DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4003

深过冷 Co–B 合金外源触发形核行为及组织研究

张瑶清[1,2],卜　凡[1,2],张垚君[1,2],程宇豪[1],贺一轩[1,2],王　军[1],李金山[1]

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,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)

摘　要:合金的形核机制及其控制方法是凝固理论的重要研究领域之一。触发形核方式可自主控制形核过冷度,对研究形核理论及组织演变具有极大帮助。但熔体具有亚稳性,在实际处理时,外源性杂质引入熔体后将作为触发形核异质点,改变过冷度 ΔT 和再辉度 ΔT_R,显著影响后续凝固行为,该种现象更为普遍。本文通过玻璃包覆结合循环过热过冷方式,获得两类不同形核模式凝固的 $Co_{80}B_{20}$ 合金。自发形核模式下,ΔT 及 ΔT_R 分别为 280 和 199 K,组织组成为 Co/Co_3B 细小规则共晶。外源性触发形核模式下,ΔT 和 ΔT_R 降至 122 和 21 K。组织转变为初生 Co 枝晶及晶间的 $Co_{23}B_6$ 基体相。外源性杂质将降低 $f(\theta)$,减小临界形核半径,降低 ΔT,使得组织更加不均匀,在实际的熔体处理过程中应予以控制。

关键词:形核模式;Co-B 合金;凝固行为;微观结构

中图分类号:TG111.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)03-0300-09

Exogenously Triggered–nucleation Behavior and Microstructure of Undercooled Co–B Alloys

ZHANG Yaoqing[1,2], BU Fan[1,2], ZHANG Yaojun[1,2], CHENG Yuhao[1], HE Yixuan[1,2], WANG Jun[1], LI Jinshan[1]

(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)

Abstract: The nucleation mechanism of alloys and control methods are important research areas for solidification theory. The triggered nucleation method can autonomously control the undercooling degree of nucleation, which is highly useful for studying nucleation theory and microstructure evolution. However, the melt is metastable. In the actual treatment, the introduction of exogenous impurities into the melt will be used as a heteroamorous point for triggered nucleation, changing the undercooling degree ΔT and remelting degree ΔT_R, and further significantly affecting the subsequent solidification behavior, which is more common. In this paper, two types of $Co_{80}B_{20}$ alloys solidified via different nucleation modes were obtained by glass coating combined with cyclic superheating and undercooling. In the spontaneous nucleation mode, ΔT and ΔT_R are 280 and 199 K, respectively, and the microstructure is composed of a fine, regular eutectic Co/Co_3B. In the exogenously triggered nucleation mode, ΔT and ΔT_R decrease to 122 and 21 K, respectively. The microstructure is transformed into primary Co dendrites and intergranular $Co_{23}B_6$ matrix phases. Exogenous impurities reduce $f(\theta)$, the critical nucleation radius and ΔT, increasing the inhomogeneity of the structure, which should be controlled during actual melt treatment.

Key words: nucleation mode; Co-B alloys; solidification behaviour; microstructure

凝固是一类普遍的液固相变现象,在工业生产到固体物理研究等众多领域中起着十分重要的作用[1-2]。大多数金属材料的制备过程中都要经历凝固过程,凝固过程直接影响材料的微观组织结构和成

收稿日期:2024-01-03

基金项目:国家自然科学基金(52104386,52127807);凝固技术国家重点实验室自主课题(2022-TS-08)

作者简介:张瑶清,2000 年生,硕士研究生.研究方向为金属熔体结构,凝固行为及组织性能调控研究.Email: zyq57612022@163.com

通讯作者: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:张瑶清,卜凡,张垚君,等.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, et al. Exogenously triggered-nucleation behavior and microstructure of undercooled Co-B alloys [J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 300-308.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

分分布，进而影响金属材料性能。形核作为凝固过程的初始阶段，决定相生成的次序，对后续凝固组织及合金性能具有重要影响。因此针对熔体的形核过程，研究形核机制及其控制方法不仅是合金凝固理论的重要研究领域之一[3-5]，也对冶金技术及高品质高性能合金材料开发具有重要工程指导意义。

熔体中存在着诸多原子团簇，其随着热运动而不断聚合、消散，当熔体温度降至熔点以下，即存在过冷度时，在局部团簇结构、溶质成分及能量起伏作用下，过冷熔体中某些原子团簇体积达到临界值，成为稳定晶胚而进行形核。晶体的形核行为通常采用经典形核理论描述，将其分为均匀形核和非均匀形核两类。深过冷技术可通过玻璃包覆除杂及熔体热历史参量(过热温度、保温时间、加热/冷却速率等)有效调节，从而实现过冷熔体在宽温度范围内均匀形核及非均匀形核[6-7]。一般认为通过热历史的控制，在低过冷度下呈现非均匀形核，而在高过冷度下呈现均匀形核，其过冷度和形核的关系可用经典形核理论完美描述。

但熔体本身具有亚稳性，在高过冷条件下，仍然可能由于异质结构的引入而发生非均匀成核，其中一类是不改变过冷度，即通过原子针等，主动改变熔体中晶胚类型，在特定过冷度下实现触发形核，该种形核是熔体本身的热历史和异质形核基体作为外源晶胚共同影响的结果。在这方面，Wang 等[8]利用外部触发的方法研究了 Ge-Ni 合金的形核过程及凝固组织；Herlach 等[9]利用针触发的方法得到显微组织大大细化了的合金；孙玉峰等[10]利用 Cu 原子簇触发形核的方法研究了深过冷 Ag-Ge 合金组织演变。上述研究者利用触发形核的方法，自由控制得到特定过冷度的合金组织，进一步了解深过冷合金形核及组织演变的基础问题。另一类更为普遍的情况则是在不断的熔体循环处理中，由于偶发因素如氧气溶入熔体形成氧化物等杂质，使得合金形核过冷度降低，形成非均匀的组织结构，该过冷度不可自由控制，主要是异质形核基体改变原有热历史的作用结果。这说明即使在相同热历史条件下，外源性因素依然可影响形核类型，降低形核过冷度。在该情况下，外源性因素对于过冷度的影响以及与形核间的关系，以及不同的形核类型对于凝固行为和组织演变的影响及其模型需要进一步探究。

