



期刊官网扫码浏览



更多信息扫码浏览

金属材料凝固过程研究现状与未来展望

翟 薇, 常 健, 耿德路, 魏炳波

(西北工业大学 应用物理系, 西安 710072)

摘 要: 金属凝固作为冶金铸造技术的一个重要工艺过程, 经历了从古老技艺向现代科学的漫长演化, 于 20 世纪后半叶发展成为材料科学中一个相对完整的学科领域。随着各种相关高新技术的不断涌现, 特别是信息化时代的到来, 凝固科学技术正在迅速转型发展。本文系统总结了最近 20 年来国内外在液态合金的微观结构与物化性质、晶体形核与过程调控、凝固组织形成机理、超常凝固动力学以及新型材料凝固制备成形等五方面研究的主要进展, 并分析展望了这一学科领域的未来发展趋势。

关键词: 液态合金; 晶体形核; 定向凝固; 快速凝固; 超常凝固; 组织演变

文章编号: 1004-0609(2019)-09-1953-56

中图分类号: TG14

文献标志码: A

液体凝固是自然界中常见的一种因温度降低引起的液固相变现象。从夏季冰雹的形成, 到冬季江河的冰封, 再到食品加工中豆腐的制作, 其物理本质均为凝固过程。自从青铜时代以来, 金属凝固一直是冶金铸造技术领域中一个至关重要的工艺过程。同时, 传统无机玻璃和有机塑料制品也都需要经历熔化和凝固成形, 甚至半导体单晶生长和太阳能电池制备同样是熔体凝固过程。因此, 凝固科学技术不仅是材料科学与工程的一个重要研究领域, 而且在气象学、地球科学、化学化工以及电子技术等学科也有相关研究。

第一和第二次工业革命使金属材料成为经济社会发展的支柱产业, 也带动了金属凝固研究从传统工艺转变为现代材料科学的一个分支学科。可以认为, 20 世纪后半叶是凝固科学技术发展的黄金时期。首先, TURBULL 于 1945 年前后建立了经典的晶体形核理论。其次, 航空工业对单晶高温合金叶片的重大需求直接驱动了定向凝固技术的发展, 随之形成了系统的“CS 组成过冷理论”。此后, 基于激光和深过冷快速凝固的实验研究, KURZ, TRIVEDI 及其合作者建立了“LKT 快速枝晶生长理论”和“TMK 快速共晶生长理论”。同时, 快速凝固技术促成了 1982 年 Al-Mn 合金中准晶的发现以及 1992 年多元 Zr 基合金中大块非晶的成功制备。这半个世纪也正是新中国工业体系的建设和成形时期。舒光冀、周尧和、傅恒志、胡壮

麒、柳百成、李庆春、胡汉起和陈熙琛等老一辈著名学者共同开辟了我国金属材料凝固科学技术研究领域, 并带领各自的团队逐步走向国际学术前沿。

21 世纪以来, 虽然各类新型材料层出不穷并且发展日新月异, 但是金属材料在经济社会建设中仍然发挥着不可替代的脊梁作用。相应地, 凝固科学技术也进入一个转型发展的新时期。一方面, 世界范围内材料技术的不断进步和材料供给侧改革使得传统凝固技术研究队伍大规模裁员。另一方面, 交通、信息和能源等全球经济发展的支柱领域对传统金属材料性能提升要求日益苛刻, 因此, 材料界必须保有一支规模适当的高水平凝固技术研究队伍。此外, 按照学科自身发展规律, 液态合金作为物质科学的一类重要研究对象, 其凝固过程研究将与凝聚态物理和高温化学深入交叉并相互融合。而且, 许多新型材料的制备和成形也必须依赖超常凝固过程。这表明凝固科学技术的研究领域反而将会显著拓宽。本文采用文献检索系统, 在 1999~2019 期间国内外公开出版发行的 96 种科技期刊中查阅了 1500 余篇论文, 选取其中 505 篇作为代表性文献, 据此参阅了我国 35 家研究单位和美、俄、英、德、法、瑞、日、韩等 21 国 130 余个研究机构的研究成果, 旨在较为系统地综述最近二十年来凝固科学技术取得的主要进展, 并分析展望其未来发展趋势, 为同行学者提供一种管窥之见。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51327901, 51727803, 51571164, 51771154, 51871182)

收稿日期: 2019-07-10; **修订日期:** 2019-08-22

通信作者: 魏炳波, 教授, 博士; 电话: 029-88431666; E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

1 液态合金的微观结构与宏观性质

金属材料多数都要经由液固相变过程制备, 液态金属微观结构和宏观性质对固态合金最终组织形态及其应用性能有着极为重要作用。因此, 液态合金结构和性质研究一直是凝聚态物理和金属材料科学领域的重要研究方向之一^[1-7]。近年来, 国内外学者利用 X 射线衍射等实验技术和分子动力学模拟等计算方法, 在合金熔体结构、性质和液固结构相关性等方面开展了广泛研究, 推动了对液态合金及其凝固过程理论的发展。

1.1 液态合金微观结构研究

液态合金的微观结构特征主要通过 X 射线衍射、X 射线吸收谱和中子散射等实验方法获得。

1.1.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析是研究液态合金微观结构的重要方法之一。通过合金熔体的 X 射线衍射实验数据, 可以获得熔体的结构因子, 进而分析其径向分布函数和原子团簇特征信息。

利用 X 射线衍射分析技术获得的液态金属微观结构的基础数据, 为熔体结构理论的发展奠定了坚实的实验基础。IL'INSKII 等^[8]对 Fe-Al 合金系进行了系统的 X 射线衍射研究。发现该合金系熔体中存在着原子微观分布的不均匀性, 并且其含有的原子团簇体积分随 Fe-Al 合金成分变化而改变, 但团簇结构和原子构成不随合金成分变化。边秀房等^[9-10]和田学雷等^[11-14]在合金熔体结构和物理化学性质方面开展了系统研究。通过 Cu-Al 等多种二元合金系熔体 X 射线衍射获得的结构因子预峰, 证明了合金熔体中除短程有序外还存在中程有序结构, 分析了中程有序结构随合金熔体温度和合金成分的变化关系, 并建立了中程有序结构模型^[15]。过热与过冷液态 $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{70}$ 合金的结构研究表明, 过冷液态合金原子团的相关尺寸和原子数目有明显增加, 并且原子集团的近程序为 FCC 结构, 其固态 FCC 结构由液态的近程序保留下来^[16]。翟启杰等^[17]研究纯铁和 Fe-C 二元合金的液态结构, 给出了两种金属的微观原子结构。发现在近熔点熔化后, 液态纯铁和 Fe-C 合金中有大量的原子团簇。液态纯铁的原子团内保持为熔化前的体心立方结构, 液态 Fe-C 合金中既有 Fe-C 原子团簇, 也有 Fe-Fe 原子团簇, 为研究钢的异质形核和凝固细化控制技术提供理论依

据。

1.1.2 同步辐射 X 射线分析

同步辐射光源是近年来快速发展的新型大科学实验装置。借助同步辐射高能 X 射线, 开展合金熔体的 X 射线衍射和 X 射线吸收谱研究成为液态微观结构分析的一种重要方法。

通过同步辐射 X 射线衍射, KRAMER 等^[18]研究了添加微量 Sr 元素对 Al-Si 亚共晶合金熔体结构的作用规律, 获得了合金液相线温度以上 5~220 K 温度范围内衍射数据, 发现 0.04%Sr(质量分数)元素的添加导致配位数和堆积密度显著减小, 并随温度降低和 Si 含量降低而增大。利用同步辐射和第一性原理计算方法, INOUE 等^[19]研究 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$ 合金熔体在冷却过程中原子和电子结构变化特征, 说明了化学短程有序结构的形成对熔体黏度的影响规律。KELTON 等^[2]采用静电悬浮技术结合 X 射线衍射, 研究了从室温到非晶转变温度范围内, 过冷 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 合金熔体的结构因子和总双体分布函数随温度的变化规律, 发现了在玻璃转变温度处原子短程有序的异常变化。

X 射线吸收边可以反应吸收原子的配位数和键长等信息, 提供原子周围短程有序的结构特征。采用 X 射线吸收谱结合分子动力学和逆蒙特卡罗方法, FILIPPONI 等^[20]发现了过冷液态 Ni 中完整二十面体短程有序结构只占 14%~18%, 其余部分微观结构为破碎的扭曲二十面体、类晶体结构和其它原子构型。边秀房等^[21]通过 X 射线吸收谱、X 射线衍射以及从头计算分子动力学多种方法, 研究过冷 Ga-In 合金的微观结构随温度的变化规律, Ga-In 合金熔体在过热态向过冷态转变时原子结构发生重新排列, 并构建了相关原子短程有序模型, 如图 1 所示。

1.1.3 中子散射分析

中子散射技术以其独特技术优势成为液态合金微观结构等前沿研究领域的有力工具。通过中子小角散射技术结合电磁悬浮技术, HOLLAND-MORITZ 等^[22]研究了 Ti 熔体 1745、1845、1900 和 1965 K 温度条件下的结构因子, 在实验涉及的温度范围内均发现了二十面体短程有序结构, 该结构随温度降低愈发显著。CALVO-DAHLBORG 等^[4]利用中子散射技术研究 $\text{Al}_{87.8}\text{Si}_{12.2}$ 共晶合金熔体结构随温度变化特征, 发现了在液相线以上 130K 时依然有富 Al 和富 Si 两种团簇存在, 在过热 400 K 时富 Si 团簇消失。CHATHOTH 等^[23]通过中子散射方法研究了 $\text{Pr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ 合金熔体结构因子随温度的变化规律, 并分析了合金原子扩散特征。

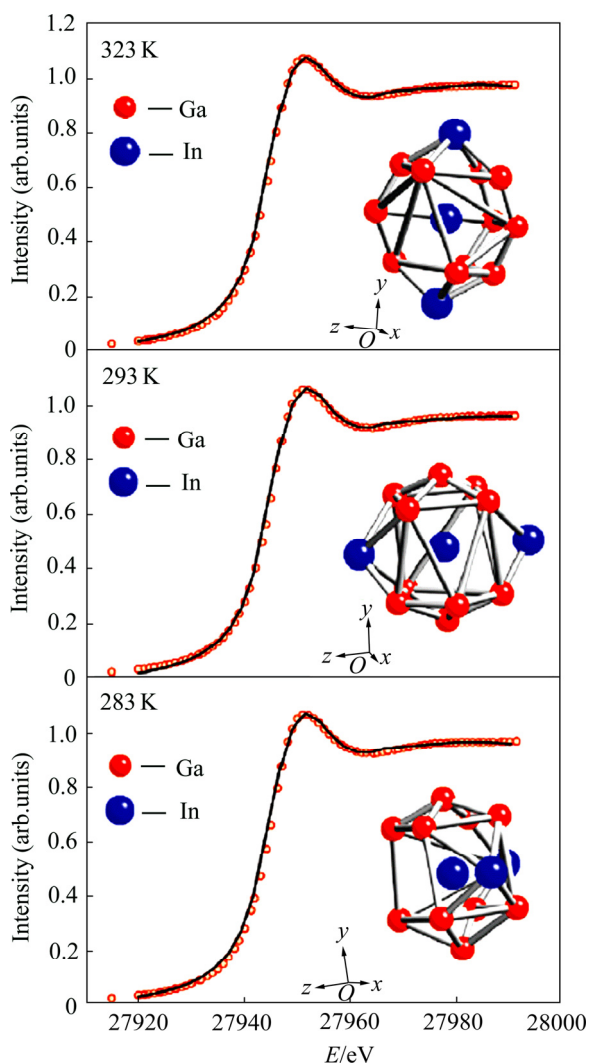


图 1 过冷 Ga-In 熔体微观结构研究^[20]

