DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230226

定向凝固 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金微观组织演化及单晶生长

王强力[1,2]，钟 宏[1]，李 斗[1]，郑晗煜[2]，胡忠武[2]，高选乔[2]，张 文[2]，李双明[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. 西北有色金属研究院，陕西 西安 710016）

摘 要：采用定向凝固技术研究了 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金微观组织的演化规律，以自然竞争生长法制备出胞状和树枝状亚结构单晶体，并研究了亚结构和取向对高熵合金单晶体纳米力学性能的影响。结果表明，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金在定向凝固过程中界面更容易失稳，其平-胞界面转变速率小于 1 μm/s，胞-枝界面转变速率范围约为 2~5 μm/s。合金的一次、二次枝晶间距均随着定向凝固速率增加而逐渐减小，并分别与抽拉速率满足指数关系。定向凝固后，该合金枝晶干区域富集 Co、Cr 和 Fe 元素，而熔点较低的 Mn、Ni 和 Al 元素倾向于富集枝晶间区域。以自然竞争法获得的胞状、树枝状亚结构单晶的取向分别为[214]和[213]。纳米力学性能数据表明偏析行为造成的亚结构对单晶体的弹性模量和硬度影响较小，而晶体取向对单晶体的弹性模量影响较大，对硬度值影响较小。

关键词：定向凝固；高熵合金；微观组织演化；亚结构；单晶生长

中图法分类号：TG244 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)06-1616-10

为了满足人类对太空、深海和极地等领域的探索，需要进一步开发性能优异的新型合金材料。传统合金设计理念对相图顶点和边缘处认识较深，高熵合金（HEAs）这一新型合金设计思路的提出试图对相图中其他未知区域的合金及其性能进行更深入理解[1]。得益于热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上迟滞的扩散效应和性能上的鸡尾酒效应，目前发现了很多轻质高强型、高温性能优异型、低温强度和断裂韧性优异的高熵合金[2-5]。高熵合金优异的性能源于其独特的微观组织，具有复杂的多主元却能形成单相结构使其具有看似矛盾却十分独特的特征。因此，充分研究高熵合金微观组织的演化过程可以加深理解其组织对性能的影响机制，为开发性能更优异的合金提供借鉴。

CoCrFeMnNi 是最早开发且相结构简单的高熵合金体系之一[6]。Laplanche 等[7]研究发现该合金冷轧退火态在低温下具有优异的强度、塑性和断裂韧性，引起了近 10 年来人们对该合金的持续关注。Kim 等[8]研究发现铸态 CoCrFeMnNi 在低温环境下的冲击韧性远高于许多传统合金（如贝氏体钢、A508 钢），且没有表现出低温脆性。因此，CoCrFeMnNi 系合金有望应用于低温领域[9-10]。然而，由于铸态 CoCrFeMnNi 的强度较低，不足以在室温下直接进行工程化应用[11]。He 等[12]发现 CoCrFeMnNi 合金的强度会随 Al 含量的增加而增加，延伸率随 Al 含量的增加而降低。并揭示了 Al 元素稳定 bcc 相的规律，其中 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金具有较好的强度和塑性组合且具有简单 fcc 相结构。

由于单晶材料消除了晶界对材料变形的影响，是研究塑性变形很好的介质[13]。而定向凝固技术是制备大块单晶体的常用方法[14-16]，但目前文献中鲜有对高熵合金凝固组织演化规律和制备大尺寸单晶进行系统研究。Zheng 等[17-18]研究发现，Cu 元素的添加，使得 CoCrFeNi 高熵合金在定向凝固过程中偏析更为严重，生长界面更容易失稳。而合金元素 Al 的添加，虽使 CoCrFeMnNi 合金的强度有所提升，却可能造成凝固过程中元素的偏析行为更复杂，影响凝固界面稳定性，从而使该高熵合金单晶体的制备难度增加。此外，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金中 Al 元素的含量已经达到该合金 fcc 与 bcc 相转变的临界点[12]，凝固过程中成分的波动是否会导致相分离也有待探究。

本工作以 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金为研究对象，采用 Bridgman 定向凝固技术研究了该合金微观组

收稿日期：2023-06-20

基金项目：国家自然科学基金（51674201）

作者简介：王强力，男，1995 年生，硕士，西北工业大学凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072，E-mail: qlwang1995@163.com

织的演化规律和不同亚结构单晶体生长工艺，并分析了亚结构和取向对高熵合金单晶纳米力学性能的影响。以期为定向凝固技术在高熵合金微观组织精确调控和单晶生长方面提供理论和试验参考。

1　实　验

用于研究的合金名义成分为 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$（原子分数，%）。使用高纯 Al、Co、Cr、Fe、Mn 和 Ni（纯度＞99.95%）在高纯 Ar 气氛中进行真空感应熔炼，将原材料反复熔炼 3 次确保化学成分均匀。采用电火花线切割设备从感应熔炼铸锭（Φ80 mm×90 mm）中切取 Φ7.9 mm 试棒，作为定向凝固用初始棒料。

定向凝固实验在采用石墨加热体和 Ga-25%In-13%Sn（质量分数）液态合金淬火系统的 Bridgeman 定向凝固炉上进行，设备的温度梯度为 200 K/cm[19]。试验时，将去除氧化皮并清洗干净的 Φ7.9 mm 棒料置于 Φ8 mm 氧化铝坩埚内加热至(1450±10) ℃，采用 W-Re 热电偶控温并保温约 30 min，分别以 1、2、5、10、50 和 100 μm/s 速率定向抽拉 50 mm 后快速淬火至 Ga-In-Sn 合金中以保留固-液界面形态。胞状和树枝状单晶体采用自然竞争生长方式，分别以 2 和 100 μm/s 速率制备。观察每次定向凝固后样品不同生长位置的组织并分析晶粒竞争淘汰机制，每次实验选取前一炉顶端晶粒数量少的样品作为“籽晶”，制备新一炉样品。