Co-B 二元合金是研究过冷微观结构演变的良好候选材料，其微观结构对过冷度的依赖性是多方面的。利用深过冷处理得到的 Co-B 合金可以获得不同的过冷度[11]，从而丰富过冷组织控制手段。本文主要以 $Co_{80}B_{20}$ 过共晶合金为例，对相同热历史的两种熔体进行多次过热过冷循环，直至其中一种熔体由于外源杂质引入而发生过冷度变化的形核行为，使两类熔体获得不同的凝固组织，并进一步探究外源性因素对于形核过冷度及其凝固行为和微观组织的影响规律和机制。

1　实验材料与方法

将纯度高于 99.99%的纯 Co 块体和纯 B 颗粒作为原材料，采用高纯氩气气氛下的真空电弧熔炼法制得成分为 $Co_{80}B_{20}$ 的合金母锭。在熔炼过程中，需先将铜模中心的纯钛熔融，以吸收炉膛内残余的氧气，并需将熔炼的母锭翻转、重熔 3~5 次以保证成分均匀。采用电火花切割方式将合金母锭切割为若干 10 mm×10 mm×10 mm 的立方块，打磨并超声清洗表面以去除表面杂质与氧化物等。从中选取 2 个方块用于后续过冷处理实验，分别标记为样品 A 和 B。

将两个样品分别放入高纯石英玻璃管中，在其表面均匀覆盖 B_2O_3 玻璃，其中该硼化物玻璃已提前在 800 ℃下退火 6 h，以除去玻璃中的水汽杂质。随后将装好样品的石英玻璃管放入自行设计的强磁场材料处理平台装置中，该装置工作原理可参见文献[12]。利用红外测温仪和磁测量天平装置，分别测量合金熔体在加热冷却过程中的温度和磁化强度实时的变化，并将原位测量数据上传至电脑加以分析。实验中，对两类样品采用的处理参数如下：首先以 0.15 K/s 加热速率升温至 1 700 K，样品完全熔化(其熔点约 1 406 K)，保温 5 min，之后以同样速率冷却至 1 073 K，该过程中曲线上将出现再辉峰，对应于熔体的形核生长，计算得到合金的形核过冷度 ΔT，多次循环直至获得大的稳定过冷度。对于样品 A，当获得大过冷度后即取出淬火，而对于样品 B，则继续增加循环次数，当熔体过冷度突降并再次达到稳定后将样品取出淬火。

对以上两类过冷凝固后的样品用电火花切割，分别得到平行磁场方向和垂直磁场方向的两个截面，依次使用 400#~2000# 砂纸将待观察面打磨至无明显划痕，随后进行机械抛光和去应力抛光。使用 DX2700 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品成分。使用 ZEISS Sigma 300 扫描电子显微镜(SEM)对不同样品的不同截面显微组织进行观察，并用电子背散射衍射仪(EBSD)测得样品的相图与反极图，分析样品相组成及其取向。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2 实验结果及讨论

图 1 为两组样品每次循环对应的过冷度情况。同样为 0.15 K/s 的冷却速率下，两组样品在循环初期过冷度逐步攀升，经过一定的循环次数后，过冷度能稳定到 280 K 左右。其中 1 组样品 A 在循环后期一直保持 280 K 的大过冷状态，认为没有外界因素影响形核过程，该样品所经历的是自发形核。样品 B 在循环后期过冷度发生异常突变迅速降至 135 K，认为外界因素变化，可能引入了氧化带来的杂质，使形核方式由自发形核转变为触发形核。

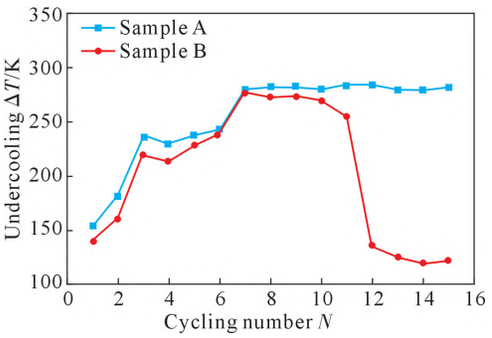

图 1 $Co_{80}B_{20}$ 合金不同循环对应的过冷度图

Fig.1 Cycling number-undercooling degree curve of the $Co_{80}B_{20}$ alloy

在 3 T 磁场强度，30.98 T/m 的外场下，获得了两组 $Co_{80}B_{20}$ 合金熔体的加工历史和相应的凝固行为曲线。两组样品末次循环的曲线分别如图 2~3 所示。以 0.15 K/s 的加热速率将样品加热至约 1 700 K，保温 5 min 后以相同的速率将其冷却，由于该原位测量平台中温度计的限制，只采集 1 073 K 以上的温度与相应的磁化强度数据。如图 2a 和图 3a 所示，两组样品在加热过程中，磁化强度均随温度的上升而增大，冷却初期，磁化强度均随温度的下降而减小，变化趋势无明显差异。

如图 2b 所示，自发形核熔体在冷却到 1 095 K 时开始形核，过冷度为 280 K，相应的磁化强度值在形核之前已有增大的趋势，表明在形核前发生了铁磁性相的少量预形核[13]。初生的铁磁性相应使磁化强度值迅速增大。根据居里–外斯定律，温度的升高会使磁化强度减小。再辉使温度迅速升至 1 294 K，再辉度高达 199 K，故此温度的影响占主导地位，磁化强度先短暂地减小[14]。之后磁化强度迅速增大，对应铁磁性相的爆发形核，经 78 s 凝固过程后冷却速率又恢复恒定。如图 2c 所示，冷却曲线在经历再辉后磁化强度值先下降后迅速上升，表明发生了重熔。如图 2d 所示，该熔体发生了结构转变，发生熔体结构转变更容易获得大的过冷度，自发形核样品能够获得 280 K 的大过冷与此相关。

