{81.5}B_{18.5})以及 Ni-B(Ni₈₃B₁₇)合金的共晶点成分确定^[24]。铸态合金锭采用 WK 型非自耗真空电弧熔炼炉制备,首先将纯度高于 99.99% 的 Fe、Co、Ni 纯金属块表面的氧化膜打磨清除,再用精度为 0.000 1 g 的电子天平按合金成分质量配比称取各原料的质量,称取误差小于 0.000 5 g。熔炼前

需用机械泵及分子泵将炉内气压抽至 5×10^{-3} Pa 以下并用高纯 Ar 气回填,对预放置的 Ti 锭进行 1 次熔炼,以吸收炉腔内的残余氧气。最后在原料的熔炼过程中辅助电磁搅拌系统并反复熔炼 5 次以确保得到化学成分均匀的合金锭。

为了制备强磁场下 FeCoNiB_{0.65} 合金的过冷凝固样品,首先将铸态合金锭切割为质量约 20 g 的块体,打磨掉表面的切屑及氧化皮后,在无水乙醇中超声波清洗 5 min,吹干备用。随后将准备好的块体样品连同新烧制的 B₂O₃ 玻璃净化剂置入石英管底部, B₂O₃ 玻璃净化剂在高温下会覆盖在金属熔体的表面,起到吸附杂质、减少合金氧化的作用,有利于去除金属熔体内的异质核心抑制熔体非均质形核从而实现更大的熔体过冷度。最后,将装有样品以及玻璃净化剂的石英管放入自行设计的高温电阻加热炉内进行过冷实验。该强磁场材料处理平台的各部位元件功能及具体操作参见文献^[25]。本实验中,首先设定升温/降温速率为 20 K/min,将炉体预热至 780 K 并保温 5 min,使 B₂O₃ 玻璃净化剂熔融并完全包覆样品。随后,打开超导磁体开关将磁体励磁至 2 T,磁场需要提前校准测量以保证样品所在区域的磁感应强度 B 是恒定的,随后开始循环过热处理,以制备不同过冷度下的样品,同时得到不同过冷度下样品冷却阶段的温度-时间曲线。

通过光镜观察样品组织形貌的宏观特点,采用 FEI Helios G4 CX 型扫描电子显微镜进行 SEM 分析,对样品中的特征区域做进一步分析识别,SEM 样品用 400#、800#、1500#、2500#、4000# 的水磨砂纸进行打磨后,再用 0.1 μm 的金刚石悬浊液进行 OPS 抛光。为了确定凝固组织的相组成,实验采用 Bruker D8 DISCOVER A5 型 X 射线衍射仪对样品进行初步的物相分析。通过扫描电子显微镜的背散射探头进行 EBSD 测试以获取样品实际相分布以及取向关系,EBSD 样品制备同 SEM 样品制备方法,进行 EBSD 测试时率先使用 0.3 μm 的扫描步长获取初生相以及基体组织的信息,再用 0.03 μm 的扫描步长对识别率较低的区域局部放大识别。

2 实验结果及讨论

2.1 合金组织以及相演变规律

图 1a 为不同过冷度(60、105、127、148、175 和 255 K)条件下 FeCoNiB_{0.65} 合金的冷却曲线。其中 T_M 、

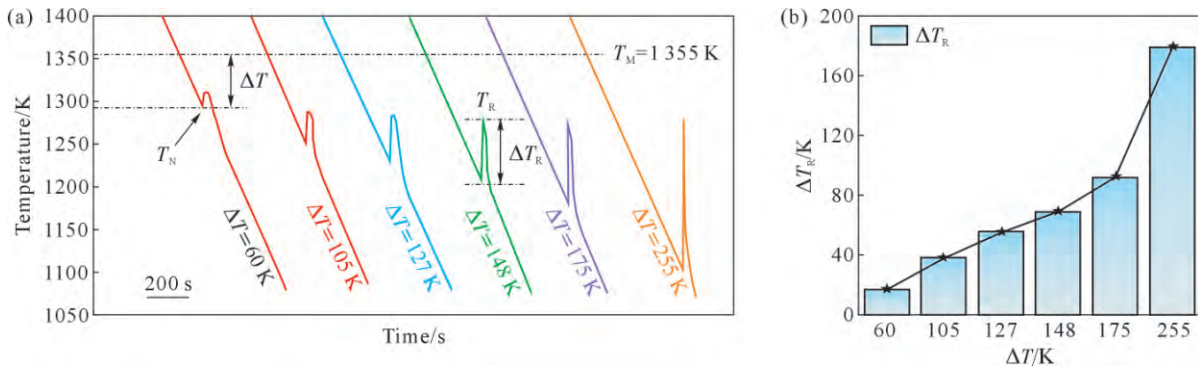


图1 过冷 FeCoNiB_{0.65} 合金的冷却行为:(a) 不同样品的温度-时间曲线;(b) 不同过冷度 ΔT 时再辉温度 ΔT_R 的柱状统计图
Fig.1 Cooling behavior of the undercooled FeCoNiB_{0.65} alloy: (a) temperature-time curves corresponding to different samples; (b) statistical results of the recrystallization temperature ΔT_R at different undercooling ΔT values

T_R 、 T_N 和 ΔT 分别为合金熔点温度、凝固时的最高再辉温度、形核温度和过冷度。过冷度定义为 T_M 与 T_N 的差值。在冷却初始阶段,样品为熔体状态,温度随时间线性降低,随后在 T_N 处爆发形核,样品开始凝固,由于结晶潜热释放产生的温度上升超过了系统散热导致的温度降低,宏观产生快速的温度上升现象,即再辉现象。结果表明,每个样品的冷却历史中至少出现一次明显的再辉行为。再辉度 ΔT_R 是 T_R 与 T_N 的差值反映了熔体的非平衡凝固程度,其在再辉时间内随 ΔT 变化的统计结果如图 1b 所示,可见随着 ΔT 的增加, ΔT_R 逐渐增大,熔体的非平衡凝固行为加剧,这意味着熔体在再辉过程中形成的非平衡凝固固相的体积分数将不断增加。

为了确定样品相组成类型,首先对所有样品进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。测试结果,表明所有样品均存在面心立方(FCC)结构的 α -M 相,而正交结构的 M_3B 相与 FCC 结构的 $M_{23}B_6$ 相则存在明显的相竞争行为:当 $\Delta T=60$ K 时,样品中同时存在 $M_{23}B_6$ 相与 M_3B 相;增大 ΔT 至 105 K, $M_{23}B_6$ 相消失,但在 $\Delta T \geq 127$ K 时重新出现;直到 $\Delta T=255$ K 时, $M_{23}B_6$ 相再次消失, M_3B 相重新出现。

