

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2026.6071

AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金深过冷快速凝固组织演变与力学性能

张朕辉¹, 赵康¹, 屠翔鹏¹, 王喜强¹, 王睿鑫^{1,2}, 宫建红¹, 孙宏刚¹, 韩孝良^{1,2}, 宋凯凯^{1,2}

(1. 山东大学低空科学与工程学院, 山东威海 264209; 2. 山东大学深圳研究院, 广东深圳 518057)

摘要: AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金通过软硬双相协同变形, 有效克服单相高熵合金 FCC/BCC 结构固有的强塑性倒置瓶颈。本文针对该合金非平衡凝固条件下组织演变与性能调控的关键科学问题, 利用 35 m 落管无容器凝固技术实现了合金的深过冷快速凝固, 制备了粒径覆盖 100~2 800 μm 的系列球状试样, 系统阐明了粒径对合金微观组织演化与力学性能的耦合调控机制。研究发现, 所有落管样品均保持 FCC+B2 双相结构; 随粒径减小, 合金组织依次经历径向梯度组织(2 800~1 500 μm, 表面初生枝晶+反常共晶至心部规则层片共晶)→枝晶细化碎化(1 200~520 μm)→完全反常共晶(<520 μm)的演变路径; 微观结构的演变直接导致力学性能的差异化响应: 大粒径试样呈现中心低、外围高的硬度梯度, 小粒径试样(1 200~100 μm)硬度随粒径减小线性提升(307~324 HV)。

关键词: 共晶高熵合金; 非平衡凝固; 深过冷; 落管实验; 微观结构; 维氏硬度

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)06-0652-11

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Rapidly Solidified AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High-entropy Alloy under Deep Undercooling

ZHANG Zhenhui¹, ZHAO Kang¹, TU Xiangpeng¹, WANG Xiqiang¹, WANG Ruixin^{1,2},
GONG Jianhong¹, SUN Honggang¹, HAN Xiaoliang^{1,2}, SONG Kaikai^{1,2}

(1. School of Airspace Science and Engineering, Shandong University, Weihai 264209, China; 2. Shenzhen Research Institute of Shandong University, Shenzhen 518057, China)

Abstract: AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloys effectively overcome the inherent strength-ductility trade-off bottleneck of single-phase high-entropy alloys with FCC/BCC structures via the coordinated deformation of soft and hard phases. To address the key scientific issues of the microstructure evolution and performance regulation of the alloy under nonequilibrium solidification conditions, this study adopted 35 m drop tube containerless solidification technology to realize deep undercooling and rapid solidification of the alloy. Spherical samples with particle sizes ranging from 100 to 2 800 μm were prepared, and the coupled regulatory mechanism of particle size on the microstructure evolution and mechanical properties of the alloy was systematically clarified. The results show that all the drop-tube samples maintain a dual-phase structure of FCC+B2. With decreasing particle size, the evolution path of the alloy microstructure is as follows: radial gradient structure (2 800~1 500 μm, from primary dendrites+anomalous eutectic on the surface to regular lamellar eutectic in the center)→dendrite refinement and fragmentation (1 200~520 μm)→complete anomalous eutectic (<520 μm). The evolution of the microstructure directly leads to the differential response of the mechanical properties: large samples exhibit a hardness gradient of low center and high periphery, whereas the hardness of small samples (1200~100 μm) increases

收稿日期: 2026-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(52471138、52501232); 深圳市基础研究发展计划(JCYJ20240813101100001); 山东省自然科学基金(ZR2023ME216); 山东省优秀青年科学基金(海外)(2025HWYQ-012)

作者简介: 张朕辉, 2001 年生, 硕士生. 研究方向为液相凝固与非晶合金. Email: 202517730@mail.sdu.edu.cn

通信作者: 韩孝良, 1992 年生, 博士, 研究员. 研究方向为非晶合金与液相凝固. Email: xiaolianghan@hotmail.com

宋凯凯, 1982 年生, 博士, 教授. 研究方向为先进材料. Email: songkaikai8297@gmail.com

引用格式: 张朕辉, 赵康, 屠翔鹏, 王喜强, 王睿鑫, 宫建红, 孙宏刚, 韩孝良, 宋凯凯. AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金深过冷快速凝固组织演变与力学性能[J]. 铸造技术, 2026, 47(6): 652-662.

ZHANG Z H, ZHAO K, TU X P, WANG X Q, WANG R X, GONG J H, SUN H G, HAN X L, SONG K K. Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy under deep undercooling[J]. Foundry Technology, 2026, 47(6): 652-662.

linearly with decreasing particle size (307~324 HV).

Key words: eutectic high-entropy alloy; nonequilibrium solidification; deep undercooling; drop tube experiment; microstructure; Vickers hardness

开发兼具高强度与优异塑性的新型结构合金一直是材料科学领域的核心研究方向之一。单相高熵合金中,面心立方(face center cubic, FCC)结构合金凭借其低堆垛层错能与均匀变形特性,展现出优异的室温塑性,但屈服强度普遍偏低,难以满足承载构件的性能要求^[1];而体心立方(body center cubic, BCC)结构合金虽具有较高的强度水平,但其室温塑性往往难以满足工程应用需求^[2]。这种强塑性倒置的固有矛盾,成为制约单相高熵合金工程化应用的关键瓶颈^[3]。

为突破这一性能局限,研究者借鉴传统共晶合金中两相耦合生长、协同变形的设计理念,将共晶组织引入高熵合金体系,共晶高熵合金由此成为近年来高性能合金领域的研究热点^[4-5]。2014年,Lu等^[4,6]率先设计出AlCoCrFeNi₂₁共晶高熵合金,该合金由软质FCC相(L1₂结构)与硬质BCC相(B2结构)交替分布的层片组织构成,通过两相的多级约束效应,实现了强度与塑性的协同提升,其室温拉伸强度可达944 MPa,断裂伸长率达25.6%。在此基础上,Gao等^[7]进一步阐明了该合金中三维交错分布的FCC/B2复合结构对裂纹扩展的阻碍作用与力学行为调控机制。后续研究表明,通过铸造工艺优化、热机械加工或形变热处理等手段,可在该合金内部构建多级异质层片结构并引入微裂纹捕获效应,有效提升材料的综合力学性能^[8-9]。此外,通过合金化元素的精准调控,亦可实现相组成与组织形态的定向优化,如Mo元素的添加可显著提高合金强度,同时保持优异的塑性^[10]。

除成分精准设计与热机械加工改性外,非平衡凝固技术作为一种有效的组织调控手段,在优化合金微观结构、提升综合力学性能方面发挥着不可替代的作用^[11-13]。深过冷作为非平衡凝固的核心特征,可显著偏离合金平衡相图,改变熔体的形核动力学与晶体生长行为,进而导致合金的相选择、晶粒尺寸及组织形态发生根本性演变。Wang等^[14]采用静电悬浮技术研究了难熔WMoTaNbZr高熵合金的快速凝固行为,结果表明,随过冷度增大,枝晶生长速度呈幂函数增长,组织明显细化并出现溶质截留效应。Ruan等^[15]在Fe-Ni-Mo-Ge-Co多元合金中证实,当枝晶生长速度超过8 m/s临界值时,组织会发生枝晶向等轴晶的转变,硬度显著提升。Shao等^[16]通过熔体快冷技术制备了MnCrFeCoNi高熵合金薄