采用 OLS4000 激光共聚焦显微镜分析定向凝固样品的微观组织，腐蚀剂选用 20 g $CuSO_4$+5 mL H_2SO_4+100 mL HCl+80 mL H_2O。采用 DX-2700X 型 X 射线衍射仪分析感应熔炼和定向凝固样品的相组成。合金的熔点及结晶温度间隔等物性参数采用 DSC 214 差示扫描量热仪测定。利用电子探针 X 射线显微分析仪（EPMA-1720）在微观尺度上研究定向凝固样品的元素分布规律。使用配备 OXFORD 电子背散射衍射（EBSD）探头的 Apreo2 S Lovac 扫描电镜和连续 X 射线 Proto Laue COS 劳厄晶体衍射技术分析单晶的取向信息。在 HystrionTi-950 纳米压痕仪上采用载荷控制模式获得载荷-位移曲线，并分析样品的硬度和弹性模量（加载 5 s 至 5000 μN，保载 2 s，卸载 5 s 至零载荷）。采用循环加载模式获得硬度、弹性模量与加载深度的关系，最大载荷为 9000 μN。

2　结果与讨论

2.1　感应熔炼与定向凝固合金的组织形貌

图 1 为 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 感应熔炼合金的微观组织，其中图 1b 为图 1a 的局部放大图。可知，感应熔炼组织由直径 100~300 μm 的晶粒组成，晶界多为稳定的三叉晶界，不同取向晶粒具有不同色差。

图 2 为 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金分别经过 1、2、5、10、50 和 100 μm/s 速率定向生长 50 mm 后淬火得到的固-液界面形貌和稳定生长组织。结合固-液界面形貌与稳定生长组织中亚结构的形态，可知 200 K/cm 温度梯度下，1 μm/s 为该合金接近平界面生长速率（见图 $2a_1$、$2a_2$）；2 μm/s 速率下平界面逐渐失稳成胞状界面，胞状晶中部分出现“凸缘”结构，说明凝固过程中的成分偏析已使平界面失稳（见图 $2b_1$、$2b_2$）；当速率增加至 5 μm/s，生长界面亚结构为胞状树枝晶，二次枝晶臂已经出现（见图 $2c_1$、$2c_2$）；抽拉速率大于 10 μm/s 的组织为粗大的树枝晶，一次枝晶臂和二次枝晶臂比较明显（见图 $2d_1$、$2d_2$）；抽拉速率增至 50 μm/s 的组织为较细小的“十字”形花瓣状枝晶（见图 $2e_1$、$2e_2$）；100 μm/s 定向凝固速率的组织为更细小且发达的树枝晶（见图 $2f_1$、$2f_2$）。当温度梯度一定时，随着定向凝固速率的增加，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金的固-液生长界面逐渐由近平界面向胞状、胞状树枝晶和树枝晶转变。

因此，根据固-液界面形貌和稳定生长组织形态初步可确定 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金在该定向凝固系统下平-胞状生长界面转变速率 $v_{p\text{-}c}$＜1 μm/s，胞-枝状生长界面转变速率范围为 $v_{c\text{-}d}$=2~5 μm/s。值得注意的是，当定向凝固速率低至 1 μm/s，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金的固-液生长界面尚未形成光滑的平界面（如图 $2a_1$），这说明该合金在 200 K/cm 温度梯度和 1 μm/s 定向凝固抽拉速率条件下仍存在元素偏析引起的成分过冷，促使平界面发生失稳。图 $2a_1$ 给出了以 1 μm/s 抽拉速率定向凝固时胞状晶的生长方向和试样淬火后

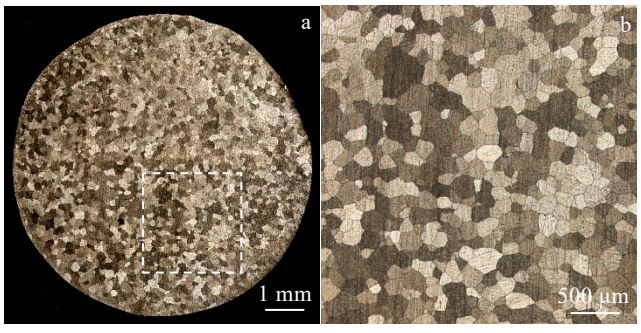


图 1　$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 感应熔炼合金的微观组织

Fig.1　Microstructures of induction melting $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ alloy: (a) low magnification and (b) enlarged view of local region in Fig.1a



图 2　$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金在不同定向凝固抽拉速率下的固-液界面形貌

Fig.2　Solid-liquid interface morphologies of longitudinal sections (a_1, b_1, c_1, d_1, e_1, f_1) and transverse sections (a_2, b_2, c_2, d_2, e_2, f_2) of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ HEAs at various withdrawal rates: (a_1, a_2) 1 μm/s, (b_1, b_2) 2 μm/s, (c_1, c_2) 5 μm/s, (d_1, d_2) 10 μm/s, (e_1, e_2) 50 μm/s, and (f_1, f_2) 100 μm/s

树枝晶的生长方向，其中热流方向竖直向上。可以发现胞状晶的生长方向基本上与热流方向平行，淬火界面处树枝晶的生长方向偏离热流方向。说明淬火界面处树枝晶的生长方向可能沿其晶体学择优取向生长，与热流方向无关，这与传统合金的树枝晶生长规律一致[20]。

对于本研究中的 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金体系，考虑到 CoCrFeMnNi 中各元素的原子半径相差不大，且这五种元素形成的合金具有单一 fcc 结构，而 Al 的原子半径（143.17 pm）大于 CoCrFeMnNi 等主元合金中任何一个元素的原子半径[21]。如果将 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金形成的固溶体环境视作 Al 原子替换 CoCrFeMnNi 中某一个原子固溶到其晶格中形成新的固溶体，这时则可视 Al 元素为溶质，CoCrFeMnNi 中所有元素组成的固溶体环境视为溶剂，以此类比得到的稀固溶体合金成分中 C_0=0.07。文献中也有学者将这种微量元素合金化的多主元合金系类比成稀固溶体合金，采用稀固溶体合金的成分过冷理论研究该类合金的凝固组织演化规律[17, 22]。而对于稀固溶体合金体系，根据成分过冷理论，可得到凝固过程中合金平界面失稳判据：

$$\frac{G}{v} \geqslant \frac{\Delta T_0}{D_L} \tag{1}$$

式中，G 为温度梯度；v 为抽拉速率；ΔT_0 为合金的结晶温度间隔；D_L 是溶质在液相中的扩散系数。

假设定向凝固过程中，本系统固-液界面前沿的温度梯度恒定为 200 K/cm，采用 DSC 测量出该合金的结晶温度间隔 ΔT_0=30.8 ℃（如图 3）。根据图 2 可知，该合金的平-胞界面转变速率为 $v_{p\text{-}c}$＜1 μm/s，因此计算出该高熵合金的溶质扩散系数 D_L＜1.54×10^{-9} m^2/s。