基于 XRD 信息对 FeCoNiB_{0.65} 合金不同过冷度的组织形貌进行表征,样品的凝固结果如图 3 所示,

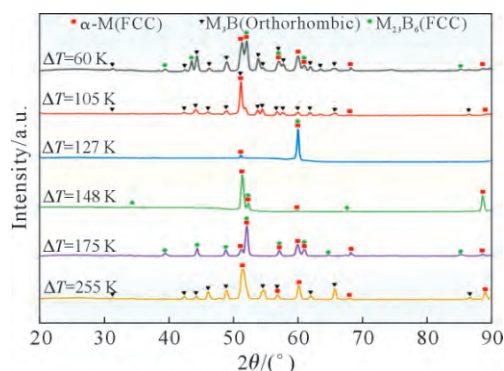


图2 FeCoNiB_{0.65} 合金过冷样品的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of the undercooled FeCoNiB_{0.65} alloy

其中磁感应强度 B 的方向平行于样品观察平面。由图 3a~f 的宏观形貌可见,受非平衡凝固过程影响,共晶合金内部形成了初生 α -M 相,且该相呈现典型的枝晶形貌。在 $\Delta T=62$ K 时,凝固组织呈现出明显的双态基体特征,与 XRD 图谱中 $M_{23}B_6$ 相和 M_3B 相同时存在的相组成结果对应。进一步借助 SEM 图像观察两个区域对应的组织形态可以发现:亮色区域的基体组织由 $M_{23}B_6$ 相构成,其与平均等效圆直径为 $11.2 \mu\text{m}$ 的近等轴状的初生 α -M 组织组成了一种异常共晶形貌(图 3a1);暗色区域的基体组织则是由 α -M/ M_3B 形成的极其细小的片层共晶,其平均片层间距 λ 为 $0.5 \mu\text{m}$,最小仅为 $0.2 \mu\text{m}$ (图 3a2)。当 ΔT 增大至 105 K 时,凝固组织中的 $M_{23}B_6$ 基体消失,样品凝固为初生 α -M 枝晶及枝晶间的 α -M/ $M_{23}B_6$ 点棒状共晶(图 3b1 和 b2),其中初生枝晶主干的平均直径 D 为 $21.8 \mu\text{m}$,点棒状共晶组织的两相间距 λ 为 $3.4 \mu\text{m}$ 。进一步增大过冷度至 127 K, $M_{23}B_6$ 基体重新出现而细小的共晶基体消失(图 3c1 和 c2)。随着过冷度的进一步增加,初生相体积分显著增加并细化,在 $\Delta T=148$ K 样品的凝固组织中形成树枝状的初生 α -M 相($D=6.3 \mu\text{m}$)与 $M_{23}B_6$ 基体组成的异常共晶形貌(图 3d1 和 d2)。当 $\Delta T=175$ K 时,凝固组织中出现一种宏观的海藻状形貌,具有频繁的尖端分裂特征,这与一些研究中所发现的结果一致^[26-27]。由于凝固组织受再辉影响不可避免地会发生重熔,因此其轮廓表现出不连续的锯齿状形态。当 $\Delta T=255$ K 时,海藻形貌的体积分数增加,但轮廓更加完整,因为海藻形貌周围的凝固组织所释放的热量对其产生的重熔现象不再显著,这表明海藻形貌是作为熔体的初生相先形成,随后剩余熔体二次凝固并释放热量使其形貌边界表现出重熔特征。进一步通过观察扫描图像可知海藻形貌内部由双相共晶构成(图 3e1 和 f1),而海藻周围则在不同过冷度下表现出不同特征:在 $\Delta T=175$ K 时海藻周围的组织为 α -M 枝晶以及