带,发现快速凝固可将晶粒尺寸细化至微米级,同时诱导产生大量孪晶界,形成细晶+孪晶的强化机制,使合金强度达到2.5 GPa。上述研究表明非平衡凝固可有效调控高熵合金的组织性能,但针对共晶高熵合金在深过冷条件下的快速凝固行为,现有研究仍相对有限。Nassar等^[17]利用落管技术研究了AlCoCrFeNi₂₁合金在不同粒径/冷却速率(850 μm, 114 K/s→38 μm, 1.75×10⁶ K/s)下的微观组织与硬度演变规律,发现随冷却速率增加,合金组织由规则共晶逐步转变为枝晶+共晶复合结构,且FCC相体积分显著增加;揭示了快速凝固过程中的有序-无序转变机制:L1₂有序结构在冷速增至约650 K/s时率先转变为无序FCC,而B2结构直至1.75×10⁶ K/s才发生无序化。然而,受限于装置高度(6.5 m),其冷却速率调控范围仍相对有限。

针对上述问题,本研究依托35 m落管无容器凝固设备,制备不同粒径的AlCoCrFeNi₂₁共晶高熵合金球形样品。该装置通过消除器壁接触抑制异质形核,使合金熔体在自由下落过程中实现更快冷却速率,覆盖更宽的极端非平衡凝固条件。本文旨在系统分析该合金不同粒径下的微观组织演变特征,明确冷却速率对共晶组织形态、相组成及分布规律的调控机制,并结合硬度力学性能测试,揭示非平衡凝固效应对共晶高熵合金机械性能调控的内在机理。本工作的开展不仅有助于丰富共晶高熵合金在极端凝固条件下的基础理论,也为高性能合金材料的组织设计与性能优化提供实验依据。

1 实验材料与方法

AlCoCrFeNi₂₁(原子分数,%)合金采用纯度≥99.9%(质量分数)的高纯金属单质作为原料,在氩气保护气氛下经真空电弧熔炼制备,并以钛锭作为吸气剂去除氧杂质。为消除成分偏析,每个铸锭均重熔不少于5次。熔炼所得铸锭经表面清理后,采用电火花线切割技术加工成质量为8~10 g的块状试样,并再次打磨以去除切割热影响区。另采用真空吸铸法制备厚度为3 mm的铸态板材,作为与后续真空落管球状样品对比分析的参照样品。本文统一将3 mm的铸态板材简称为铸态试样,落管球状样品简称为落管样品。

无容器快速凝固实验在真空落管装置(哈尔滨工业大学(威海)自建装置)中进行,落程高度为35 m。

该装置由四级串联真空腔室(I~IV 腔)、高频感应加热系统、三级机械-分子泵组、保护气路及自动控制系统组成。实验前,将预处理后的块状合金试样置于底部开有微孔的石英管中,并装夹固定于 I 级腔室。腔室 I~III 级联通,抽真空至 2×10^{-3} Pa; IV 级腔室内置液滴收集器(盛有无水乙醇),单独抽至 1×10^{-1} Pa。随后向系统充入高纯氩气,经不少于 4 次抽真空-吹洗循环,以降低系统氧分压。洗气结束后,开启全部腔室联通阀,充入高纯氩气至 6×10^4 Pa 并稳压。实验时,采用 I 级腔室内的高频感应线圈对试样进行非接触式加热,红外测温仪实时监测合金温度。待合金完全熔化后,由顶部气路施加脉冲氩气压力,将液态合金从石英管底部微孔喷出。金属液滴在 35 m 自由落程中实现深过冷与快速凝固,系统同步记录液滴飞行时间。凝固后的球形样品落入 IV 级腔室的乙醇容器中收集,经干燥处理后备用。

落管样品经标准筛分粗选后,采用游标卡尺进行精细分拣,各粒径级别样品的尺寸偏差控制在 ± 0.01 mm 以内。筛选后的样品经冷镶嵌、机械研磨及抛光制备成金相试样。研究采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Rigaku, Cu 靶)、光学显微镜(OM, Zeiss Axiophot)和扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 1530)以及配套能谱仪(EDS)分析物相组成和微观结构。力学性能评估采用显微维氏硬度计(HV-1000),根据样品粒径自适应选择试验载荷:样品直径在 $100 \mu\text{m}$ 以内的施加 10 g 载荷,其他粒径样品施加 50 g 载荷,保压时间均为 10 s。为保证统计可靠性,每类尺

寸样品随机选取不少于 20 个测试点,剔除最大值与最小值后取算术平均值作为该粒径样品的维氏硬度值。本研究未直接测定过冷度,以下讨论中深过冷表述均指基于粒径效应推断的相对过冷度变化。

2 实验结果及讨论

2.1 AlCoCrFeNi_{2.1} 铸态合金微观结构分析

为系统表征 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的凝固组织特征,首先对常规真空吸铸试样进行显微组织与物相分析。图 1 为铸态试样的 SEM 微观结构,可见合金由衬度差异显著的两相组成,呈现典型共晶组织特征,包含交替分布的层片状规则共晶区(如虚线框所示)与不规则共晶区(如实线框所示)。经定量图像分析,亮白色相与暗灰色相的体积分数分别约为 59% 和 41%。为确定两相的成分差异,对规则共晶区进行了 EDS 微区成分分析,结果如图 2 及表

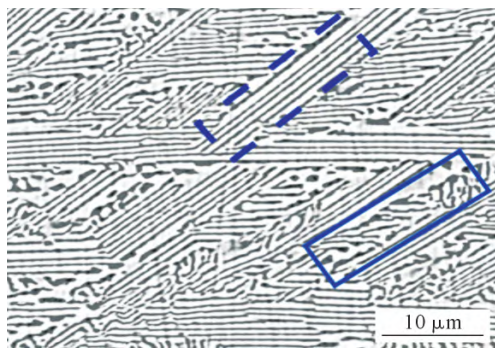


图 1 AlCoCrFeNi_{2.1} 铸态试样 SEM 微观结构
Fig.1 SEM microstructure of the as-cast AlCoCrFeNi_{2.1} sample

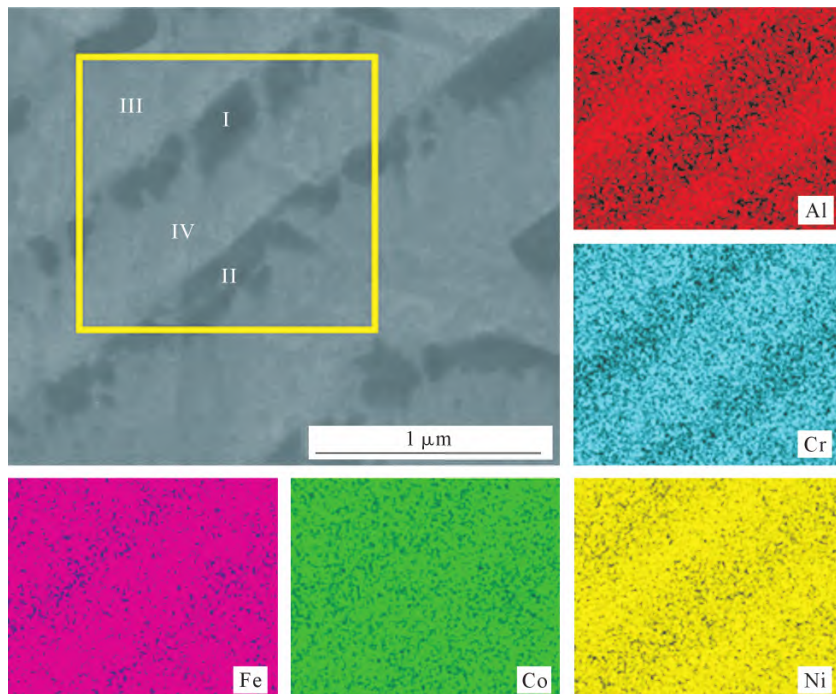


图 2 AlCoCrFeNi_{2.1} 铸态试样层片状规则共晶组织 EDS 元素分析
Fig.2 EDS analysis of the lamellar regular eutectic microstructure in the as-cast AlCoCrFeNi_{2.1} sample

