● 前沿进展 Research Progress ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3212

多主元合金过冷快速凝固研究进展

李思佳[1,2],张建宝[1,2],崔德旭[1,2],屈佳润[1,2],王海丰[1,2]

(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:颠覆传统合金设计理念的多主元合金由于其优异的强塑性匹配、耐腐蚀、耐辐照、耐磨损等性能受到了极大的关注,为开发具有特殊性能的新型金属材料提供了广阔思路。金属材料凝固过程的主动控制及其组织调控是保证和优化合金性能的重要一环,而过冷快速凝固是明晰合金生长动力学行为与组织转变机制、发展合金凝固控制理论的有效手段。本文主要论述了目前过冷多主元合金的枝晶生长动力学、非平衡凝固组织与其性能关联性的研究进展,并在此基础上对多主元合金过冷快速凝固的未来研究方向和挑战进行了展望。

关键词:多主元合金;快速凝固;生长动力学;非平衡组织;力学性能

中图分类号:TG111.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2023)10-0877-12

Research Progress on Undercooled Rapid Solidification of Multiprincipal Element Alloys

LI Sijia[1,2], ZHANG Jianbao[1,2], CUI Dexu[1,2], QU Jiarun[1,2], WANG Haifeng[1,2]

(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: Multiprincipal element alloys, which subverts the traditional alloy design concept, have received considerable attention in recent years due to their excellent strength-ductility combination and good corrosion, radiation and wear resistance, etc. These alloys often offers a promising pathway for designing novel metallic materials with unique properties. The active control of the solidification process and its microstructure regulation is an important part of ensuring and optimizing the properties of alloy materials. Currently, undercooled rapid solidification is an effective means to clarify the growth kinetics behavior and microstructure evolution mechanism, as well as to develop the solidification theory. This paper first reviews the dendrite growth kinetics of undercooled multi-principal element alloys. Then, their non-equilibrium solidification microstructures are introduced, together with their mechanical properties. Finally, perspectives on the future research focus, challenges and opportunities of this frontier are provided.

Key words: multiprincipal element alloys; rapid solidification; growth kinetics; non-equilibrium microstructure; mechanical property

多主元合金的发展打破了传统合金设计的思维局限,为开发具有更佳性能的新型金属材料提供了一条崭新的途径。多主元合金,亦称作中熵合金或高熵合金,由含量介于5%~35%的多种主要元素组成;此外,少量次要元素的加入也能改变多主元合金基体的性质,从而进一步扩大了候选合金成分[1-3]。到目前为止,许多具有优异性能的多主元合金已被报道[4-11]。例如,具有优异耐磨性的$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$和$Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$多主元合金[6];兼具室温塑性和高温强度的$Ni_{43.9}Co_{22.4}Fe_{8.8}Al_{10.7}Ti_{11.7}B_{2.5}$多主元合金[10];具有强耐腐蚀性的AlCrFeCuCo和$Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr$多主元合金[8,11];具有优良软磁性能的AlCoCrCuFeNi

收稿日期:2023-08-15

基金项目:国家自然科学基金(5197474);中国博士后科学基金(2023M732871);凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2023-BJ-02)

作者简介:李思佳,1998年生,硕士生.研究方向为多主元金属间化合物的过冷快速凝固.Email: sijia@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者:张建宝,1992年生,博士,博士后.研究方向为新型多主元合金设计及其非平衡凝固理论.Email: zjb@nwpu.edu.cn

王海丰,1981年生,博士,教授.研究方向为亚稳金属材料相变理论及新型耐磨金属材料开发应用.Email: haifengw81@nwpu.edu.cn

引用格式:李思佳,张建宝,崔德旭,等.多主元合金过冷快速凝固研究进展[J].铸造技术,2023,44(10):877-888.

LI S J, ZHANG J B, CUI D X, et al. Research progress on undercooled rapid solidification of multiprincipal element alloys[J]. Foundry Technology, 2023, 44(10): 877-888.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

多主元合金[12]和新型智能 Ni-Mn-Sn-Co 多主元合金[13]等。当前，研究者主要基于“鸡尾酒”方法调配多主元合金体系，庞大的候选合金体系以及高昂的实验成本极大地限制了多主元合金的开发应用。因此，探究多主元合金凝固动力学行为及凝固组织形成控制机制等科学问题，建立科学系统的选择合金元素和加工工艺的物理冶金理论意义重大。凝固是材料领域的一门基础学科，通过控制合金凝固过程调控其目标组织与相构成是优化合金性能的有效方法。研究表明[14]，增大定向凝固过程中的抽拉速率使 AlCoCrCuFeNi 合金组织细化和均匀化，力学性能显著提高。而快速凝固技术可迅速冷却过热金属熔体，从而消除偏析、细化晶粒、形成亚稳相甚至非晶，且可以通过调控凝固过程定向优化合金性能，极大地促进了材料加工成型技术的发展及新材料的开发和应用[15-21]。例如，随过冷度增大，由于组织细化以及反常共晶体积分数的增加，$CoCrFeNiMo_{0.8}$ 共晶高熵合金体系的强度、硬度及塑性均有不同程度提高[22]。

快速凝固制备技术主要分为深过冷技术[23-24](熔融玻璃包覆、静电悬浮熔炼)和急冷技术[25-26](激光 3D 打印、水冷铜模吸铸)。其中，深过冷技术可以调控过冷度并且能够实现三维大体积快速凝固，在无外部塑性变形及热处理调控下即可获得目标凝固组织，是定量、定性研究基础凝固理论的良好手段。过冷度是指合金熔体实际凝固温度与平衡相图中对应液相线温度的差值。通过有效的净化手段避免或消除金属或合金熔体中的异质晶核的形核作用，可获得在常规条件下难以达到的过冷度。研究证实，多主元合金的凝固过程控制及凝固特性研究有助于改善其铸造性能，拓宽其工程应用领域，并启发新的合金设计和性能优化理念[27-31]。基于此，本文简要介绍国内外多主元合金过冷快速凝固的研究现状，综述多主元合金非平衡枝晶生长动力学、非平衡凝固组织及其力学性能，并对多主元合金的非平衡凝固研究进行展望。

1 多主元合金的非平衡枝晶生长动力学

枝晶生长动力学研究有助于明晰合金非平衡凝固动力学行为及其控制机制，为凝固加工过程调控提供重要参考，对合金凝固组织定向设计意义重大。枝晶生长速度是枝晶生长动力学行为的基本特性之一，采用过冷快速凝固技术，研究者们通常借助光电设备或二维高速摄像机研究合金枝晶生长速度与过冷度的关系。图 1 所示为原位快速凝固实时观测系统示意图，通过该系统可以原位观测记录合金的过冷快速凝固过程，随后借助软件分析二维固液界面迁移过程(再辉过程)，即可测得枝晶生长速度。多主元合金枝晶生长研究结果表明，特定合金体系主元数目和元素性质均有可能显著影响枝晶生长动力学行为[32-35]。

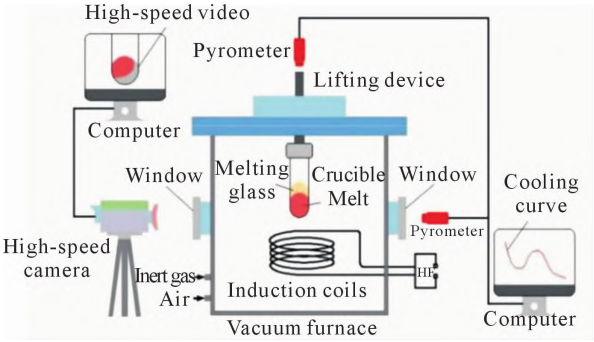


图 1 原位快速凝固实时观测系统示意图[33]
Fig.1 Schematic diagram of in-situ real-time observation of rapid olidification[33]

1.1 主元数目对生长动力学的影响

Luo 等[36]借助熔融玻璃净化法研究了纯 Fe 和 $Fe_{50}Cu_{50}$ 的枝晶生长特征，测得纯 Fe 在最大过冷度 280 K 时的生长速度为 69 m/s，而二元 $Fe_{50}Cu_{50}$ 在最大过冷度 261 K 时的生长速度约 15 m/s，表明相近过冷度下，二元合金体系的枝晶生长速度明显降低。Chang 等[37]发现纯镍生长速度为 28 m/s 时对应过冷度为 205 K，而 $NiCu_5Fe_5Sn_5Ge_5$ 合金达到相同生长速度时的过冷度为 405 K，即 Cu、Fe、Sn 和 Ge 元素的引入显著影响了枝晶生长动力学行为。上述研究说明，组元数目增加可能会导致枝晶生长速度的下降。