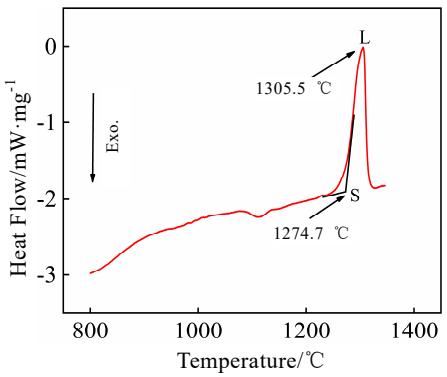


图 3　$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金的 DSC 曲线

Fig.3　DSC curve of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ alloy

该值比文献[23]中报道的 DD407 镍基高温合金的溶质扩散系数（3.6×10^{-9} m^2/s）小 1 倍，说明高熵合金定向凝固过程中，溶质元素扩散相对缓慢，更容易富集在凝固界面前沿，使得该合金在定向凝固过程中界面更容易失稳。

为进一步了解枝晶间距随定向凝固速率的变化规律，通过对不同定向凝固速率的试样横截面和纵截面组织进行测量，分别统计得到一次枝晶间距 λ_1 与二次枝晶间距 λ_2，如表 1 所示。

图 4 分别为定向凝固抽拉速率 v 与一次枝晶间距 λ_1、二次枝晶间距 λ_2 的关系，采用非线性回归分析法对实验数据进行拟合，结果如下：

$$\lambda_1 = 418.34v^{-0.284} \quad (2)$$

$$\lambda_2 = 142.3v^{-0.374} \quad (3)$$

式中，枝晶间距 λ_1 与 λ_2 单位为 μm，抽拉速率 v 单位为 μm/s，R^2=0.995。可以看出，一次枝晶间距与抽拉速率基本呈指数关系。由于高熵合金定向凝固组织研究的文献相对较少，但根据单相合金凝固原理[24]，稀固溶体合金一次枝晶间距与温度梯度、抽拉速率满足下面关系式：

$$\lambda_1 = \alpha v^{\beta} \quad (4)$$

对于不同合金，式中 α 和 β 的值不同，Kurz、Hunt 和 Trivedi[25-27]等对合金凝固组织进行研究总结得出：

$$\lambda_1 = AG^{-0.5}v^{-0.25} \quad (5)$$

对于二次枝晶间距，目前普遍接受的是 Kattamis 和 Flemings[28]按照粒子粗化规律提出的方程：

$$\lambda_2 = K\left(Gv\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (6)$$

式中，A 和 K 是与合金材料相关的常数。

分析可知式（2）和（3）拟合的结果比较符合上述公式，说明本实验对象 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 多主元合金的一次、二次枝晶间距也符合单相合金的经典模型。

2.2　定向凝固合金的相组成及元素偏析行为

对采用不同抽拉速率获得的 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金稳定生长组织和感应熔炼合金的相组成进行分析，XRD 结果如图 5 所示，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高

表 1　不同定向凝固速率（v）下一次枝晶间距（λ_1）和二次枝晶间距（λ_2）

Table 1　Primary dendrite arm spacing (λ_1) and secondary dendrite arm spacing (λ_2) at different withdrawal rates (v)

Dendrite arm spacing/μm	Withdrawal rate, v/μm·s^{-1}				
	2	5	10	50	100
λ_1	335.9±38.5	279.2±31.8	216.6±28.4	127.3±24.7	115.8±2.8
λ_2	-	78.3±14.4	59.2±13.3	34.6±7.1	24.2±3.8

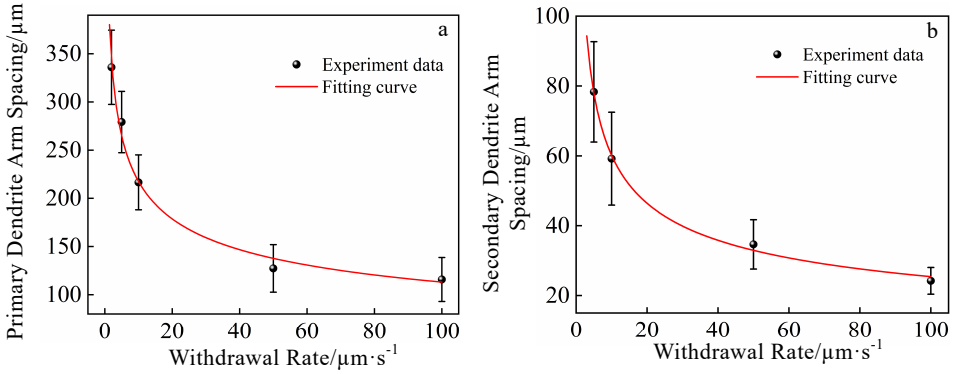


图 4　枝晶间距与定向凝固抽拉速率的关系

Fig.4　Relationships between dendrite arm spacings and withdrawal rates: (a) primary dendrite arm spacing, and (b) secondary dendrite arm spacing

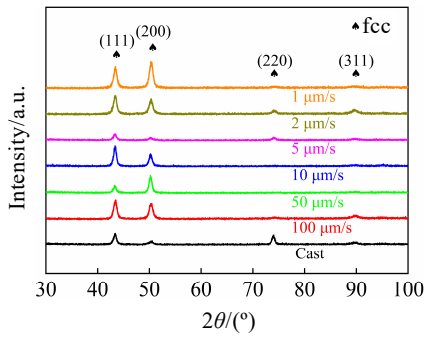


图 5　感应熔炼和定向凝固 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金的 XRD 图谱

Fig.5　XRD patterns of directionally solidified and induction melting $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ alloy