1所示。分析表明,白色相显著富集Fe、Cr、Co元素,而暗灰色相则以Al、Ni元素为主。

表1 图2所示EDS点分析结果
Tab.1 EDS point analysis data corresponding to Fig. 2
(atomic fraction/%)

Element	Al	Co	Cr	Fe	Ni
I	30.1	11.3	10.2	10.4	38.0
II	29.2	11.9	10.8	9.7	38.4
III	11.5	15.2	22.6	18.5	32.2
IV	10.9	15.3	21.8	19.0	33.0
Nominal composition	16.39	16.39	16.39	16.39	34.43

结合SEM形貌与EDS成分分析可判定,铸态试样为典型双相共晶组织:亮白色相为富(Fe, Cr, Co)相,暗灰色相为富(Ni, Al)相。为进一步明确两相晶体结构,对铸态试样进行XRD分析,结果如图3所示。衍射图谱表明,铸态试样由FCC结构与B2有序结构两相组成。结合现有研究^[7,18]可以推断亮白色富(Fe, Cr, Co)相为FCC固溶体,暗灰色富(Ni, Al)相为B2有序相。此外,不同粒径落管样品的XRD图谱同样示于图3。可见所有落管快速凝固试样的衍射峰位与铸态试样基本一致,未出现新相衍射峰,亦无明显峰位偏移。这表明在落管深过冷快速凝固条件下,AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金未发生相转变,仍保持FCC+B2的双相组成,体现出该合金在较宽冷却速率范围内优异的相结构稳定性。

2.2 AlCoCrFeNi_{2.1}落管样品微观组织分析

基于前述物相组成分析,进一步系统考察落管深过冷快速凝固样品的微观组织演变规律,揭示样品粒径/冷却速率对合金凝固组织的调控机制。在落管无容器凝固实验中,合金液滴脱离坩埚器壁约

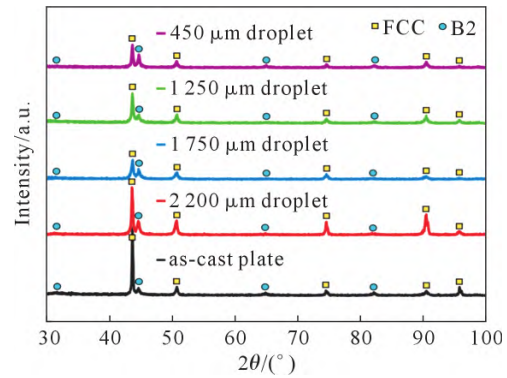


图3 AlCoCrFeNi_{2.1}铸态试样及不同粒径落管样品的XRD谱
Fig.3 XRD patterns of the as-cast AlCoCrFeNi_{2.1} alloy and drop tube samples with various particle sizes

束,有效抑制器壁诱导的异质形核,使熔体在凝固前获得显著的深过冷度(ΔT)。这种极端非平衡凝固条件下形成的组织,呈现出显著的尺寸依赖性与空间梯度演化特征,与平衡凝固的铸态试样形成鲜明差异。图4为不同粒径落管样品的微观组织。与铸态试样的均匀共晶组织相比,落管样品呈现明显的组织不均匀性:较大粒径(约2 800、2 100和1 500 μm)样品的外层均为初生枝晶与反常共晶构成的复杂团状结构,中心区域(图4a~c黄色虚线内)为含规则/非规则共晶的常规共晶组织,两类组织间以少量胞状共晶为过渡带。需特别说明的是,本文所指反常共晶,特指外层深过冷快速凝固条件下形成的严重离异、形貌混乱的高度非规则共晶组织,以此明确区分中心区域层片紊乱、不连续、无协同生长特征的非规则共晶。

以直径约2 800 μm 的样品为例(图4a),其微观组织自边缘至中心呈现清晰的径向梯度演变特征:边缘区域(位置1)为反常共晶包覆初生枝晶的团状

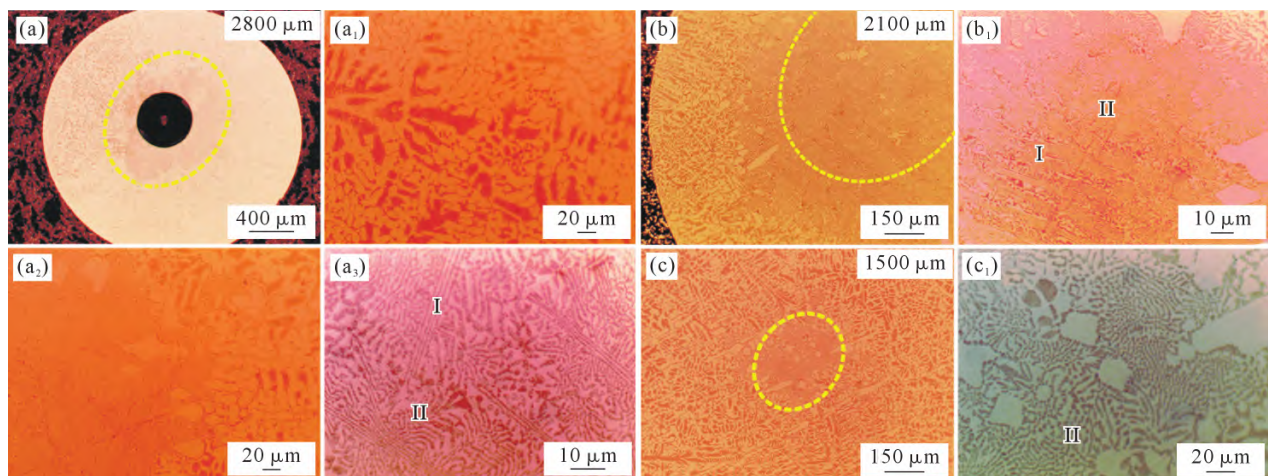


图4 粒径2 800、2 100和1 500 μm 落管样品的OM图:(a~c) 2 800、2 100、1 500 μm 样品低倍OM图;(a₁~a₃)图(a)中区域1~3的高倍放大图像;(b₁, c₁)图(b)和(c)中黄色虚线框区域的高倍OM图像,其中黄色虚线框内区域I为规则共晶组织,区域II为非规则共晶组织

Fig.4 OM images of drop tube samples with particle sizes of 2 800, 2 100, and 1 500 μm : (a~c) low-magnification OM images of 2 800, 2 100 and 1 500 μm samples; (a₁~a₃) higher magnification images corresponding to regions 1~3 in (a), respectively; (b₁, c₁) high-magnification OM images of the areas marked by yellow dashed circles in (b) and (c), respectively, where region I denotes regular eutectic and region II denotes irregular eutectic