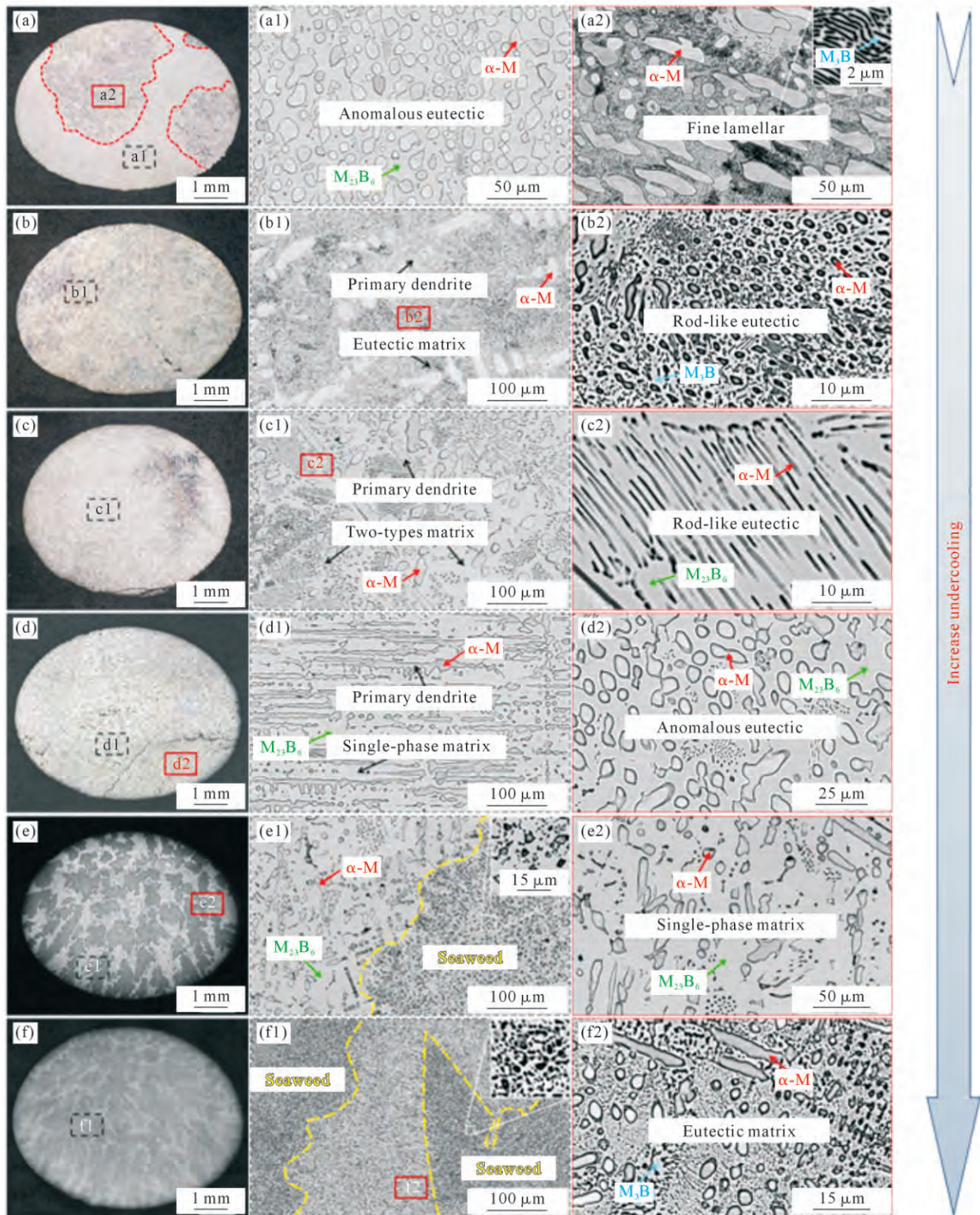


图3 FeCoNiB_{0.65} 合金不同过冷度的凝固组织形貌:(a) $\Delta T=60$ K;(b) $\Delta T=105$ K;(c) $\Delta T=127$ K;(d) $\Delta T=148$ K;(e) $\Delta T=175$ K;(f) $\Delta T=255$ K;(a1~f1, a2~f2) 分别对应于(a~f)中方框区域的放大视图

Fig.3 Solidification microstructures of FeCoNiB_{0.65} alloys with different degrees of undercooling: (a) $\Delta T=60$ K; (b) $\Delta T=105$ K; (c) $\Delta T=127$ K; (d) $\Delta T=148$ K; (e) $\Delta T=175$ K; (f) $\Delta T=255$ K; (a1~f1, a2~f2) corresponding close-up views of the square regions in (a~f), respectively

$M_{23}B_6$ 单相基体(图 3e2);在 $\Delta T=255$ K 时,海藻周围区域则形成的是 $\alpha-M$ 枝晶以及 $\alpha-M/M_3B$ 共晶基体(图 3f2)。

为了获取实际的相分布及相之间的取向关系,对所有样品进行详细的 EBSD 表征。图 4 为 $\Delta T=60$ K

样品的 EBSD 结果。由图 4a 反映的形貌特征可以清晰地区分出样品内部的不同组织,亮白色的组织代表初生的枝晶,浅灰色的组织代表宽大基体,黑色组织代表细小的共晶片层基体,结合图 4b 对应的相图可知,枝晶是具有 FCC 晶体结构的 $\alpha-M$ 固溶体相,

宽大基体以及共晶基体则分别包含 $M_{23}B_6$ 相以及 M_3B 相。图 4c 为不同相的取向分布图, 可以发现 $\alpha-M$ 枝晶呈现出两种不同的生长取向, $M_{23}B_6$ 基体则在观察范围内呈现出单一取向特征, 这是由于其内部固定的金属-非金属原子比例, 导致大尺寸晶粒的 $M_{23}B_6$ 相在凝固再辉阶段中很少发生重熔, 因此在大范围内形成了单一取向^[28]。由于共晶基体的片层间距过小导致 EBSD 无法区分共晶两相的相组成, 因此将共晶基体的局部区域放大做进一步的相表征如图 4d 所示, 可以发现细小片层共晶是由 $\alpha-M/M_3B$ 组成的, 经测量两相的片层间距 λ 为 $1.5 \mu m$ 。

与 60 K 样品相比, $\Delta T=105 K$ 样品凝固组织中的宽大基体消失, 与之对应的相图中没有观察到 $M_{23}B_6$ 相的存在, 仅有 M_3B 相, 如图 5 所示。取向分布图则显示, $\alpha-M$ 枝晶在整个区域内呈现出单一的生长取向, 而基体则呈现出明显的多取向特征。对识别率较低的片层区域的相图局部放大处理后可知, 共晶两相的组成依然为 $\alpha-M/M_3B$ 片层共晶, 但此时两相的共晶间距 λ 达到了 $2.7 \mu m$ 。

当过冷度增至 127 K 时, 图 6a 所示的凝固组织中再次发现宽大基体, 相应的相分布图证实其相结构为 $M_{23}B_6$ 相(图 6b)。且 $M_{23}B_6$ 相与初生的 $\alpha-M$ 相在部分区域形成了完全一致的取向, 这是一种存在于 FCC 晶体之间的 cube-cube 的取向关系, 而在另一个区域则呈现出一种随机生长的取向如图 6c 所

示。由于整个基体表现出单一取向且是一个完整的晶粒, 这种取向关系的双重性源自于初生 $\alpha-M$ 相的取向随机性。在凝固过程中, 初生的 $\alpha-M$ 相会在熔体中随机形核并生长, 从而形成不同取向。后续 $M_{23}B_6$ 相优先依附于 $\alpha-M$ 相作为非均质形核质点形核并生长, 建立起 cube-cube 的取向关系, 但由于 $M_{23}B_6$ 相可以生长形成较大的晶粒, 因此当其生长前沿进入另一取向的 $\alpha-M$ 相晶簇时, 则会形成随机取向。对随机取向的区域进一步放大(图 6d~f)可见, 枝晶间的基体区域中存在一些由 $\alpha-M/M_{23}B_6$ 组成的点棒状共晶, 且这些共晶组织也形成了 cube-cube 的取向关系。

随着过冷度达到 148 K, 样品的凝固组织形成了一种由初生枝晶与基体构成的异常共晶形貌如图 7a 所示, 通过图 7b 的相分布图确定初生枝晶为 $\alpha-M$ 相, 基体为 $M_{23}B_6$ 相。图 7c 所示的取向分布图表明两相保持 cube-cube 的取向关系。进一步利用取向云图(图 7d)对这种 cube-cube 取向关系定义为: $\langle 001 \rangle \alpha-M // \langle 001 \rangle M_{23}B_6$; $(001) \alpha-M // (001) M_{23}B_6$ 。

当 $\Delta T \geq 175 K$ 时, 样品内部将形成一种海藻状的共晶型初生枝晶。图 8 展示了出现该形貌时两个不同过冷度样品的 EBSD 结果: 当 $\Delta T=175 K$ 时, 样品内部由初生的海藻状共晶与海藻间的小枝晶及基体组成。根据相分布图可知, 海藻内部的共晶为 $\alpha-M$ 相以及 $M_{23}B_6$ 相, 其周围的凝固组织为树枝状