Fig. 1 Local structures in undercooled liquid Ga-In alloy by using X-ray absorption spectroscopy^[20]

1.2 熔体结构的分子动力学研究

由于实验条件限制, 合金熔体结构的实验研究获得的数据极为有限。将分子动力学等计算模拟技术应用用于合金熔体微观结构的定量模拟研究取得了重要的研究进展。

1.2.1 分子动力学

ROSSLER 等^[24]采用 Hausleitner-Hafner 势函数计算模拟了 Co-Zr 合金熔体的双体分布函数、短程有序参数等结构特征随合金成分和温度的变化规律。LI 等^[25]利用分子动力学理论模拟和液态 X 射线衍射实验方法分析了 Al-Fe 熔体双体分布函数曲线中出现肩峰现象, 计算结果表明肩峰产生的原因是由于熔体结构中共存的完整和缺陷二十面体结构。通过对液态 Co 凝固过程中原子团簇结构变化的分析, 获得了从过冷

熔体向晶体或非晶转变过程中的微观结构变化特征^[26]。基于 MEAM 势函数, 采用分子动力学方法研究深过冷液态二元合金的微观结构特征随温度和成分变化规律^[27-28]。随温度降低, Zr-Nb 合金熔体中的原子堆积越有序。Nb 的成分少于 50% 时, 更易形成以 Nb 为中心的团簇^[28]。

彭平等^[29-32]采用分子动力学方法研究了液态合金的微观结构及其遗传性, 提出了可表征短程有序和中程有序局域原子结构的团簇类型指数法。如图 2 所示, 采用该方法对快速凝固过程中 Cu-Zr、Pd-Si 中二十面体原子团簇演变规律分析表明, 过冷液相中二十面体原子团簇对合金非晶形成能力具有重要影响^[29]。通过对非晶合金从液态到非晶态微观结构演变的分子动力学研究, 发现了液态合金微观结构中存在球周期 (SPO) 原子堆垛特征, 而没有局部平移对称性 (LTS) 特征^[33-34]。

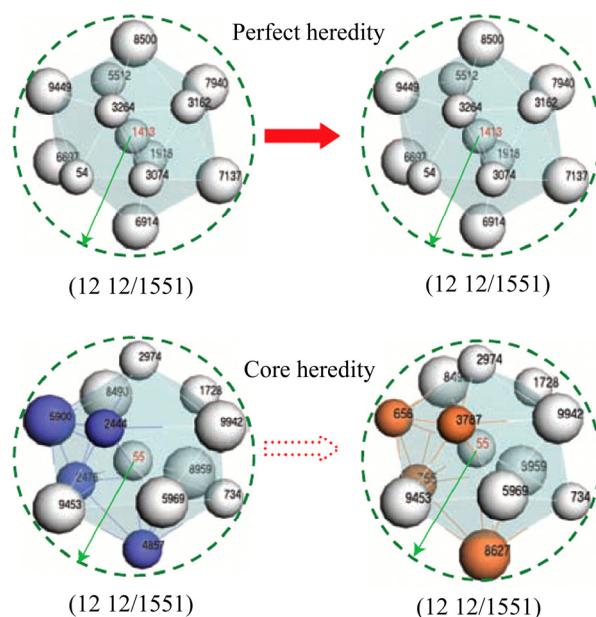


图 2 二十面体基本原子团的遗传示意图^[29]

Fig. 2 Schematic diagram of perfect heredity and core heredity of icosahedral basic clusters^[29]

1.2.2 从头计算分子动力学

分子动力学与密度泛函理论相结合使分子动力学模拟不再受势函数选择的限制, 随着计算机技术的发展, 从头计算分子动力学在合金熔体结构研究方面也取得了重要进展。

针对二元 Ni-Al 高温合金, 孙宝德等^[35-36]利用从头计算分子动力学分析了 1773 K 温度时 $Ni_{1-x}Al_x$ 熔体结构。在该熔体中发现 Al 原子分散分布在熔体中, 从而易形成 Ni-Al 键结构, 并且存在少量完整的二十

面体短程有序结构。对 Ni_5Zr 合金熔体结构的从头计算分子动力学表明, 液态合金呈现出明显的化学短程有序特征。尽管完整和缺陷二十面体团簇的数量很少, 但原子更趋向聚集于这些团簇周围, 这说明该液态合金中存在大量含有五边形的多面体团簇^[37]。

玻璃形成能力与金属熔体局域原子结构密切相关, JAKSE 等^[38]对比分析了 $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ 和 $\text{Cu}_{62}\text{Hf}_{38}$ 合金熔体微观结构特征发现, 前者化学短程有序和二十面体短程有序结构更为显著。 Mg-Zn-Ca 合金熔体结构研究表明, 其缓慢的原子迁移性和显著的二十面体短程和中程有序结构是该合金具有高非晶形成能力的重要因素^[39]。针对合金熔体与快速凝固组织中部分具有幻数特征($n=7, 13, 19, \dots$) 的小团簇, 分析了团簇结构的遗传机制, 从电子与能态结构上分析了其凝固过程中生长与粗化特性^[40-41]。

1.3 液态合金的物理化学性质

准确可靠的液态合金物理化学性质数据不仅对液态结构和凝固过程理论研究具有重要意义, 而且对指导优化合金工业制备技术也具有极大应用价值。本文简述液态合金的密度、表面张力、黏度、比热容、声速、电磁性质和润湿行为等方面的研究进展, 特别是针对深过冷亚稳态合金熔体的物理化学性质。

1.3.1 密度

密度是液态金属的基本特征参数之一。过冷合金熔体的密度一般是通过无容器技术实现熔体过冷, 再结合高速摄影系统计算合金熔体体积来测定其密度。利用静电悬浮无容器处理技术, 测定了深过冷 Fe-Co 合金系熔体的密度随温度的变化规律, 测定结果与已有数据吻合^[42]。

分子动力学模拟等计算方法在合金熔体密度的研究方面也取得了极大进展。WESSING 等^[43]对应用广泛的液态 Ti-Al 合金的密度和表面张力进行了分子动力学研究, 获得了其随成分和温度的变化规律, 并通过电磁悬浮结合非接触测定方法对计算结果可靠性进行了分析。利用 MEAM 势函数, 分子动力学计算 Ti-Ni 合金系熔体的密度与静电悬浮条件下的实验也取得了一致的结果, 如图 3 所示^[44]。

1.3.2 表面张力

液态合金的表面张力是材料的重要物理化学性质之一, 对合金凝固过程研究具有重要意义。通过座滴法等接触式测定方法可以获得过热态合金熔体的表面张力^[45-46], 而过冷态或高温合金的表面张力多通过悬浮无容器技术结合液滴振荡法测量, 如 EGRY 等^[47]采用此方法测定了 Al-Fe 和 Al-Ni 合金熔体的表面张

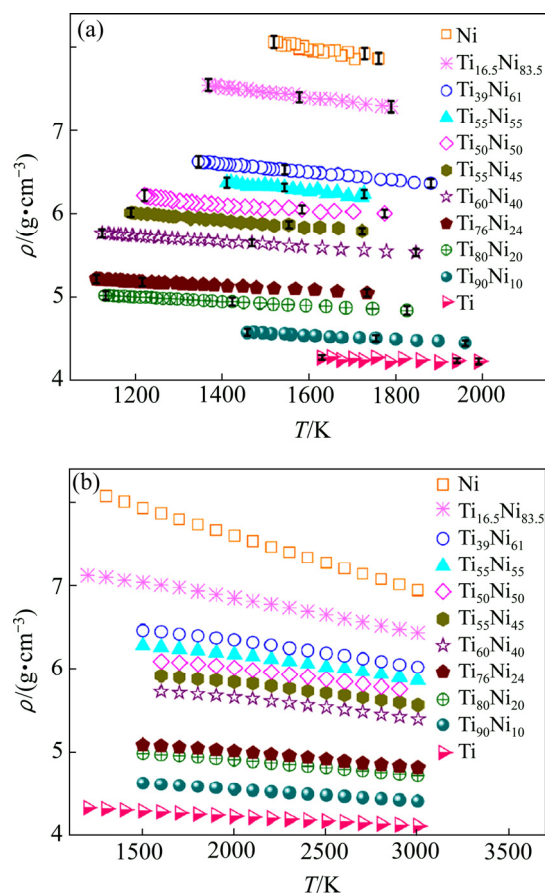


图 3 深过冷 Ti-Ni 合金熔体密度^[44]

Fig. 3 Liquid densities of Ti-Ni alloys vs temperature^[44]. (a) Electrostatic levitation measurement; (b) Molecular dynamics simulation

力。另外, 利用抛物线飞行, CHATHOTH 等^[48]研究了微重力条件下过冷 Si 、 Ge 和 Si-Ge 合金熔体的表面张力和密度随成分的变化规律。

采用电磁悬浮技术和悬浮液滴振荡法测定了深过冷二元至五元合金熔体的表面张力, 研究发现在实验过冷度范围内表面张力 σ 与温度 T 呈线性函数关系, 可用下式表示:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_L) \quad (1)$$

式中: σ_0 为合金液相线温度处的表面张力; $\frac{d\sigma}{dT}$ 为温度系数; T_L 为合金液相线温度。典型研究结果如表 1 所示。

1.3.3 黏度

黏度是液态金属的重要物理性质, 决定着液态金属的流体力学特征, 同时也对流传热和传质规律具有重要影响, 但是过冷合金熔体黏度的实验数据报

表 1 深过冷合金熔体的表面张力

Table 1 Surface tension of highly undercooled liquid alloys

Alloy	T_l / K	$\sigma_0 / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$\frac{d\sigma}{dT} / (10^{-4} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Temperature/K
Ni _{70.2} Si _{29.8} ^[49]	1488	1.693	-4.23	1306–1995
Ni-5%Sn ^[50]	1701	1.503	-6.43	1464–1931
Co-25%Si ^[51]	1607	1.604	-4.03	1384–2339
Fe _{77.5} Cu ₁₃ Mo _{9.5} ^[52]	1703	1.588	-3.7	1577–1783
Fe ₇₈ Cu ₁₅ Mo ₇ ^[52]	1693	1.587	-4.0	1575–1815
Fe _{71.5} Cu _{3.5} Mo ₂₅ ^[52]	1703	1.661	-4.1	1573–1914
Ti ₄₉ Al ₅₁ ^[53]	1753	1.094	-1.422	1429–2040
Ti ₅₅ Al ₄₅ ^[54]	1814	1.131	-1.812	1555–1954
Ti ₅₀ Al ₄₅ Nb ₅ ^[54]	1837	1.138	-2.018	1569–2015
Ni-5%Cu-5%Fe-5%Co-5%Sn-5%Ge ^[55]	1652	1.460	-6.361	1295–1773

道较少。测定合金熔体的常规方法主要有毛细管、振荡容器、旋转容器等方法^[56]。通过对重力作用下熔体的穿孔流动分析, ROACH 等^[57]提供了一种新的测定熔体黏度和表面张力的测定方法。IIDA 等^[58]总结了 Ba、Sr 和 Mo 等过渡族金属黏度的实验数据, 在此基础上评述了黏度相关理论模型的适用性。