结构(图 4a₁),体现深过冷快速凝固的非平衡组织特征;过渡区域(位置 2,黄色虚线圈附近)为反常共晶向常规共晶的渐变过渡区(图 4a₂),反映冷却速率的连续变化;中心区域(位置 3,近缩孔处)为典型常规共晶组织,由层片状规则共晶(标记 I)与非规则共晶(标记 II)组成(图 4a₃),呈现出平衡凝固主导的组织特征,形成边缘非平衡-中心近平衡的完整组织梯度。当粒径降至约 2 100 μm (图 4b)时,样品边缘仍保持反常共晶与初生枝晶构成的团状结构,中心区域(图 4b₁)则为层片状规则共晶与非规则共晶的常规共晶组织,组织梯度特征仍较为显著,但中心常规共晶区的占比略有缩减。当粒径进一步降至 1 500 μm (图 4c)时,中心共晶区(黄色虚线内)面积显著缩小,且仅存非规则共晶,规则层片状共晶完全消失,表明共晶耦合生长的稳定性已受到显著破坏。值得注意的是,当粒径降至约 1 000 及 600 μm 时,组织梯度特征完全消失,样品整体均呈现反常共晶包覆初生枝晶的团状结构,未观察到任何常规共晶区域。这一现象表明,随着液滴尺寸减小,冷却速率的显著提升导致凝固组织发生显著退化,共晶两相的耦合生长模式被完全抑制,非平衡凝固机制成为组织形成的主导因素。

现有研究表明^[18-21],冷却速率对 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金凝固路径及组织形态具有显著影响。Cao 等^[18]的研究发现,铸态样品表层至心部的组织

演变规律为不规则共晶向规则共晶过渡,且在快速凝固条带样品中观察到枝晶→胞状共晶→不规则共晶?规则层片共晶的梯度序列,这与本文大尺寸落管样品的径向组织分布特征相符。这种组织梯度的形成本质上源于液滴径向温度场的不均匀分布:液滴表层直接与冷却介质接触,冷却强度显著高于心部,导致过冷度沿径向由外向内呈梯度递减,进而引发凝固机制的连续转变。相关研究^[19-21]进一步指出,随冷却速率提升,单一共晶组织将逐渐演变为初生枝晶与共晶相并存的复合结构。

图 5 为直径约 2 800 μm 落管样品的 SEM 图像,进一步明确其微观组织细节与相分布特征。图 5a 清晰展示了样品外层的初生枝晶(红色箭头)及包裹于枝晶周围的反常共晶;图 5b 为中心区域低倍形貌,其中位置 P 对应图 5c 所示的过渡区域,即外侧初生枝晶与反常共晶向心部常规共晶组织的渐变过渡区,位置 N 对应图 5d 所示的常规共晶组织,可见层片状规则共晶与非规则共晶的共存特征。EDS 面扫分析结果(图 6)显示,图 5c 中暗色区域富集 Al、Ni 元素,亮色区域富集 Co、Cr、Fe 元素。结合 2.1 节相组成分析,白色初生枝晶为富(Co, Cr, Fe)的 FCC 相,共晶区域则由 FCC 相与富(Ni, Al)的 B2 相交替生长构成。图 5b 插图为中心缩孔内壁的 SEM 像,可见典型的层片状规则共晶结构。

基于上述微观结构观察与分析, $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$

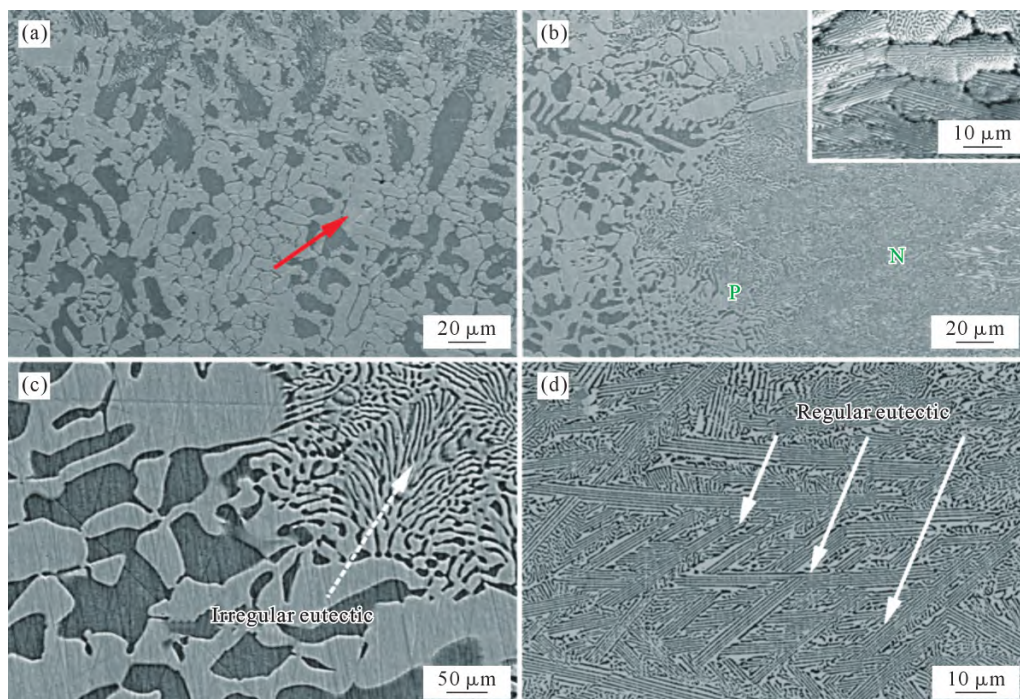


图 5 粒径 2 800 μm $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 落管样品 SEM 图:(a, b) 样品边缘与中心区域低倍图;(c, d) (b)中 P 区与 N 区的高倍放大图。(b)中插图为中心缩孔内壁的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the 2 800 μm $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ drop tube sample: (a, b) low-magnification images of the edge and central regions, respectively; (c, d) high-magnification images of regions P and N marked in (b). The inset in (b) shows an SEM image of the inner wall of the shrinkage cavity at the center

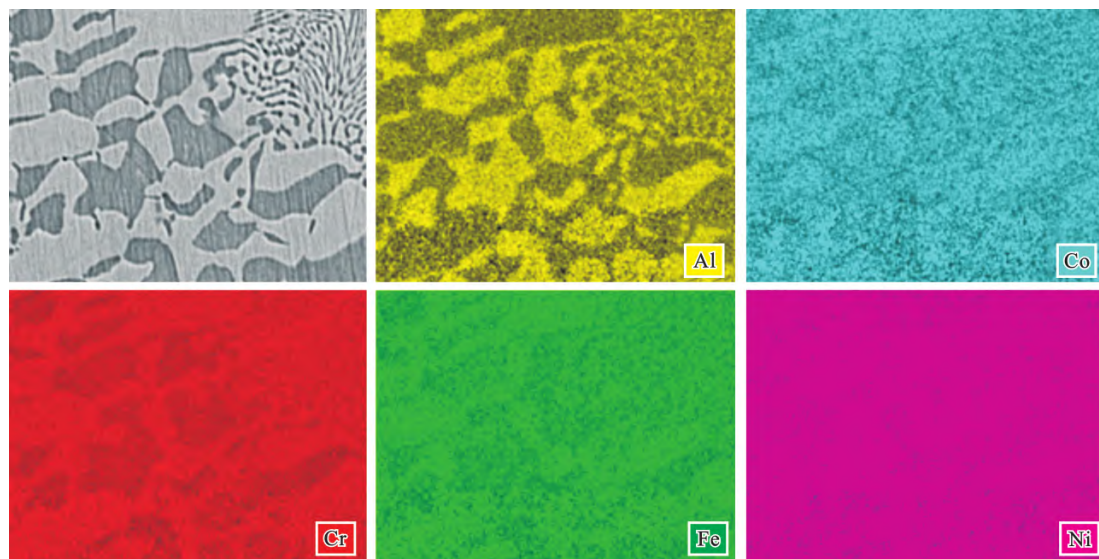


图6 粒径2 800 μm AlCoCrFeNi_{2.1}落管样品的EDS元素面分布图
Fig.6 EDS elemental mapping of the 2 800 μm AlCoCrFeNi_{2.1} drop tube sample

