DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2022.05.005

强磁场对 CrCoNi 中熵合金过冷凝固组织与性能的影响

刘昱东，魏　晨，闫育洁，王　军
（西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072）

摘　要：研究了强磁场下 CrCoNi 中熵合金不同过冷度下凝固组织和性能的作用机制。结果表明，无磁场时，随着过冷度从 98 K 提高到 386 K，合金的平均晶粒尺寸从 50.1 μm 减小至 10.1 μm，合金的抗压屈服强度也从 162 MPa 增加到262 MPa。施加 10 T 磁场后，晶粒尺寸明显减小，76 K 过冷度和 387 K 过冷度下合金的平均晶粒尺寸分别为 32.8 μm 和 9.7 μm，合金的抗压屈服强度分别为 180 MPa 和 264 MPa。对比发现，随着过冷度增大，磁场对组织和性能的影响逐渐减弱。

关键词：强磁场；中熵合金；过冷；凝固

中图分类号：TG146; TG113　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2022)05-0346-05

Effect of High Magnetic Field on the Solidification Microstructure and Properties of Undercooled CrCoNi Medium–entropy Alloy

LIU Yudong,WEI Chen, YAN Yujie, WANG Jun
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The mechanism of solidification microstructure and properties of CrCoNi medium-entropy alloy at different supercooling degree under high magnetic field was studied. The results show that the average grain size of the alloy decreases from 50.1 μm to 10.1 μm and the compressive yield strength of the alloy increases from 162 MPa to 262 MPa with the increase of the supercooling degree from 98 K to 386 K without magnetic field. The average grain size of the alloy is 32.8 μm and 9.7 μm at 76 K and 387 K undercooling, and the yield strength of the alloy is 180 MPa and 264 MPa, respectively, due to the inhibition effect of thermoelectric magnetic force on grain growth. It was found that the effect of magnetic field on microstructure and properties gradually weakened with the increase of subcooling degree.

Key words: high magnetic field; medium entropy alloy; undercooling; solidification

高熵合金(HEA)[1]，又称多主元合金[2]，是备受瞩目的新型金属结构材料。这类合金通常是固溶体相为主的合金，通常包含等摩尔比或近等摩尔比的多种元素。HEA引起了广泛的关注，特别是具有面心立方(FCC)结构[3]的高熵合金显示出优异的力学性能，如高断裂韧性、高强度等[4]。近期研究表明，高熵合金各组元不需要等原子比即可获得出色的性能[5]，同时增加组成元素的数量也不总是有益的。只有2~4种元素或构型熵在0.69R~1.61R(R为气体常数，为8.314 J·mol^{-1}K^{-1})的合金被称为“中熵”合金(MEA)[6-7]。其具有高强度、高延展性和高断裂韧性的优点，并在低温下显著增强。CrCoNi合金的构型熵经过计算为1.10 R[8]，属于中熵合金，研究表明等原子比的CrCoNi中熵合金具有优异的综合性能。在77 K时，该合金的抗拉强度为1.3 GPa，伸长率约为90%，断裂韧度为275 MPa·m$^{1/2}$，接近有记录以来的最佳损伤容限[9]。变形机制的协同作用似乎是这些合金出色力学性能的基础。例如，在CrCoNi中熵合金中，纳米孪晶在室温下产生并形成分层孪晶网络，其中孪晶边界充当位错运动的障碍，提供了强度，而位错可以沿着边界快速移动以获得延展性[10]。另外据报道，在该合金中会因为较高的应变水平形成层状密排六方相(HCP)[11]。

与合金化、温度、压力一样，磁场是影响相变过程的重要因素，同时也是材料处理的有效手段。磁场

收稿日期：2022-04-12
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52174275)；陕西省创新能力支撑计划(2020KJXX-073)；凝固技术国家重点实验室自主课题(2021-TS-01)
作者简介：刘昱东(1994—)，硕士，研究方向：强磁场下高熵合金的凝固行为，电话：18117880153，Email: liukegong@mail.nwpu.edu.cn
通讯作者：王　军(1985—)，教授，研究方向：金属材料及其凝固行为，电话：02988460568, Email: nwpuwj@nwpu.edu.cn