熵合金定向凝固前后均为单一 fcc 晶体结构。这表明该合金在定向凝固过程中，合金成分的波动未导致明显的相分离及第二相的存在。

选择(311)晶面计算出感应熔炼合金的晶格常数为 0.3618 nm，该值相比于 Bhattacharjee 等[29]报道的等主元 CoCrFeMnNi 合金的晶格常数（0.359 nm）有所增加。由于 Al 原子直径大于 CoCrFeMnNi 中任何一个原子，感应熔炼 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金晶格膨胀说明 Al 原子已经固溶进 CoCrFeMnNi 合金，形成新的固溶体合金。上述结果表明该高熵合金感应熔炼和定向凝固组织均具有 fcc 单相结构。

微观偏析不仅对合金的性能影响较大，同时也会导致凝固组织中出现非平衡相。为研究 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金定向凝固后各元素的分布及偏析行为，选择定向凝固速率为 100 μm/s 的树枝晶样品进行分析，EPMA 结果如图 6 所示。选择 100 μm/s 定向凝固样品是由于高定向速率下，合金的成分偏析行为更明显。对图 6a 的局部区域进行 EPMA 面扫描（图 6b）分析，可明显发现 Cr、Fe 和 Co 元素在“十字”状枝晶干区域含量较高，而 Mn 元素在枝晶间区域的含量较高，Ni 和 Al 元素在枝晶间区域的含量略高于枝晶干区域。这说明 100 μm/s 定向凝固速率的样品中，Cr、Fe 和 Co 元素倾向于分布在枝晶干区域，Mn 元素较倾向于枝晶间区域富集，Ni 和 Al 元素分布相对均匀，略倾向于枝晶间区域。

Laurent-Brocq 等[30]研究了等主元 CoCrFeMnNi 合金在不同凝固工艺下（冷却速率约 10^3 和 10^4~10^5 $K·s^{-1}$）微观组织中元素的偏析行为，发现合金的枝晶干区域富集 Co、Cr 和 Fe 元素，而枝晶间富集 Mn 和 Ni 元素。此外，在体心立方难熔高熵合金中，发现 TiZrHfNbTa 中存在富集 Nb 和 Ta 元素的枝晶干，NbMoTaVW 中存在富集 W 元素的枝晶干[31-32]。这说明在高熵合金凝固过程中，枝晶干区域易富集熔点最高的元素，而熔点最低的元素会富集在枝晶间区域，即低熔点元素在高熵合金凝固过程中更倾向于作为溶质元素被排除。因此，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金定向凝固后各元素的偏析结果是在枝晶干区域 Co、Cr、Fe 元素会富集，而熔点较低的 Mn、Ni 和 Al 元素倾向于富集枝晶间区域。

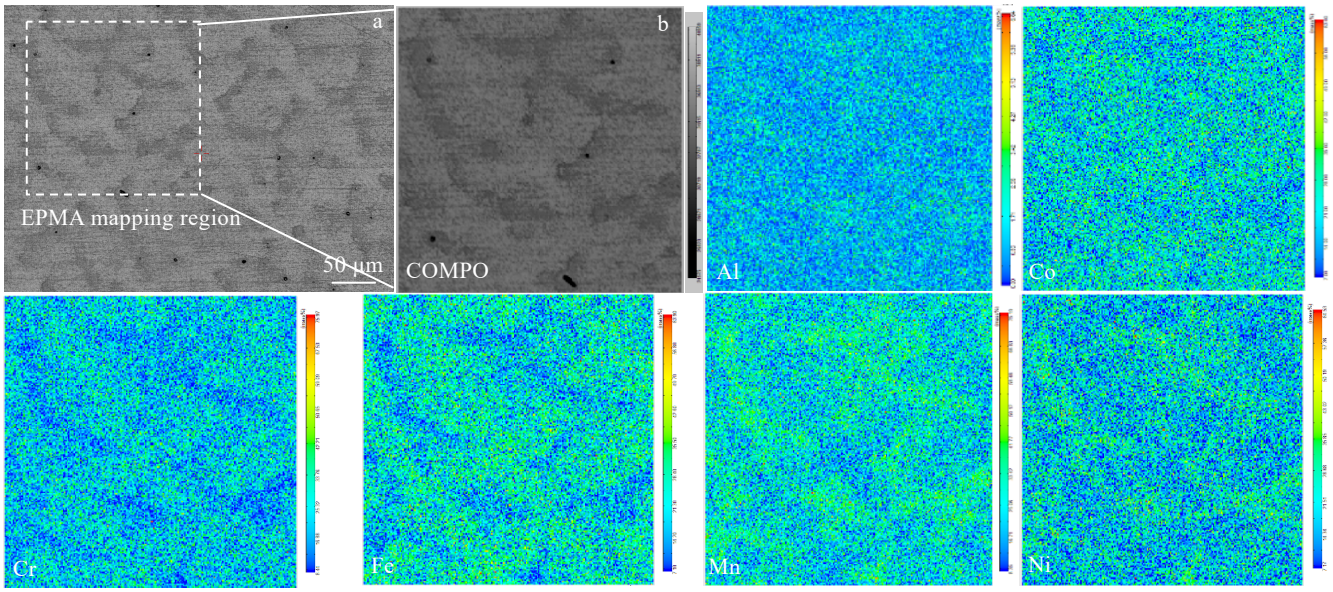


图 6　100 μm/s 速率定向凝固的 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金 EPMA 面扫描结果

Fig.6　EPMA mapping results of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ HEAs at directionally solidification rate of 100 μm/s

2.3　胞状亚结构单晶制备及取向分析

图 7 为 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金胞状单晶制备中各晶粒竞争淘汰过程及单晶体取向分析。在定向凝固过程中，样品内各晶粒互相竞争淘汰，具有竞争优势的晶粒会逐渐长大并淘汰其他晶粒，最终形成单晶体。图 7a 为 2 μm/s 速率定向生长至 50 mm 处的组织，具有 6 个晶粒，其中②晶粒最大，说明该晶粒具有明显的生长择优倾向。定向生长 70 mm 处（图 7b）剩下 4 个晶粒，两个晶粒被竞争淘汰掉。而总定向生长 95 mm 处只剩余 2 个晶粒，如图 7c 所示。图 7d 和图 7e 分别为总定向生长至 165 和 230 mm 处的宏观晶粒形貌，胞状亚结构的朝向一致，说明整个视野内均为 1 个晶粒，即已经制备出 *Φ*8 mm 胞状亚结构单晶。