为了明晰多主元合金组元数目对枝晶生长行为的影响，Zhang 等[35]系统研究了 CoNi、CoFeNi 和 CoFeNiCr 多主元合金体系的枝晶生长动力学行为，发现在相同过冷度条件下，合金枝晶生长速度整体上随组元数目的增加而降低[38]。他们认为界面原子之间的相互作用可能会影响界面迁移驱动力，从而抑制枝晶生长速度，并得出结论，特定多主元合金体系中组元数目的增加的确会影响合金枝晶生长速度。同样，Li 等[33]研究了多主元金属间化合物 $(CoFe)_{50}Si_{50}$ 和 $(CoFeNi)_{50}Si_{50}$ 的过冷快速凝固行为，结果如图 2 所示。与二元 CoSi 相比，同等过冷度下的枝晶生长速度随元素数目增加而降低，并且该缓慢枝晶生长现象在绝对温度坐标系下更加显著，这表明枝晶生长行为与合金本征内在特性密切相关。此外，Ruan 等[39]研究过冷三元 $Ni_{45}Fe_{40}Ti_{15}$ 合金的枝晶生长行为时发现，与二元 $Fe_{55}Ni_{45}$ 合金相比，元素 Ti 的加入明显抑制了合金生长速度。Yan 等[40]则对

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

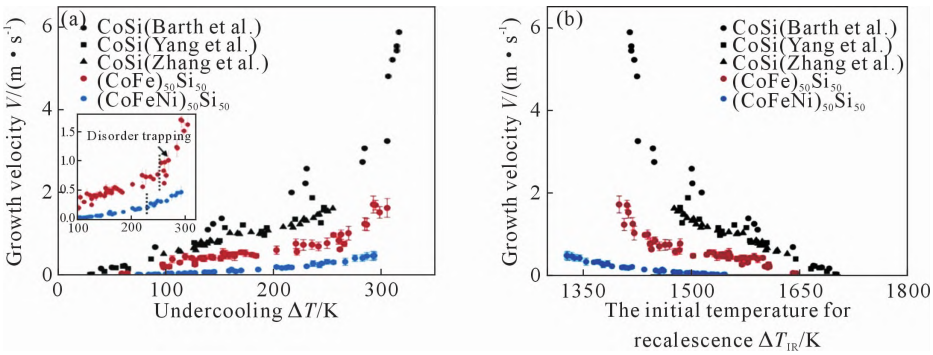


图 2　过冷 CoSi、$(CoFe)_{50}Si_{50}$ 和 $(CoFeNi)_{50}Si_{50}$ 金属间化合物快速凝固过程中：(a) 枝晶生长速度 V 和过冷度 ΔT 的函数关系，(b) 枝晶生长速度 V 和再辉初始温度 T_{IR} 的函数关系[33,41-43]

Fig.2　Rapid solidification in CoSi, $(CoFe)_{50}Si_{50}$ and $(CoFeNi)_{50}Si_{50}$ intermetallic compounds: (a) measured dendrite velocity V as a function of undercooling ΔT, (b) measured dendrite velocity V as a function of the initial temperature for recalescence T_{IR}[33,41-43]

四元 $NiCu_5Sn_5Si_5$ 和 $NiCu_5Sn_5Ge_5$ 合金的凝固动力学行为进行了分析，发现它们的枝晶生长速度远小于纯 Ni 和三元 $NiCu_5Sn_5$ 合金，并指出元素 Si 和 Ge 的加入会导致固液界面溶质再分配，进而抑制枝晶生长过程。

需要强调的是，当前研究并不能说明组元数目增加降低枝晶生长速度在所有多主元合金体系中均适用。Andreoli 等[44]实验发现，三元 CoCrNi、CrFeNi 合金(具有更高的 Cr 含量)与四元 CoCrFeNi 合金的枝晶生长速度基本相当，并没有出现组元数目增加导致的缓慢生长行为。对比来看，Zhang 等[35]报道的 CoCrFeNi 合金中间过冷度下的枝晶生长速度约为 0.4 m/s，而 Andreoli 等[44]中间过冷度下测得的枝晶生长速度大于 10 m/s，两者速度虽然均明显小于纯 Ni 的生长速度，但差异显著。值得注意的是，Andreoli 等[44]结合原位同步辐射研究发现，CoCrFeNi 体系存在 FCC 和 BCC 初生相的相选择行为，中间过冷度下 BCC 初生相的生长速度小于 1 m/s。此外，上述两项工作中的枝晶生长速度虽均采用高速摄像机观测记录，但前者采用熔融玻璃净化方式实现样品过冷，而后者采用电磁悬浮技术实现样品过冷快速凝固。Wang 等[45]同样采用熔融玻璃净化方式研究了 CoCrFeNi 合金的枝晶生长行为，发现小过冷和中间过冷度下 CoCrFeNi 合金表现出缓慢生长动力学效应，生长速度不超过 2 m/s；而在较大过冷度条件下，生长速度迅速上升，与 Andreoli 等测得的结果相当。这说明过冷方式以及过冷度的不同，导致不同的初生相生长行为，可能是其生长速度出现较大差异的主要原因。综上所述，与多主元合金缓慢扩散动力学效应存在较大争议相一致[46-49]，当前特定多主元合金体系中的缓慢生长动力学效应虽得到了验证，但其适用范围、影响因素以及作用机制等仍需要不断探索和研究。

1.2　主元性质对生长动力学的影响

除了主元数目，多主元合金中元素的含量及其性质也会影响枝晶生长动力学行为。$CoCrFeNiCu_x$ (x=0, 1, 2)体系快速凝固实验结果显示[45,50]，枝晶生长速度随过冷度增加不断增加，随 Cu 含量的增加逐渐降低，主要原因在于相分离导致的富 Cu 颗粒相阻碍了枝晶生长。Andreoli 等[32]发现 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 合金小过冷下的枝晶生长速度小于 CoCrNi 和 CrFeNi 三元合金，但处于同一数量级。显微组织分析结果显示 Fe 和 Co 倾向于枝晶中心分布，Cr、Al 和 Ni 偏聚于枝晶间区域，其小过冷下的缓慢枝晶生长归结于凝固过程中固液界面处的强溶质分配。Zhang 等[35]进行了 $CoCr_xFeNi$(x=0.2, 0.6, 1)体系的熔融玻璃包覆过冷快速凝固实验，结果如图 3 所示。枝晶生长速度随着 Cr 元素含量的增加明显减慢，这说明是元素性质，而不是主元数目在多主元合金的缓慢枝晶生长动力学中起决定作用。另外 Cui 等[51]通过分子动力学模拟证实，Cr 元素的加入会产生缓慢枝晶生长现象，并证明 Cr 元素在提高枝晶生长激活能方面起重要作用。

Rahul 等[34]研究了 Sn 含量对过冷 $FeCoNiCuSn_x$ (x=0.5, 5)合金生长动力学的影响，结果表明，在中间过冷度时，随着溶质增加，枝晶生长速度约从 25 m/s 下降到 6 m/s，并认为溶质拖拽效应是缓慢枝晶生长的主要原因。但是，与前述多主元合金中枝晶生长速度普遍偏低不同的是，$FeCoNiCuSn_{0.5}$ 合金在最大过冷度 270 K 时的枝晶生长速度达到约 65 m/s，甚至与 Fe、Ni 基合金或纯金属相当。这也再次说明，多主元合金中缓慢动力学行为是特定体系组元数或者特定元素含量增加的结果。

综上，当前多主元合金的枝晶生长动力学研究得以证实，是元素性质而不是组元数目在缓慢生长行为中扮演更为重要的角色[34-35,45,51]，但其缓慢动力

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

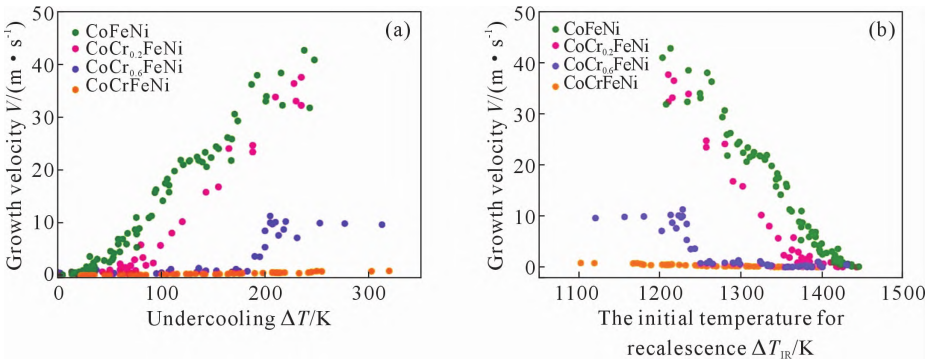


图 3 过冷 CoFeNi、$CoCr_{0.2}FeNi$、$CoCr_{0.6}FeNi$ 和 CoCrFeNi 合金快速凝固过程中：(a) 枝晶生长速度 V 与过冷度 ΔT 的函数关系，(b) 枝晶生长速度 V 与再辉初始温度 T_{IR} 的函数关系[35]