如图 3b 所示，触发形核熔体在冷却到 1 243 K 时开始形核，过冷度为 122 K，产生的初生铁磁性相使磁化强度增加。再辉仅使温度升高至 1 263 K，再辉度为 21 K，温度对磁化强度的影响也随之减弱，随后的凝固过程中铁磁性相持续析出，磁化强度值持续增大，即磁化强度值是两段式上升，与自发形核出现磁化强度降低的现象有较大差异。凝固时间为 91 s，符合过冷度减小的情况下凝固时间延长的规

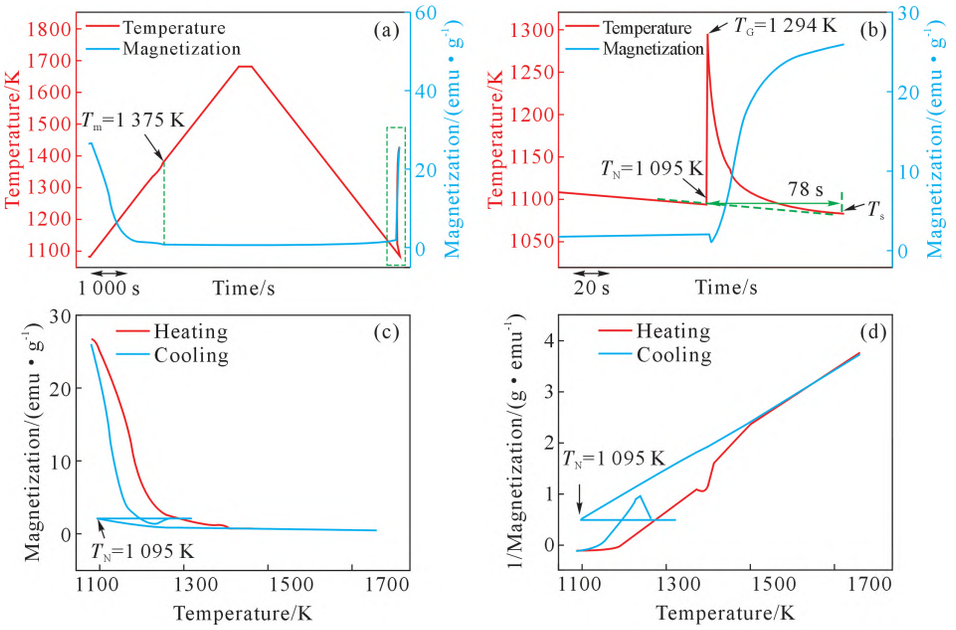

图 2 自发形核样品热历史与凝固行为曲线分析：(a) 温度与磁化强度关于时间的曲线，(b) 图(a)虚线框放大图，(c) 磁化强度–温度曲线，(d) 反磁化强度–温度曲线

Fig.2 Melt processing history and corresponding solidification behavior of the spontaneous nucleation sample: (a) temperature and magnetization as a function of time, (b) enlarged area of the dashed square in (a), (c) M-T curve, (d) 1/M-T curve

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

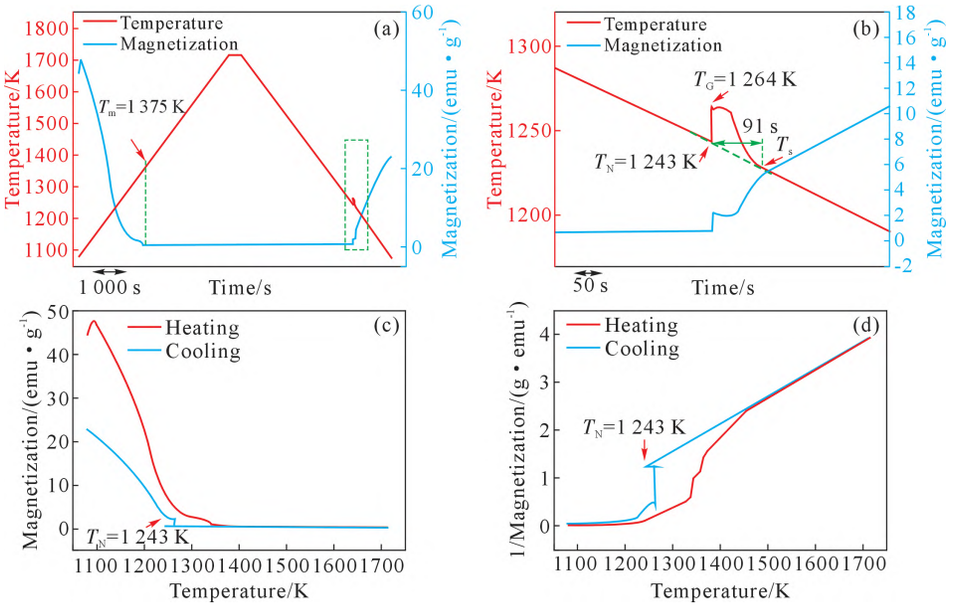

图 3　触发形核样品热历史与凝固行为曲线分析：(a) 温度与磁化强度关于时间的曲线，(b) 图(a)虚线框放大图，(c) 磁化强度–温度曲线，(d) 反磁化强度–温度曲线

Fig.3　Melt processing history and corresponding solidification behavior of the triggered nucleation sample: (a) temperature and magnetization as a function of time, (b) enlarged area of the dashed square in (a), (c) *M-T* curve, (d) 1/*M-T* curve

律。如图 3c 所示，冷却曲线在经历再辉后磁化强度值直接增大，没有观察到重熔现象，这与再辉度减小有关。如图 3d 所示，该熔体亦发生了结构转变，然而实际过冷度却远小于自发形核样品，说明形核类型对过冷度的影响大于熔体结构转变。