液态合金黏度与其微观结构密切相关, 采用振荡黏度计测定了液态 Pb 的黏度在降温过程中的变化规律, 发现其黏度突变是由于降温过程中熔体短程有序结构单元重新排列引起^[59]。黏度和非晶形成能力的相关研究是非晶合金领域的重要研究课题之一^[60–63], 通过测定 In-Bi 和 Ag-Yb 合金体系金属间化合物成分处的黏度, 计算了熔体脆性参数随合金成分的变化规律, 分析了熔体脆性参数与非晶形成能力的关系^[64]。

1.3.4 比热

液态金属的比热容对于凝固过程的热力学定量计算有着重要意义^[65]。近年来, 研究者也从实验上获得过冷液态合金的比热, 但是由于深过冷状态实现困难, 因此深过冷液态合金比热研究结果并不多见。

通过电磁悬浮结合落滴式量热计法测定深过冷合金熔体的比热是一种有效方法, 采用该方法获得深过冷二元 Fe-Cu 和三元 Ni-Cu-Fe 合金在较大温度范围内的比热^[66–67]。对于难熔合金, 可以利用静电悬浮方法实现较高温度范围的比热测定^[68], 图 4 所示为 Zr-Si 合金的比热测定结果^[69]。

1.3.5 声速

声速是液态合金重要的基础热力学参量, 其与压缩率和比热容等其他热物理性质关系密切。在液态纯金属中声速的测定数据基础上, BLAIRS 等^[70]总结了液态金属中声速随温度的变化规律, 评述了相关半经

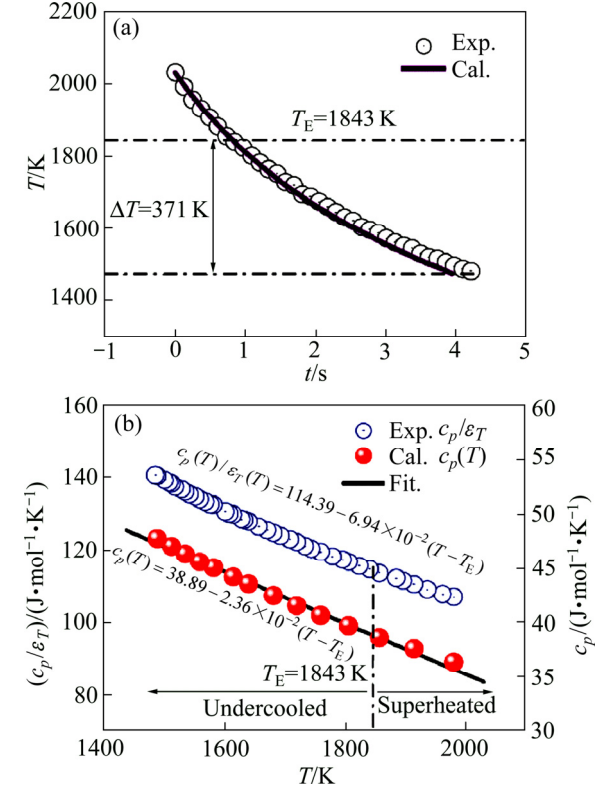


图 4 深过冷 Zr_{91.2}Si_{8.8} 合金的热物理性质^[69]
Fig. 4 Thermophysical properties for undercooled liquid Zr_{91.2}Si_{8.8} alloy: (a) Cooling curve; (b) Specific heat^[69]

验公式和理论模型。IIDA 等^[71–72]讨论了熔点处液态金属的声速理论模型, 通过现有实验数据对比分析了理论模型的可靠性, 并定义了新的无量纲参量 $\xi_T^{1/2}$ 和 $\xi_E^{1/2}$ 可用于预测表面张力、黏度等其他物理性质:

$$\xi_T^{1/2} = \frac{1}{9.000} \left(\frac{M}{RT_m} \right)^{1/2} U_m$$

(2)

$$\xi_E^{1/2} = \left(\frac{M}{2\Delta_f^g H_b} \right)^{1/2} U_m \quad (3)$$

式中： U_m 为声速； R 为摩尔气体常数； T_m 为熔点； M 为摩尔质量； $\Delta_f^g H_b$ 为摩尔蒸发焓。

1.3.6 电磁性质

电阻率和磁化率是表征液态金属微观结构的敏感物理参数^[73-75]。利用旋转磁场法和法拉第法，UPOROV等^[75]分别测定了 $\text{Al}_{83}\text{Co}_{10}\text{Ce}_7$ 非晶合金在300~1900 K温度范围内的电阻率和磁化率，发现在高于1700 K温度范围内电阻率和磁化率都出现了异常变化。田学雷等^[76-77]设计了基于电磁感应原理的电阻率和磁化率的非接触测定装置，并测定了二元Cu基合金的电阻率和磁化率随温度的变化关系，发现了降温过程中Cu-Sn合金熔体磁化率的异常转变。此外，寇宏超等^[78]对深过冷液态金属Co施加强磁场，发现深过冷液态金属Co具有比同等温度下固态Co更大的磁化强度，导致液态Co表面出现类似磁流体在磁场中所呈现的形貌，如图5所示。

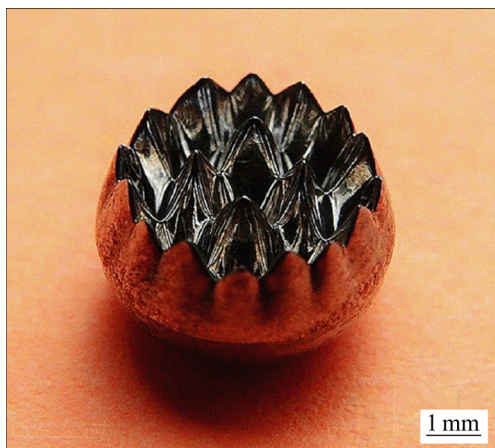


图5 强磁场条件下深过冷液态金属Co的亚稳形态^[78]

Fig. 5 Instability pattern morphology formed by undercooled liquid cobalt in intense magnetic field^[78]

1.3.7 润湿行为

液态合金与固相间的润湿行为是材料制备过程一种常见现象，研究液固界面的润湿性对焊接、铸造和电镀等材料加工制备过程具有重要意义。利用座滴法，梁淑华等^[79-80]研究真空和Ar气氛下Fe元素对Cu/W间润湿性的影响规律，分析了Fe元素对Cu和W两相界面结合特性。李辉等^[81-82]采用分子动力学研究了金属Ag和Ga液滴在碳纳米材料表面的润湿性及形态演变，讨论了利用微结构修饰材料表面的方法来控制石墨烯表面润湿性。采用改进的液桥法，张海峰等^[83-84]

研究了TiZr基合金熔体与Ti合金之间的两相界面特征及熔体层结构，为非晶复合材料制备提供了理论支持。

2 晶体形核机理和主动控制途径

液态合金中的形核是凝固过程的开端，决定着固相生成的次序，对后续固相生长过程及凝固组织特征具有重要影响。液态合金中形核机制及其控制方法是合金凝固理论的重要研究领域之一。近二十年中，同步辐射X射线、中子散射等新型实验技术和从头计算分子动力学等计算模拟方法的应用使晶体形核理论及其主动控制途径有了进一步的发展^[85-86]。

2.1 晶体形核理论新发展

合金熔体中的晶体形核发生在原子尺度且具有随机性，难以通过实验方法直接观测形核过程，因此充分理解形核过程面临极大挑战。对于形核机理多数是考虑液固自由能差和固液界面能的作用，从热力学和动力学两个角度对形核过程开展定量研究^[87-92]。

2.1.1 晶体形核机理

固液界面能的准确测定对凝固过程定量研究具有重要意义，黄卫东等^[93]提出了一种基于双晶界凹槽法的固液界面张力的测定模型，该模型可以精确测定固液界面能及其各向异性。BATTEZZATI^[94]提出了一种计算纯金属界面能的方法，并借助热力学关系将其应用范围拓展到合金体系。采用热力学统计方法，杨院生等^[95]建立了含有原子团簇的大块非晶合金熔体的能量模型，分析了原子团簇对Zr基大块非晶形成过程中的自由能和界面能对形核率的影响，合金熔体的摩尔自由能可由下式表示：

$$G = \sum_{i=1}^n f_i G_i + \left(1 - \sum_{i=1}^n f_i \right) G_l + RT \left[\sum_{i=1}^n f_i \ln f_i + \left(1 - \sum_{i=1}^n f_i \right) \ln \left(1 - \sum_{i=1}^n f_i \right) \right] \quad (4)$$

式中： G_i 为原子团簇的摩尔自由能； G_l 为剩余熔体的摩尔自由能； f_i 为第*i*中原子团簇的摩尔分数。

基于熔体中异质形核的形核功分析，GREER等^[96]讨论了热形核和非热形核机制之间竞争形核。李建国等^[97]建立了基底晶格结构-液固转变形核能垒-新相/基底相形核界面能之间的对应关系，从熔体结构演化角度阐明了可以用固固界面能垒表征液固转变能垒的原因。坚增运等^[98-99]从理论上将热力学和动力学因素

对金属熔体形核过程的影响用过冷度统一起来, 得到了确定过冷金属熔体中有效异质核心种类和数量的方法。

2.1.2 晶体形核实验与模拟

对于凝固过程中的晶体形核行为通常采用经典形核和瞬态形核理论来描述该过程。但是, 深过冷液态合金中形核过程以何种机制进行, 还需广泛开展非平衡凝固过程的晶体形核机制理论和实验研究^[100-102]。利用同步辐射 X 射线吸收精细结构分析, De PANFILIS 等^[103-104]提出了一种测量过冷液态金属中形核率新方法, 并应用该方法获得了 1565~1610 K 温度范围内液态金属 Pd 的形核率。刘日平等^[105]研究了过冷 $\text{Ge}_{73.7}\text{Ni}_{26.3}$ 合金熔体中 Ni、Cu 和 Si 的原子团簇诱发凝固过程, 发现触发凝固起始温度显著高于未经触发起始凝固温度, 诱发凝固过程是由于原子团簇与过冷液相中的结构和成分涨落发生作用而产生。翟启杰等^[106]研究了冷却速率对金属熔体微滴凝固过冷度的影响, 发现过冷度会随着冷速增大而增大, 且增大趋势会逐渐降低, 同时推导构建过冷度和冷速的关系模型。严有为等^[107-108]将陶瓷增强颗粒在熔体中原位反应合成与传统铸造成形过程结合起来, 系统研究了 Fe-Ti-C 熔体中 TiC 颗粒的形核与长大过程、反应工艺参数和熔体化学成分对复合材料组织和性能的影响, 提出了制备原位 TiC 颗粒增强 Fe 基复合材料的反应铸造技术。

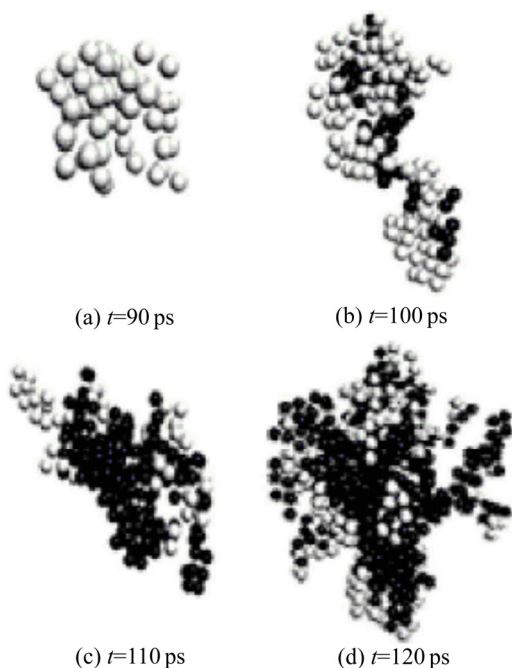


图6 过冷 Ni_6Cu_4 合金熔体中晶核长大过程^[109]