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

的作用是非接触式的,其作用横跨宏观到微观的各个维度,可直接影响材料中原子的排列、扩散、迁移等行为，可以对材料的微观组织和性能产生影响。将强磁场应用于材料的处理过程,孕育着大量新现象、新理论和新技术的可能性。近年来的研究结果表明,利用磁场的一些特殊效应,如磁化能[12]、磁热力学效应[13]、磁取向[14]、磁化力[15-16]、洛伦兹力[17]、磁流体动力学效应[18-19]、动态自旋化学[20]等可以有效控制相变过程,调控组织,从而改善性能。因此,将磁场应用于材料的处理过程,有望突破现有技术的瓶颈,特定条件下甚至可能突破现有材料的性能极限。另外,熔体包裹助熔技术是开发新型合金材料的一种有效途径,它能够有效地防止合金熔体与容器壁接触,消除容器壁引入的一些异质晶核,实现大过冷度。过冷熔体的凝固在非平衡条件下进行,随着过冷度的改变，凝固组织中生成相的尺度、类型、分布、形态等都有可能会发生改变,从而表现出与传统凝固条件下完全不同的结构特征。本文对CrCoNi中熵合金在不同过冷度下的凝固行为进行研究,以获得强磁场下凝固组织演化规律及其对力学性能的影响。

1　实验材料及方法

采用纯度为99.9%的Cr、Co、Ni纯金属作为原材料,按等摩尔比进行配料。采用真空感应熔炼法制备合金锭。其中,真空感应熔炼是在0.05 MPa的氩气气氛保护下将金属熔体加热至1 550 ℃并保温15 min，然后将金属熔体浇注到内径为100 mm、高度为170 mm钢模具中,所制铸锭质量约为8 kg。接着,利用电火花线切割加工成相应尺寸,放入玻璃试管中在10 T竖直匀强磁场下采用B_2O_3熔融玻璃包裹熔体助熔以实现大过冷度。

对所制备铸锭进行成分检测。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP 法)分析铸锭元素组成,结果如表1所示。实际原子比Cr:Co:Ni=1.000:0.978:1.016,可以看出,铸锭成分准确,且各区域成分均匀,满足实验使用要求。

表1　原始CrCoNi中熵合金名义成分与各区域实际元素组成 *w*/%

Tab.1 Nominal and actual compositions of as-cast CrCoNi midium-entropy alloy

	Cr	Co	Ni
理论成分	30.65	34.74	余量
底端	30.50	33.82	余量
冒口	30.50	34.01	余量

所使用的扫描电子显微镜型号为Helios G4 CX,该仪器可对样品进行背散射电子成像。首先依次用80 #至5 000 #砂纸将SEM试样的待观察面磨平，然后使用Struers电解抛光机对试样表面进行抛光处理,抛光液为Struers AII,电解抛光参数为30 V、30 s。

室温压缩在MTS CMT5205电子万能试验机上进行。单轴压缩采用ϕ3 mm×6 mm圆柱形试样,先利用电火花线切割机切ϕ3 mm×6 mm圆柱样品，依次用240#、400#、800#、1 000#砂纸将拉伸试样表面打磨光亮,保证压缩圆柱试样的两端平行,避免因样品制备原因对实验结果造成影响。试验前在上下压头上均匀涂抹润滑剂。按照GB/T 7314-2005《金属材料室温压缩方法》中的要求进行室温压缩试验,应变速率为1×10^{-3} s^{-1}。压缩样品均沿磁场方向切取,为了保障压缩实验结果的可靠性，每个实验参数下，选择3~4个试样进行测试。

采用LECO显微硬度计测量合金维氏硬度值变化,测试载荷P=500 g,加载时间为15 s,间隔一定距离测试20点求平均值。

2　实验结果及讨论

2.1　对合金凝固组织的影响

图1为CrCoNi中熵合金有无磁场不同过冷度下凝固后合金的微观组织。随着过冷度的增加,在晶体的生长初期,空隙和溶质的积累会引起重熔过程,从而使得合金的微观组织明显细化。无磁场时98 K过冷度(ΔT)下凝固时CrCoNi中熵合金的平均晶粒尺寸为50.1 μm,随着过冷度增加到386 K,平均晶粒尺寸减小至10.1 μm。10 T磁场不同过冷度下凝固时,随着过冷度的增加,合金的微观组织细化。76 K过冷度下凝固时CrCoNi中熵合金的平均晶粒尺寸为32.8 μm，而以70 ℃/min冷却速度普通凝固的过程中，施加10 T的磁场微观组织中平均晶粒尺寸为382 μm,可见过冷凝固效果显著。之后随着过冷度增加到387 K,平均晶粒尺寸减小至9.7 μm。