图 4 为两种样品沿磁场方向和垂直磁场方向的 XRD 图谱。自发形核样品相组成为 FCC-Co、HCP-Co 和 Co_3B，其中 Co_3B 的峰强度最高；触发形核样品相组成同样为 FCC-Co、HCP-Co 和 Co_3B，但 FCC-Co 的峰强度最高。在 Co-B 合金中，由于面心立方结构简单，形核取向较高，且与金属间化合物相比，FCC-Co 相作为固溶体相在成核时具有优先权，因此 FCC-Co 会作为初生相析出，组织占比不会过大，推测此处为与 FCC-Co 晶格参数接近的 $Co_{23}B_6$ 相未被正确标定[15]。两种样品沿磁场方向和垂直磁场方向上 XRD 衍射峰的强度未见明显变化，说明该状态的合金未产生明显的择优取向。

对于自发形核样品，其平行磁场方向组织如图 5 所示。该样品为均匀细密的规则共晶组织，共晶尺寸约 300~500 nm。图 5c 分别用蓝色、绿色和黄色来标记 HCP-Co、FCC-Co 和 Co_3B，由此可知对应 SEM 图中灰白色组织为 HCP-Co 或 FCC-Co，灰黑色组织为 Co_3B，即规则共晶为 Co 和 Co_3B。其中 HCP-Co 是 FCC-Co 发生固态相变转变而来的，由于固态相变很难完全进行，因此共晶组织中两种类型的 Co 同时存在，这也导致了 IPF 图中完全随机的取向分布。自发形核样品垂直磁场方向组织如图 6 所示。组织仍为均匀细密的规则共晶 Co 及 Co_3B，与沿磁场方向无明显差异，然而在 IPF 中可以观察到大量的共晶团簇，每个团簇中取向相同，但团与团之间的取向不同。

对于触发形核样品，其平行磁场方向组织如图 7 所示。该样品由初生枝晶相和基底相组成。图 7c 分别用蓝色、绿色和黄色来标记 HCP-Co、FCC-Co和

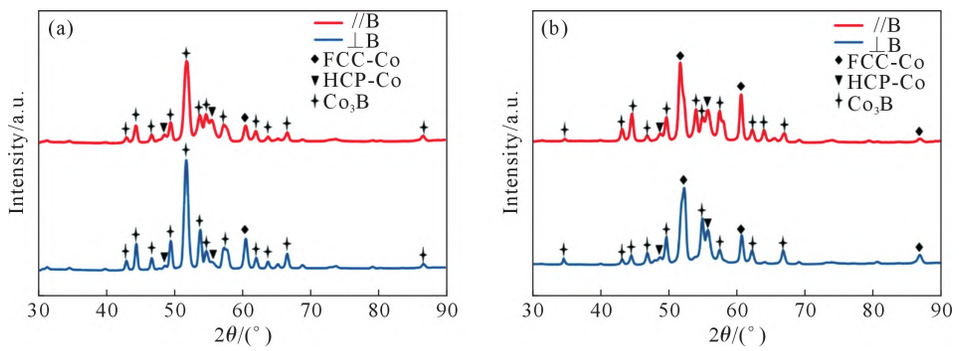

图 4　$Co_{80}B_{20}$ 合金 XRD 图谱：(a)自发形核，(b)触发形核

Fig.4　XRD patterns of the $Co_{80}B_{20}$ alloy: (a) spontaneous nucleation, (b) triggered nucleation

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

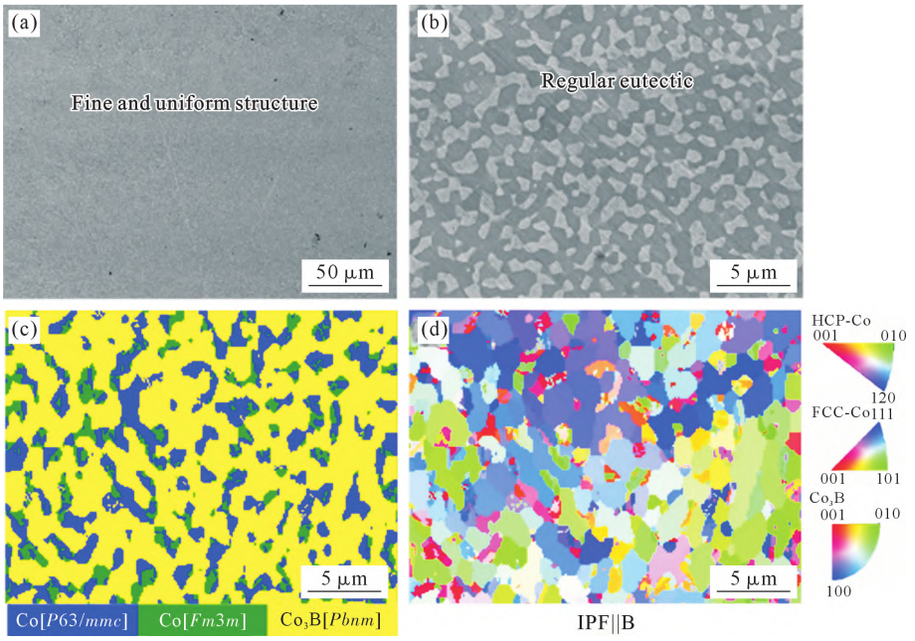

图 5 自发形核样品平行磁场方向微观组织与 EBSD 分析：(a) 低倍 SEM 图，(b) 高倍 SEM 图，(c) 相图，(d) 反极图

Fig.5 Longitudinal (parallel to the direction of magnetic field) microstructure and EBSD analysis of the spontaneous nucleation sample: (a) SEM image under low magnification, (b) SEM image under high magnification, (c) phase map, (d) IPF map