Fig. 6 Snapshots of the largest crystal clusters formed by unstable and stable crystal solidlike atoms^[109]

借助计算模拟方法可以在原子尺度上更为直观地研究凝固形核问题。利用分子动力学模拟方法研究了冷却速度对液态 Ag 的最终构型的影响^[109]。通过分析 Ag 熔体的径向分布函数、HA 键对和最大晶体团簇中的原子数, 研究了周期性边界条件下 Ag 在凝固过程中亚临界晶核和晶体团簇的平衡结构。采用分子动力学方法, 赵九洲等^[110]研究了过冷 Ni_6Cu_4 合金熔体中形核过程, 分析了熔体中微观结构演变, 如图 6 所示。研究表明, 晶核为大量 FCC 结构和少量 HCP 结构的随机混合体, 晶核长大速率随过冷度线性增大。在 Ginzburg-Landau 理论上发展出的晶体相场模型在晶体形核研究中得到广泛应用^[111-112]。王锦程等^[113]采用晶体相场模型研究了二元共晶合金体系的形核过程, 分析了规则共晶两相耦合形核机制以及形核过程在反常共晶形成中的作用规律。

此外, 研究者针对过冷液态 Si、C 和 P 等熔体中发现的液液相变现象也进行了深入探索。采用分子动力学计算和 X 射线衍射实验方法, JAKSE 等^[114]发现液态 Si 冷却过程中配位数减少, 这说明在过冷 Si 熔体中发生了液液相变。利用 Voronoi 多面体分析方法, 研究了 Si 熔体冷却过程中原子团簇的微观结构变化, 获得了不同冷却速度条件下熔体结构特征演变规律^[115]。对受限空间内 SiC 熔体中的液液相变过程研究表明, 受限空间和压力对熔体中微观结构变化和液液相变具有诱导作用^[116]。

2.2 促进形核与晶粒细化技术

凝固组织的晶粒大小对合金的应用性能有着显著影响, 通过异质形核机制促进熔体中晶核形成是晶粒细化的有效途径, 本文简要介绍了添加晶粒细化剂和施加物理场二种方法及其研究成果。

2.2.1 晶粒细化剂研究

合金的晶粒细化可以采用向合金熔体中加入细化剂来实现, 进而达到提高凝固组织均匀性、改善合金后续加工和应用性能的目的。异质形核与形核相生长的晶粒细化微观机理及其控制一直是凝固科学的重要问题之一^[117-126]。

为实现 Al 合金凝固组织细化, 姜启川等^[127]提出了加入 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金以细化 Al-Cu 合金的新方法, 其细化机制为非晶晶化后形成的 ZrCu(B2) 和 Zr_2Cu 相可以作为 $\alpha\text{-Al}$ 相异质形核核心, 凝固组织分析如图 7 所示。针对溶质扩散场对异质形核和晶粒尺寸作用, 孙宝德等^[128]研究发现等轴晶粒周围溶质元素的富集导致了抑制形核效应, 并提出了异质形核条件下晶粒尺寸的改进模型。刘相等^[129]研究了 Al-P 中

间合金对共晶和过共晶 Al-Si 的变质特点, P 元素对过共晶 Al-Si 合金是以 AIP 异质形核机理为主, 而对共晶 Al-Si 合金是以 AIP 异质形核和原子态 P 影响 Si 相形态两种机制共存。通过细化变质处理, 能有效控制 Al-Mg-Si 合金中初生 Mg_2Si 的形貌、尺寸及分布, 使得初生 Mg_2Si 由粗大的枝晶状转变为尺寸细小的多面体形状, 并均匀地分布在铝基体上^[130]。王同敏等^[122]对于 B 元素在 Al-Si 合金晶粒细化的系统研究表明, TiB_2 粒子外表包覆的一层 SiB_6 降低了点阵错配度, 显著改善 AlB_2 颗粒的形核效能, 在高 Si 含量 Al-Si 合金中 AlB_2 颗粒是一种高效的形核基底。赵九洲等^[131]研究了 TiC 颗粒对 Al-Bi 偏晶合金熔体的液液相分离规律, TiC 颗粒可以作为富 Bi 液相的异质形核点, 促进了弥散相液滴发生异质形核, 显著细化偏晶凝固组织。

此外, 对于工业应用广泛的 Mg 合金、Cu 合金和高温合金等金属材料, 研究者也开展了细化机制研究。在促进 Mg 合金晶粒细化方面, 余欢等^[132-133]从晶体形核和生长的角度对比分析了不同冷速条件下稀土元素和 SiC 颗粒对 Mg 合金晶粒细化的影响机理, 并研究了组织细化对加压凝固过程中液相补缩的促进效应。丁秉钧等^[134]对不同合金元素添加对 Cu-Zr 合金微观组织影响的研究表明, W 和 C 的添加能够显著细化晶粒, 同时对 Cr 相还有球化和强化作用, 提升合金耐电压强度。针对高温合金的凝固组织细化, 刘林等^[135]设计了应用于 Ni 基高温合金 K4169 的新型细化剂, 实验结果表明在 1673 K 的浇注温度条件下, 平均晶粒尺寸可细化到 ASTM3.2 量级, 截面等轴晶比例提高到 99%。

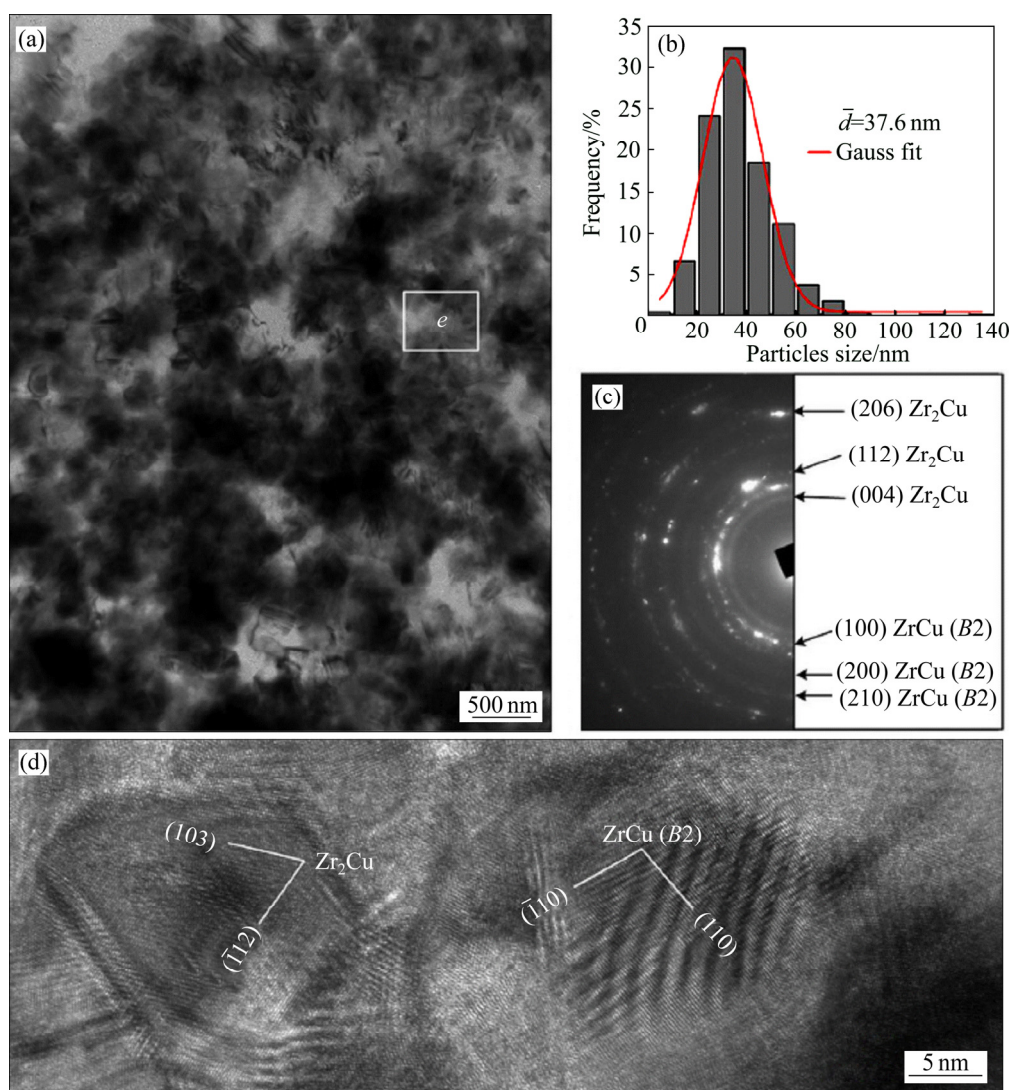


图7 Al-Cu 合金晶粒细化机制^[127]

Fig. 7 Mechanisms of grain refinement in Al-Cu alloy^[127]: (a) TEM micrograph of quenching sample in transition region; (b) Size distribution of $\text{ZrCu}(B2)$ and Zr_2Cu particles; (c) Selected-area diffraction pattern of area *e* in Fig. (a); (d) Typical HRTEM image of area *e* in Fig. (a)

2.2.2 物理场细化晶粒

通过在合金凝固过程中施加物理场, 可以获得细化晶粒和凝固组织控制等方面的效果^[136-141]。例如, 对超声场中 Mg-Al 合金凝固过程的实验和计算研究表明, 超声空化效应使熔体中形核率增大, 从而导致了显著的晶粒细化效应, 而声流对非枝晶组织的形成起主要作用^[142]。

杨院生等^[143]研究了低压脉冲磁场对 Mg 合金凝固组织的影响, 计算分析表明磁场能、电磁力、熔体的振荡和焦耳热都在一定程度上提高了形核率, 使得镁合金凝固组织细化, 并提出一种低压脉冲磁场合金晶粒细化技术。任忠鸣等^[144]研究了 Al-18%Si 合金在 10 T 梯度强磁场下的凝固过程, 合金凝固组织中初晶硅的形态由板片状转变为块状, 初晶硅显著细化。

对于脉冲电流作用下纯 Al 凝固细晶机制, 翟启杰等^[145]证实了脉冲电流通过触发固液界面处的形核形成结晶雨细化晶粒, 提出了脉冲电流“结晶雨”凝固细晶机制。脉冲电流主要通过改变第二相液滴的形核率来影响偏晶合金凝固过程, 赵九洲等^[146]对 Cu-Bi-Sn 偏晶合金的研究表明, 当弥散相液滴的电导率大于基体熔体的电导率时, 脉冲电流能大幅度提高弥散相液滴的形核率, 促进弥散型凝固组织的获得。

2.3 抑制形核与深过冷技术

深过冷方法可以在慢速冷却条件下实现三维大块材料深过冷快速凝固, 使得对形核过程的热力学和动力学定量分析成为可能。实现合金熔体深过冷状态的主要方法包括: 熔体浸浮、悬浮无容器和自由落体等技术, 实验获得液态合金的最大过冷度详见表 2。

2.3.1 熔体浸浮技术

熔体浸浮技术是通过合金熔体浸没在净化玻璃中, 利用玻璃隔离熔体与容器壁的直接接触, 并利用界面化学反应钝化异质形核来实现深过冷。利用该方法, 研究人员广泛研究了不同类型合金熔体的过冷能力及其对晶体形核的影响。