大多数金属在固液相变过程中导电性和热电势系数会发生变化。如果存在温度梯度,则固态和液态的热电势系数不同，可能会在凝固前沿附近产生热电流循环。在这种情况下,如果施加外部磁场,则在凝固前沿附近出现洛伦兹力,并产生液相流动。热电磁对流对凝固过程中的溶质和能量传输有影响,因此合金的凝固组织可能会受到外加磁场的影响。热电磁对流强度随着磁场的增加而增加，并产生扭矩和位错增殖使得凝固过程中枝晶碎裂导致的晶粒细化。

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

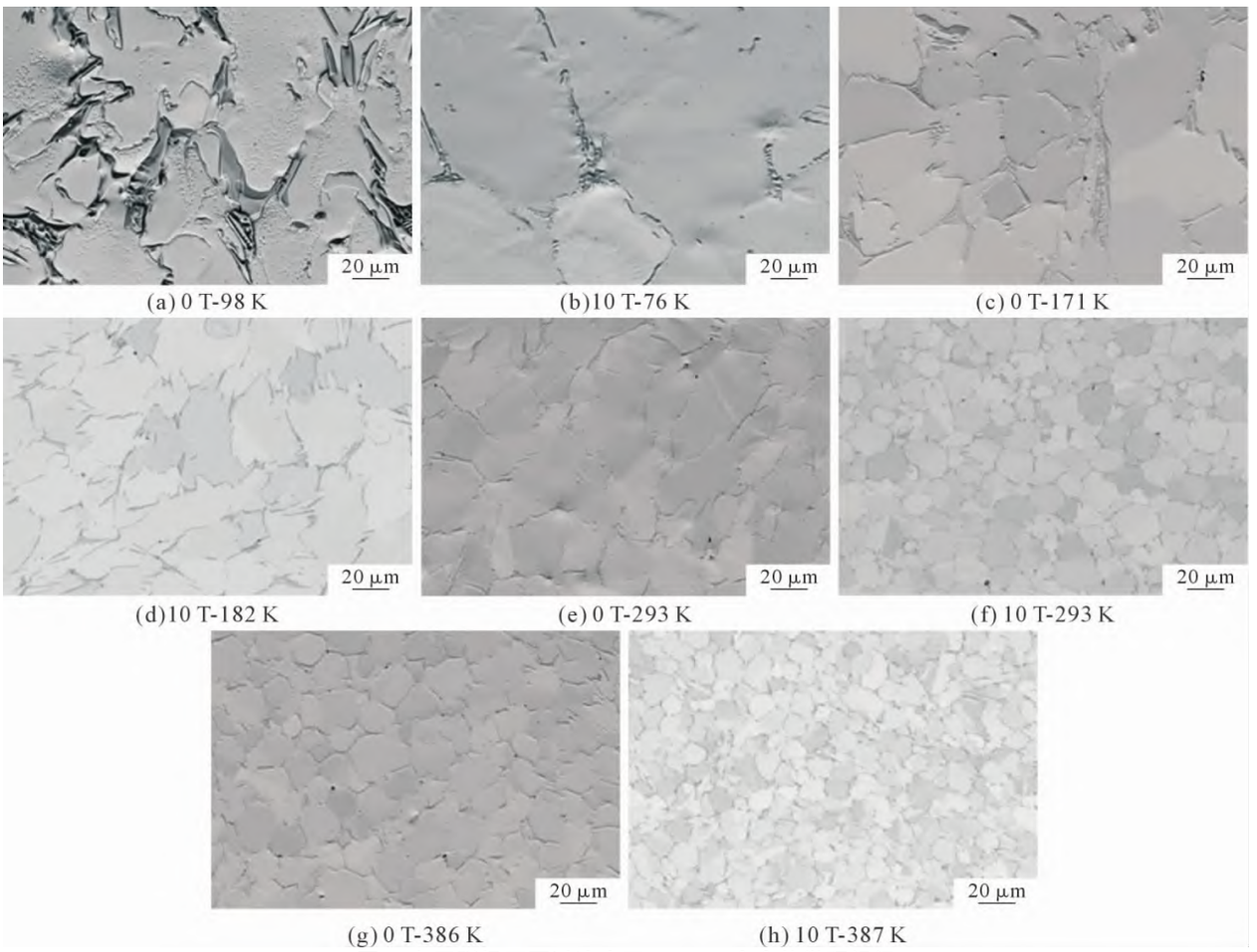


图 1 有无磁场不同过冷度下 CrCoNi 合金的微观组织

Fig.1 Microstructures of CrCoNi alloy solidified at different undercoolings with or without magnetic field