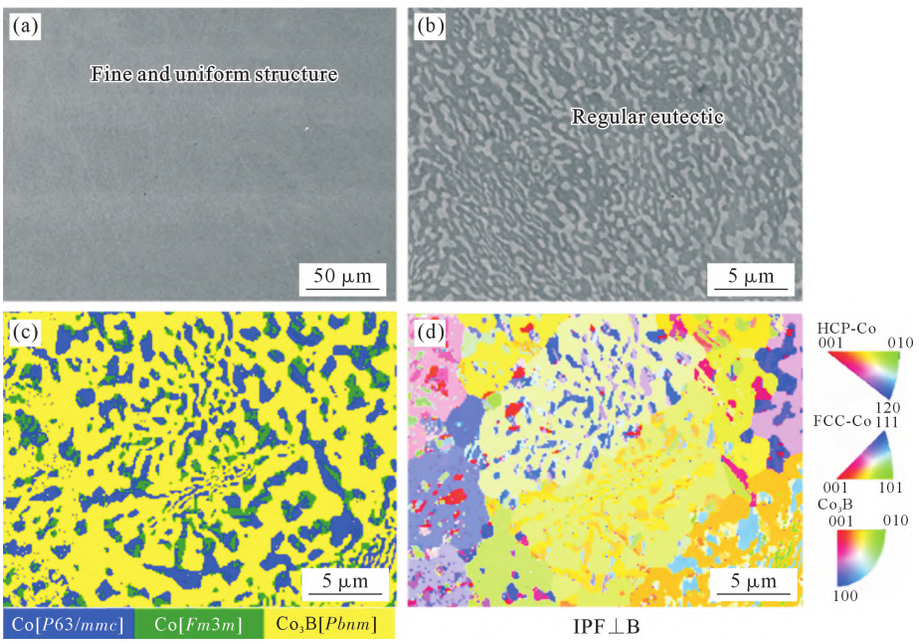

图 6 自发形核样品垂直磁场方向微观组织与 EBSD 分析：(a) 低倍 SEM 图，(b) 高倍 SEM 图，(c) 相图，(d) 反极图

Fig.6 Lateral (vertical to the direction of magnetic field) microstructure and EBSD analysis of the spontaneous nucleation sample: (a) SEM image under low magnification, (b) SEM image under high magnification, (c) phase map, (d) IPF map

Co_3B，由此可知 SEM 图中灰白色初生相为HCP-Co，灰黑色基底为 FCC-Co，此外还有少量的 Co_3B 在组织中弥散分布。在初生相为粗大枝晶 Co 的情况下，基底理论上应为含 B 元素较多的金属间化合物。参考相关文献可知，$Co_{23}B_6$ 与 FCC-Co 均为面心立方结构，两者具有相同的 225 空间群，$Co_{23}B_6$ 晶胞的晶格常数(a=10.491 2 Å)[16]恰好是 FCC-Co 晶胞的晶格常数(a=3.54 Å)[17]的 3 倍，这两个相周期性地重复相同的几何对称结构，通过 EBSD 技术无法识别，实际基底应为 $Co_{23}B_6$ 相，而初生枝晶中确实为固态相变不彻底保留下的 FCC-Co 相。由此也可说明基底中少量弥散分布的 Co_3B 可能是 $Co_{23}B_6$ 分解得到的。同时也可合理的解释实际组织中初生相占比低于基体相，而 XRD 谱图中 FCC-Co 相占据最强峰的原因。由于 $Co_{23}B_6$ 具有较高的磁化率，因此在图 7d IPF 图中可以观察到基底有着统一的取向。同样的，由于 HCP-Co 来源于 FCC-Co 的固态相变，因此具有完全随机的取向。触发形核样品垂直磁场方向组织如图 8 所示，组织仍为初生枝晶 FCC-Co 相和HCP-Co 相，基底为 $Co_{23}B_6$ 相，基底上弥散分布少量 Co_3B相，组织形

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

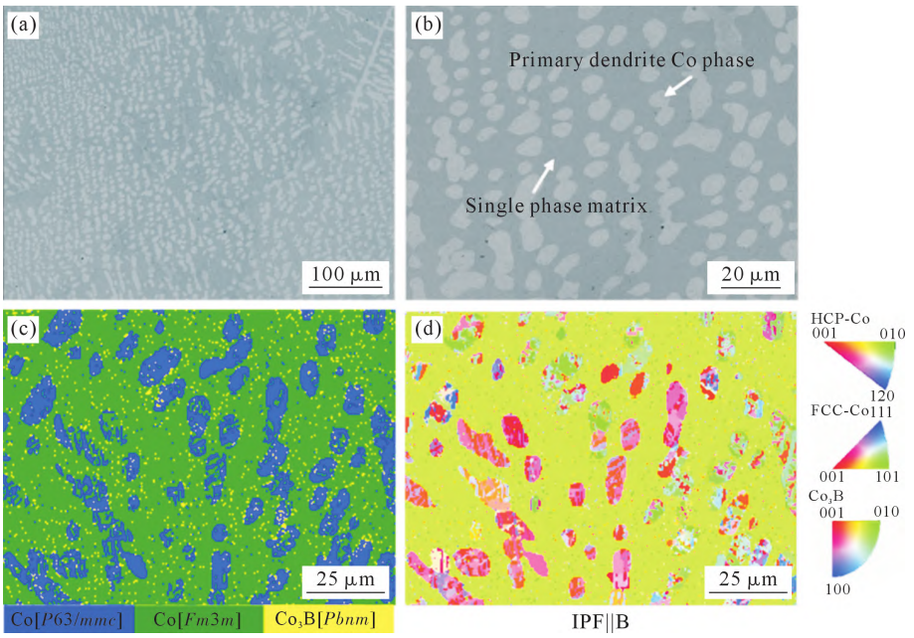

图 7 触发形核样品平行磁场方向微观组织与 EBSD 分析：(a) 低倍 SEM 图，(b) 高倍 SEM 图，(c) 相图，(d) 反极图

Fig.7 Longitudinal (parallel to the direction of magnetic field) microstructure and EBSD analysis of the triggered nucleation sample: (a) SEM image under low magnification, (b) SEM image under high magnification, (c) phase map, (d) IPF map