Fig.3 Rapid solidification in CoFeNi, $CoCr_{0.2}FeNi$, $CoCr_{0.6}FeNi$ and CoCrFeNi alloys: (a) measured dendrite velocity V as a function of undercooling ΔT, (b) measured dendrite velocity V as a function of the initial temperature for recalescence T_{IR}[35]

学效应的内在机制仍是一个值得探讨并且正在进行的课题。凝固理论模型为分析合金凝固动力学行为、明晰生长控制机制提供了重要的途径。经典的枝晶生长理论模型一般适用于稀溶液二元合金体系，且界面假设为局域平衡态[52-53]。针对浓溶液多元合金的非平衡凝固过程，Wang 等[54-55]打破了局域平衡、理想溶液等经典理论假设，考虑局域非平衡热力学效应，建立了多元合金的凝固界面动力学模型，并结合线性稳定性分析发展了具有较强适用性的浓溶液合金枝晶生长动力学模型。然而，伴随着合金体系趋于多元化以及极端非平衡快速凝固的发展，合金内在相互作用更加复杂多变，模型亦面临多主元合金中不存在明显溶质溶剂区分等问题，多元合金模型的适用性仍需进一步拓宽和发展。

枝晶生长动力学与合金的组织形成息息相关，因此，需要从微观上明晰固液原子的交互作用、成分偏析效应等对合金凝固过程的影响。值得关注的是，最近报道了利用机器学习方法预测过冷多主元合金生长速度的研究，且预测结果与实验结果吻合较好[56]，该方法的发展可有效提升多主元合金生长动力学行为的研究效率，推进多主元合金凝固过程控制理论的发展。此外，目前原位过冷快速凝固实验研究中，均采用二维平界面法计算枝晶生长速度。为了提高熔体生长行为测定的准确性，发展三维立体过冷快速凝固原位观测系统并融合同步辐射微束 X 射线衍射等大型装置是十分必要的，这也是未来合金凝固动力学行为原位观测研究的重要发展趋势。

2 多主元合金的非平衡凝固组织

合金的组织演变直接决定着金属材料的性能，凝固组织形态调控一直是金属材料凝固领域的焦点。研究证实，合金在过冷快速凝固过程中，凝固组织会出现液相分离[57]、自发晶粒细化[58-60]、完全溶质截留[61]、有序无序转变[33,62-64]以及非规则共晶[65-67]等独特形貌和现象。近几年，多主元合金的非平衡凝固组织形态演变研究亦得到了足够重视并取得了重要的研究进展。

2.1 液相分离现象

自 Nakagawa 首次在二元 Fe-Cu 和 Co-Cu 合金中发现了液相不混溶性以来，过冷液态范围内具有亚稳态混溶区的合金受到了广泛关注[68]。Yang 等[57]研究了等原子比 $Co_{50}Cu_{50}$ 合金的快速凝固过程，发现随着过冷度增大，组织中出现了液相分离的倾向，并在过冷度为 188 K 时实现了完全液相分离。过冷液体的定量热力学计算结果显示，液体分离降低了系统吉布斯自由能以及快速凝固的形核和生长驱动力。在 $Cu_{6667}Co_{3333}$ 合金的过冷凝固研究中，Wei 等[69]系统阐述了合金不同过冷度下的凝固路径，发现小过冷下形成正常的枝晶，大过冷下发生了一次和二次液相分离现象，即在一次分离的富 Co 相中再次分离出了富 Cu 相，另外凝固后的富 Cu 相中析出了纳米富 Co 相。研究发现，含 Cu 多主元合金在快速凝固过程中也容易发生液相分离现象[70-73]。例如，Liu 等[72]研究过冷三元 Fe-Co-Cu 合金的凝固动力学行为时发现，过冷度超过临界值后，熔体就会发生液相分离，相分离后富 Fe、Co 相先于富 Cu 相凝固。Guo 等[71]在 CoCrCuFeNi 高熵合金体系的过冷快速凝固研究中同样发现，过冷度超过 100 K 后的样品凝固组织中会出现明显的液相分离现象，如图 4 所示。

此外，Wang 等[50]借助熔融玻璃包覆净化法研究了 CoCrCuFeNi 合金的凝固组织演化，证实当过冷度大于临界过冷度后会发生亚稳液相分离，在组织中形成富 Cu 颗粒相，并认为 Cu 与其他元素之间差的结合能、亲和力以及偏析倾向是造成亚稳液相分离的主要原因。他们进一步研究发现，随着 Cu 含量的

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

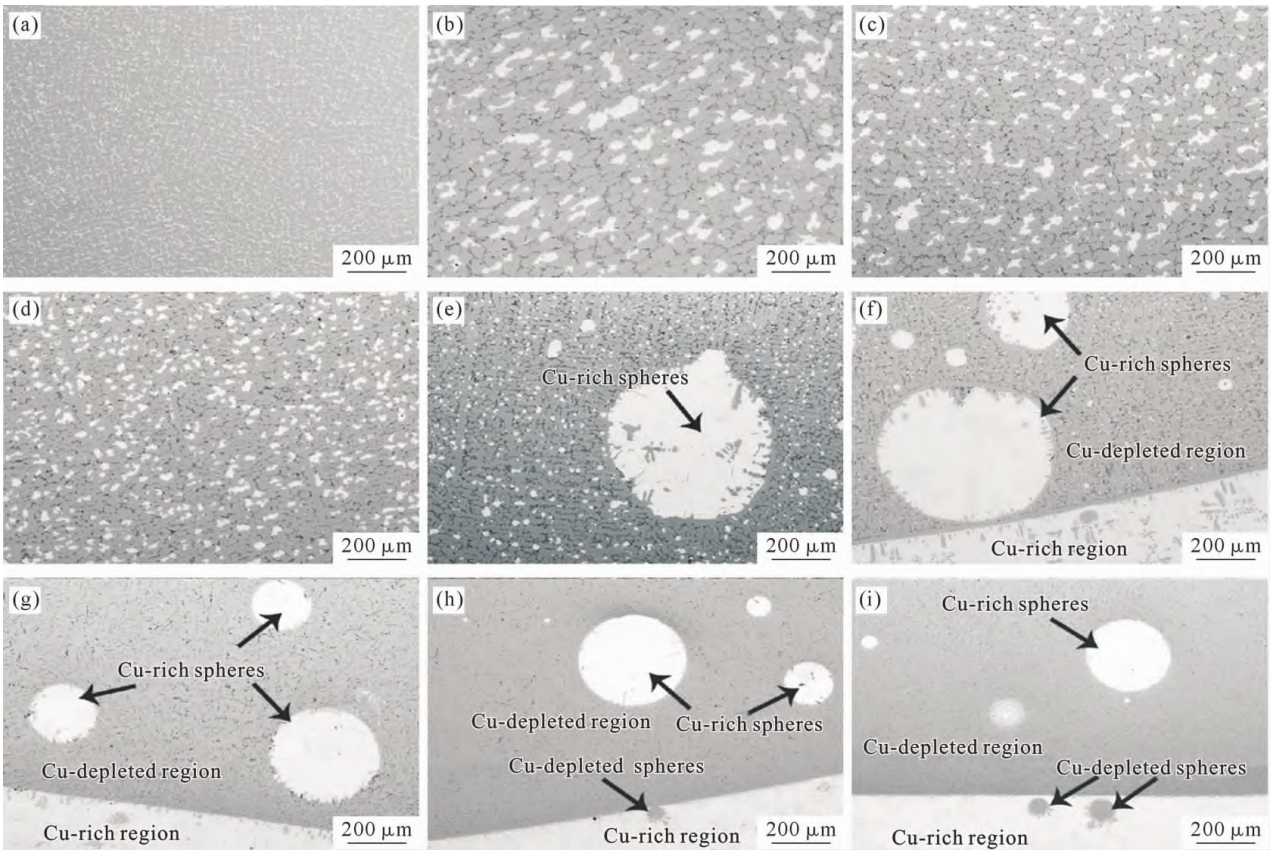


图 4 不同过冷度下 CoCrCuFeNi 合金的显微组织:(a) 铸态, (b) Δ*T*=30 K, (c) Δ*T*=60 K, (d) Δ*T*=80 K, (e) Δ*T*=100 K, (f) Δ*T*=140 K, (g) Δ*T*=190 K, (h) Δ*T*=260 K, (i) Δ*T*=300 K[71]