大粒径落管样品的凝固历程如下:液滴外层在深过冷与快冷速条件下率先形核析出初生FCC枝晶,并伴随溶质再分配将Al、Ni元素排斥至枝晶间残余液相中;这些富Al、Ni的液相随后发生快速凝固,形成大块B2相以及FCC+B2反常共晶团;随着凝固前沿向心部推进,温度梯度与冷却速率逐渐降低,剩余液相在较小过冷度下以耦合共晶模式生长,最终形成规则层片状共晶组织。

如图7a~c所示,粒径2 100 μm 样品的组织梯度特征与2 800 μm 样品具有一致性,呈现初生枝晶+反常共晶(区域I)→不规则共晶(区域II)→规则层片共晶+不规则共晶(区域III)的径向演变序列。然而,当粒径减小至1 500 μm 时(图7d~f),样品的中心区域仅保留不规则共晶,规则层片共晶消失。这表明随着冷却速率的持续增加,固液界面处的溶质再分配时间被显著压缩,共晶两相实现长程协同生长的热力学与动力学条件被破坏,共晶耦合生长模式逐渐瓦解,最终导致规则层片状共晶无法形成。

当落管样品尺寸跨越临界值进入更小区间时,合金凝固动力学行为发生显著转变。图8所示为直径1 370至100 μm 样品的微观组织演变:1 370至630 μm 样品仍呈现反常共晶包围初生枝晶的结构(图8a~e),且初生枝晶特征尺寸随粒径减小而显著细化,体现出冷却速率提升对晶粒的细化作用。值得注意的是,630 μm 样品局部区域(图8e红色箭头)出现初生枝晶断裂与碎化特征。当粒径进一步降至520至100 μm 时,初生枝晶完全消失,组织仅由反常共晶构成(图8f~i),表明此时非平衡凝固机制已完全主导组织形成过程。EDS分析结果进一步证实,不同粒径落管样品的相组成始终保持稳定;暗

色相为富(Ni, Al)的B2相,亮色相为富(Co, Cr, Fe)的FCC相。表2所列860、630、350与100 μm 落管样品的微区成分数据显示,随粒径减小,各相成分无明显变化,进一步验证了该合金在宽冷却速率范围内的相结构稳定性。

小粒径样品的独特凝固行为,本质上由极高的冷却速率所致:随着液滴尺寸减小,比表面积显著增大,整体散热速率显著提升,形成极端非平衡凝固环境。该条件不仅抑制初生相的稳态生长,同时诱发凝固过程中的固相破碎与重熔(再辉效应、热应力与溶质截留共同作用所致)。具体而言,微小液滴极高的冷却速率使固液界面在形核后呈爆发式推进,凝固潜热瞬间释放引发显著的再辉效应,导致局部温度急剧回升,使前期形成的枝晶臂发生局部重熔与熔断。同时,极快的凝固速率使固液界面推进速度远超溶质扩散速率,溶质截留效应显著增强,溶质由固相向液相的再分配受到抑制。此外,小尺寸液滴内外温差及再辉效应伴随的局部温度波动产生的热应力,在枝晶骨架上形成应力集中,促使枝晶发生机械断裂与碎化,形成大量细小的固相碎片弥散分布于残余过冷液相中。这些碎片作为高密度异质形核基底,与共晶另一相在极端过冷熔体中快速耦合生长;由于界面推进速率远高于规则共晶所需的溶质横向扩散速率,共生生长无法建立定向排列,在微小液滴内部形成两相弥散分布的细密反常共晶网络,呈现出与大粒径样品截然不同的组织特征。

2.3 AlCoCrFeNi_{2.1}落管样品力学性能分析

前期微观组织分析表明,落管样品粒径减小可显著调控合金凝固组织形态、细化程度与空间分布特征,上述组织演变必将对力学响应行为产生决

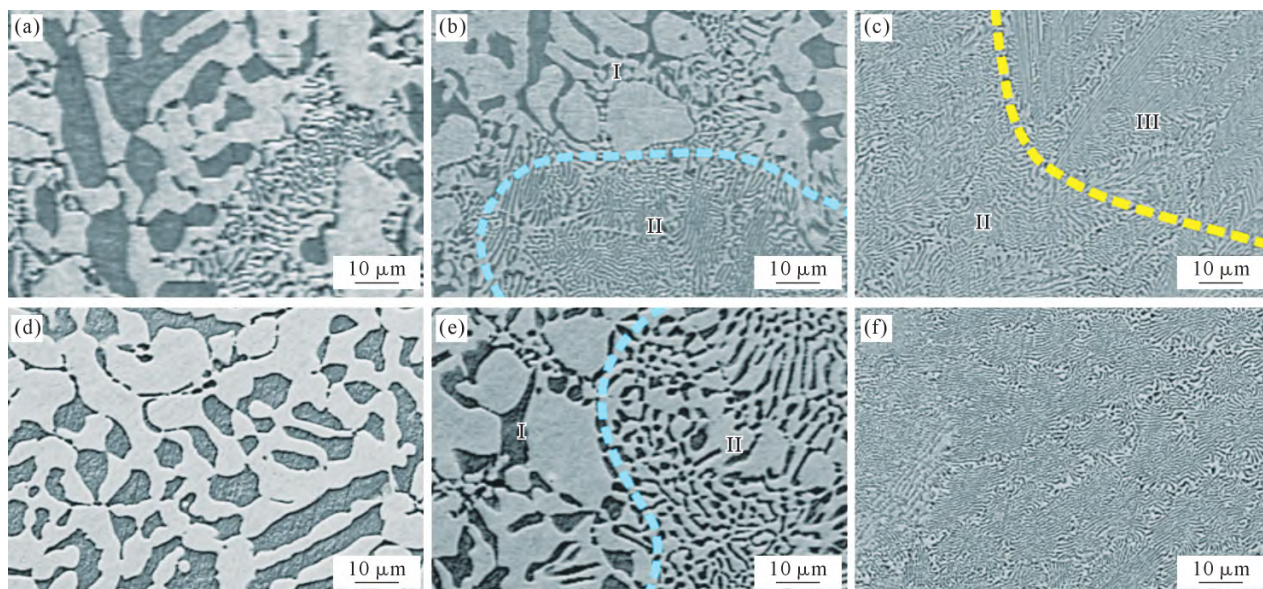


图 7 AlCoCrFeNi_{2.1} 落管样品的 SEM 图:(a~c) 2 100 μm 样品边缘、过渡区及中心区域;(d~f) 1 500 μm 样品边缘、过渡区及中心区域

Fig.7 SEM images of AlCoCrFeNi_{2.1} drop tube samples: (a~c) edge, transition, and central regions of the 2 100 μm sample; (d~f) edge, transition, and central regions of the 1 500 μm sample