图2是有无磁场下CrCoNi合金以不同过冷度凝固的晶粒尺寸对比图，由图可知，随着过冷度增大，磁场对晶粒尺寸的影响逐渐减弱。这可能是由于随着过冷度增大凝固时间随之缩短，从而使得磁场作用于凝固的时间也缩短。

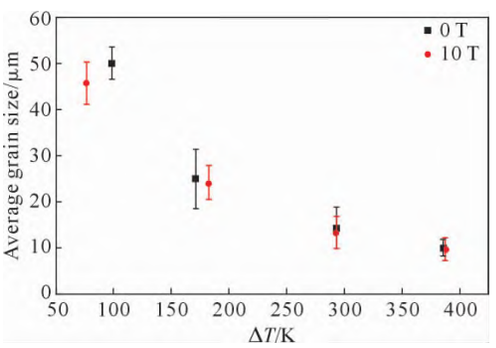


图 2 有无磁场下 CrCoNi 合金不同过冷度凝固的晶粒尺寸

Fig.2 Grain size of CrCoNi alloy solidified at different undercoolings with or without magnetic field

2.2 对合金力学性能的影响

采用本文处理方式所得该合金组织为FCC单相[21]，所以其塑性极为优异，压缩到70%的变形量时仍未发生断裂，故只列出其抗压屈服强度。

图3为有无磁场作用下CrCoNi合金以不同过冷度凝固后的室温压缩应力–应变曲线。分析得出无

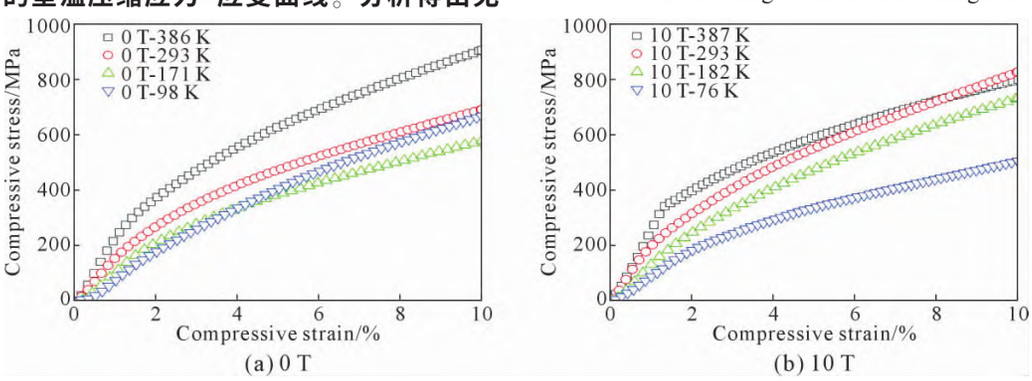


图 3 有无磁场下 CrCoNi 合金以不同过冷度凝固后的室温压缩应力–应变曲线

Fig.3 Compressive engineering stress-strain curve of CrCoNi alloy solidified at different undercoolings with and without magnetic field

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

磁场时，随着过冷度从98 K增加至386 K时，合金的屈服强度从162 MPa逐步增加到262 MPa。当引入10 T外加磁场后，随着过冷度从76 K增加到387 K时，合金的抗压屈服强度从180 MPa逐步增加到264 MPa。对比有无外加磁场材料性能可知，随着过冷度增大，磁场对抗压屈服强度的影响逐渐减弱，该现象与晶粒尺寸变化趋势一致。

基于以上讨论，首先对合金强化机理进行分析。由于CrCoNi中熵合金为单相合金，其强度主要取决于FCC晶粒尺寸。因此，其抗压屈服强度可由以下的Hall-Petch模型表示

$$\sigma_y=\sigma_0+k_y d^{-1/2} \tag{1}$$

式中，σ_y为合金的抗压屈服强度；σ_0为晶格摩擦应力，表示位错运动的起始应力(或晶格对位错运动的阻力)；k_y为强化系数（每个材料特有的常数)；d为平均晶粒直径。