杨根仓等^[147]采用熔体浸浮法获得了 $\text{Ni}_{78.6}\text{Si}_{21.4}$ 共晶合金 550 K (0.386 T_E) 的最大过冷度, 并且由于深过冷度带来的高形核率导致了细化的共晶凝固组织。对 Fe-Ni 包晶合金的研究表明, 当过冷度超过 130 K 时只生成初生相, 包晶反应被抑制^[148]。利用熔体浸浮技术实现了 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{30}$ 合金的深过冷, 过冷度达到 207 K (0.23 T_L), 深过冷条件下生长动力学机制的转变导致产生不规则三元共晶组织^[149]。利用 B_2O_3 净化剂, KALB 等^[150]实现了二至四元 Sb 基和 Te 基合金熔体的过冷, 过冷度达到 40~80 K 范围。NISHIYAMA 等^[151]

表 2 液态合金的深过冷实验

Table 2 Maximum undercoolings of liquid alloys in experiments

Experiment	Alloy	Maximum undercooling
Glass fluxing	$\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{30}$ ^[149]	207 K (0.23 T_L)
	$\text{Ni-5\%Cu-5\%Ag-5\%Sn}$ ^[152]	310 K (0.18 T_L)
Electromagnetic levitation	$\text{Ni-5\%Si}$ ^[153]	304 K (0.18 T_L)
	$\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{45.5}$ ^[154]	187 K (0.11 T_L)
	$\text{Ni-5\%Cu-5\%Mo}$ ^[155]	308 K (0.17 T_L)
Electrostatic levitation	$\text{W-75\%Ta}$ ^[156]	773 K (0.23 T_L)
	$\text{Nb-5\%Zr}$ ^[157]	534 K (0.20 T_L)
	Ni_7Zr_2 ^[158]	335 K (0.19 T_L)
Ultrasonic levitation	$\text{Al-50\%Ge}$ ^[159]	112 K (0.16 T_L)
	$\text{Al-15\%Cu-55\%Sn}$ ^[160]	209 K (0.23 T_L)
Free fall	$\text{Al-51.6\%Ge}$ ^[161]	240 K (0.35 T_E)
	$\text{Fe-10\%Co-10\%Ni}$ ^[162]	442 K (0.24 T_L)

研究了过冷 Pd-Cu-Ni-P 非晶合金熔体的形核规律, 分析了合金成分对晶体形核和非晶形成能力的影响。四元 $\text{Ni-5\%Cu-5\%Ag-5\%Sn}$ 合金快速凝固实验表明, 深过冷导致的晶粒细化和溶质截留增大了 $\alpha\text{-Ni}$ 相的 Vickers 硬度^[152]。

2.3.2 悬浮无容器处理技术

悬浮无容器处理技术避免因器壁与合金熔体接触产生的异质形核, 从而实现较大体积材料的深过冷状态。悬浮无容器处理技术是通过物理场提供悬浮力抵消重力来实现合金熔体的悬浮状态, 主要悬浮技术包括电磁悬浮^[153]、静电悬浮^[156]和超声悬浮^[159]等方法。

采用电磁悬浮研究了过冷液态亚包晶 $\text{Fe}_{54.5}\text{Ti}_{45.5}$ 合金中初生相和包晶相的亚稳耦合生长动力学规律。在过冷度低于 143 K 时, 微观组织呈现包晶凝固特征, 初生 Fe_2Ti 相枝晶生长速率随过冷度以指数形式增大。一旦过冷度超过 143 K, 初生相和包晶相开始耦合共生, 并且随着过冷度的继续上升, 亚稳耦合生长速率会线性降低^[154]。

通过静电悬浮和 X 射线散射方法, KELTON 等^[164]发现 Zr-Ni 合金熔体中的二十面体短程有序结构随过冷度增大而增强, 并降低了亚稳 i 相的形核能垒。在静电悬浮状态下, 液态纯金属 Nb 的过冷度达到了 454 K (0.16 T_L), 分析了过冷 Nb 熔体中晶体形核规律, 获得了高达 41 m/s 的晶体生长速度, 如图 8 所示^[163]。

利用超声悬浮实现了 Al-50%Ge 亚共晶合金熔体

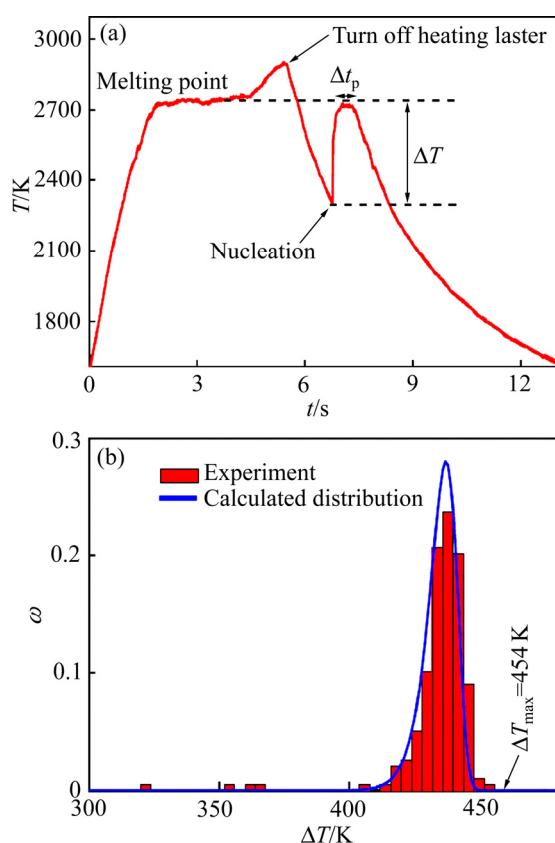


图8 静电悬浮深过冷Nb熔体的晶体形核^[163]

Fig. 8 Crystal nucleation of undercooled liquid Nb in ESL experiments^[163]: (a) Typical temperature-time curve; (b) Probability distribution of undercooling from 200 heating-cooling cycles

的深过冷和快速凝固, 最大过冷度达到 112 K ($0.16T_L$)。当过冷度小于 80 K 时, (Al)相首先形核生长; 当过冷度大于 80 K 时, (Al)和(Ge)两相开始竞争生长^[159]。

2.3.3 自由落体方法

自由落体方法同时具有“高真空、无容器和微重力”特征, 既可以获得深过冷, 又能够抑制合金熔体中重力引起的自然对流。

KIM 等^[165]对自由落体过程中 $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}$ 合金液滴的形核过程研究发现, 表面异质形核和体内异质形核两种机制分别在直径小于 100 μm 和大于 100 μm 液滴的凝固过程中起主导作用。利用落管技术, 实现了 Al-51.6%Ge 合金熔体的深过冷, 最大过冷度达到 240 K ($0.35T_E$)。其凝固组织形态随过冷度增大由层片共晶转变为不规则共晶形貌, 微重力条件对共晶生长未见显著影响^[161]。而对于难混溶 Fe-Cu 合金液滴, 亚稳液相分离会发生“双连续结构→多层壳核结构→三层壳核结构”的转变^[166]。

3 组织演变规律及溶质偏析控制

组织演变和溶质偏析直接决定着金属材料的性能。凝固组织形态和偏析形式的调控一直是金属材料凝固领域广泛关注的问题。近二十年来, 多元体系的凝固路径与相选择规律、定向凝固以及快速凝固过程中的凝固组织形态演变、偏析的主动控制方式以及在凝固组织演变的可视化和数值模拟方面都取得了重要的研究进展。

3.1 复杂及多元体系的相选择与凝固路径

杜勇等采用第一性原理计算、热分析和电子探针等技术, 研究了诸如 Al-Sc-Si^[167]、Al-Fe-Mg-Mn-Si^[168] 以及 Co-Ge^[169] 等多种复杂或多元合金体系的相选择和凝固路径。实际上这方面的研究工作也得到国内外其他同行的关注。如采用热力学计算方法系统研究了 Al-Bi-Zn, Al-Sn-Cu 和 Al-Bi-Cu 复杂偏晶体系的凝固路径^[170]。采用热分析方法研究了 Ni 基超合金 CMSX10 K 的凝固路径^[171]。建立了二元 Cu-Sn 复杂包晶^[172]、三元 Cu-Sn-Sb 复杂包共晶^[173]和三元 Al-In-Sn/Ge^[174]偏晶体系的相图等, 相关结果如图 9 所示。

3.2 定向凝固组织形成控制

定向凝固是目前最为成熟和完善的凝固技术之一。定向凝固组织形成控制的相关研究主要包括单相合金的凝固界面形貌转变规律, 共晶、偏晶和包晶等复相合金、高温合金以及金属间化合物的定向凝固组织形态随生长速度和/或温度梯度的演变特征及其主动控制路径等。

3.2.1 单相凝固界面形貌选择

20 世纪 80 年代以来, 定向凝固过程中的界面形态选择成为全世界研究者广泛关注的问题^[175-179]。LEE 等^[180]实验研究了不同 Al 含量的 18Cr 不锈钢的稳态定向凝固过程, 发现在极低和极高的生长速率区域内, 枝晶主干间距大于胞晶主干间距, 并通过枝晶和胞晶尖端温度随凝固速率的变化分析了胞枝转变 (CET)。GRACIA 等^[181]则研究了 Pb-Sb 非稳态定向凝固过程中的胞枝转变, 发现冷却速度对于胞晶和枝晶一次间距 λ_1 的关系可以表示为 $\lambda_1 = A \cdot dT/dt$ (A 为常数, 胞晶 $A=60$, 枝晶 $A=115$, dT/dt 为冷却速率), A 的取值与合金成分无关。在 Pb-2.2%Sb 合金中, 他们观察到了突然的 CET 现象。

黄卫东等^[182]在考虑合金组元局部线性叠加的基

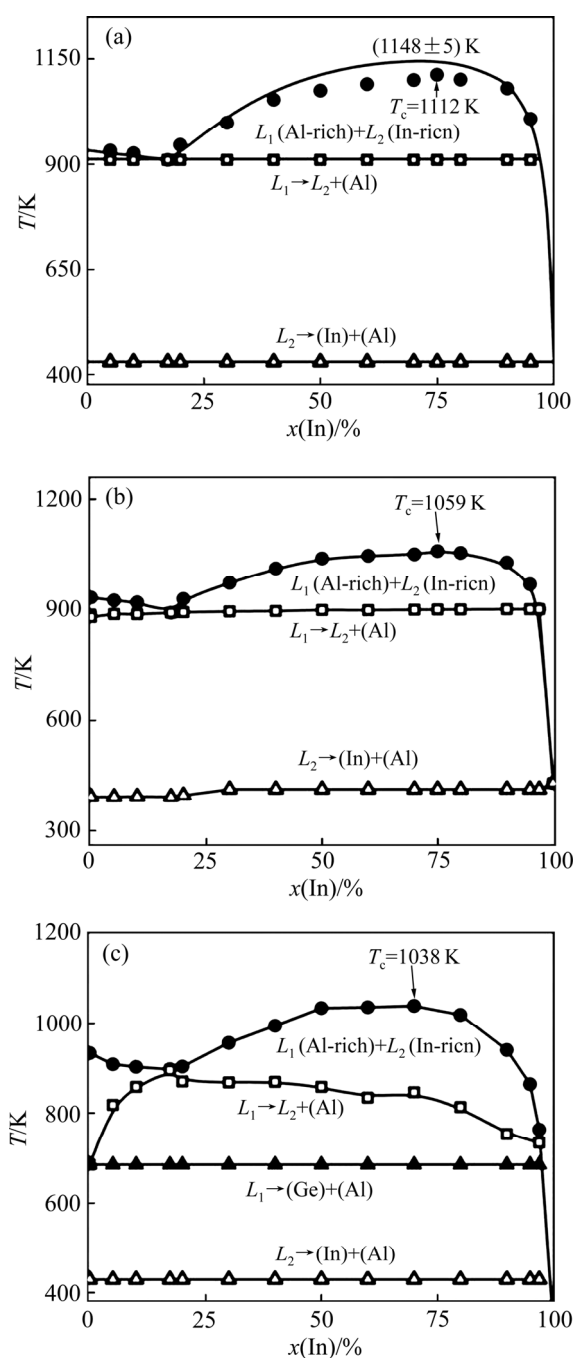


图9 用DSC方法测定的二元Al-In、三元 $(\text{Al}_{100-x}\text{In}_x)_{90}\text{Sn}_{10}$ 和 $(\text{Al}_{100-x}\text{In}_x)_{90}\text{Ge}_{10}$ 合金相图^[174]