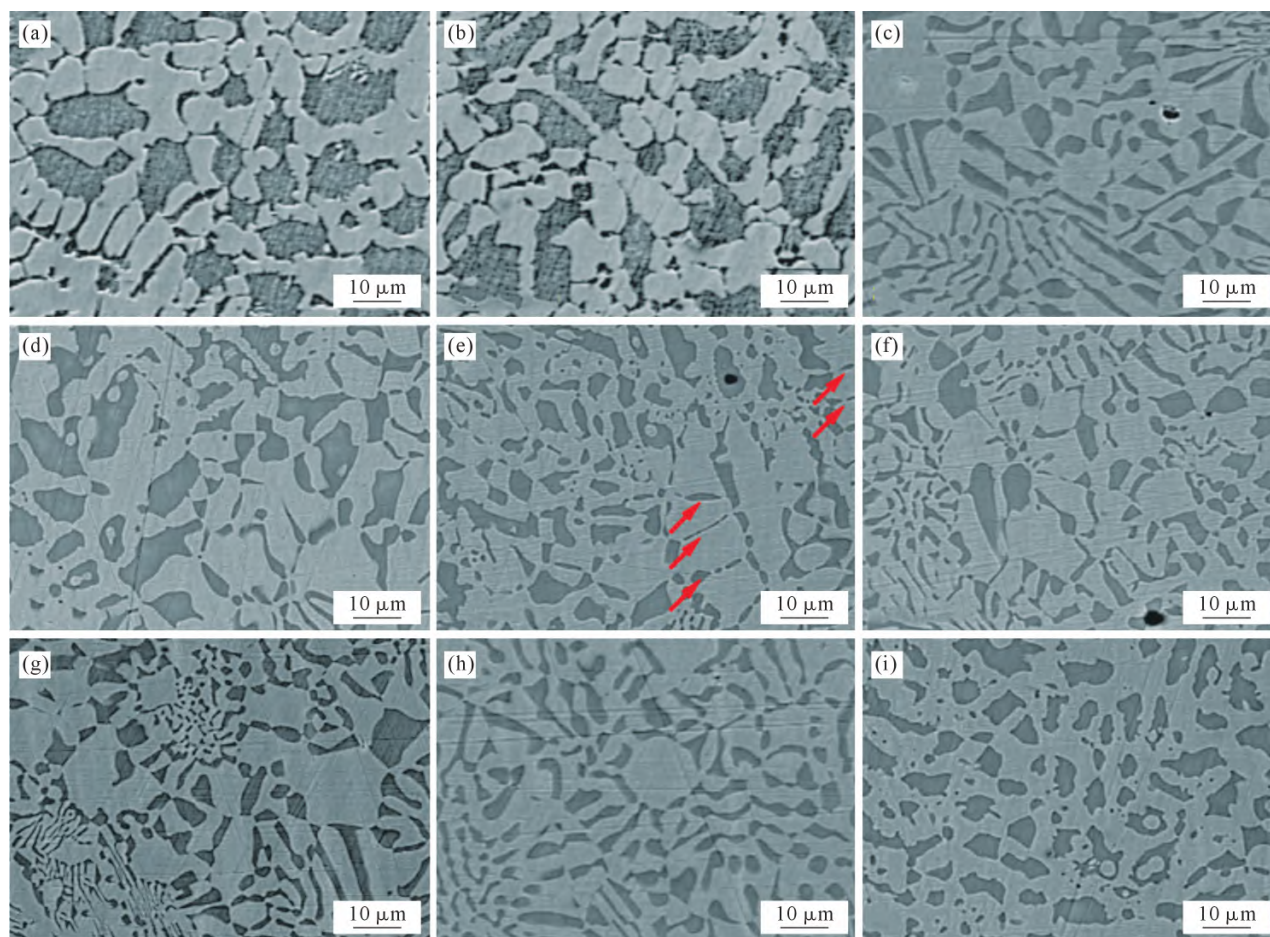


图 8 不同粒径 AlCoCrFeNi_{2.1} 落管样品的 SEM 图:(a) 1 370 μm; (b) 1 200 μm; (c) 860 μm; (d) 700 μm; (e) 630 μm; (f) 520 μm; (g) 350 μm; (h) 260 μm; (i) 100 μm

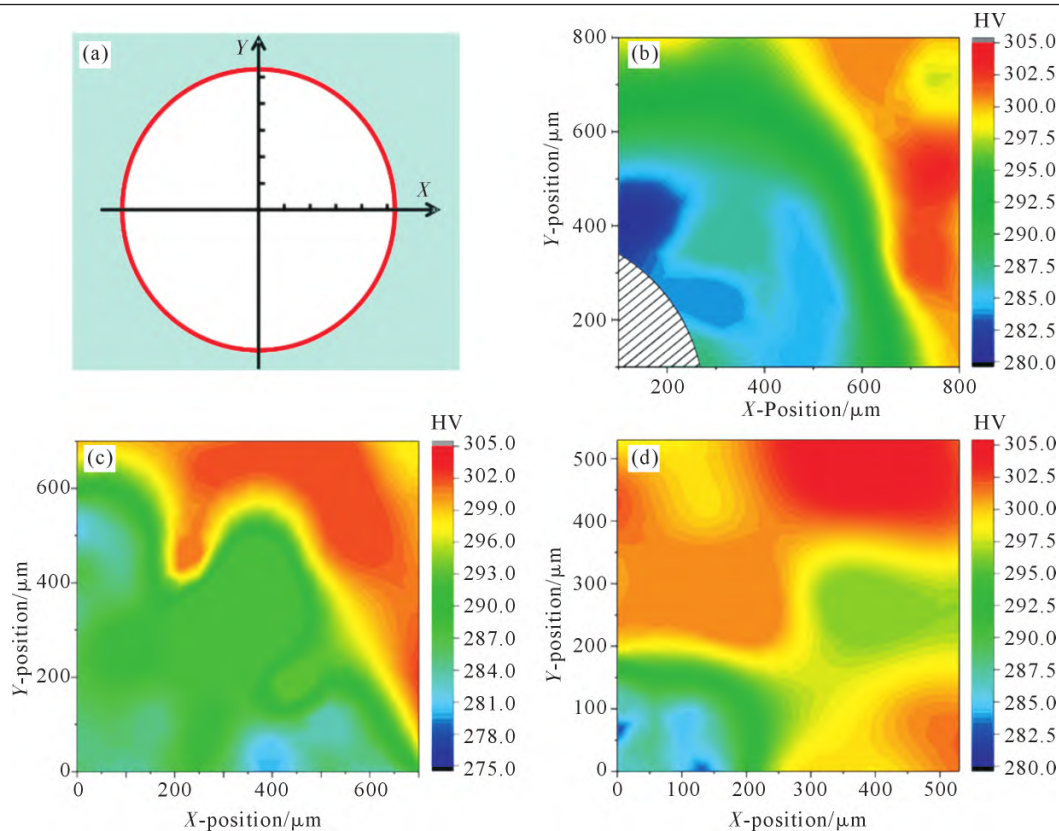
Fig.8 SEM images of the spherical AlCoCrFeNi_{2.1} drop samples with various particle sizes: (a) 1 370 μm; (b) 1 200 μm; (c) 860 μm; (d) 700 μm; (e) 630 μm; (f) 520 μm; (g) 350 μm; (h) 260 μm; (i) 100 μm

定性影响。为明确不同尺寸样品内部组织演化与力学响应的关联,本节采用显微维氏硬度测试进行定量表征。

图 9 为粒径 2 800 至 1 500 μm 大尺寸落管样品的二维显微硬度分布,呈现明显的空间梯度特征。图 9a 为硬度测试坐标示意图,坐标原点位于样品几

表2 不同粒径AlCoCrFeNi_{2.1}落管样品各相的EDS定量分析结果Tab.2 Elemental compositions of the constituent phases in the AlCoCrFeNi_{2.1} drop tube samples with various particle sizes (atomic fraction/%)