采用 EBSD 技术对图 7e 胞状单晶的微区分析，图 7f 中 IPF Color Map 显示该微区没有大角度晶界（即相邻亚晶粒位向差＜10°），图 7g 的 IPF Map 表明微区取向为[214]，该取向与[001]偏离约 30.80°。图 7h 为采用背反射 Laue 法分析图 7e 所示的 *Φ*8 mm 胞状单晶样品的衍射图，其中 Alpha 角为 33.5°，说明胞状单晶的取向偏离[001]方向较大，从图 7h 可知定向凝固自然竞争生长法制备的胞状亚结构单晶取向接近[011]。考虑到试样的切取及后期处理对单晶试棒取向偏离角的影响，结合背反射 Laue 法和 EBSD 的结果可证明制备的胞状亚结构单晶取向在[214]附近，偏离[001] 30°~34°。研究定向凝固镍基高温合金等稀固溶体材料时发现，胞状晶的生长方向主要受热流影响。相比其他晶粒，生长方向与热流方向接近的胞状亚结构晶粒在定向凝固竞争生长过程中更具有优势，从而淘汰掉其他晶粒，因而获得的胞状晶样品中胞状亚结构生长方向一般平行于热流方向[20]。对 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金凝固组织演化规律的研究（图 2a）也证实了该合金以胞界面生长时，胞状晶的生长方向与热流方向平行。因此，采用 2 μm/s 定向生长速率获得[214]取向附近的胞状单晶体，说明在胞状晶竞争生长过程中，该取向晶粒与热流方向偏离最小，在定向生长过程中具有竞争优势而淘汰其他取向晶粒，最终长成单晶体。

2.4　树枝状亚结构单晶制备及取向分析

图 8 为 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金树枝状单晶体制备过程中，定向凝固试样在不同位置横截面晶粒竞争淘汰情况及单晶样品的取向分析。树枝晶的形态一般依赖于其晶体结构，对于立方晶体结构的材料且生长方向为<100>时，横截面组织呈现“十字”形花瓣状枝晶[33]。而不同晶粒的“十字”形树枝晶朝向不同，因此对于多个晶粒样品可通过标记出各晶粒“十字”形树枝晶的排列方向，更好区分出不同的晶粒。

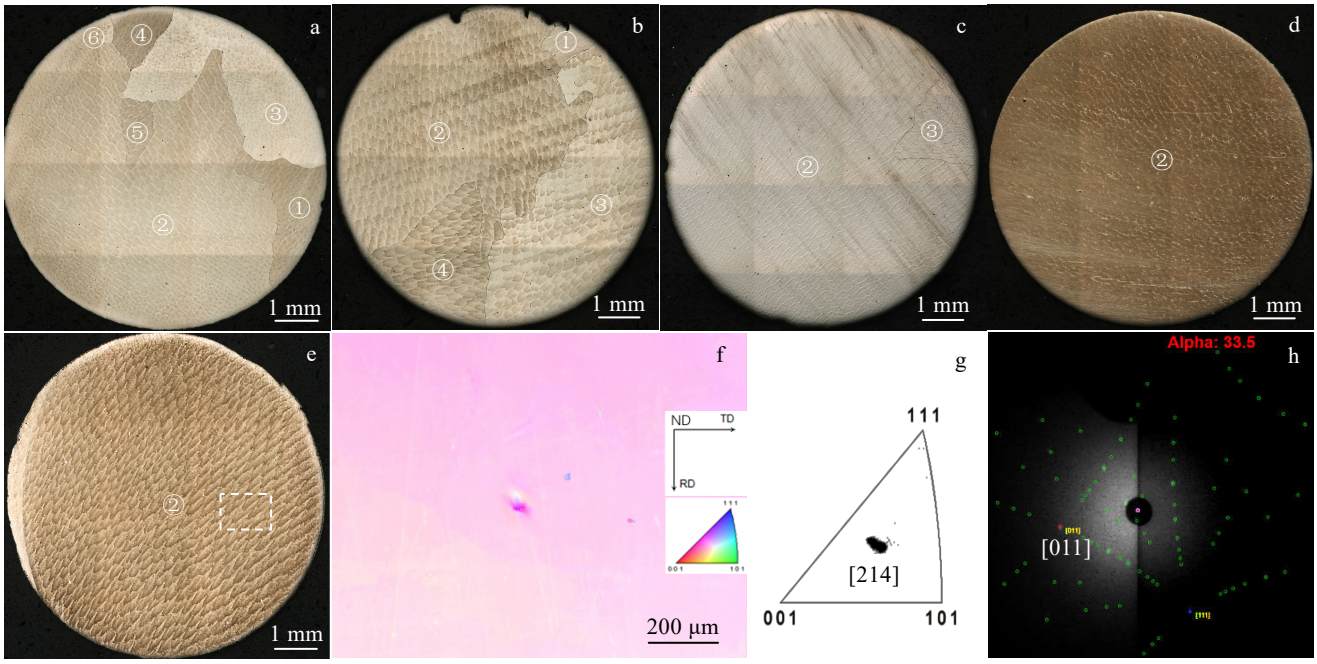


图 7　胞状单晶生长过程中晶粒竞争淘汰情况及其取向分析

Fig.7　Single crystal growth with a cellular solid-liquid interface at the position of 50 mm (a), 70 mm (b), 95 mm (c), 165 mm (d), and 230 mm (e); EBSD analysis results of micro-zone in Fig.7e (f-g) and the back-reflection Laue diffraction pattern of cellular single crystal in Fig.7e (h)