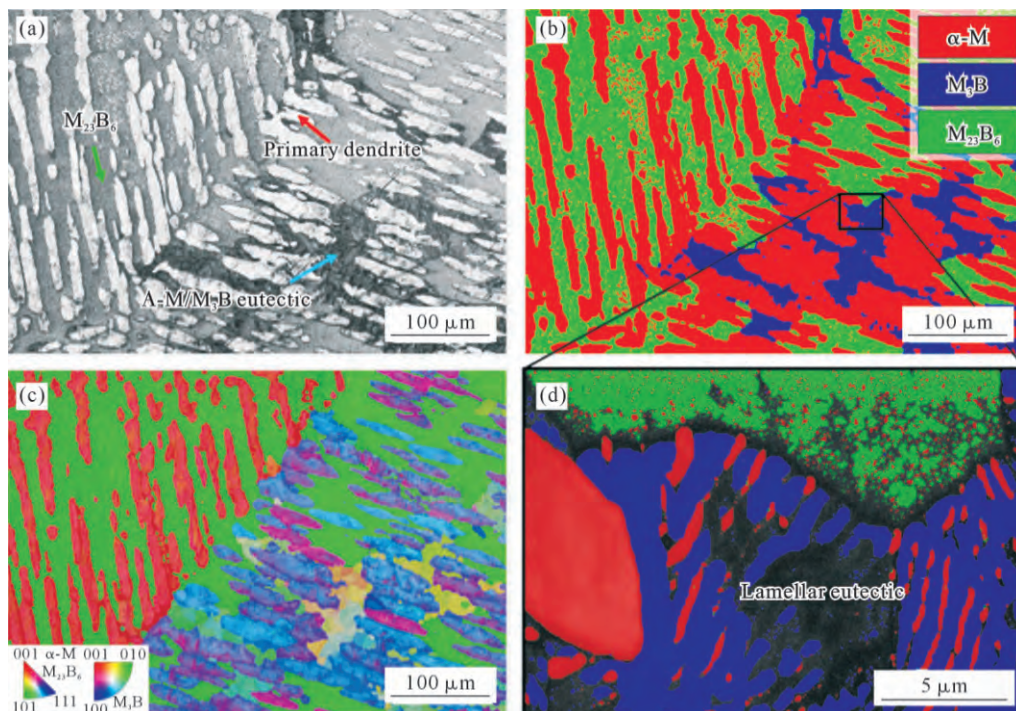


图 4 $\Delta T=60 K$, FeCoNiB_{0.65} 合金的 EBSD 分析: (a) 带对比度形貌图; (b) 相图; (c) 取向分布图; (d) 相图中片层共晶区域的放大图像

Fig.4 EBSD analysis of the FeCoNiB_{0.65} alloy at $\Delta T=60 K$: (a) BC map; (b) phase map; (c) IPF map; (d) enlarged image of the lamellar eutectic region in the phase map

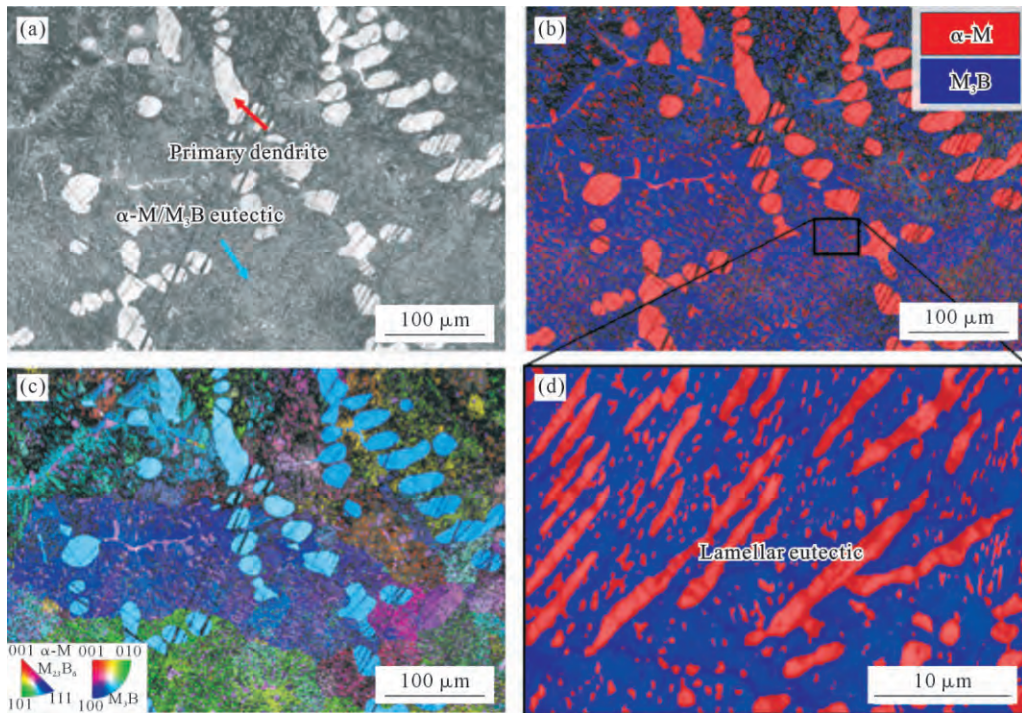


图 5 $\Delta T=105\text{ K}$, $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ 合金的 EBSD 分析:(a) 带对比度形貌图;(b) 相图;(c) 取向分布图;(d) 相图中片层共晶区域的放大图像

Fig.5 EBSD analysis of the $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ alloy at $\Delta T=105\text{ K}$: (a) BC map; (b) phase map; (c) IPF map; (d) enlarged image of the lamellar eutectic region in the phase map