Fig. 9 Phase diagrams by optimizing measured phase transformation temperatures from DSC curves^[174]: (a) Binary Al-In phase diagram; (b) Vertical section of ternary Al-In-Sn phase diagram with 10%Sn; (c) Vertical section of ternary Al-In-Ge phase diagram with 10%Ge

基础上,结合计算相图,对多元合金凝固枝晶列状/等轴生长特性进行了系统的研究。分析了枝晶界面前沿的形核生长与竞争,建立了适用于多元合金凝固的CET理论模型。该模型计算结果显示,形核过冷度对于低

温度梯度和低凝固速率的CET具有显著影响,而形核位数对于高温温度梯度和高凝固速率的CET作用明显。

PALI WAL等^[183]研究了Mg-Al单相合金的定向凝固,并考察了Al含量对于生长形貌的影响,发现随着Al含量的增加,二次枝晶间距减小,且促进等轴枝晶和柱状枝晶的形成。在给定的冷却速率下,温度梯度和凝固速度对生长形貌具有显著的改变作用。DONG等^[184]通过引入柱状晶和树枝晶网络以及等轴晶生长前沿的溶质交互作用,数值模拟了温度梯度和抽拉速度对于二元Al-Cu定向凝固CET转变过程的影响规律。由于考虑这一溶质交互作用,使得给定温度梯度下CET临界生长速度预测值比原有理论模型偏高,但这一模拟结果与对比实验结果相吻合。

陈瑞润等^[185]实现了TiAl基合金的定向凝固过程,并系统研究了温度场和流场对凝固过程的影响。在较高凝固速率下,晶粒会发生CET,而在较低温度梯度下,柱状晶“生长动力”不足。只有在低凝固速率和高温度梯度下TiAl合金具有最佳的定向效果。

3.2.2 共晶和偏晶定向凝固组织特征

HIMEMIYA等^[186]指出经典的JH模型同样适用于描述三元共晶体系中共晶相间距与生长速度之间的函数关系。对三元 $\text{Ag}_{42.4}\text{Cu}_{21.6}\text{Sb}_{36}$ 共晶合金在温度梯度为50 K/cm,抽拉速率为2~60 $\mu\text{m/s}$ 的定向凝固过程研究发现^[187]:在较低抽拉速率下,共晶 $\theta(\text{Cu}_2\text{Sb})$ 相和 $\varepsilon(\text{Ag}_3\text{Sb})$ 相以规则层片结构生长,而 (Sb) 相以纤维状生长方式与 $(\theta+\varepsilon)$ 层片结构平行生长。当抽拉速率增加到18 $\mu\text{m/s}$,三元共晶组织形态演化为纤维状共晶 $(\theta+\text{Sb})$ 结构分布在连续的 ε 相基底上。随着生长速度的进一步提高,三元共晶组织形态得以明显细化。共晶 $\theta(\text{Cu}_2\text{Sb})$ 相和 (Sb) 相间距与抽拉速率之间分别满足 $\lambda_{\text{Cu}_2\text{Sb}}=10.9v^{-0.56}$ 和 $\lambda_{\text{Sb}}=23.9v^{-0.55}$ 。共晶生长因子0.56和0.55均高于二元共晶理论中所预测的0.50值,相关结果如图10所示。

杨根仓等^[188-189]研究发现,在 $100\text{ K}<\Delta T<280\text{ K}$ 的过冷度范围内, $\text{Ni}_{70.2}\text{Si}_{29.8}$ 共晶合金中出现了一种特殊的交互状定向生长组织。该组织的形成归因于该过冷度范围内发生的复合生长机制:即在大过冷度下,由于小平面-小平面共晶生长中强的各向异性以及生长前沿负的温度梯度,初生 γ 相将以小平面方式定向生长成胞状组织,其后 γ 相将从初生胞边缘外延生长,同时, γ 相的外延生长满足了 δ 相的形核条件,随后 γ 相和 δ 相在初生胞边缘耦合生长,并在再辉中部分熔断,残余液相发生回流,最终形成了特殊的交互状定向生长组织。

关于偏晶合金定向凝固的研究相对较少。苏彦庆

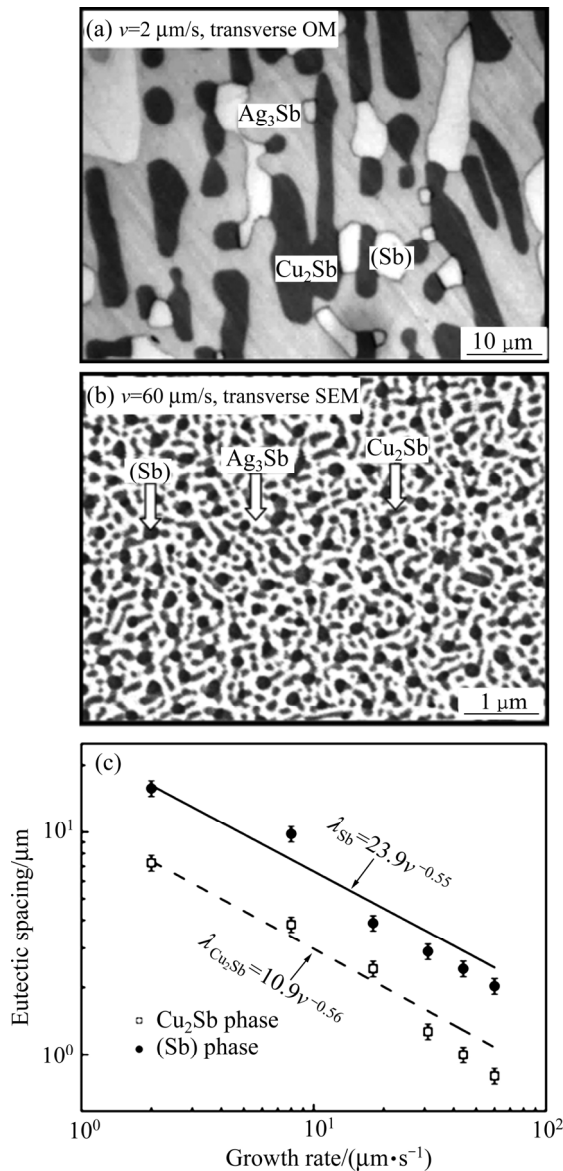


图 10 三元 $\text{Ag}_{42.4}\text{Cu}_{21.6}\text{Sb}_{36}$ 共晶合金的定向凝固组织横截面形貌^[187]: (a) $v=2\ \mu\text{m/s}$; (b) $v=60\ \mu\text{m/s}$; (c) 横截面上的共晶相间距随生长速度的变化规律

Fig. 10 Ternary eutectic morphologies at transverse section of directionally solidified $\text{Ag}_{42.4}\text{Cu}_{21.6}\text{Sb}_{36}$ alloy at different growth rates^[187]: (a) $v=2\ \mu\text{m/s}$; (b) $v=60\ \mu\text{m/s}$; (c) Eutectic phase spacing of $\theta(\text{Cu}_2\text{Sb})$ and (Sb) versus growth rates

等^[190]研究了高温温度梯度定向凝固条件下二元 $\text{Al-17.5\%In}$ 偏晶合金的组织形态转变,发现其定向凝固规律与共晶类似。仅在很低的抽拉速率下才能生成 (Al) 相和 (In) 相有序排列的共生偏晶组织。在 Al-In 偏晶合金定向凝固进入稳态生长后,由于两相的层间距较小,长大过程中横向溶质扩散占主导地位。随着生长速度的增大或温度梯度的降低, Al-In 合金定向凝固组织从纤维结构到周期性规则排列的串状结构,再到弥散分布结构转变。

3.2.3 包晶定向凝固组织特征

苏彦庆等^[191-193]针对固溶体型包晶合金体系,建立了从初始过渡向稳态生长发展过程及组织演化的理论模型,并给出了包晶合金定向凝固过程中形成规则共生包晶组织的临界条件。该模型计算结果与实验结果能够较好吻合,如图 11 所示。而对于初生相是固溶体,包晶相是化合物的包晶型合金^[194-195],他们将单相固溶体合金定向枝晶生长过程中由温度梯度的存在引发的二次枝晶臂迁移模型扩展至包晶合金,从而合

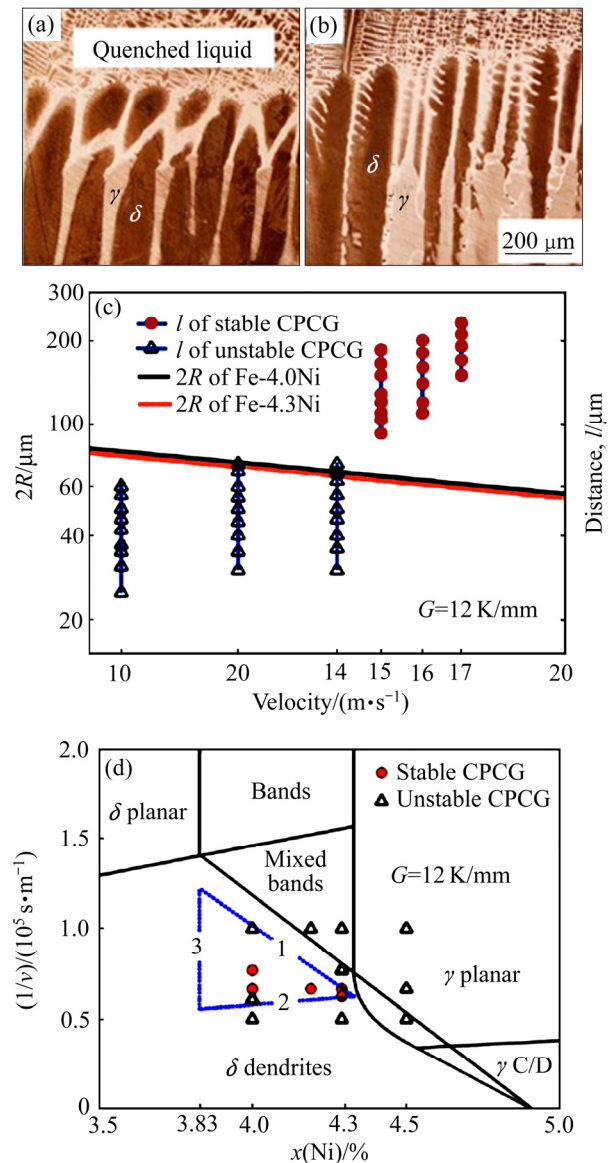


图 11 Fe-Ni 合金定向凝固界面特征^[191]