Fig.4 Microstructure of CoCrCuFeNi alloy with different undercoolings: (a) as-cast, (b) Δ*T*=30 K, (c) Δ*T*=60 K, (d) Δ*T*=80 K, (e) Δ*T*=100 K, (f) Δ*T*=140 K, (g) Δ*T*=190 K, (h) Δ*T*=260 K, (i) Δ*T*=300 K[71]

增加,发生液相分离的临界过冷度增大[45]。Liu 等[73]在大过冷 CoCrCuFexNi 合金组织中发现,由于多主元合金的缓慢扩散效应, 在基体中存在大量的富 Cu纳米相。而 Rahul 等[74]利用三维原子探针表征了 CoCuFeNiTa 合金大过冷样品在近原子尺度上的三维元素分布, 结果显示大过冷下 Cu 元素在晶界处的偏析减小, 主要以纳米团簇 Cu 的形式存在。Derimow 等[75]计算了 CoCrCu-X(X=Fe、Mn、Ni、V、FeMn、FeNi、FeV、MnNi、MnV 和 NiV) 多主元合金中出现液相分离组织的混合焓,发现其值均低于名义等原子比的混合焓,这表明混合焓与多主元合金中稳定相的形成呈正相关。虽然当前多主元合金研究中发现的液相分离组织与二元合金体系类似,但其高熵效应和缓慢动力学效应等可能促使含 Cu 多主元合金在快速凝固过程中表现出更加独特的动力学行为和凝固组织, 因此进一步开展含 Cu 多主元合金凝固动力学研究是十分必要的,这也对明晰快速凝固组织发生液相分离行为的演变路径和演变机制大有裨益。

2.2 自发晶粒细化

过冷快速凝固被证实是实现自发晶粒细化的有效手段,研究表明,纯金属通常只在大过冷下发生一次晶粒等轴细化[76-77],而合金一般在小过冷度和大过冷度下发生两次等轴细化[78-80]。鉴于细化等轴晶粒优异的综合力学性能,近几年人们对过冷多主元合金的自发晶粒细化行为也开展了相关研究。Rahul 等[81]利用熔融净化法对过冷 FeCuNi 合金进行了过冷快速凝固研究, 发现组织在 36 K<Δ*T*<62 K 及 Δ*T*>211 K 时均发生了细化,并指出小过冷区的枝晶重熔和大过冷区的枝晶再结晶或变形是晶粒细化的主要机制。Wang 等[82]报道了 CoCrFeNi 合金大过冷度下的自发等轴晶粒细化现象, 晶粒尺寸随着过冷度的增大进一步减小。Andreoli 等[44]系统研究了三元 CrFeNi、CoCrNi 和四元 CoCrFeNi 合金的过冷凝固组织, 结果显示 3 个体系均只在大过冷下发生一次晶粒等轴细化,如图 5 所示,EBSD 结果中观察到大量孪晶,证明其大过冷下的晶粒细化机制为应力诱导再结晶。而五元 $Al_{0.5}$CoCrFeNi[32]合金在小过冷下出现了等轴晶粒细化, 但其细化组织中并未观察到孪晶,表明其在后再辉阶段并未发生类似的再结晶。他们认为枝晶重熔碎断机制可以更好地解释小过冷下的晶粒细化行为, 因为系统试图通过基体相中的热扩散和溶质扩散使固液界面面积最小化。

考虑到细化晶粒优异的综合力学性能, 自发晶

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

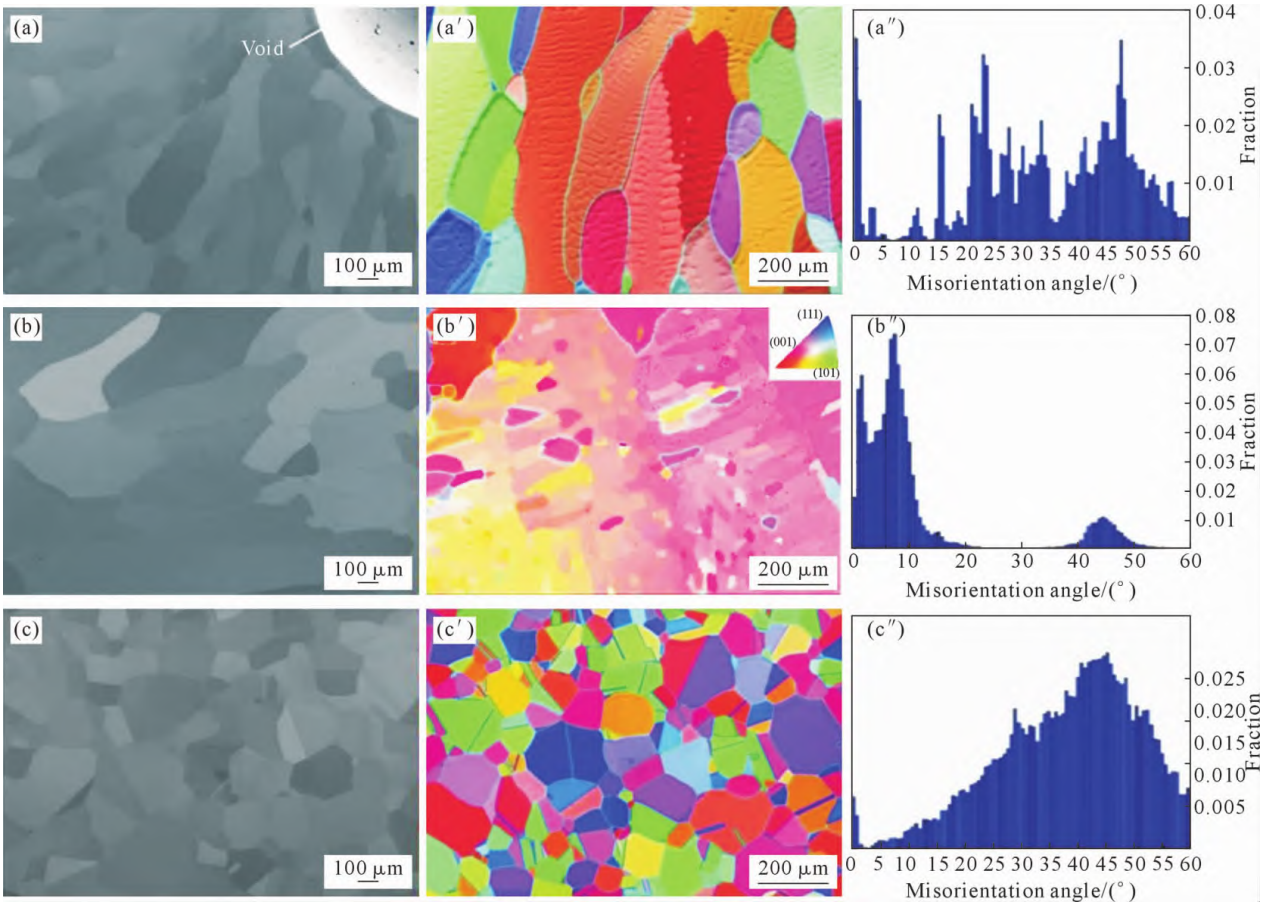


图 5 CoCrFeNi 合金在不同过冷度下的 SEM 图：(a) ΔT=38 K, (b) ΔT=150 K, (c) ΔT=212 K, (a′~c′) 对应样品的 EBSD 取向图，(a″~c″) 对应样品的取向差分布图[44]

Fig.5 SEM images for CoCrFeNi alloy at different undercoolings: (a) ΔT=38 K, (b) ΔT=150 K, (c) ΔT=212 K, (a′~c′) EBSD orientation maps of the same samples, (a″~c″) distributions of the corresponding grain boundary misorientation angles[44]

粒细化理论模型亦得以发展和应用。Li 等[83-84]研究了过冷 Cu-Ni 体系的自发晶粒细化，基于快速凝固再辉过程会释放结晶潜热，提出了快速凝固过程中枝晶重熔与过热度的定量关系，证实重熔分数随过冷度增大到峰值后降低，因而将小过冷度的晶粒细化现象归因于枝晶重熔。Zhang 等[85]研究了 $Ni_{85}Cu_{15}$ 大过冷度下的二次晶粒细化组织，通过晶界两侧完全不同的选区电子衍射花样证实了再结晶为二次细化的主要原因。快速凝固的应力累积模型显示[85-86]，源于凝固收缩和压差驱动剩余液相流动在枝晶骨架中产生的累积应力随过冷度的增大单调增加，大过冷度下的累积应力可作为驱动力诱导再结晶。综上，自发晶粒细化现象普遍存在于过冷合金中，但自发晶粒细化次数和细化区间因合金体系而不尽相同，这使得细化理论和细化模型存在普适性问题。换句话说，虽然已有的理论模型可以解释特定体系的细化现象，但目前仍没有一个统一的模型可以解释所有合金中的晶粒细化现象。多主元合金的发展，使得系统分析合金元素性质和元素数目对自发晶粒细化行为的影响成为可能，为建立统一的过冷快速凝固组织细化理论提供了重要途径。通过实验设计开展多主元合金的自发晶粒细化行为研究，深入分析微观组织演化特征，对揭示其内在组织转变机制、实现合金凝固过程主动控制具有重要意义。