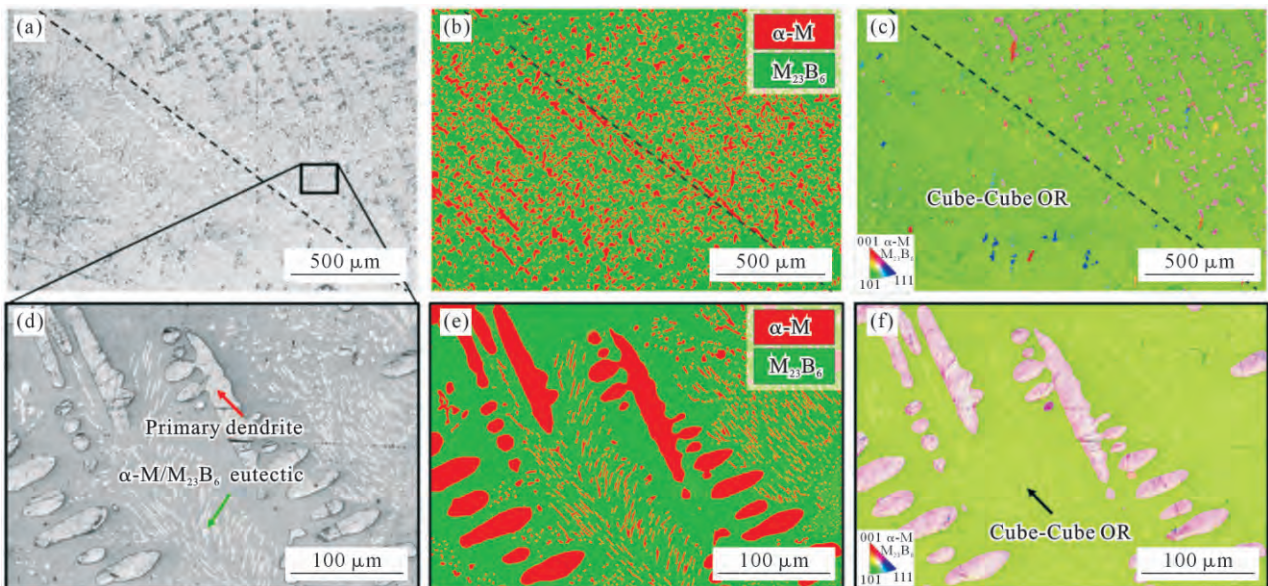


图 6 $\Delta T=127\text{ K}$, $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ 合金的 EBSD 分析:(a) 带对比度形貌图;(b) 相图;(c) 取向分布图;(d~f) 黑色方框区域对应的放大视图

Fig.6 EBSD analysis of the $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ alloy at $\Delta T=127\text{ K}$: (a) BC map; (b) phase map; (c) IPF map; (d~f) enlarged image of the square regions

的 $\alpha\text{-M}$ 相以及 M_{23}B_6 相基体,并且在海藻内部以及海藻周围的区域均观察到了存在于 $\alpha\text{-M}$ 相与 M_{23}B_6 相之间的 cube-cube 取向关系;当 $\Delta T=255\text{ K}$ 时,由于过冷度增加导致海藻内部以及海藻周围的组织均发生显著细化,因此采用更高放大倍率的图像呈现其 EBSD 结果,由此可发现此时海藻内部由 $\alpha\text{-M}/\text{M}_{23}\text{B}_6$ 形成的共晶组成,海藻周围则由树枝状的 $\alpha\text{-M}$ 相以及 $\alpha\text{-M}/\text{M}_{23}\text{B}_6$ 相共晶基体组成,但由于共晶片层在深

过冷凝固时发生进一步细化,导致 EBSD 无法精确识别其结构,因此相分布图中的基体区域仅识别为单相的 M_{23}B_6 。从取向分布图可知,海藻内部的结构呈现出一种多晶特征。

2.2 凝固路径分析

本研究中所有样品的凝固组织均由初生组织与基体组成。当 $\Delta T \leq 148\text{ K}$ 时,随着过冷度增加初生组织逐渐细化(图 9a),这与非平衡凝固的一般规律

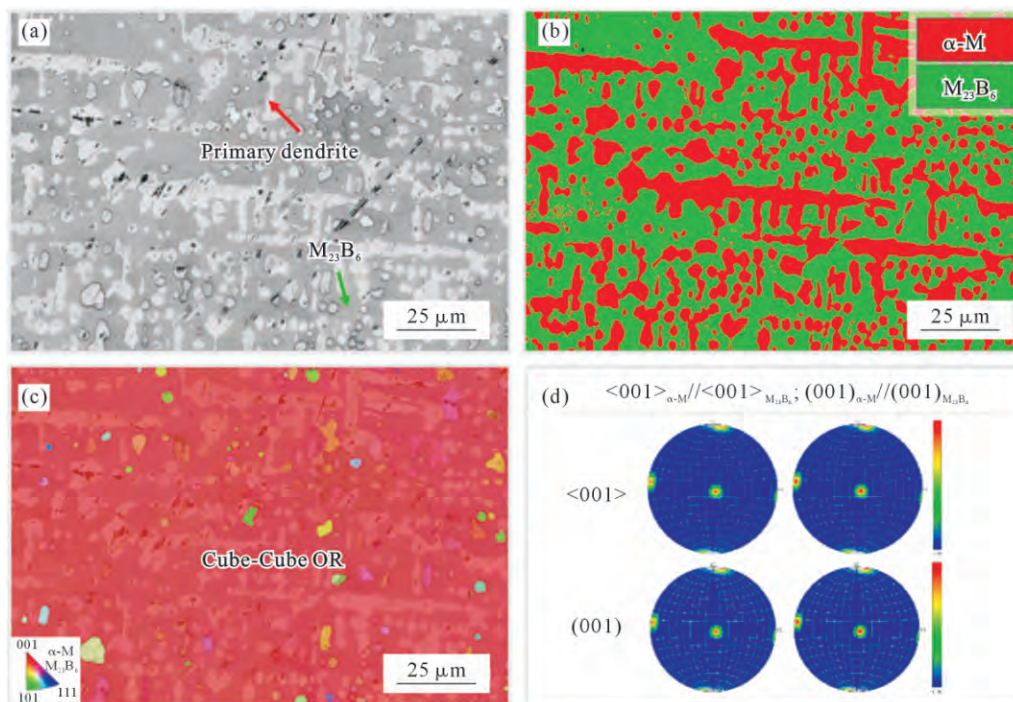


图7 $\Delta T=148$ K, FeCoNiB_{0.65} 合金的 EBSD 分析: (a) 带对比度形貌图; (b) 相图; (c) 取向分布图; (d) 极图
Fig.7 EBSD analysis of the FeCoNiB_{0.65} alloy at $\Delta T=148$ K: (a) BC map; (b) phase map; (c) IPF map; (d) polar diagram