图 8a 为感应熔炼合金样品通过 100 μm/s 抽拉速率定向生长至 50 mm 处横截面的组织形貌，此处具有 1 个大晶粒①和 9 个小晶粒，晶粒①应处于择优取向，具有明显的竞争优势。图 8b 为定向凝固至 100 mm 处，组织中晶粒数量减小为 1 个大晶粒①和 2 个小晶粒。图 8c 为总定向生长 181 mm 的宏观组织，视野中“十字”形树枝晶朝向基本一致，说明已经制备出树枝状单晶体。但以此为籽晶，在后续生长单晶实验中，会出现类似于 Ni 基高温合金中的雀斑类型杂晶。通过分析，可知在刚玉坩埚内壁处易非均匀形核，出现的杂晶核心在生长过程中与籽晶晶粒进行竞争生长。该合金属多主元固溶体系，在定向凝固过程中熔体与坩埚壁的接触位置可能会成为非均质形核的核心，因此在定向凝固制备单晶体之前，对坩埚内壁的表面光洁度要求比较高，这样使得杂晶形核可能性减小，从而提高制备单晶的成品率。图 8d 和图 8e 分别为定向生长 300 和 347 mm 横截面组织，可以看出“十字”形树枝晶朝向基本一致，没有明显杂晶，说明已制备出 *Φ*8 mm×47 mm 的枝晶状亚结构单晶。

采用 EBSD 法对图 8d 树枝状单晶微区分析，图 8f 中 IPF Color Map 显示该区域没有晶界，图 8g 中 IPF Map 显示该区域的取向在[213]和[10516]附近，其与[001]取向分别偏离 36.97°和 34.95°。随后采用背反射 Laue 法对图 8d 所示 *Φ*8 mm 树枝状单晶样品分析，获得的 Laue 衍射图如图 8h，其中 Alpha 角为 39°，说明该单晶取向偏离[001]约 39°，背反射 Laue 法的衍射图表明竞争法制备出的树枝状单晶体取向接近[111]。考虑到样品的切取对试棒生长取向偏离角的影响，因此通过背反射 Laue 衍射法和 EBSD 法可证明所制备的树枝状单晶的取向在[213]附近，偏离[001]取向 34º~39º。

根据稀固溶体材料凝固理论，fcc 晶体结构金属生长过程中择优方向一般为[001]，即沿着[001]方向的树枝晶在竞争生长过程中具有最好的生长优势，会淘汰掉其他生长取向的树枝晶。但通过 EBSD 的反极图和背反射 Laue 法（图 8g 和图 8h）分析出树枝状单晶体的取向在[213]附近。有学者在高温合金竞争生长研究中发现，当[001]取向单晶体籽晶的取向偏离角较大时，在定向凝固过程中受热流影响变大，晶体生长取向可能向非择优取向转变[34]。考虑到本实验中的多主元合金也属于面心立方晶系，其择优取向仍应为[001]，但由于本实验的单晶体是通过自然竞争生长方法制备的，多晶中可能有比[213]取向更具有优势的晶粒，但晶体生长是复杂的过程，得到的实际组织受热流、元素的富集及合金的热物性参数影响，这些因素的综合作用可能会导致非择优取向的晶粒在生长过程中处于竞争优势。由于是采用前一次定向凝固试样的顶端作为后一次定向凝固的“籽晶”，因此非择优取向晶粒可能会一直处于竞争的优势，从而生长出取向偏离择优取向的单晶体。

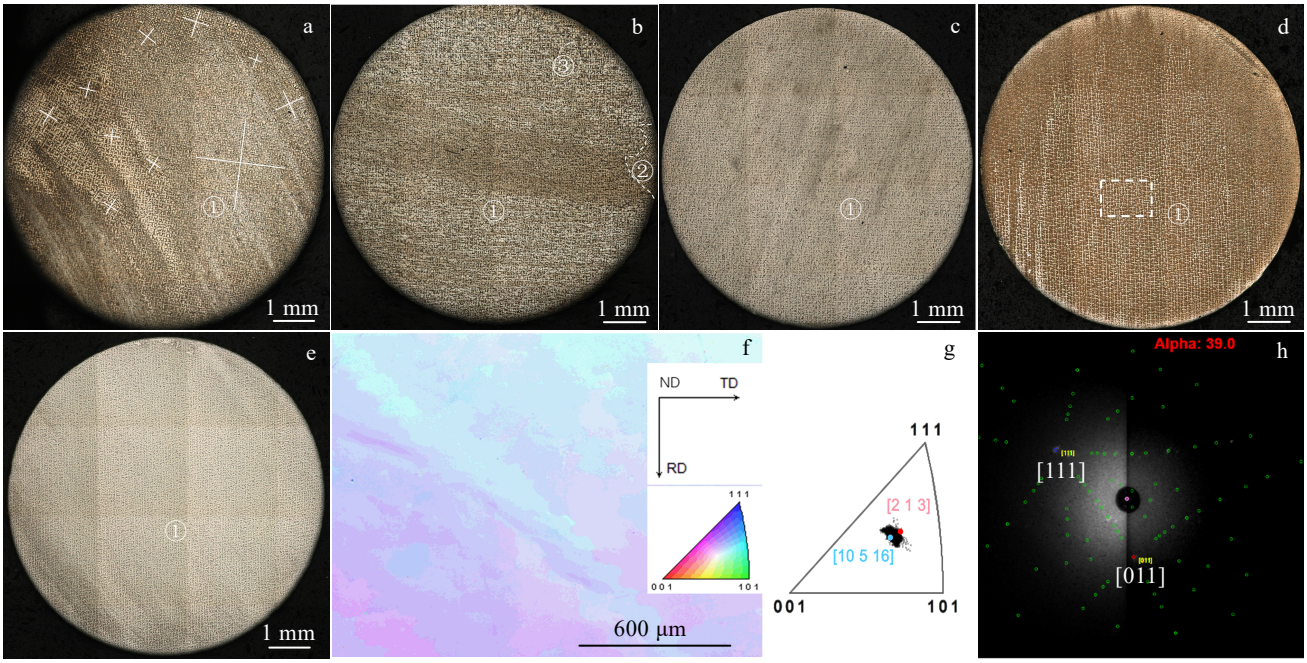


图 8　树枝状单晶生长过程中晶粒的竞争淘汰情况及其取向分析

Fig.8　Single crystal growth with a dendritic solid-liquid interface at the position of 50 mm (a), 100 mm (b), 181 mm (c), 300 mm (d), and 347 mm (e); EBSD analysis results of micro-zone in Fig.8d (f-g) and the back-reflection Laue diffraction pattern of dendritic single crystal in Fig.8d (h)