Particle size/ μm	Phase	Element				
		Al	Co	Cr	Fe	Ni
860	Dendritic FCC phase	12.4	18.1	18.7	19.0	31.8
	Eutectic FCC phase	13.2	17.6	19.2	18.1	31.9
	Eutectic B2 phase	25.8	13.8	11.6	12.7	36.0
630	Dendritic FCC phase	12.8	17.9	18.4	19.0	31.9
	Eutectic FCC phase	12.5	17.2	19.6	18.3	32.3
	Eutectic B2 phase	26.0	13.4	11.7	12.1	36.7
350	Eutectic FCC phase	12.0	17.9	19.0	18.6	31.6
	Eutectic B2 phase	26.1	14.1	11.9	12.2	35.7
100	Eutectic FCC phase	12.0	17.7	18.6	18.8	33.0
	Eutectic B2 phase	24.6	14.0	11.4	13.9	36.1

图9 不同粒径落管样品的二维维氏硬度分布图:(a) 测试坐标位置示意图;(b) 2 800 μm ; (c) 2 100 μm ; (d) 1 500 μm Fig.9 Two-dimensional Vickers hardness distribution maps of drop tube samples with different particle sizes: (a) schematic illustration of indentation positions; (b) 2 800 μm ; (c) 2 100 μm ; (d) 1 500 μm

何中心。以 2 800 μm 样品为例(图 9b), 硬度自中心缩孔区域向外围呈逐步递增趋势(从 ~ 280 HV 增至 ~ 305 HV), 该分布规律与前述中心常规共晶—外围初生枝晶+反常共晶的径向组织梯度高度吻合。值得注意的是, 尽管边缘区域存在初生枝晶(软质 FCC 相), 但其周围包裹的反常共晶是在极高冷速下形成的极度细密、严重离异的非规则共晶组织, B2 硬质相在枝晶间呈亚微米/纳米级弥散分布, 形成高密度的相界面强化, 相比之下, 中心缩孔附近易形成微观疏松与缺陷, 导致硬度测试值偏低, 因此综合表现

为边缘硬度高于中心。同样, 2 100 和 1 500 μm 样品(图 9c 和 d)亦呈现中心硬度低、边缘硬度高的特征, 进一步证实大粒径样品组织非均匀性是导致力学性能空间差异的主要原因。

当粒径减小至 1 000 μm 以下, 凝固组织显著细化且宏观梯度逐渐消失。图 10 为 1 000 至 100 μm 样品的二维硬度分布图。受样品尺寸限制, 测试原点移至样品边缘, 100 μm 样品仅选取 3 个有效测试点。结果表明, 该尺寸范围内样品硬度无明显空间分布规律, 测试值呈随机小幅波动, 表明组织均匀化有

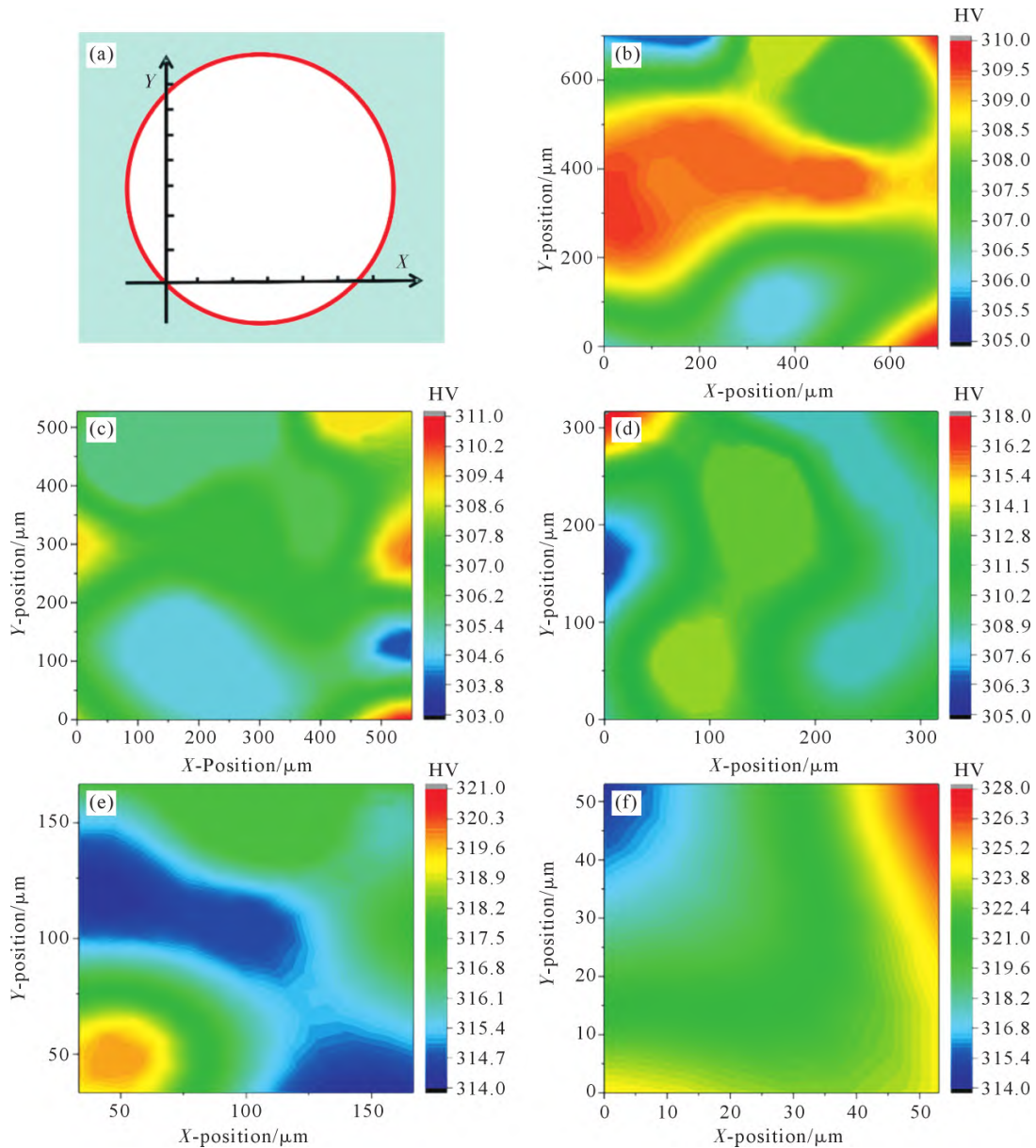


图 10 不同粒径落管样品的二维维氏硬度分布图:(a) 测试坐标位置示意图;(b) 1 000 μm ; (c) 800 μm ; (d) 500 μm ; (e) 300 μm ; (f) 100 μm

Fig.10 Two-dimensional Vickers hardness distribution maps of drop tube samples with various particle sizes: (a) schematic illustration of the measurement coordinate positions; (b) 1 000 μm ; (c) 800 μm ; (d) 500 μm ; (e) 300 μm ; (f) 100 μm

效消除了力学性能梯度,硬度分布均匀性与小粒径样品完全均质化的微观组织特征相一致。

为定量揭示粒径对力学性能的调控规律,统计了 1 200~100 μm 区间样品的平均硬度(图 11)。鉴于 2 800~1 500 μm 大尺寸样品存在显著硬度梯度,不具备统一平均硬度,故未纳入统计。结果表明,随粒径减小,合金平均硬度呈近似线性升高:由 1 200 μm 时的 ~307 HV 逐步增至 100 μm 时的 ~324 HV,且均高于铸态试样的 ~279 HV。结合表 2 EDS 成分分析可知,各相成分未随粒径变化发生明显偏移,故硬度提升并非源于成分变化。然而,硬度增幅总体有限(仅 17 HV),这与 Nassar 等报道的 AlCoCrFeNi₂₁ 落管快速凝固行为近似一致^[7]:随粒径减小/冷速增大,初生