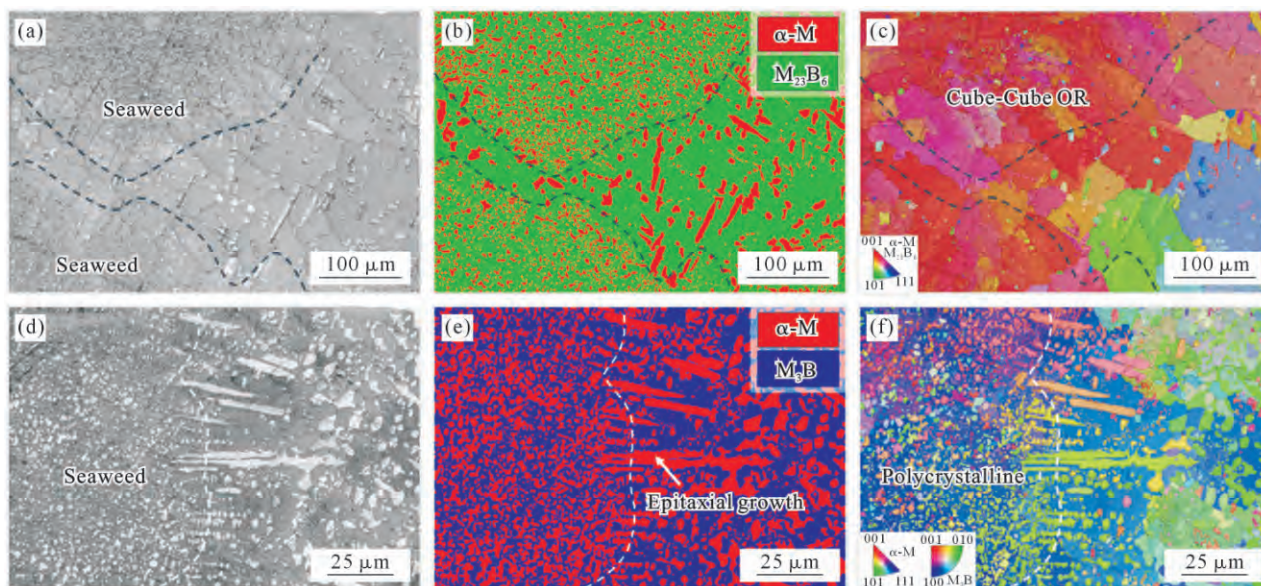
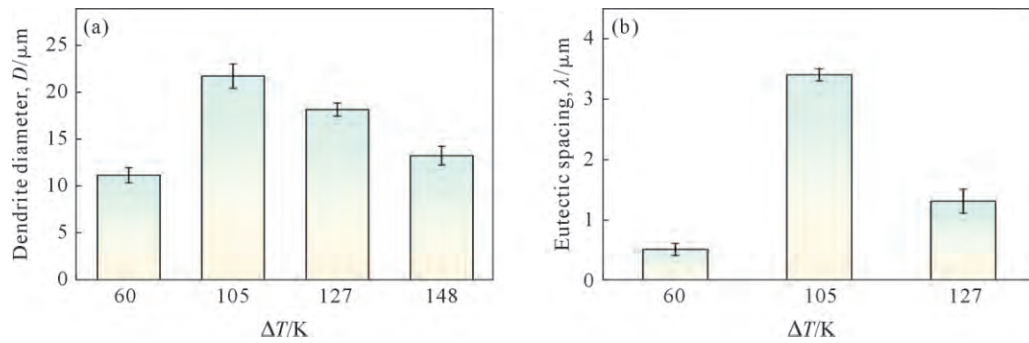


图8 FeCoNiB_{0.65} 合金海藻形貌的 EBSD 分析: (a~c) $\Delta T=175$ K 样品的带对比度形貌图、相图及 IPF 图; (d~f) $\Delta T=255$ K 样品的带对比度形貌图、相图及 IPF 图

Fig.8 EBSD analysis of the FeCoNiB_{0.65} alloy with the formation of seaweed morphology: (a~c) BC map, phase map and IPF map at $\Delta T=175$ K; (d~f) BC map, phase map and IPF map at $\Delta T=255$ K

相符,但其中 $\Delta T=60$ K 时初生枝晶的尺寸存在异常细化的现象,这是由于强静磁场会在初生枝晶与剩余熔体接触的界面处产生热电磁力,在足够的加载时间下,热电磁力会导致枝晶断裂从而细化晶粒。但随着过冷度的增加,初生枝晶的生长速度加快,剩余熔体的二次凝固行为也提前,缩短了热电磁力在初生枝晶上的加载时间,因此凝固组织受强静磁场的影响将不再显著^[29-30]。当 $\Delta T \geq 175$ K 时,初生组织由单相枝晶转变成海藻状的共晶型枝晶,该现象

与深过冷导致的枝晶生长模式转变以及生长界面失稳有关^[31-32],具体的形成机制仍需进一步探索。基体组织的演化则比较复杂,研究目前共发现两种类型的基体,包括 $M_{23}B_6$ 相形成的宽大基体以及 α -M/ M_3B 形成的细小的共晶基体,随着过冷度增加,基体组织经历了从两种类型共存($\Delta T=60$ K)到全 α -M/ M_3B 基体($\Delta T=105$ K)再到全 $M_{23}B_6$ 相基体($\Delta T=127$ K)最后再次转变为全 α -M/ M_3B 基体($\Delta T=255$ K)。其中两种基体共存时的 α -M/ M_3B 共晶片层间距比全 α -M/ M_3B

图9 晶粒尺寸分析:(a) 枝晶直径 D ;(b) 共晶间距 λ Fig.9 Grain size analysis: (a) dendrite diameter D ; (b) eutectic spacing λ

基体存在时的更小(图 9b),而根据 Jackson 和 Hunt 提出的规则共晶生长 JH 模型^[33],共晶片层间距与过冷度存在以下关系:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + K_2 / \lambda \quad (1)$$