2.3 异常共晶组织

共晶合金由于其良好的流动性、独特的复合结构成为材料领域研究的热点，众多研究表明，凝固速度会直接影响共晶合金终态凝固组织，这对合金的力学性能有着显著影响。当前，虽然新型共晶高熵合金体系如雨后春笋般涌现，但人们对共晶凝固动力学行为的研究主要集中在二元共晶合金。Ni-Sn、Ag-Cu 和 Co-Sb 等二元共晶体系的快速凝固研究表明，共晶生长动力学的主要特征是规则共晶存在一个最大生长速度，超过该生长速度对应的过冷度阈值，由于生长界面的不稳定性，片状共晶生长将被抑制，并转变为反常共晶生长[87-91]。值得注意的是，研究发现深过冷条件下二元合金体系共晶两相的耦合和非耦合枝晶生长均可形成反常共晶组织[92-94]；亦有研究表明[95-98]，反常共晶组织的形成及两相的晶体学取向与初生规则共晶的过热和重熔密切相关。换句话

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

说，当前反常共晶的形成机制仍是存在争议的。多主元共晶合金的研究为明晰反常共晶形成机制提供了更广阔的候选体系，从而可以更系统的研究共晶材料快速凝固过程中的动力学行为和组织演变特征，其存在的缓慢动力学特征为明晰过冷共晶组织演化机理提供了更多的可能性，这对共晶合金的理论完善和工程应用都有着重要意义。

与传统的二元共晶合金相比，多主元共晶合金因具有实现更好强度和塑性协同效应的潜力而备受关注[99-100]。$Fe_{26.7}Co_{26.7}Ni_{26.7}Si_{8.9}B_{11.0}$[101]合金中的规则共晶组织随着过冷增大转变为反常共晶组织，且反常共晶组织体积分数随着过冷度增加逐渐增大，类似于二元共晶合金，研究者认为这些组织的变化可能与深过冷凝固过程中再辉引起的初生共晶相的局部重熔以及随后的脱偶生长有关。Yan 等[22]利用电磁悬浮熔炼进行了 $CoCrFeNiMo_{0.8}$ 合金的快速凝固实验，观察到缓慢片状共晶生长向快速反常共晶生长的动力学转变。通过图 6 中的电子背散射取向分析，确定了异常共晶中两相存在 $\{110\}_\sigma$// $\{111\}_{FCC}$ 和 $<111>_\sigma$//$<110>_{FCC}$ 取向关系，实验证明反常共晶生长比片状共晶生长更容易产生具有特定取向关系的边界；生长动力学和凝固组织的联合分析表明，两个共晶相的独立形核和协同分枝生长有助于共晶生长机制的转变，反常共晶的形成机制是协同共晶−枝晶生长，再辉过程的粗化和部分重熔仅对两相复合枝晶的形态有轻微的影响。因此，多主元共晶合金快速凝固条件下同样会表现出规则共晶向反常共晶的组织转变，上述研究重点关注了共晶两相取向关系以及组织转变行为。而该研究更重要的意义在于，在传统二元共晶合金体系反常共晶形成机制存在争议的情况下，多主元共晶合金凝固动力学行为和反常共晶组织演变研究的开展，必将为推进共晶合金生长理论、明晰反常共晶组织形成机制研究取得突破性进展发挥重要作用。

由此可见，多主元合金在快速凝固条件下同样会发生独特的组织演变行为，如相分离、纳米沉淀相、异常共晶组织、非晶以及自发晶粒细化等。借助过冷快速凝固研究多主元合金的组织形成机理，获取凝固条件与组织形态及其稳定性间的关系；在此基础上，通过明晰其内在物理冶金机制实现合金凝固过程的精准调控，进而指导高性能复杂多主元合金体系设计。此外，当前过冷熔体中的自发晶粒细化理论、非规则共晶形成机制等仍存在争议，通过更先进的表征设备、更微观的分析手段以及更合理的实验方案设计揭示其“真正机制”是十分必要的，以实现多主元合金快速凝固组织的主动控制。

3　多主元合金非平衡凝固组织的力学性能

迄今为止，研究者有目的地发展了多种提高多主元合金力学性能的途径和方法，如添加合金元素[102-104]、热处理[105-106]、形变热处理[107-108]等。伴随着水冷铜模吸

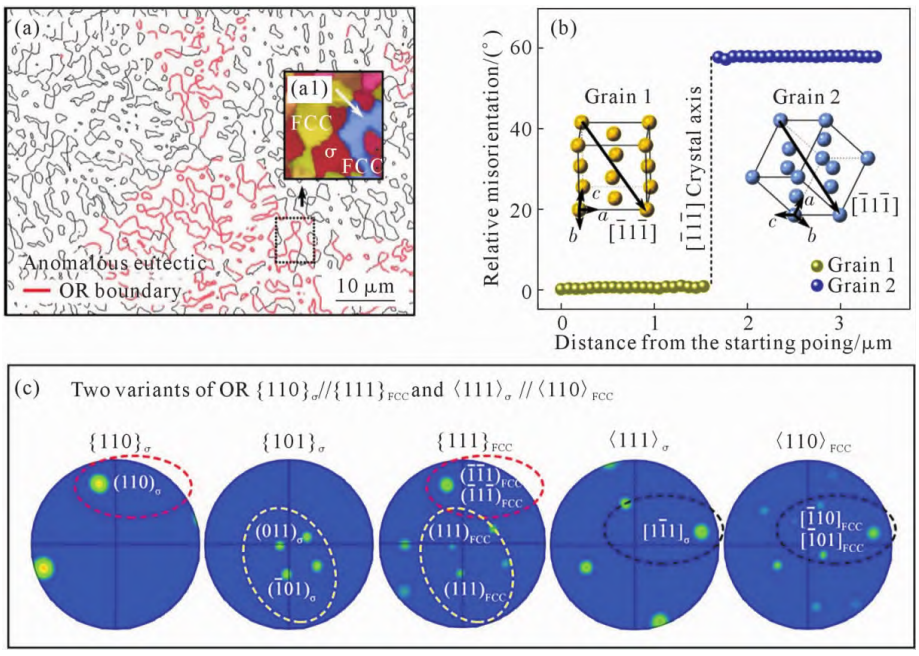


图 6　$CoCrFeNiMo_{0.8}$ 合金在 ΔT=135 K 时的异常共晶组织 EBSD 分析：(a) 相界图，(b) 沿(a1)中白色箭头方向的取向差角，(c) (a1)中两个变体的取向关系极图[22]

Fig.6　Anomalous eutectic of the $CoCrFeNiMo_{0.8}$ alloy at ΔT=135 K characterized by the EBSD technique: (a) interphase boundary map, (b) the misorientation angles along the white arrow in (a1), (c) pole figures of the area (a1) showing two variants of OR[22]

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

铸和 3D 打印等快速凝固技术的发展，研究发现快速凝固是获得细晶组织、亚稳相、非规则共晶等凝固组织的有效途径[109-110]。而过冷快速凝固亦被证实是实现合金组织自发晶粒细化、提升合金整体性能的重要方法。Li 等[111]利用熔融玻璃包覆净化法实现了 CoCrFeNi 多主元合金的深过冷快速凝固，并对其力学行为进行了测试分析，结果如图 7 所示。相比于其他方法[103,112-113]，在不增加合金元素或进一步处理的情况下，合金的压缩屈服强度提高了约 3 倍，从传统铸造条件下的 137 MPa 提高到大过冷处理后的 455 MPa(ΔT=300 K)。进一步组织分析表明，力学性能的提升归因于晶粒细化及大量条状和棒状 BCC 析出相的形成。Chen 等[114]在过冷 $Fe_{80}C_5Si_{10}B_5$ 合金研究中发现，随着过冷度增加，合金的显微硬度和屈服强度显著提高。此外，伴随着组织细化及颗粒状铁素体和不规则共晶硼化物组织的形成，大过冷度条件下凝固组织的耐磨性得到了明显提升。