Fig. 11 Microstructure evolution at longitudinal sections during directional solidification of Fe-4.0Ni alloys^[191]: (a) $v=10\ \mu\text{m/s}$; (b) $v=20\ \mu\text{m/s}$; (c) Dependence of $2R$ and measured distance l between δ and γ phase fronts during CPCG on growth velocity v ; (d) Comparison between experimentally observed stable CPCG and predicted region using proposed model

理解了该类合金在定向凝固过程中所形成的特殊的分离式包晶反应模式。利用分离式包晶反应模型, 计算得到了包晶合金定向凝固过程中初生相消耗动力学规律, 预测结果与实验结果基本一致。

3.2.4 高温合金和金属间化合物的定向凝固

刘林等^[196]实现了含 Re 和 Ru 元素的镍基单晶合金在 250 K/cm 高温梯度下的定向凝固过程, 发现这两种元素的添加降低了固液界面稳定性, 增加了枝晶间 γ - γ' 共晶组织的体积分数。Re 元素的添加降低了 Ni 基单晶合金中 Re 和 W 元素的偏析程度, 而 Ru 元素则对溶质分配系数的影响较小。同时, 随着抽拉速度的增加, Re 和 W 元素的增加进一步加剧了 Al 和 Ta 元素在枝晶间隙的偏析。

郭喜平等研究了超高温 Nb-Si^[197]、Ni-Ti-Si^[198-199] 和 Nb-Ti-Cr-Si^[200] 等合金的整体定向凝固过程, 实验过程中合金熔体温度最高达到 2423 K。基于实验结果, 系统阐述了过热度 and 抽拉速率对固液界面形态、初生 Nb-Si 金属间化合物和共晶组织生长形貌的影响规律。

王同敏等^[201-202]研究了三元 Al-Mn-Be 合金在较大抽拉速率范围的定向凝固过程。发现 Be 元素的添加使二元相图向高含量 Mn 区移动。随着抽拉速率的提高, 初生相先由金属间化合物 λ 相转变为 T 相, 最后转变为准晶 I 相, 同时伴随生成 Be₄AlMn 相。通过研究准晶 I 相的三维生长形貌, 发现在较低的抽拉速率下, 准晶相以小平面方式生长, 而在较高生长速率下, 以非小平面方式连续生长。当抽拉速率进一步提高时, 准晶柱状枝晶沿着三重对称轴方向优先生长。

陈光等^[203]在没有施加籽晶的条件下利用定向凝固技术制备了 TiAl 单晶, 发现了定向凝固 β 相 TiAl 单晶与不同取向的 α 新相在等温面上具有不同的界面错配度, 提出了利用界面各向异性调控晶体取向的理论, 建立了定向凝固与定向固态相变相结合的单晶制备新方法。上述报道的定向凝固技术具体参数见表 3。

表 3 定向凝固技术参数

Table 3 Parameters in directional solidification

Alloy	Temperature gradient/(K·cm ⁻¹)	Pulling rate/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Highest temperature/K
Ag-Cu-Sb eutectic alloy ^[187]	50	2-60	—
Al-In monotectic alloy ^[190]	300	2-5	—
Al-Mn-Be intermetallics ^[201-202]	250	1-1500	—
Ni-base single phase alloy ^[196]	250	1-100	—
Ni-Ti-Si based alloy ^[200]	—	2.5-100	2423

3.3 快速凝固组织演变规律

快速凝固技术是 20 世纪末、21 世纪初以来迅速发展的新型凝固技术。近年来, 全世界研究者在快速枝晶生长动力学特征, 以及共晶、偏晶和包晶等复相合金的快速凝固机制方面得到了大量系统性的研究结果。

3.3.1 快速枝晶生长动力学

为建立凝固过程的热力学/动力学模型, 经典理论一般针对稀溶液二元合金体系, 且假设界面处于局域平衡态, 分析得到界面稳定性及枝晶生长理论模型^[204-205]。为处理快速凝固过程, AZIZ 等基于化学反应速率理论建立二元稀溶液合金的界面动力学模型^[206-207], 并拓展到二元浓溶液合金。为自洽地处理快速凝固中完全溶质截留问题, 建立了适用于极端非平衡凝固的界面动力学^[208]、界面稳定性^[209]及枝晶生长模型^[210]。DIVENUTI 等^[211]进一步考虑非线性液/固相线拓展上述理论。

针对快速凝固条件下晶体生长动力学效应显著的特性, 李金富等^[212]突破了以往理论界面局域平衡的假设, 引入了晶体生长动力学项, 得到了更为准确的平界面绝对稳定性临界速度的表达式, 给出了判断是否存在平界面绝对稳定性的参数。刘峰等^[213-215]针对多元、浓溶液合金的非平衡凝固过程, 考虑局域非平衡热力学效应, 耦合热力学/动力学数据库处理组元间相互作用, 利用最大熵产生原理建立了多元合金凝固的界面动力学模型^[213]; 进而结合线性稳定性分析发展了界面临界稳定性判据和枝晶生长动力学模型^[213-214]。该模型突破了线性液/固相线、理想溶液及局域平衡等经典理论假设, 阐释了 Al-Mg-Zn 合金快速定向凝固中界面失稳机理^[214], 并与 Ni-Cu-Co 合金的深过冷枝晶生长实验吻合良好^[215]。

采用深过冷快速凝固技术, 系统研究了多种 Fe 基^[216-217]、Ni 基^[153, 218]、Zr 基^[157, 219]和 W 基^[156]合金凝固过程中的快速枝晶生长特征, 所获得的最大枝晶生长速度于表 4 中列出, 并提出了关于枝晶生长速度和

表4 不同合金凝固组织中枝晶生长最大速度

Table 4 Maximum dendritic growth velocity in different alloys

Alloy	Dendritic phase	Maximum undercooling, $\Delta T_{\max}/\text{K}$	$\Delta T_{\max}/T_L$	Maximum growth velocity, $v_{\max}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
Pure Fe ^[216]	Fe	280	0.15	69
Fe ₅₀ Cu ₅₀ alloy ^[216]	$\gamma(\text{Fe})$	261	0.15	15
Fe ₅₉ Ti ₄₁ alloy ^[217]	Fe ₂ Ti	315	0.19	4.78×10^{-2}
Ni-5%Si alloy ^[153]	$\alpha(\text{Ni})$	304	—	15
Ni-5%Cu-5%Fe-5%Sn-5%Ge alloy ^[218]	$\alpha(\text{Ni})$	405	0.24	28
Ni ₇ Zr ₂ alloy ^[158]	Ni ₇ Zr ₂	317	0.19	0.45
Zr ₉₅ Si ₅ alloy ^[219]	αZr	451	0.23	17
Pure W ^[156]	W	733	0.20	41.3
W-Ta alloy ^[156]	(W)	773	0.23	35.2

过冷度之间变化的单指数和双指数模型。可以看出, 纯金属元素的生长速度最快, 其次是固溶体相, 最后是金属间化合物相。而快速凝固过程中枝晶生长形态转变的共同特征是由小过冷条件下的粗大树枝晶向大过冷下的细小等轴晶转变, 且出现了明显的溶质截留效应, 形成了接近于无偏析的凝固组织。

另有研究表明, 凝固速率会对 Ni₃Al 基高温合金组织演变产生显著影响^[220-221]。相对于原始铸态合金, 快速凝固使得枝晶主干区域单峰分布的纳米尺寸 γ' 相取代了铸态合金中呈双峰分布的 γ' 相。在枝晶间区域内, 快速凝固会导致 α -Cr 颗粒的爆发形核析出, 从而促进了枝晶间体心立方 β 相发生马氏体转变, 生成具有大量层错和微孪晶亚结构的 L1₀ 马氏体板条。在铜模压铸和单辊甩带急冷条件下, 随着冷却速率的增大, 初生 Mg 枝晶由粗大树枝晶向细小等轴晶转变, 同时也发生显著的溶质截留效应^[222]。研究了元素 Y 对用熔体快淬法制备的 TiAl 基快速凝固合金组织的影响^[223], 发现添加 Y 的快速凝固 TiAl 组织主要表现为等轴晶, 由 α_2 相和少量的 γ 相组成。随着 Y 含量的增加, γ 相含量逐渐增加, 快速凝固 TiAl 合金的组织细化。

3.3.2 共晶快速凝固组织形貌

共晶合金的快速凝固组织形貌演变规律是凝固领域的研究热点。李金富等^[224]以 J-H 和 TMK 共晶生长理论为基础, 建立了包含固液界面原子附着动力学效应的共晶生长理论模型。考察了不同结构相形成共晶时的动力学效应, 发现当共晶组织中含有动力学系数较小的金属间化合物、准晶以及其他复杂相结构时, 动力学在共晶生长过程的作用非常明显, 可以扩大共晶耦合生长的过冷度范围, 降低共晶生长速度。他们

还建立了二元共晶合金在固溶少量第三组元情况下的共晶生长理论模型^[225], 揭示了第三组元对共晶生长速度、共晶枝晶尖端半径、共晶层片间距的影响规律。

深过冷条件下反常共晶组织的形成已经得到研究者的普遍认同。研究指出^[226-229], 反常共晶组织则主要因初生规则共晶的重熔而形成。通过深入分析过冷熔体凝固时液固相中的温度场与浓度场, 创建了过冷单相合金以及共晶合金凝固时初生固相过热度和重熔分数的定量计算方法, 揭示了重熔分数随过冷度的变化规律^[230]。

对涉及半导体元素的三元 Al/Ag 基共晶快速凝固组织形成机理的系统研究表明, 随着过冷度的增大, 小平面共晶相生长方式向非小平面转变。同时, 3 个共晶相之间依附生长关系发生变化, 最终三元共晶组织从规则转变为不规则共晶^[149, 231-233]。三元共晶合金复杂凝固组织变化直接改变其微观力学性能, 快速凝固条件下三元 Al 合金硬化作用归因于晶粒细化和各相的均匀分布^[234-235]。另外, 对高 B 含量的高速钢快淬凝固实验表明^[236], 富含 Cr 的硼化物作为先共晶相析出, 随后富含 Mo 的硼化物依附其形核生长形成复杂的层状结构。同时, 富 Cr 相的硼化物与共晶奥氏体协同生长形成鱼骨状或莱氏体结构。

3.3.3 包晶快速凝固组织特征

近年来, 国内外学者的研究结果均表明, 深过冷条件下包晶合金的凝固路径较之平衡条件会发生明显改变。LÖSER 等^[237]证实在中等过冷条件下, 平衡凝固路径会部分地被包晶相的直接结晶所替代。实验发现, 对于 Cu-70%Sn 包晶合金, 凝固组织形态表现为薄层状包晶相包裹粗板条状初生相生长。随着过冷度的增大, 初生相细化, 包晶反应被促进, 包晶相体积

分数增大, 且包晶层片间距减小。当过冷度达到某一临界值时, 初生相的形核和生长被抑制, 包晶凝固机制转变为包晶相直接从过冷熔体中形核和生长^[238]。

陈豫增等^[148]在过冷 Fe-Ni 包晶合金中发现, 快速凝固条件下, 包晶相的生长强烈依赖于初生相的凝固。初生相凝固后, 如果剩余液相凝固所需的时间小于包晶反应的孕育时间, 则包晶反应和包晶相的直接凝固完全被抑制, 初生相向包晶相的转变只能通过完全固态的包晶转变完成; 反之, 包晶相的生长则由包晶反应、包晶转变和包晶相直接凝固等 3 个阶段构成。他们进一步证实^[239], 初生相凝固的非平衡效应可改变包晶反应和包晶转变的时间, 合金熔体初始过冷度的增大可显著降低这两个转变的时间, 进而大幅降低转变产物的体积分数。