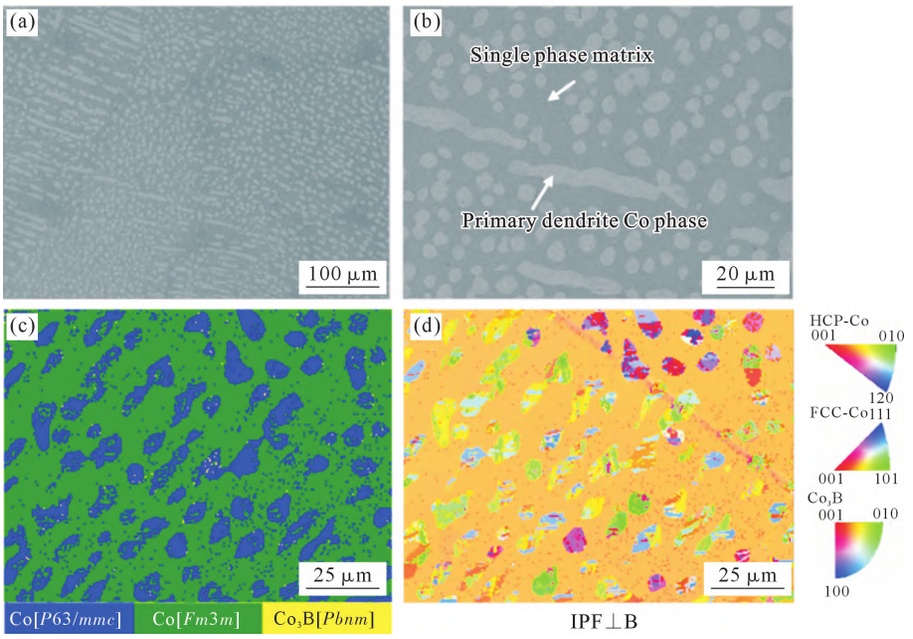

图 8 触发形核样品垂直磁场方向微观组织与 EBSD 分析：(a) 低倍 SEM 图，(b) 高倍 SEM 图，(c) 相图，(d) 反极图

Fig.8 Lateral (vertical to the direction of magnetic field) microstructure and EBSD analysis of the triggered nucleation sample: (a) SEM image under low magnification, (b) SEM image under high magnification, (c) phase map, (d) IPF map

貌与沿磁场方向基本一致，IPF 图亦显示出一样的取向特征，即基底有统一的取向而初生相完全随机。

结合凝固曲线与组织表征可分析出两种熔体的凝固路径。自发形核熔体的凝固路径为：在非平衡凝固中达到满足形核条件的过冷度后有少量的初生 FCC-Co 相析出，再辉引起的重熔又使其消失，因此凝固组织中无明显初生相，随后 FCC-Co 和 Co_3B 共晶迅速形核生长。凝固完成后的降温过程中大量的 FCC-Co 发生固态相变转化为 HCP-Co。高过冷度下 FCC-Co/Co_3B 异常共晶的形成原因为：当过冷度极高时，初生 FCC-Co 相过饱和，溶质较多，与低过冷度相比，凝固时间缩短，原子的扩散在很大程度上被削弱，FCC-Co 和 Co_3B 相的生长速度比低过冷度时更快[13]。

触发形核熔体的凝固路径为：首先生成FCC-Co相，由于形核产生的热量导致温度升高，在过冷度以及磁场强度适当的条件下，生成亚稳相 $Co_{23}B_6$ 并在降温过程中大部分得以保留，少部分分解为 Co_3B 和 Co，降温过程中亦发生了 FCC-Co 转变为HCP-Co 的固态相变。以往研究表明[13]，相选择的类型很大程

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度上取决于过冷度，在 Co-B 共晶合金中，调控过冷度可获得不同的组织类型，其中在 150 K 的过冷度下可获得 $Co_{23}B_6$ 基底相，这与本实验现象相符。

两种不同的形核模式可导致过冷度 ΔT 的显著变化，这可通过经典形核理论中的相应公式予以论证。如图 9 所示为过冷熔体中所存在的最大相起伏尺寸 r_{max} 与过冷度的关系(蓝线)，以及样品 A 和 B 的临界形核半径 r^* 与过冷度的关系曲线(黑线和红线)。由于外源性杂质引入提供了形核基体，故样品 B 过冷时，先析出相的临界形核功将乘以 $f(\theta)$系数，从而相较于样品 A 无杂质引入的情况下较低，进而使样品 B 的临界形核半径降低，相应的曲线相较样品 A 下移。两条曲线的交点所对应的过冷度 ΔT^* 为临界过冷度，显然只有当 $\Delta T \geqslant \Delta T^*$ 时才能形核。图示样品 B 的形核过冷度区间要大于样品 A，即外源性杂质引入后，熔体可以在更低的过冷度下形核。这与本实验现象相符。

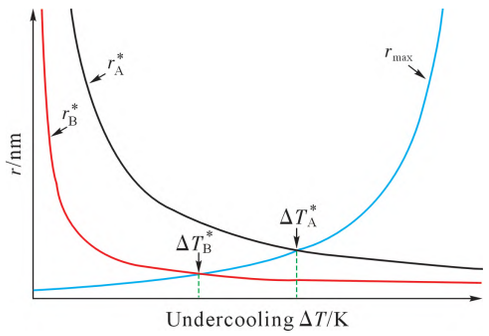

图 9 最大晶胚尺寸和临界形核半径随过冷度的变化
Fig.9 Maximum embryo size and critical nucleation radius with respect to undercooling

进一步参照经典形核理论分析上述两种形核模式，熔体凝固的稳态形核速率 I_{SS} 可表示为[18]：

$$I_{SS}=k_B T\xi N_A \exp(-\Delta G^* f(\theta)/k_B T)/(3\pi\eta(T)a_0^3) \quad (1)$$