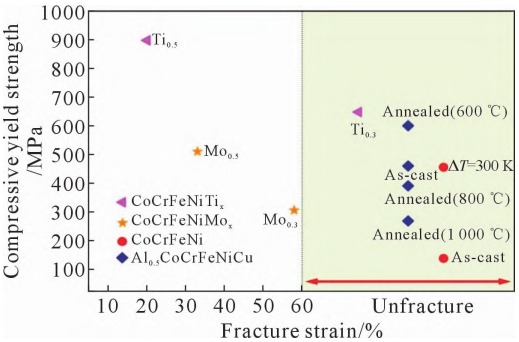


图 7 CoCrFeNi 基多主元合金的屈服强度与断裂应变的关系，不同状态下(铸态和热处理)$Al_{0.5}$CoCrFeNiCu 合金、$CoCrFeNiMo_{0.3}$ 和 $CoCrFeNiTi_{0.5}$ 的屈服强度[111]

Fig.7 Relationship between compressive yield strength and fracture strain of alloys based on CoCrFeNi alloy. The yield strength of the $Al_{0.5}$CoCrFeNiCu alloy in different states (as-cast and heat treated), $CoCrFeNiMo_{0.3}$ alloy and $CoCrFeNiTi_{0.5}$ alloy are all plotted[111]

研究表明，过冷合金中的液相分离组织对体系的塑性和弹性模量等亦存在显著影响。Guo 等[71]进行了不同过冷条件下 CoCrCuFeNi 合金的拉伸实验，结果显示，大过冷下液相分离后凝固的样品具有较高的塑性和较低的弹性模量。含钨多主元难熔合金是高温应用材料的良好候选者，但其极高的熔化温度以及熔融状态下与容器壁剧烈的化学反应，给这类合金快速凝固过程研究带来了很大困难。Wang 等[115]在静电悬浮条件下，采用无容器快速凝固法成功合成了一种新的 WMoTaNbZr 多元难熔合金体系，经实验测量发现合金的液体密度和比热发射率都随合金过冷度的增加线性增加。同时，伴随着大过冷下组织细化及溶质拖拽的发生，合金的维氏硬度得以提高。此外，Wang 等[116-117]采用超声源对液相多主元共晶合金凝固过程进行调制，发现稳态空化促进的非依赖性形核和声流导致的快速生长速率使共晶组织显著细化，与静态凝固合金相比，超声作用下的四元 $FeCoNi_2Al_{0.9}$ 合金的屈服强度、极限强度和总拉伸长率分别提高了 23%、21%和 19%。采用相同的方法，五元 $FeCoCrNi_{2.1}Al$ 合金的最大极限强度和总伸长率同时提高了 28%和 93%，综合力学性能显著提高。

过冷快速凝固在优化制备新型功能材料领域同样可以发挥重要作用。研究发现[118]，大过冷条件下的 $Pd_{59.3}In_{23.2}Fe_{17.5}$ 形状记忆合金由于内应力引起的不均匀马氏体形核，使其具有高重复性的线性超弹性及较小的磁滞能量损失，这种独特的超弹性结构有利于制冷系统的稳定性和小型化，在传感器精确位置反馈等超弹性技术应用领域具有广阔的应用前景。

总之，上述研究清晰表明，多主元合金性能与在非平衡凝固动力学作用下形成的快速凝固组织密切相关。尽管目前利用快速凝固技术开发新型多主元合金已经取得了一些突破性成果，但与其性能有关的物理冶金机制尚不清晰，同时缺乏科学、系统及精准的凝固理论指导。早期的凝固理论基于诸多假设[119-120]，无法精确描述多元合金的凝固现象，近些年非平衡快速凝固理论虽取得了突破性的进展，但在指导多元合金凝固组织精准调控方面仍存在较大约束和局限性。因此，未来通过多主元合金凝固动力学行为研究，建立适用于多主元合金的非平衡快速凝固控制理论，拓宽其适用范围和应用场景，进而指导更复杂体系的多主元合金定向设计十分必要。

4 结语与展望

如上所述，多主元合金在快速凝固条件下表现出迟滞动力学行为，可以形成独特的凝固组织结构，不仅有效改善合金性能，还具有开发新型功能材料的潜力。鉴于多主元合金庞大的体系，为了实现具有优异综合性能的多主元合金的针对性设计和可控制造，多主元合金非平衡凝固过程中的物理冶金特性等基础理论研究亟需跟进。当前，多主元合金快速凝固过程研究仍然有许多关键问题需要解决：

(1)发展三维立体过冷快速凝固原位观察系统，提高熔体生长动力学行为测定的准确性，进而明晰多主元合金的迟滞动力学行为的机理及其影响因素。

(2)建立综合考虑非平衡动力学效应、多主元特性以及元素间相互作用的枝晶生长动力学模型，拓

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

宽模型适用性，改变工艺设计依赖于经验或半定量关系的现状。

(3)探索多主元合金过冷凝固组织转变机理,明晰其相关物理冶金机制,发展凝固组织的控制方法,助力高效设计新型多主元合金。

参考文献:

[1] GAO M C, YEH J W, LIAW P K, et al. High-entropy alloys: Fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 2016.

[2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (5): 299-303.

[4] CAMPO K N, DE FREITAS C C, FANTON L, et al. Melting behavior and globular microstructure formation in semi-solid CoCrCu$_x$FeNi high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 207-217.

[5] CHENG J B, SUN B, GE Y Y, et al. Effect of B/Si ratio on structure and properties of high-entropy glassy $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}$ $(B_xSi_{1-x})_{25}$ coating prepared by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126320.

[6] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(16): 6308-6317.

[7] LUCAS M S, MAUGER L, MUÑOZ J A, et al. Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7): 307.

[8] QIU X W, ZHANG Y P, HE L, et al. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 549: 195-199.

[9] WANG S B, CHEN S H, JIA Y W, et al. FCC-L12 ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy[J]. Materials & Design, 2019, 168: 107648.

[10] YANG T, ZHAO Y L, LI W P, et al. Ultrahigh-strength and ductile superlattice alloys with nanoscale disordered interfaces[J]. Science, 2020, 369: 427-432.

[11] ZHOU Q Y, SHEIKH S, OU P, et al. Corrosion behavior of $Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr$ refractory high-entropy in aqueous chloride solutions [J]. Electrochemistry Communications, 2019, 98: 63-68.

[12] 邓妮,闫育洁,赵勇,等. 强磁场对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金磁性能的影响 [J]. 铸造技术,2022, 43(8): 600-604.
DENG N, YAN Y J, ZHAO Y, et al. Effect of high magnetic field on magnetic property of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2022, 43(8): 600-604.

[13] 翟强,卜凡,马昌尧,等. 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, et al. 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.

[14] 邓妮,闫育洁,梁航,等. 定向凝固 AlCoCrCuFeNi 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, et al. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2022, 43(7): 525-530.

[15] LU Y P, LIU F, YANG G C, et al. Grain refinement in solidification of highly undercooled eutectic Ni-Si alloy[J]. Materials Letters, 2007, 61(4-5): 987-990.

[16] TAKASUGI T. Effect of microstructure on moisture-induced embrittlement of $L1_2$ intermetallic compounds[J]. ISIJ international, 2003, 43(4): 564-572.

[17] WANG H P, YAO W J, WEI B. Remarkable solute trapping within rapidly growing dendrites[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(20): 201905.

[18] JACKSON K A, BEATTY K M, GUDGEL K A. An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 271(3-4): 481-494.

[19] ZHAO J F, LI M X, WANG H P, et al. A kinetic transition from peritectic crystallization to amorphous solidification of rapidly quenched refractory Nb-Ni alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 237: 118127.

[20] TAUB A I, HUANG S C, CHANG K M. Improved strength and ductility of Ni_3AI by boron modification and rapid solidification [J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15: 399-402.

[21] GREER A L, ASSADI H. Rapid solidification of intermetallic compounds[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 226-228: 133-141.

[22] YAN P X, CHANG J, WANG W L, et al. Eutectic growth kinetics and microscopic mechanical properties of rapidly solidified CoCrFeNiMo$_{0.8}$ high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 237: 118149.

[23] 蔡晓,王海鹏,魏炳波. 三维大体积金属材料电磁悬浮过程的精准调控[J]. 中国有色金属学报,2018, 28(11): 2288-2295.
CAI X, WANG H P, WEI B B. Precise control of electromagnetic levitation for 3-D bulk metallic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 2288-2295.

[24] PHANIKUMAR G, BISWAS K, FUNKE O, et al. Solidification of undercooled peritectic Fe-Ge alloy[J]. Acta Materialia, 2005, 53 (13): 3591-3600.