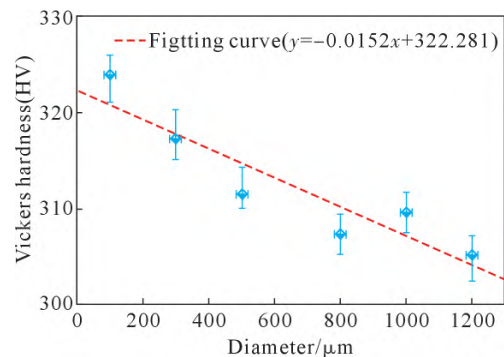


图 11 AlCoCrFeNi₂₁ 落管样品维氏硬度随粒径的变化关系
Fig.11 Vickers hardness as a function of particle size for the AlCoCrFeNi₂₁ drop tube samples

FCC 相体积分数显著增加,软质相占比升高稀释了硬质 B2 相的强化贡献,同时较大冷速下 L1₂/B2 有

序结构发生无序捕获,无序相滑移系增多、本征强度降低,二者共同削弱了细晶强化效应,导致本体系中硬度仅呈现弱增强趋势。

3 结论

(1)相组成稳定性与组织梯度演变规律 不同粒径的落管样品与常规铸态合金相似,均由 FCC 相与 B2 相组成,体现出该合金在宽冷却速率范围内优异的相结构稳定性。其中 2 800~1 500 μm 大粒径样品呈现显著的径向组织梯度,自表面向心部依次为初生枝晶+反常共晶→不规则共晶→规则层片共晶;1 370~630 μm 样品为反常共晶包覆初生枝晶的复合结构;520~100 μm 小粒径样品中初生枝晶完全消失,组织仅由均匀弥散的反常共晶构成,非平衡凝固机制成为组织形成的主导。

(2)组织细化机制 随着液滴粒径减小,冷却速率同步提升,初生枝晶与共晶结构的特征尺寸均发生显著细化。当粒径小于 520 μm 时,初生枝晶相消失,归因于高过冷抑制,以及热应力与再辉效应诱发的枝晶碎化与重熔。

(3)力学性能尺寸效应 所有落管样品的维氏硬度(280~324 HV)均高于铸态合金(279 HV),体现出非平衡凝固对合金力学性能的强化作用。2 800~1 500 μm 样品呈现硬度空间梯度,自中心向外围递增,与组织梯度相对应;1 000 μm 以下样品因组织均匀化,硬度分布无明显空间差异,呈现均一性特征。1 200~100 μm 样品的平均硬度随粒径减小呈近似线性递增趋势(由 ~307 HV 增至 ~324 HV)。

参考文献:

- [1] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345 (6201): 1153-1158.
- [2] YE Y, WANG Q, LU J, LIU C, YANG Y. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2016,19(6): 349-362.
- [3] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [4] LU Y P, DONG Y, GUO S, JIANG L, KANG H J, WANG T M, WEN B, WANG Z J, JIE J C, CAO Z P, RUAN H H, LI T J. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6200.
- [5] SHI P J, REN W L, ZHENG T X, REN Z M, HOU X L, PENG J C, HU P F, GAO Y F, ZHONG Y B, LIAW P K. Enhanced strength-ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 489.
- [6] LU Y P, GAO X Z, JIANG L, CHEN Z N, WANG T M, JIE J C, KANG H J, ZHANG Y B, GUO S, RUAN H H, ZHAO Y H, CAO Z Q, LI T J. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range[J]. *Acta Materialia*, 2017, 124: 143-150.
- [7] GAO X Z, LU Y P, ZHANG B, LIANG N N, WU G Z, SHA G, LIU J Z, ZHAO Y H. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi₂₁ eutectic high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 141: 59-66.
- [8] WANI I S, BHATTACHARJEE T, SHEIKH S, BHATTACHARJEE P P, GUO S, TSUJI N. Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi₂₁ eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 675: 99-109.
- [9] HE F, WANG Z J, CHENG P, WANG Q, LI J J, DANG Y Y, WANG J C, LIU C T. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 656: 284-289.
- [10] TIAN X Y, ZHANG H L, NONG Z S, CUI X, GU Z H, LIU T, LI H M, ARZIKULOV E. Effect of alloying on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi₂₁ eutectic high-entropy alloy [J]. *Materials*, 2024, 17(18): 4471.
- [11] HAN L L, SUN Z J, XIA W Z, TSAI S P, ZHANG X K, RAO J, WANG P, NGO A C Y, LI Z M, LIU Y, RAABE D. Thermodynamics-guided high-throughput discovery of eutectic high-entropy alloys for rapid solidification[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(31): 2401559.
- [12] MATSON D M, BATTEZZATI L, GALENKO P K, GANDIN C A, GANGOPADHYAY A K, HENEIN H, KELTON K F, KOLBE M, VALLOTON J, VOGEL S C, VOLKMANN T. Electromagnetic levitation containerless processing of metallic materials in microgravity: Rapid solidification[J]. *npj Microgravity*, 2023, 9: 65.
- [13] LI J S, JIA W J, WANG J, KOU H C, ZHANG D, BEAUGNON E. Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method[J]. *Materials & Design*, 2016, 95: 183-187.
- [14] WANG W L, HU L, YANG S J, WANG A, WANG L, WEI B. Liquid supercoolability and synthesis kinetics of quinary refractory high-entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37191.
- [15] RUAN Y, MOHAJERANI A, DAO M. Microstructural and mechanical-property manipulation through rapid dendrite growth and undercooling in an Fe-based multinary alloy[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31684.
- [16] SHAO Y Y, GUO P W, LIANG N N, CHENG S Y, WANG J T, XU F. Microstructure refinement and enhanced mechanical properties in rapid-quenched MnCrFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Heliyon*, 2023, 9(12): e22530.
- [17] NASSAR A, MULLIS A, COCHRANE R, ASLAM Z, MICKLETHWAITE S, CAO L. Rapid solidification of AlCoCrFeNi₂₁ high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 900: 163350.
- [18] 曹雷刚,朱琳,张磊磊,王辉,崔岩,杨越,刘峰斌. 快速凝固 Al-CoCrFeNi₂₁ 共晶高熵合金的微观组织演变和力学性能[J]. *材料研究学报*, 2019, 33(9): 650-658.

- CAO L G, ZHU L, ZHANG L L, WANG H, CUI Y, YANG Y, LIU F B. Microstructure evolution and mechanical properties of rapid solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(9): 650-658.
- [19] NAGASE T, TAKEMURA M, MATSUMURO M, MARUYAMA T. Solidification microstructure of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy ingots[J]. Materials Transactions, 2018, 59(2): 255-264.
- [20] ZHENG H T, CHEN R R, QIN G, LI X Z, SU Y Q, DING H S, GUO J J, FU H Z. Phase separation of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy during directional solidification and their effect on tensile properties[J]. Intermetallics, 2019, 113: 106569.
- [21] WANG L, YAO C L, SHEN J, ZHANG Y P, WANG T, GE Y H, GAO L H, ZHANG G J. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. Intermetallics, 2020, 118: 106681.

(责任编辑:杨浩雪)