2.5　不同亚结构单晶的纳米力学性能

采用纳米压痕技术对胞状和树枝状亚结构单晶进行纳米力学性能测试，其结果如表 2 和图 9 所示。考虑到树枝状单晶生长过程中受元素偏析的影响，枝晶间与枝晶干元素分布有所不同（见图 6），会导致纳米力学性能有所差异，且树枝状单晶的一次、二次枝晶间距（见表 1）大于纳米压痕作用范围（见图 9a 缩略图），因此对树枝状亚结构单晶的枝晶间和枝晶干区域分别进行测试。

图 9a 为胞状和树枝状亚结构单晶体的载荷-位移曲线。从图 9a 可知，在进入保载阶段之前（即载荷-位移曲线中最大载荷出现前），相同载荷大小条件下，胞状单晶的压痕深度最小，树枝状单晶枝晶间区域的压痕深度略小于枝晶干区域。这说明胞状单晶的纳米硬度最高，树枝状单晶枝晶干区域硬度最小，变形量最大。

对胞状和树枝状亚结构单晶的载荷-位移曲线中卸载部分（图 9a）采用经典的 Oliver-Pharr 模型进行分析，根据下面 3 个计算公式，可获得样品的平均硬度和弹性模量，如表 2 所示[35]。

$$H=\frac{P_{\max}}{A_c} \tag{7}$$

$$E_r=\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\cdot\frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{8}$$

$$\frac{1}{E_r}=\frac{1-v_s^2}{E_s}+\frac{1-v_i^2}{E_i} \tag{9}$$

式中，H 为平均硬度值，$P_{\max}$ 为最大压入载荷；A_c 为接触投影面积；S 为接触刚度，β 为与压头几何形状有关的常数，对于 Berkovich 压头，其值为 1.034；E_r 表示等效弹性模量；E_s、v_s 分别为样品的弹性模量和泊松比；E_i、v_i 分别为压头的弹性模量和泊松比，对于

表 2　胞状、树枝状亚结构单晶的平均硬度与弹性模量

Table 2　Hardness and elastic modulus of cellular and dendritic single crystals (GPa)

Mechanical parameter	Single crystal-dendrite	Single crystal-interdendrite	Single crystal-cellular
Hardness	3.101±0.028	3.111±0.076	3.121±0.125
Elastic modulus	103.994±2.171	104.040±2.313	126.030±2.078

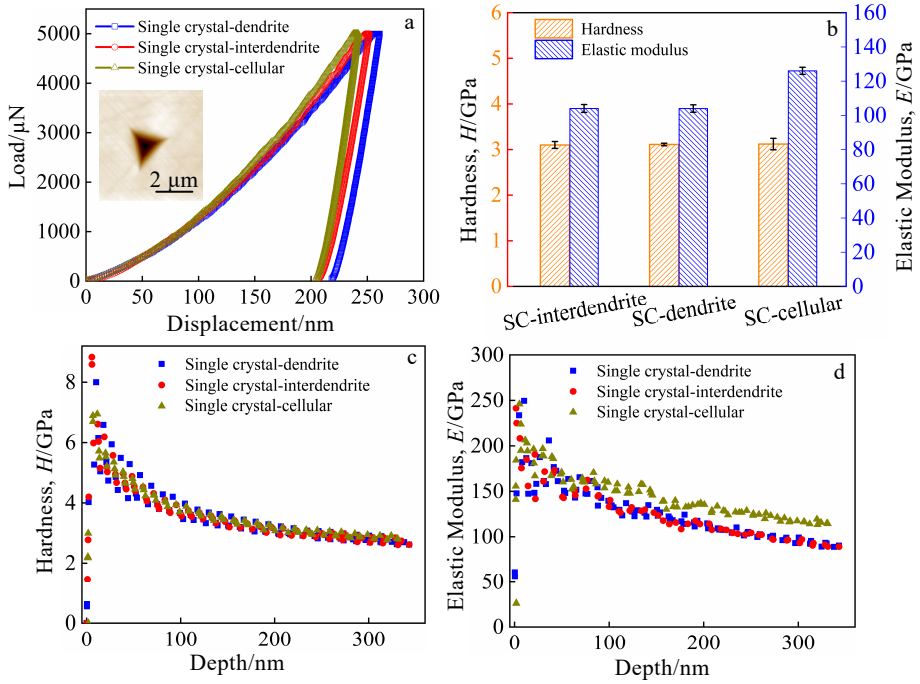


图 9　不同亚结构 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金纳米硬度和弹性模量比较

Fig.9　Hardness and elastic modulus of different substructures in $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ high-entropy alloys: (a) load-displacement curves, (b) hardness and elastic modulus by Oliver-Pharr model, (c) hardness-depth relationship, and (d) elastic modulus-depth relationship by cyclic loading method

Berkovich 金刚石压头，E_i=1141 GPa、ν_i=0.07。

文献[36]中报道 CoCrFeMnNi 合金的泊松比为 0.26，对于 Al 元素微量合金化的 $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 合金的泊松比也取 0.26。图 9b 为采用 Oliver-Pharr 模型计算的各样品的平均硬度 H 和弹性模量 E 对比情况，可知不同亚结构单晶样品的平均硬度基本在 3.1 GPa 附近，[214]取向胞状单晶体的平均硬度值略高于[213]取向树枝状单晶样品的枝晶干和枝晶间区域。弹性模量是材料在弹性极限内应力与应变的比值，反映材料抵抗弹性变形的能力，一般认为弹性模量是组织不敏感参数。表 2 和图 9b 结果显示[214]取向胞状单晶的弹性模量明显高于[213]取向树枝状亚结构单晶的枝晶干和枝晶间区域（弹性模量值提升约 21.1%），而树枝状单晶的枝晶干与枝晶间区域弹性模量差异不大。

图 9c 和图 9d 分别为采用循环加载法获得各单晶样品的硬度-加载深度关系和弹性模量-加载深度关系曲线。对比测试结果，发现当曲线趋于稳定后（加载深度大于 200 nm），2 种单晶的硬度、弹性模量大小情况与采用 Oliver-Pharr 模型计算的平均硬度、平均弹性模量具有一致规律，均为[214]取向的胞状单晶具有更好的纳米硬度和弹性模量，而[213]取向的树枝状单晶的枝晶干与枝晶间区域弹性模量与硬度差异不大。因此，说明在该高熵合金单晶体中，偏析行为造成的亚结构对弹性模量和硬度影响较小，而晶体取向的差异对弹性模量影响较大，却对硬度值影响较小。