[25] KOZIEŁT, PAJOR K, GONDEK Ł. Cooling rate evaluation during solidification in the suction casting process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13502-13508.

[26] ROTH C C, TANCOGNE-DEJEAN T, MOHR D. Plasticity and fracture of cast and SLM AlSi10Mg: High-throughput testing and modeling[J]. Additive Manufacturing, 2021, 43: 101998.

[27] WU G, LIU C, BROGNARA A, et al. Symbiotic crystal-glass alloys via dynamic chemical partitioning[J]. Materials Today, 2021, 51: 6-14.

[28] 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. Process and prospect of solidification research for metallic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1953-2008.

[29] WANG Q, ZHENG C H, LI M X, et al. A genome dependence of metastable phase selection on atomic structure for undercooled liq-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

uid $Nb_{90}Si_{10}$ hypoeutectic alloy[J]. Applied Physics Letters, 2023, 122(23): 234102.

[30] LI M X, WANG H P, LIN M J, et al. Rapid eutectic growth kinetics of undercooled Nb-Si alloys at electrostatic levitation state[J]. Acta Materialia, 2022, 237: 118157.

[31] LIN M J, HU L, XIAO R L, et al. Rapid crystal growth kinetics of tungsten dendrites under electrostatic levitation state[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 803: 139820.

[32] ANDREOLI A F, HAN X L, KABAN I. In situ studies of non-equilibrium crystallization of Al_xCoCrFeNi (x=0.3, 1) high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 922: 166209.

[33] LI S J, CUI D X, ZHANG J B, et al. Sluggish dendrite growth in undercooled Fe-Co-Ni-Si multi-principal element intermetallics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 946: 169310.

[34] RAHUL M R, PHANIKUMAR G. Growth kinetics, microhardness and microstructure evolution of undercooled FeCoNiCuSn high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 777: 139022.

[35] ZHANG J, LI X, ZHANG YC, et al. Sluggish dendrite growth in an undercooled high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106714.

[36] LUO S B, WANG W L, CHANG J, et al. A comparative study of dendritic growth within undercooled liquid pure Fe and $Fe_{50}Cu_{50}$ alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 69: 355-364.

[37] CHANG J, WANG H P, WEI B. Rapid dendritic growth within an undercooled Ni-Cu-Fe-Sn-Ge quinary alloy[J]. Philosophical Magazine Letters, 2008, 88(11): 821-828.

[38] HILLERT M, SUNDMAN B. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys[J]. Acta Materialia, 1999, 24(8): 731-743.

[39] RUAN Y, ZHU H Z, WANG Q Q, et al. Dendrite growth and micromechanical properties of rapidly solidified ternary Ni-Fe-Ti alloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(5): 635-639.

[40] YAN N, LIU X R, ZHAO J F, et al. Rapid dendritic solidification and structure hardening mechanism of substantially undercooled quaternary nickel alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 935: 167870.

[41] BARTH M, WEI B, HERLACH D M. Crystal growth in undercooled melts of the intermetallic compounds FeSi and CoSi[J]. Physical Review B, 1995, 51(6): 3422-3428.

[42] 杨朝,高建荣,张义坤. 静磁场对 CoSi 金属间化合物生长动力学的影响[A]. 第一届电磁冶金与强磁场材料科学学术会议论文集[C]. 北京:中国金属学会. 2011.
YANG C, GAO J R, ZHANG Y K. Effect of static magnetic field on the growth kinetics of CoSi intermetallic compounds[A]. Proceeding of the 1st conference on the electromagnetic metallurgy and strong magnetic field materials science[C]. Beijing: the Chinese Society for Metals, 2011.

[43] ZHANG J B, WANG H F, ZHANG F, et al. Growth kinetics and grain refinement mechanisms in an undercooled melt of a CoSi intermetallic compound[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 13-25.

[44] ANDREOLI A F, SHULESHOVA O, WITUSIEWICZ V T, et al. In situ study of non-equilibrium solidification of CoCrFeNi high-entropy alloy and CrFeNi and CoCrNi ternary suballoys[J]. Acta Materialia, 2021, 212: 116880.

[45] WANG W L, KONG Z H. Phase separation and microhardness of rapidly solidified high-entropy CoCrFeNiCux alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 156451.

[46] OSETSKY Y N, BÉLAND L K, BARASHEV A V, et al. On the existence and origin of sluggish diffusion in chemically disordered concentrated alloys[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2018, 22(3): 65-74.

[47] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61 (13): 4887-4897.

[48] VAIDYA M, PRADEEP K G, MURTY B S, et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 146: 211-224.

[49] ZHANG J F, GADELMEIER C, SEN S, et al. Zr diffusion in BCC refractory high entropy alloys: A case of ‘non-sluggish’ diffusion behavior[J]. Acta Materialia, 2022, 233: 117970.

[50] WANG W L, HU L, LUO S B, et al. Liquid phase separation and rapid dendritic growth of high-entropy CoCrCuFeNi alloy[J]. Intermetallics, 2016, 77: 41-45.

[51] CUI D X, ZHANG J B, LI X, et al. Atomistic insights into sluggish crystal growth in an undercooled CoNiCrFe multi-principal element alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 941: 168881.

[52] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(2): 444-451.

[53] TRIVEDI R, KURZ W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions[J]. Acta Metallurgica, 1986, 34(8): 1663-1670.

[54] WANG K, WANG H F, LIU F, et al. Modeling rapid solidification of multi-component concentrated alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(4): 1359-1372.

[55] WANG K, WANG H F, LIU F, et al. Morphological stability analysis for planar interface during rapidly directional solidification of concentrated multi-component alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 67: 220-231.

[56] VANGA S G, RAHUL M R, GANDHAM P. Prediction of growth velocity of undercooled multicomponent metallic alloys using a machine learning approach[J]. Scripta Materialia, 2022, 207: 114309.

[57] YANG W, XU Z F, LI W J, et al. Comparisons of grain refinement and recalescence behavior during the rapid solidification of undercooled Cu-Co and Cu-Ni alloys[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(19): 3710-3714.

[58] LI S J, CUI D X, ZHANG J B, et al. Microstructure evolution and grain refinement mechanism in undercooled $(CoFe)_{50}Si_{50}$ multi-principal element intermetallics[J]. Materials Characterization, 2023, 204: 113184.

[59] 李路远,阮莹,魏炳波. 液态三元 Fe-Cr-Ni 合金中快速枝晶生长与溶质分布规律 [J]. 物理学报,2018, 67(14): 146101.
LI L Y, RUAN Y, WEI B B. Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(14): 146101.

[60] LIU J M, ZHAI W, DAI F P, et al. Primary dendrite growth of

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Co_3Sn_2 intermetallic compound in rapidly solidified ternary $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$ alloy[J]. Applied Physics A, 2018, 124(7): 472.

[61] XIAO R L, RUAN Y, LIN M J, et al. Metastable liquid properties and rapid crystal growth of Ti-Ni-Al alloy investigated by electrostatic levitation and molecular dynamics simulation[J]. Science China Technological Sciences, 2021, 64(10): 2200-2210.

[62] ASSADI H, REUTZEL S, HERLACH D. Kinetics of solidification of B2 intermetallic phase in the Ni-Al system[J]. Acta Materialia, 2006, 54(10): 2793-2800.

[63] HARTMANN H, HOLLAND-MORITZ D, GALENKO P K, et al. Evidence of the transition from ordered to disordered growth during rapid solidification of an intermetallic phase[J]. Europhysics Letters, 2009, 87(4): 40007.

[64] ZHAO R J, YANG T T, WANG Y Q, et al. Disorder trapping and formation of antiphase nanodomains in Ni_3Sn: In situ observation and high resolution characterization[J]. Scripta Materialia, 2021, 193: 55-58.

[65] WEI B, HERLACH D M, SOMMER F, et al. Rapid dendritic and eutectic solidification of undercooled CoMo alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1994, 181-182: 1150-1155.

[66] WEI B B, YANG G C, ZHOU Y H. High undercooled and rapid solidification of Ni-32.5%Sn eutectic alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(6): 1249-1258.

[67] ZHAO X L, CHANG J, YAN P X, et al. A correlation of eutectic growth mechanism with resultant microhardness enhancement for undercooled Ni-47.7%Mo alloy[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133483.

[68] NAKAGAWA Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state[J]. Acta Metallurgica, 1958, 6(11): 704-711.

[69] WEI C, WANG J, HE Y X, et al. Liquid-liquid phase separation in immiscible Cu-Co alloy[J]. Materials Letters, 2020, 268: 127585.

[70] XIA Z C, WANG W L, LUO S B, et al. Liquid phase separation and rapid dendritic growth of highly undercooled ternary $Fe_{62.5}Cu_{27.5}Sn_{10}$ alloy[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(5): 054901.