因为合金为单相组织且晶粒无异常长大现象，所以可绘制Hall-Petch曲线（σ_y~$d^{-1/2}$)。图4为有无外加磁场不同过冷度下CrCoNi中熵合金抗压屈服强度与晶粒尺寸关系图，由Hall-Petch曲线截距可得无磁场时σ_0值为77 MPa，由斜率可得k_y值为582 MPa·μm$^{-1/2}$。施加10 T外加磁场后由Hall-Petch曲线截距可得σ_0值为101 MPa，由斜率可得k_y值为490 MPa·μm$^{-1/2}$。

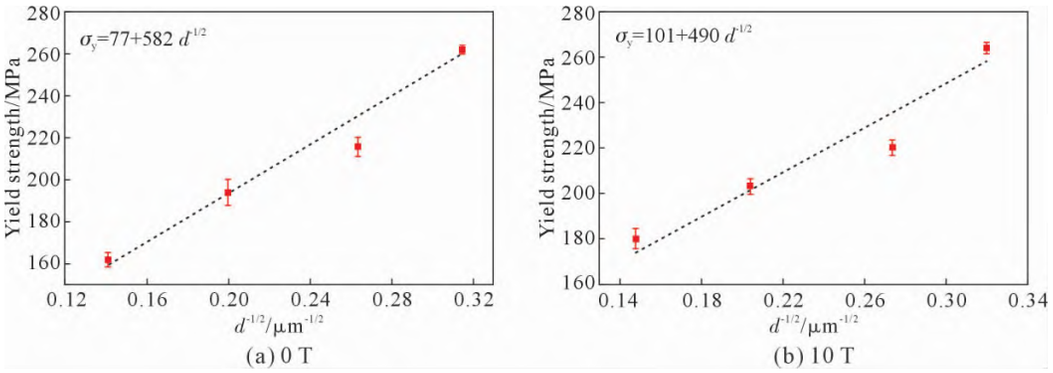


图 4 有无磁场不同过冷度下 CrCoNi 合金抗压屈服强度与晶粒尺寸的关系

Fig.4 Compressive yield strength as a function of grain size of CrCoNi alloy at different undercooling and with or without magnetic field

图5为CrCoNi合金以不同过冷度凝固时有无磁场导致的硬度变化对比。无磁场时，当过冷度从98 K增加至386 K后，合金的维氏硬度逐步从164 HV增加至213 HV。引入10 T磁场时，当过冷度从76 K增加至387 K后，合金的维氏硬度逐步从173 HV增加至214 HV。无论有无外加磁场，增加凝固过程的过冷度都能提高合金的硬度。相近过冷度下，外加磁场会导致合金硬度升高，且随着过冷度的增加磁场对硬度的影响程度减弱，过冷度较大时，磁场对硬度影响几乎可以忽略不计，该现象与前文中磁场对晶粒尺寸和抗压屈服强度的影响趋势一致。

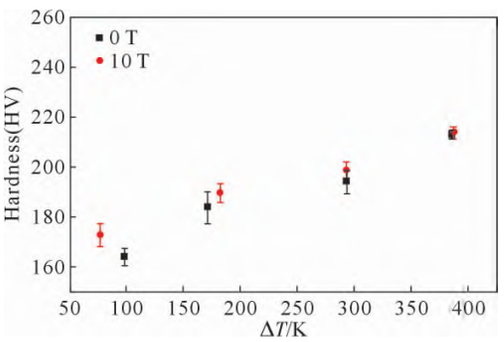


图 5 有无磁场下 CrCoNi 合金不同过冷度凝固时的硬度图

Fig.5 The hardness of CrCoNi alloy solidified at different undercoolings with and without magnetic field

3 结论

(1)无外加磁场时，随着过冷度从98 K提高到386 K，合金的平均晶粒尺寸从50.1 μm大幅降低至10.1 μm。推测原因为晶体的生长初期，空隙和溶质的积累会引起重熔过程，从而导致晶粒细化。

(2)施加10 T磁场时，由于热电磁力的作用导致晶粒细化，使得晶粒尺寸比无磁场时更小一些，且随着过冷度增大，磁场对晶粒尺寸的影响逐渐减弱。合金76 K过冷度下凝固的平均晶粒尺寸为32.8 μm，之后随着过冷度增加到387 K，平均晶粒尺寸减小至9.7 μm。