3　结　论

1）随着定向凝固速率由 1 μm/s 增加至 100 μm/s，$Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ 高熵合金的生长界面依次经历了平界面、胞界面、胞状树枝晶、粗枝晶界面和细枝晶界面，该合金的平-胞界面临界转变速率小于 1 μm/s，胞-枝界面转变速率范围约为 2~5 μm/s。

2）分别采用 2 和 100 μm/s 抽拉速率成功制备出胞状、树枝状亚结构单晶体，通过背反射 Laue 法和 EBSD 法分析胞状、树枝状亚结构单晶的生长取向分别为[214]和[213]，偏离[001]约 30.80°和 36.97°。

3）相较于[213]树枝状单晶的枝晶干与枝晶间区域的纳米力学性能，[214]胞状单晶的纳米硬度略有增加，但胞状单晶的弹性模量显著提升。说明偏析行为造成的亚结构对弹性模量和硬度影响较小，晶体取向对弹性模量影响较大，对硬度值影响较小。

参考文献　　References

[1] Ye Y F, Wang Q, Lu J *et al*. *Materials Today*[J], 2016, 19(6): 349

[2] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C *et al*. *Materials Research Letters*[J], 2015, 3(2): 95

[3] Juan C, Tsai M, Tsai C *et al*. *Intermetallics*[J], 2015, 62: 76

[4] Licavoli J J, Gao M C, Sears J S *et al*. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(10): 3685

[5] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al*. *Science*[J], 2014, 345(6201): 1153

[6] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375: 213

[7] Laplanche G, Kostka A, Horst O M *et al*. *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 152

[8] Kim J H, Lim K R, Won J W *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 712: 108

[9] Ogata T, Nagai K, Ishikawa K. *Advances in Cryogenic Engineering Materials*[M]. Boston, MA: Springer, 1994: 1191

[10] Shim S H, Moon J, Pouraliakbar H *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 897: 163217

[11] Lam T N, Luo M Y, Kawasaki T *et al*. *Crystals*[J], 2022: 12(2): 157

[12] He J Y, Liu W H, Wang H *et al*. *Acta Materialia*[J], 2014, 62: 105

[13] Kawamura M, Asakura M, Okamoto N L *et al*. *Acta Materialia*[J], 2021, 203: 116454

[14] Xu Zilin(许自霖), Li Zhonglin(李忠林), Zhang Hang(张 航) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1856

[15] Liu Jinlai(刘金来), Meng Jie(孟 杰), Zhou Yizhou(周亦胄) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1970

[16] Xu H P, Song G F, Mao X M. *Advanced Materials Research*[J], 2011, 287: 21

[17] Zheng H, Chen R, Qin G *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 1023

[18] Zheng H, Chen R, Qin G *et al*. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 38: 19

[19] Yang L, Li S, Chang X *et al*. *Acta Materialia*[J], 2015, 97: 269

[20] Min Zhixian(闵志先), Shen Jun(沈 军), Xiong Yilong(熊义龙) *et al*. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(4): 397

[21] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448

[22] Zheng H, Chen R, Qin G *et al*. *Intermetallics*[J], 2019, 113: 106569

[23] Yang Choubin(杨初斌), Liu Lin(刘 林), Zhao Xinbao(赵新宝) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(10): 1246

[24] Hu Hanqi(胡汉起). *Metal Solidification Theory*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 142

[25] Kurz W, Fisher D J. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29(1): 11

[26] Hunt J D. *Solidification and Casting of Metals*[M]. London: Metal Society, 1979

[27] Trivedi R. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1984, 15(6): 977

[28] Liu S, Yang G, Xiao L *et al*. *Journal of Metals*[J], 2016, 68: 3214

[29] Bhattacharjee P P, Sathiaraj G D, Zaid M *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 587: 544

[30] Laurent-Brocq M, Akhatova A, Perrière L *et al*. *Acta Materialia*[J], 2015, 88: 355

[31] Couzinié J P, Dirras G, Perrière L *et al*. *Materials Letters*[J], 2014, 126: 285

[32] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al*. *Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758

[33] Xu Weitai(徐维台), Ma Dexin(马德新), Zhao Yunxing(赵运兴) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2637

[34] Zhao Xinbao(赵新宝). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2010

[35] Nix W D, Gao H J. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 1998, 46(3): 411

[36] Wu Z, Bei H, Pharr G M *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 81: 428

Microstructure Evolution and Single Crystal Growth of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ High-Entropy Alloy Prepared by Directional Solidification

Wang Qiangli[1,2], Zhong Hong[1], Li Dou[1], Zheng Hanyu[2], Hu Zhongwu[2], Gao Xuanqiao[2], Zhang Wen[2], Li Shuangming[1]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Microstructure evolution of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ high-entropy alloy was studied by directional solidification technique. Single crystals of high-entropy alloy with cellular and dendritic substructures were prepared by the natural competitive growth method. The effect of substructure and orientation on the nano-mechanical properties of high-entropy alloy single crystals was studied. The results show that the growth interface of $Al_7(CoCrFeMnNi)_{93}$ high-entropy alloy is more prone to destabilization during directional solidification. Its planar-cellular solidification interface transition rate is less than 1 μm/s, and the cellular-dendritic solidification interface transition rate ranges from 2 to 5 μm/s. The primary dendrite arm spacing and the secondary dendrite arm spacing of the alloy decrease gradually with the increase in directional solidification rate and satisfy the exponential relationship with the withdrawal rate. After directional solidification, the elements of Co, Cr, and Fe are enriched in the dendrite region, while the elements of Mn, Ni, and Al with lower melting temperatures tend to be enriched in the inter-dendrite region. The orientation of the cellular and dendritic substructures single crystal obtained by the natural competition method are [214] and [213], respectively. The data of nano-indentation mechanical properties show that the substructure caused by segregation behavior has little effect on the elastic modulus and hardness of single crystals, while the crystal orientation has a greater influence on the elastic modulus of single crystals but little effect on the hardness value.

Key words: directional solidification; high-entropy alloy; microstructure evolution; substructure; single crystal growth

Corresponding author: Zhong Hong, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493450, E-mail: zhonghong123@nwpu.edu.cn