[71] GUO T, LI J S, WANG J, et al. Liquid-phase separation in undercooled CoCrCuFeNi high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2017, 86: 110-115.

[72] LIU N, LIU F, CHEN Z, et al. Liquid-phase separation in rapid solidification of undercooled Fe-Co-Cu melts[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(7): 622-625.

[73] LIU N, WU P H, ZHOU P J, et al. Rapid solidification and liquid-phase separation of undercooled $CoCrCuFe_xNi$ high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2016, 72: 44-52.

[74] RAHUL M R, SAMAL S, MARSHAL A, et al. Nano-sized Cu clusters in deeply undercooled CoCuFeNiTa high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2020, 177: 58-64.

[75] DERIMOW N, ABBASCHIAN R. Solidification microstructures and calculated mixing enthalpies in CoCrCu containing alloys[J]. Materials Today Communications, 2018, 15: 1-10.

[76] DRAGNEVSKI K I, COCHRANE R F, MULLIS A M. The mechanism for spontaneous grain refinement in undercooled pure Cu melts[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 479-484.

[77] LI D, ECKLER K, HERLACH D M. Development of grain structures in highly undercooled germanium and copper[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 160(1-2): 59-65.

[78] CASTLE E G, MULLIS A M, COCHRANE R F. Evidence for an extensive, undercooling-mediated transition in growth orientation, and novel dendritic seaweed microstructures in Cu-8.9wt.% Ni[J]. Acta Materialia, 2014, 66: 378-387.

[79] WANG H F, LIU F, YANG G C. Experimental study of grain refinement mechanism in undercooled Ni-15at.%Cu alloy[J]. Journal of Materials Research, 2011, 25(10): 1963-1974.

[80] AN Y, XU X, ZHAO Y, et al. In situ observation of solidification velocity and refined structure transformation in nonequilibrium solidification of highly undercooled and single-phase alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 347-361.

[81] RAHUL M R, PHANIKUMAR G. Solidification behaviour of undercooled equiatomic FeCuNi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152334.

[82] WANG J, GUO T, LI J S, et al. Microstructure and mechanical properties of non-equilibrium solidified CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 192-196.

[83] LI J F, LIU Y C, LU Y L, et al. Structural evolution of undercooled Ni-Cu alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 192: 462-470.

[84] YANG L, LIU L J, QIN Q Y, et al. Role of remelting in grain refinement of undercooled single-phase alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2022, 53(8): 3100-3109.

[85] ZHANG T, LIU F, WANG H F, et al. Grain refinement in highly undercooled solidification of $Ni_{85}Cu_{15}$ alloy melt: Direct evidence for recrystallization mechanism[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(1): 43-46.

[86] LIU F, YANG G C. Stress-induced recrystallization mechanism for grain refinement in highly undercooled superalloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 231: 295-305.

[87] CLOPET C R, COCHRANE R F, MULLIS A M. The origin of anomalous eutectic structures in undercooled Ag-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(18): 6894-6902.

[88] WEI B, YANG G, ZHOU Y. High undercooling and rapid solidification of Ni-32.5% Sn eutectic alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(6): 1249-1258.

[89] YAO W J, HAN X J, WEI B. Microstructural evolution during containerless rapid solidification of Ni-Mo eutectic alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 348: 88-99.

[90] 曹永青,林鑫,汪志太,等. 非平衡凝固反常共晶研究进展[J]. 铸造技术,2016, 37(10): 2123-2128.
CAO Y Q, LIN X, WANG Z T, et al. Research progress on anomalous eutectic in non-equilibrium solidification[J]. Foundry Technology, 2016, 37(10): 2123-2128.

[91] 郭雄,林鑫,张云鹏,等. 深过冷 Ni-Sn 亚共晶合金的组织演化[J]. 铸造技术,2012, 33(12): 1365-1368.
GUO X, LIN X, ZHANG Y P, et al. Microstructure evolution of Ni-Sn hypoeutectic alloy in high undercooling solidification[J]. Foundry Technology, 2012, 33(12): 1365-1368.

[92] WEI B, HERLACH D M, FEUERBACHER F, et al. Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys[J]. Acta Ma-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

terialia, 1993, 41(6): 1801-1809.

[93] WU Y, PICCONE T J, SHIOHARA Y. Dendritic growth of undercooled nickel-tin: Part II[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18: 925-932.

[94] JONES B L. Growth mechanisms in undercooled eutectics[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2(10): 2950-2951.

[95] LI J F, JIE W Q, ZHAO S, et al. Structural evidence for the transition from coupled to decoupled growth in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(8): 1806-1816.

[96] LI J F, LI X L, LIU L, et al. Mechanism of anomalous eutectic formation in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic alloy[J]. Journal of Materials Research, 2011, 23(8): 2139-2148.

[97] LU S Y, LI J F, ZHOU Y H. Grain refinement in the solidification of undercooled Ni-Pd alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 309(1): 103-111.

[98] WEI X X, LIN X, XU W, et al. Remelting-induced anomalous eutectic formation during solidification of deeply undercooled eutectic alloy melts[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 44-56.

[99] REDDY S R, YOSHIDA S, SUNKARI U, et al. Engineering heterogeneous microstructure by severe warm-rolling for enhancing strength-ductility synergy in eutectic high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 764: 138226.

[100] SHAH N, RAHUL M R, BYSAKH S, et al. Microstructure stability during high temperature deformation of CoCrFeNiTa eutectic high entropy alloy through nano-scale precipitation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 824: 141793.

[101] ZHAO K, WU S, JIANG S Y, et al. Microstructural refinement and anomalous eutectic structure induced by containerless solidification for high-entropy Fe-Co-Ni-Si-B alloys[J]. Intermetallics, 2020,122: 106812.

[102] CHEN J, NIU P Y, LIU Y Z, et al. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials & Design, 2016, 94: 39-44.

[103] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo$_x$ alloys[J]. Materials Characterization, 2012, 70: 63-67.

[104] LIU W H, HE J Y, HUANG H L, et al. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2015, 60: 1-8.

[105] HE J Y, WANG H, WU Y, et al. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2016, 79: 41-52.

[106] NIU S Z, KOU H C, GUO T, et al. Strengthening of nanoprecipitations in an annealed $Al_{0.5}$CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 671: 82-86.

[107] GALI A, GEORGE E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2013, 39: 74-78.

[108] KUZNETSOV A V, SHAYSULTANOV D G, STEPANOV N D, et al. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 533: 107-118.

[109] ZHANG K R, XIE F Q, HU R, et al. Relationship between microstructure and mechanical properties of undercooled K4169 superalloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(7): 1885-1891.

[110] YANG C L, LIU F, YANG GC, et al. Microstructure and phase selection in bulk undercooled Fe-B eutectic alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441(1-2): 101-106.

[111] LI J S, JIA W J, WANG J, et al. Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method[J]. Materials & Design, 2016, 95: 183-187.

[112] SHENG H F, GONG M, PENG L M. Microstructural characterization and mechanical properties of an $Al_{0.5}$CoCrFeCuNi high-entropy alloy in as-cast and heat-treated/quenched conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 567: 14-20.

[113] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi$_x$ alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 556: 170-174.

[114] CHEN Z, ZHANG Y, WANG S, et al. Microstructure and mechanical properties of undercooled $Fe_{80}C_5Si_{10}B_5$ eutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 846-853.

[115] WANG W L, HU L, YANG S J, et al. Liquid supercoolability and synthesis kinetics of quinary refractory high-entropy alloy[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 37191.

[116] WANG X, ZHAI W, LI H, et al. Ultrasounds induced eutectic structure transition and associated mechanical property enhancement of FeCoCrNi$_{2.1}$Al high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2023, 252: 118900.

[117] WANG X, ZHAI W, WANG J Y, et al. Strength and ductility enhancement of high-entropy FeCoNi$_2$Al$_{0.9}$ alloy by ultrasonically refining eutectic structures[J]. Scripta Materialia, 2023, 225: 115154.

[118] SHEN Q, SUN W, WEI Z Y, et al. Highly undercooled $Pd_{59.3}In_{23.2}Fe_{17.5}$ alloy: Shape memory effect, linear superelasticity and elastocaloric property[J]. Scripta Materialia, 2019, 160: 58-61.

[119] WANG K, WANG H F, LIU F, et al. Modeling dendrite growth in undercooled concentrated multi-component alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 4254-4265.

[120] FISCHER F D, SVOBODA J, PETRYK H. Thermodynamic extremal principles for irreversible processes in materials science[J]. Acta Materialia, 2014, 67: 1-20.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net