式中, V 为共晶生长速度; λ 为共晶的片层间距; K_1 和 K_2 为给定合金体系的常量参数,通过获取片层生长最小速度的边界条件可以获得下式:

$$\lambda_2 V = K_2 / K_1 \quad (2)$$

通过分析式(2)可知,由于共晶生长速度 V 会随着过冷度增加增大,但比例常数 K_2/K_1 保持不变,此时共晶片层间距应当减小。然而,实验结果显示在较低过冷度($\Delta T=60\text{ K}$)下反而形成了更细小的共晶组织($0.2\text{ }\mu\text{m}$),这一反常现象表明 $\Delta T=60\text{ K}$ 时出现的 α -M/ M_3 B 共晶并不是熔体直接凝固的结果,结合 $M_{23}B_6$ 相基体的存在,可推测这种超细的片层共晶可能是从 $M_{23}B_6$ 发生固态相变分解而来的。已有研究证实, $M_{23}B_6$ 这种亚稳相可以在过冷度超过 60 K 时形成^[34],因此,在本研究中, $\Delta T=60\text{ K}$ 的熔体在形成 α -M 枝晶后率先形成了 $M_{23}B_6$ 基体,随后,由于再辉导致凝固组织温度接近 $M_{23}B_6$ 的分解温度,使 $M_{23}B_6$ 发生固态相变分解为细小的 α -M/ M_3 B 共晶,但由于强静磁场会使 $M_{23}B_6$ 晶格有序化,从而抑制其分解过程^[35],最终仅发生了 $M_{23}B_6$ 的部分固态转变,形成两种类型基体共存的凝固组织。

随着过冷度增大至 105 K ,当 α -M 枝晶形成以后,剩余熔体直接凝固形成 α -M/ M_3 B 共晶基体,这种由熔体直接凝固形成的共晶组织表现出比固态相

变更宽的片层间距。过冷度进一步增大至 127 K ,合金的基体组织转变为完全的 $M_{23}B_6$ 相基体,这与 Co-B 体系中熔体凝固过冷度超过 85 K 时 Co_3B 相转变为 Co_{23}B_6 相的结果一致,是由于亚稳相在临界过冷度以上凝固形核所需克服的形核势垒更低而发生的相选择行为^[36]。当过冷度达到 255 K 时,凝固动力学对组织与相的调控能力更加显著,此时由于 $M_{23}B_6$ 相复杂、庞大的晶体结构,其在深过冷条件下的生长更加缓慢,因此合金将率先形成 α -M/ M_3 B 共晶型枝晶,随后剩余熔体在形成树枝状的 α -M 相后也形成 α -M/ M_3 B 共晶基体^[36]。所有样品的凝固路径如图 10 所示。

3 结论

(1)在强磁场非平衡凝固过程中, $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ 共晶多主元合金形成了初生 α -M(M =Fe, Co, Ni)枝晶组织以及枝晶间的基体组织。单相枝晶组织随着过冷度增加逐渐细化,并在 $\Delta T \geq 175\text{ K}$ 时转变为海藻状的共晶型枝晶。这种海藻形貌根据相组成不同可以分为两类分别对应于两个过冷度: $\Delta T=175\text{ K}$ 时的 α -M/ $M_{23}B_6$ 共晶海藻以及 $\Delta T=255\text{ K}$ 时的 α -M/ M_3 B 共晶海藻。

(2)基体组织中,不同过冷度下由于 $M_{23}B_6$ 相与 M_3 B 相凝固所需克服的非均质形核势垒不同而表现出相竞争行为。在 $\Delta T=60\text{ K}$ 时,凝固组织中同时存在 $M_{23}B_6$ 以及 M_3 B 相,此时的 M_3 B 是通过 $M_{23}B_6$ 基体固态相变部分分解形成的。

60 K	105 K	127 K	148 K	175 K	255 K
$L \rightarrow \alpha\text{-M} + L_R$ (L_R : Residual liquid)				$L \rightarrow \alpha\text{-M}/M_{23}B_6 + L_R$	$L \rightarrow \alpha\text{-M}/M_3B + L_R$
$L_R \rightarrow M_{23}B_6$	$L_R \rightarrow \alpha\text{-M}/M_3B$	$L_R \rightarrow \alpha\text{-M}/M_{23}B_6$	$L_R \rightarrow M_{23}B_6$	$L_R \rightarrow \alpha\text{-M} + M_{23}B_6$	$L_R \rightarrow \alpha\text{-M} + \alpha\text{-M}/M_3B$
$M_{23}B_6 \rightarrow \alpha\text{-M}/M_3B$ (Incomplete)					

图10 不同过冷度下 $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ 合金的凝固路径Fig.10 Solidification paths of the $\text{FeCoNiB}_{0.65}$ alloy at different degrees of undercooling

(3)具有相同 FCC 晶体结构的 $M_{23}B_6$ 相通过依附于 α -M 相生长可以形成 cube-cube 的取向关系： $\langle 001 \rangle_{\alpha-M} // \langle 001 \rangle_{M_{23}B_6}$; $(001)_{\alpha-M} // (001)_{M_{23}B_6}$

参考文献:

- [1] 张亮, 张深, 杨东辰, 吴国华. Sc 对铸造 Al-Li 合金组织及力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2024, 45(5): 419-424.
ZHANG L, ZHANG S, YANG D C, WU G H. Effect of Sc on the microstructure and mechanical properties of cast Al-Li alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(5): 419-424.
- [2] YANG B W, WANG Y, GAO M Q, WANG C F, GUAN R G. Microstructural evolution and strengthening mechanism of Al-Mg alloys with fine grains processed by accumulative continuous extrusion forming[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 128: 195-204.
- [3] SUMALATHA C, CHANDRA SEKHAR RAO P V, RAO V V S, DEEPAK M S K. Influence of grain refiner, modifier and graphene on the dry sliding wear of hypereutectic Al-Si alloys[J]. Metallurgy, Microstructure, and Analysis, 2022, 11(2): 234-244.
- [4] 高文强, 刘川, 楚玉东, 谭超. α 凝固 TiAl 合金显微组织细化[J]. 铸造技术, 2022, 43(12): 1063-1067.
GAO W Q, LIU C, CHU Y D, TAN C. Microstructural refinement of α solidified TiAl alloy[J]. Foundry Technology, 2022, 43(12): 1063-1067.
- [5] 晋玺, 乔珺威. 共晶高熵合金研究进展[J]. 铸造技术, 2024, 45(4): 309-315.
JIN X, QIAO J W. Research progress of eutectic high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2024, 45(4): 309-315.
- [6] JAIN S, JAIN R, KUMAR V, SAMAL S, LEE J C. Design strategies and mechanical behaviour of high-strength eutectic high-entropy alloys: A comprehensive review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1022: 180000.
- [7] TALLURI G, NAGINI M, BABU D A, PALGUNA Y, RAJESH K, MURTY B S, MAURYA R S. Designing a eutectic multi-principal element alloy for strength-ductility synergy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173278.
- [8] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [9] TSAI M H. Physical properties of high entropy alloys[J]. Entropy, 2013, 15(12): 5338-5345.
- [10] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, CHEN G L, LIAW P K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [11] MA D C, YAO M J, PRADEEP K G, TASAN C C, SPRINGER H, RAABE D. Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 98: 288-296.
- [12] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, GEORGE E P, CLEMENS H, PIPPAN R, HOHENWARTER A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 258-268.
- [13] LAPLANCHE G, BERGLUND S, REINHART C, KOSTKA A, FOX F, GEORGE E P. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 161: 338-351.
- [14] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails[J]. Current Science: A Fortnightly Journal of Research, 2003, 85(10): 1404-1406.
- [15] SHUAI S S, LIN X, DONG Y H, HOU L, LIAO H L, WANG J, REN Z M. Three dimensional dendritic morphology and orientation transition induced by high static magnetic field in directionally solidified Al-10 wt.%Zn alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(8): 1587-1592.
- [16] 何怡湾, 赵勇, 孙梓琛, 闫育洁, 魏晨, 王军. 强磁场下定向凝固 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的组织演变和力学性能调控[J]. 铸造技术, 2025, 46(3): 247-255.
HE Y W, ZHAO Y, SUN Z C, YAN Y J, WEI C, WANG J. Microstructure evolution and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy under magnetic field-assisted directional solidification[J]. Foundry Technology, 2025, 46(3): 247-255.
- [17] 邓妮, 闫育洁, 梁航, 魏晨, 贺一轩, 王军. 定向凝固 AlCoCr-CuFeNi 高熵合金的组织与力学性能[J]. 铸造技术, 2022, 43(7): 525-530.
DENG N, YAN Y J, LIANG H, WEI C, HE Y X. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified AlCoCr-CuFeNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2022, 43(7): 525-530.
- [18] SUN Z H I, GUO X, GUO M, VLEUGELS VAN DER BIEST O, BLANPAIN B. Alignment of weakly magnetic metals during solidification in a strong magnetic field[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 568-577.
- [19] 翟强, 卜凡, 马昌尧, 刘子瑜, 贺一轩, 王军, 李金山. 强磁场下 Ni-Co-Mn-Sn 合金近平衡凝固的组织调控[J]. 铸造技术, 2023, 44(5): 426-433.
ZHAI Q, BU F, MA C Y, LIU Z Y, HE Y X, WANG J, LI J S. Effect of a strong magnetic field on the microstructure of near-equilibrium solidified Ni-Co-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloy[J]. Foundry Technology, 2023, 44(5): 426-433.
- [20] YANG C L, LIU F, YANG G C, ZHOU Y H. Structure evolution upon non-equilibrium solidification of bulk undercooled Fe-B system[J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(2): 404-412.
- [21] HE Y X, LI J S, LI L Y, WANG J, YILDIZ E, BEAUGNON E. Magnetic-field-induced chain-like assemblies of the primary phase during non-equilibrium solidification of a Co-B eutectic alloy: Experiments and modeling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152446.
- [22] 杨希, 刘峰, 许军锋, 杨根仓. Ni-B 共晶合金非平衡凝固组织形态研究[J]. 铸造技术, 2010, 31(4): 411-416.
YANG X, LIU F, XU J F, YANG G C. Microstructure of undercooled Ni-B eutectic alloy of non-equilibrium solidification[J]. Foundry Technology[J]. 2010, 31(4): 411-416.
- [23] 张瑤清, 卜凡, 张焱君, 程宇豪, 贺一轩, 王军, 李金山. 深过冷 Co-B 合金外源触发形核行为及组织研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(3): 300-308.
ZHANG Y Q, BU F, ZHANG Y J, CHENG Y H, HE Y X, WANG

- J, LI J S. Exogenously triggered-nucleation behavior and microstructure of undercooled Co-B alloys[J]. Foundry Technology, 2024, 45 (3): 300-308.
- [24] LU Y P, JIANG H, GUO S, WANG T M, CAO Z Q, LI T J. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy[J]. Intermetallics, 2017, 91: 124-128.
- [25] WANG J, HE Y X, LI J S, HU R, KOU H C, BEAUGNON E. Experimental platform for solidification and in-situ magnetization measurement of undercooled melt under strong magnetic field[J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(2): 025102.
- [26] LIU L, LI J F, ZHOU Y H. Solidification interface morphology pattern in the undercooled Co-24.0 at.% Sn eutectic melt[J]. Acta Materialia, 2011, 59(14): 5558-5567.
- [27] ZHANG F, ZHANG J B, LYU X L, HUA K, ZHAO Y H, WANG H F. Revealing the nucleation and growth modes upon rapid solidification of undercooled Co-24 at.% Sn eutectic alloy by the crystallographic orientation relations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1004: 175806.
- [28] WEI X X, LIN X, XU W, HUANG Q S, FERRY M, LI J F, ZHOU Y H. Remelting-induced anomalous eutectic formation during solidification of deeply undercooled eutectic alloy melts[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 44-56.
- [29] LIU X, SHUAI S S, HUANG C L, WU S J, HU T, CHEN C Y, WANG J, REN Z M. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Al-rich Ni₃Al-based alloy under static magnetic field[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 110: 117-127.
- [30] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. Morphological instability of cell and dendrite during directional solidification under a high magnetic field[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3146-3161.
- [31] GRÁNÁSY L, PUSZTAI T, BÖRZSÖNYI T, WARREN J A, DOUGLAS J F. A general mechanism of polycrystalline growth[J]. Nature Materials, 2004, 3: 645-650.
- [32] WANG Y M, LI S M, LIU Z P, YANG B, ZHONG H, XING H. Anisotropy-dependent seaweed growth during directional solidification of Al-4.5% Cu single crystal [J]. Scripta Materialia, 2020, 186: 121-126.
- [33] JACKSON K A, HUNT J D. Lamellar and rod eutectic growth[M] //PELCE P. Dynamics of Curved Fronts. New York: Academic Press, 1988: 363-376.
- [34] WEI X X, XU W, KANG J L, FERRY M, LI J F. Phase selection in solidification of undercooled Co-B alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(4): 352-358.
- [35] HE Y X, WU Y H, BU F, ZOU C X, BIAN Z C, HUANG Q L, LIU T, WANG Q, WANG J, LI J S, BEAUGNON E. Effects of an ultra-high magnetic field up to 25 T on the phase transformations of undercooled Co-B eutectic alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 93: 79-88.
- [36] LIU L J, YANG L, LI J F. Solidification pathways in highly undercooled Co_{79.3}B_{20.7} alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021, 52(10): 4324-4330.

(责任编辑: 宫文婧)