(3)增加过冷度和施加磁场都会导致晶粒细化，进而引起CrCoNi中熵合金强度和硬度都得到不同程度的提升。无磁场时，随着过冷度从98 K增加至386 K，合金的抗压屈服强度从162 MPa逐步增加到262 MPa。施加10 T磁场时，随着过冷度从76 K增加到387 K，合金的抗压屈服强度从180 MPa逐步增加到264 MPa。磁场对材料强度和硬度的影响趋势与其对晶粒尺寸的影响趋势一致，即随着过冷度增

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

大，磁场对强度和硬度的影响逐渐减弱。

(4)由于CrCoNi中熵合金为单相合金，其强度主要取决于FCC晶粒尺寸。因此，CrCoNi中熵合金的抗压屈服强度可由Hall-Petch模型定量计算。无磁场时，不同过冷度下合金的σ_0值为77 MPa，斜率k_y值为582 MPa·μm$^{-1/2}$。施加10 T磁场后，不同过冷度下合金的σ_0值为101 MPa，斜率k_y值为490 MPa·μm$^{-1/2}$。施加磁场后σ_0值增加，k_y值减小。该结果进一步表明，随着过冷度增大，磁场对抗压屈服强度的影响逐渐减弱。

参考文献：

[1] 李洪超，王军，袁睿豪，等. AlCoCrFeNi系高熵合金的强化方法研究[J]. 材料导报，2021, 35(17): 17010-17018.

[2] 刘源，李言祥，陈祥，等. 多主元高熵合金研究进展[J]. 材料导报，2006, 20(4): 4-6, 14.

[3] 焦东，袁子洲，张香云. 面心立方结构高熵合金研究进展[J]. 铸造技术，2019(9): 1008-1011.

[4] 刘俊鹏. CoCrFeNi系面心立方高熵合金的低温变形机制及锯齿流变行为[D]. 北京：北京科技大学，2018.

[5] 李洪超，王军，赵萌萌，等. 非等原子比AlCoCrFeNi高熵合金组织及力学性能研究[J]. 铸造技术，2022, 43(1): 1-5.

[6] 赵燕春，李暑，李春玲，等. 热处理对铁基中熵合金微观结构及力学性能的影响[J]. 材料导报，2022, 36(1): 117-121.

[7] YEH J W, CHEN Y L, LIN S J, et al. High-Entropy Alloys-A New Era of Exploitation[J]. Materials Science Forum, 2007, 560: 1-9.

[8] 何峰. Ni-Co-Cr-Fe基高熵合金的相稳定性与强韧化[D]. 西安：西北工业大学，2019.

[9] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, THURSTON K V, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10602.

[10] ZHANG Z, SHENG H, WANG Z, et al. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy [J]. Nature Communications, 2017, 8: 14390.

[11] NIU C, LAROSA C R, MIAO J, et al. Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1363.

[12] FREY N A, PENG S, CHENG K, et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38 (9): 2532-2542.

[13] YAMAMOTO I, ISHIKAWA K, MIZUSAKI S, et al. Magneto-thermodynamic effects in chemical reactions [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41(1R): 416.

[14] FUJIWARA M, OKI E, HAMADA M, et al. Magnetic orientation and magnetic properties of a single carbon nanotube [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(18): 4383-4386.

[15] LIN Y C, LEE H S. Machining characteristics of magnetic force-assisted EDM[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(11): 1179-1186.

[16] SHEIKHOLESLAMI M, ARABKOOHSAR A, SHAFEE A, et al. Second law analysis of a porous structured enclosure with nano-enhanced phase change material and under magnetic force[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 140 (5): 2585-2599.

[17] OGUNTALA G, SOBAMOWO G, ABD-ALHAMEED R. A new hybrid approach for transient heat transfer analysis of convective-radiative fin of functionally graded material under Lorentz force[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2020, 16: 100467.

[18] DAVIDSON P. Magnetohydrodynamics in materials processing[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1999, 31(1): 273-300.

[19] MOLOKOV S, MOREAU R D, MOFFATT H K. Magnetohydrodynamics: Historical evolution and trends [M]. Berlin: Springer, 2007.

[20] HAYASHI H. Introduction to dynamic spin chemistry: magnetic field effects on chemical and biochemical reactions [M]. Singapore World Scientific Publishing Company, 2004.

[21] HU G W, ZENG L C, DU H, et al. Tailoring grain growth and solid solution strengthening of single-phase CrCoNimedium-entropy alloys by solute selection [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 54: 196-205.

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