式中，k_B 为 Boltzmann 常数；N_A 为 Avogadro 常数；对于自发形核 $\xi=1$，$f(\theta)=1$，而对于触发形核 $\xi=10^{-13}$，$f(\theta)<1$；a_0 为平均原子间距离。熔体黏度 $\eta(T)$可表示为：

$$\eta(T)=\eta_0 \exp(-B/(T-T_{og})) \quad (2)$$

式中，η_0 和 B 为常数；T_{og} 为理想的玻璃化转变温度，$T_{og}\approx 0.35T_m$，T_m 表示熔点。活化能 ΔG^*可表示为：

$$\Delta G^*=16\pi[\sigma(T)]^3/[3(\Delta G_v)^2] \quad (3)$$

液固界面自由能差值 ΔG_v 可表示为：

$$\Delta G_v=\Delta S_f \Delta T-\Delta C_P \Delta T^2(1-\Delta T/6T)/2T \quad (4)$$

式中，ΔS_f 表示熔化熵；ΔC_P 表示熔化温度下的固液比热差；$\Delta T=T_m-T$。固液界面能 σ 可表示为：

$$\sigma(T)=\alpha \Delta S_f T/(N_A V_m^2)^{1/3} \quad (5)$$

式中，α 为取决于晶体结构的 Turnbull 常数；V_m 为摩尔体积。基于式(1~5)，结合表 1 可得到单变量函数 $I_{SS}(T)$。

表1 用于计算的$Co_{80}B_{20}$合金物理参数
Tab.1 Physical parameters of the $Co_{80}B_{20}$ alloy used for calculations

Parameters	Sample A	Sample B	Reference
ΔS_f/(J·mol^{-1}·K^{-1})	11.68	11.68	This work
Δc_p/(J·mol^{-1}·K^{-1})	18	18	This work
T_m/K	1 375	1 375	This work
V/m^3	1.001×10^{-7}	8.319×10^{-8}	This work
t/s	78	91	This work
V_m/m^3	5.546×10^{-6}	5.546×10^{-6}	This work
η_0/(Pa·s)	0.004	0.004	[19]
B/K	2 000	2 000	[19]
a_0/m	2.3×10^{-10}	2.3×10^{-10}	[20]
α	0.86	0.86	[20]

根据以上公式计算得到不同 $f(\theta)$下的形核速率与温度的关系曲线如图 10 所示。$f(\theta)=1$ 对应自发形核，即 ΔT 大于 268 K 能够自发形核，这与实验结果一致。当 $f(\theta)$从 0.25 降至 0.15 时，ΔT 从 125 K 降至 95 K。由实验测得的触发形核样品 122 K 的过冷度结果可知，该情况下的触发形核 $f(\theta)$ 值应介于0.15~0.25 之间。同时计算结果表明，自发形核比触发形核具有更大的形核速率值，这是因为自发形核时样品中所有原子都是潜在的成核位点，而触发形核时只有那些与异相接触的原子才是潜在的成核位点[21]。

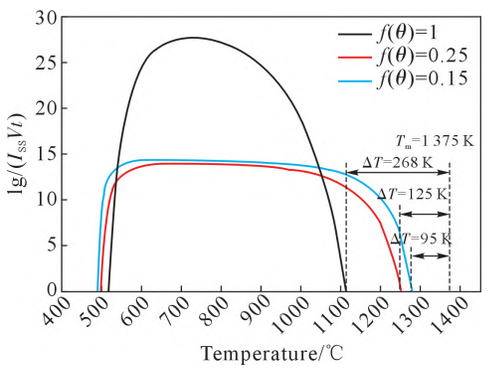

图 10 $Co_{80}B_{20}$ 熔体理论形核速率与温度曲线
Fig.10 The theoretical nucleation rate-temperature curve of the $Co_{80}B_{20}$ melt

过冷度直接影响着形核驱动力 ΔG_v 的大小，形核所需过冷度越小，说明越容易形核，即异质相的形核能力越强，可作为衡量触发形核这种方式形核能力的直观判据。形核是在微观尺度进行的过程，影响因素包含多个方面，如形核界面两侧的原子匹配、界面处微观结构、表面张力、界面前沿的熔体结构等。形核界面两侧的原子匹配情况可通过错配度反应[22]。错配度代表界面两侧原子间距的相对差值。错配度越大，界面处的弹性应变能越大，在热力学上越不稳定，形核阻力越大，异质相的形核能力越

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

差[23]。杨林等[24]研究表明，润湿性与晶格错配度具有相关性。对润湿角的测量发现 Al 熔体对不同取向的单晶氧化物的润湿性存在差异。比较连续的中间 Al 层对于润湿性有很大的改善，不存在中间层时，润湿性随着错配度的增加而变差。因此触发形核对应的 $f(\theta)$变化与熔体内的异质结构所形成的界面错配度有关。触发形核使 $f(\theta)$值从 1 降至 0.2 左右，可能是由于引入的氧化物与原有物相晶体结构接近，从而降低错配度，使形核更易于发生。

3　结论

(1)不同形核方式导致热处理参数相同的合金凝固行为不同。自发形核的熔体过冷度为 280 K，再辉度为 199 K，凝固时间为 78 s。此外该熔体发生明显再辉现象。而触发形核的熔体过冷度大幅降低为 122 K，再辉度仅为 21 K，凝固时间略有延长为 91 s。

(2)两种类型样品的凝固组织及形貌不同。自发形核样品的相组成为 FCC-Co、HCP-Co 和 Co_3B，组织形貌为两类 Co 与 Co_3B 组成的规则细密的共晶。而触发形核样品相组成为 FCC-Co、HCP-Co、$Co_{23}B_6$ 以及少量 Co_3B，组织形貌为初生 FCC-Co 以及后续大量固态相变产生的 HCP-Co 呈椭球状，均匀分布在基体 $Co_{23}B_6$ 上，此外少量 $Co_{23}B_6$ 分解产生的 Co_3B 弥散分布。

(3)经典形核理论计算证明，样品 A 的形核方式接近于 $f(\theta)=1$ 的自发形核，而样品 B 则为 $f(\theta)$介于 0.15 到 0.25 之间的触发形核样品，以上两种形核方式决定了样品 B 能比样品 A 在更小的过冷度下形核，样品 A 具有更高的形核速率。

参考文献：

[1] 翟薇，常健，耿德路，等. 金属材料凝固过程研究现状与未来展望[J]. 中国有色金属学报，2019, 29(9): 1953-2008.
ZHAI W, CHANG J, GENG D L, et al. Progress and prospect of solidification research for metallic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1953-2008.

[2] 李利，刘国元，王鹏云，等. 坡口形式和层间温度对船用 5083 球扁铝对接焊接头力学性能的影响[J]. 材料开发与应用，2021, 36(5): 72-75.
LI L, LIU G Y, WANG P Y, et al. Effect of groove type and interlayer temperature on mechanical properties of butt welded joint of 5083 spherical flat aluminum for ship[J]. Development and Application of Materials, 2021, 36(5): 72-75.

[3] TANG C G, HARROWELL P. Anomalously slow crystal growth of the glass-forming alloy CuZr[J]. Nature Materials, 2013, 12: 507-511.

[4] KIM B J, TERSOFF J, KODAMBAKA S, et al. Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth[J]. Science, 2008, 322(5904): 1070-1073.

[5] 翟薇，常健，耿德路，等. 金属材料凝固过程研究现状与未来展望[J]. 中国有色金属学报，2019, 29(9): 1953-2008.
ZHAI W, CHANG J, GENG D L, et al. Progress and prospect of solidification research for metallic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1953-2008.

[6] LIPPMANN S, FINK M, RETTENMAYR M. Experimental determination of the nucleation rate of melt in a solid solution[J]. Acta Materialia, 2014, 72: 32-40.

[7] KABAN I, KÖHLER M, RATKE L, et al. Interfacial tension, wetting and nucleation in Al-Bi and Al-Pb monotectic alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(18): 6880-6889.

[8] WANG W K, LIU R P, ZHOU Z H, et al. Nucleation in undercooled $Ge_{73.7}Ni_{26.3}$ alloy melt induced by Ni, Cu and Si clusters[J]. Materials Science Forum, 2000, 329-330: 5-12.

[9] HERLACH D M, ECKLER K, KARMA A, et al. Grain refinement through fragmentation of dendrites in undercooled melts[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 304-306: 20-25.

[10] 孙玉峰，刘晓芳，王育人，等. Cu 原子簇触发形核下的深过冷 Ag-Ge 合金组织演变研究[J]. 稀有金属材料与工程，2006, 35(5): 732-735.
SUN Y F, LIU X F, WANG Y R, et al. Microstructural evolution of the deeply undercooled Ag-Ge alloys with Cu atoms cluster triggered nucleation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(5): 732-735.

[11] 周杰，郭伟玲，王志远，等. 基于磁场作用下的金属凝固研究现状[J]. 中国表面工程，2022, 35(3): 154-169.
ZHOU J, GUO W L, WANG Z Y, et al. Research status of metal solidification based on magnetic field[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(3): 154-169.

[12] WANG J, HE Y X, LI J S, et al. 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.

[13] HE Y X, WU Y H, BU F, et al. Re-examination of the microstructural evolution in undercooled Co-18.5at.%B eutectic alloy[J]. Materials, 2022, 15(4): 1315.

[14] HE Y X, BU F, WU Y H, et al. Liquid state dependent solidification of a Co-B eutectic alloy under a high magnetic field[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116: 58-71.

[15] WEI X X, XU W, KANG J L, et al. Metastable $Co_{23}B_6$ phase solidified from deeply undercooled $Co_{79.3}B_{20.7}$ alloy melt[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 6436-6443.

[16] WEI C, WANG J, HE Y X, et al. The effect of high magnetic field on the microstructure evolution of a Cu-Co alloy during non-equilibrium solidification[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 515: 78-82.

[17] YU M T, LIU L L, WANG Q, et al. High coverage H_2 adsorption and dissociation on fcc Co surfaces from DFT and thermodynamics[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(11): 5576-5590.

[18] QIU X X, LI J S, WANG J, et al. Effect of liquid-liquid structure transition on the nucleation in undercooled Co-Sn eutectic alloy[J].

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Materials Chemistry and Physics, 2016, 170: 261-265.

[19] HERLACH D M, HOLLAND-MORITZ D, SCHENK T, et al. Undercoolability of pure Co and Co-based alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 271-276.

[20] THOMPSON C V, SPAEPEN F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts[J]. Acta Metallurgica, 1983, 31(12): 2021-2027.

[21] SCHENK T, HOLLAND-MORITZ D, BENDER W, et al. Statistical analysis of nucleation in undercooled Co-base alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 694-698.

[22] 帅三三,温烁凯,郭锐,等. 磁场下金属凝固过程形核行为的研究现状[J]. 铸造技术,2022, 43(9): 699-712.
SHUAI S S, WEN S K, GUO R, et al. Research progress on solidification and nucleation of metals under magnetic fields[J]. Foundry Technology, 2022, 43(9): 699-712.

[23] 李辉,王猛,周鹏翔,等. 基底形貌及润湿性对表面异质形核的影响[J]. 铸造技术,2012, 33(6): 641-644.
LI H, WANG M, ZHOU P X, et al. Effects of Surface topography and wettability on surface heterogeneous nucleation[J]. Foundry Technology, 2012, 33(6): 641-644.

[24] 杨林. Al 及其合金异质形核过冷度与形核界面的相关性[D]. 上海:上海交通大学,2015.
YANG L. The relationship between undercooling and heterogeneous nucleation interface of aluminum and its alloys[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net