在快速凝固亚包晶 Ti-Al 合金相析出与演变研究中^[240-241], 发现过冷 Ti-Al 包晶合金初生相与次生相(即 β/α 、 α/γ)的边界层中存在明显的层错带, 它表明过冷熔体完成竞争形核后, 初生相在生长过程中有可能向次生相转变, 转变过程晶体结构重组和晶格畸变是相变层中层错带形成的根本原因^[240]。在激光重凝合金组织中存在两相($\alpha+\gamma$)的共生生长^[241], 随熔体中温度梯度的减小, 两相共生形态由规则层片向非规则块状结构转变, 最终形成等轴晶组织。溶质扩散和 γ 相的吞噬作用在共生生长形态演变方面起了关键性的作用。

3.3.4 偏晶合金液相分离与快速凝固组织形貌演变

偏晶合金液相分离与快速凝固组织形貌演化引起了国内外学者的广泛关注。KABAN 等^[242-243]对 Al 基偏晶合金进行了大量研究, 选择与第二液相润湿性较好的陶瓷颗粒作为孕育剂, 制备出第二相弥散分布的 Al 基偏晶合金。MATTERN 等^[244]研究了冷却速率对三元 $\text{Ni}_{54}\text{Nb}_{23}\text{Y}_{23}$ 偏晶合金凝固组织的影响规律, 发现当冷速较小时, 冷速的变化可以引发 Nb_7Ni_6 、 NiY 和 Ni_2Y 相生长形态的变化, 但各相所占的体积分数基本不变。当冷速大于某一临界值时, 该偏晶合金发生液相分离, 分离出的玻璃相在纳米尺度内具有成分非均匀性。

国内研究者采用单辊熔体急冷实验方法, 研究了三元 $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ ^[245]偏晶合金的液相分离和组织形成规律, 发现熔体内部的液相分离在剪切力作用下形成多层宏观偏析形貌, 熔体的液相分离时间随着辊速的增大而明显短缩, 进而促进弥散组织的形成。研究了不同 Cr 含量的 CuCr 合金条带的快速凝固组织特征^[246], 发现改变 Cr 元素含量可以抑制或促进液相分离。在此基础上添加了第三组元 Zr^[125], 发现其能够细化(Cr)相颗粒, 且引发 Cu_5Zr 相从合金熔体中析出。

这是因为 Zr 元素的加入降低了 Cu 和 Cr 元素的正混合热使得发生液相分离温度降低, 从而抑制液相分离并使第二液相 Cr 发生细化。基于熔体浸浮实验技术, 探索了深过冷条件下 Fe-Sn 基^[247]和 Cu-Pb 基^[248]偏晶合金的液相分离和快速枝晶生长, 结果表明深过冷有助于液相分离时间的延长、分层宏观偏析结构的演变以及偏晶胞的长大。枝晶生长速度随过冷度的增加以幂函数方式增大, 快速凝固过程中发生显著溶质截留效应。

3.4 偏析的控制方式

对于溶质分配系数小于 1 的合金, 其凝固过程中液固两相混合的糊状区中产生的凝固收缩需要外部液相进行补缩。在金属静压力驱动下, 与枝晶生长方向相反的补缩液流源源不断地把富含溶质的液相带到枝晶根部, 使溶质逐步积累, 导致最终凝固组织中合金成分高于初始成分。这种现象在铸锭表面尤为显著, 其溶质分布与平界面方式凝固的初始过渡区完全相反, 因此称为逆偏析或反偏析。同时在糊状区中, 因液流补缩受阻产生的疏松和因溶解气体的偏聚析出导致的气孔, 二者共同作用会减少枝晶间的补缩液流, 从而影响溶质的局部再分配过程, 使溶质的宏观偏析发生改变。VOLLER 等^[249]利用 KATO 等^[250]提出的补缩摩擦因子计算孔洞含量, 并与 NI 等^[251]的体积平均模型耦合, 发现微孔显著影响定向凝固 Al-Cu 合金铸锭中的溶质分布。ROUSSET 等^[252]将逆偏析模型^[253-254]与考虑了气体析出的微孔模型^[255-256]相耦合, 模拟了定向凝固的 Al-Cu 合金铸锭溶质分布, 发现随着初始氢含量的增加, 微孔含量增多, 逆偏析的程度得到显著降低。BOEIRA 等^[257]针对垂直向上定向凝固的 Al-Cu 合金, 将计算的合金成分作为参数代入气孔模型, 同时获得了逆偏析成分分布和孔洞分布。

上述研究工作大多是将成分偏析和微观孔洞析出当做两个独立的过程分开研究, 只考虑了微孔对补缩液流的削弱作用或合金成分对气体的溶解度影响, 并未将二者的形成过程耦合在一起进行研究。介万奇等^[258-259]基于凝固界面处微孔的析出对凝固收缩率的影响, 以及微观孔洞的存在对糊状区补缩液流的影响规律, 提出了新的微孔与宏观偏析耦合预测模型:

$$df_g = -\frac{1}{100} \frac{TP_\theta}{T_\theta P_g} \rho_l c_1^s(g)(1-k_g)df_l \quad (5)$$

式中: f_g 和 f_l 分别为微孔和液相的体积分数; T 和 T_θ 分别为温度和标准温度; P_g 和 P_θ 分别为微孔内部压力和标准压力; ρ_l 为液相密度; $c_1^s(g)$ 为液相中氢的溶解

度; k_g 为氢的分凝系数。在此基础上, 结合孔洞析出对糊状区枝晶间补缩液流的影响规律, 对 Flemings 的经典“局部溶质再分配方程”进行修正, 得到新的逆偏析解析模型。他们利用上述微孔和宏观偏析的耦合模型, 计算了垂直向上定向凝固的 Al-6.2%Cu(质量分数)合金中溶质成分分布和微孔体积分数分布^[259], 发现凝固过程中微孔孔洞的形成, 能够补偿糊状区中的凝固收缩, 降低枝晶间溶质富集程度, 缓解逆偏析, 相关结果如图 12 所示。

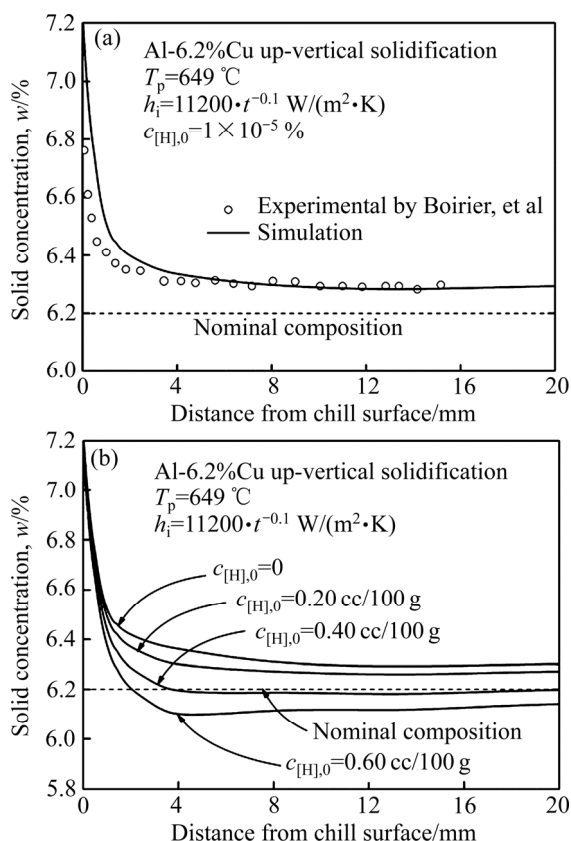


图 12 垂直向上定向凝固的 Al-6.2%Cu 合金试样中 Cu 分布^[258]

Fig. 12 Numerical prediction of inverse segregation profile of Cu in Al-6.2%Cu sample^[258]: (a) Comparison with experimental measurement; (b) Comparison with different initial dissolved hydrogen

ESKIN 等^[260]发现在半连续铸造 2024 合金的坯锭中心线上同时存在粗大和细小两种晶粒, 他们通过成分分析证实了这两种粗细不同的组织对于宏观偏析的影响。粗大的晶粒是在熔体中流动的晶粒, 它们内部的溶质几乎被耗尽, 其聚集的区域是逆偏析发生的区域。而细小的晶粒内部富集溶质元素或是成分接近于合金的名义成分, 它们的形成是热溶质和凝固收缩引发的对流共同作用的结果。李建国等^[261-262]建立了枝

晶状等轴晶、枝晶状等轴晶-柱状晶混合模型以及多缺陷耦合预测等多个宏观偏析模型, 并创新性提出了通过层状铸造(Layer casting)降低大型铸锭宏观偏析的新工艺。他们先后通过对 Al-Cu 合金铸锭的实验与模拟研究, 发现层状工艺有效缓解了大型铸锭中的宏观偏析, 减少了缩孔, 提高了铸锭成分的均匀性。

王华明等^[263]建立了多元合金快速凝固微观偏析模型, 该模型主要用于预测超合金单晶的激光快速定向凝固过程微观偏析的形成。模型综合考虑了非平衡效应和枝晶尖端过冷度, 并将各种激光处理工艺参数纳入。模型计算结果表明, 激光快速定向凝固过程中快的冷却速率和高的温度梯度有利于降低微观偏析。

3.5 组织形成的数值模拟与可视化研究

21 世纪以来, 随着计算机和数值模拟技术的快速发展以及材料热力学和动力学理论的逐渐完备, 各种数值模拟凝固过程和组织的方法得以迅速发展, 相场方法和元胞自动机方法就是其中最具有代表性的两种模拟方法。同时, X 射线同步辐射技术也在金属凝固领域得到应用, 使得直接观察不同条件下合金凝固组织的形成过程成为可能。

3.5.1 相场模拟

相场方法基于 van der Waals 的扩散界面理论与 Ginzburg-Landau 相变理论构建, 广泛应用于材料相变、组织演化、多相复杂流动及细胞运动等领域, 是求解复杂界面形貌演化的一大类方法的总称^[264-265]。近二十年间, 随着计算机和模拟技术的快速发展及材料热力学数据和动力学理论的逐渐完备, 相场方法在凝固科学领域迅速发展起来, 成为研究金属材料凝固行为的一个行之有效的方法。KARMA 等^[266]利用渐进性分析的方法确定了相场模型中的自由参数, 构建了定量相场模型。在该模型中, 描述相变的序参量演化方程与扩散场(热扩散或溶质扩散)通过耦合参数(即界面厚度)相耦合, 对于纯金属凝固, 该模型方程可^[266]表示为

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{M} \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial h(\phi)}{\partial t} \quad (7)$$

STEINBACH^[267]将热力学和动力学数据与相场模型耦合, 将相场模型推广到多元多相体系; BECKERMANN 等^[268]利用体积平均的思想, 率先将液相流动作用耦合入相场模型中; PROVATAS 等^[269]证实了相场模拟复杂界面形貌演化的可行性和定量

性。

王锦程等^[112-113, 270-274]基于相场模型, 对包括形核、生长、粗化和晶界形成等凝固全过程的微观组织演变规律及机制进行了全面深入的探讨。在凝固形核方面^[112-113, 270], 建立了不同条件下凝固分步形核路径选择图, 发展了耦合共晶形核机制的物理模型, 并从形核角度揭示了共晶脱耦生长机制。在枝晶生长方面^[271-273], 从不同层次上揭示了枝晶组织的形成机制及演化规律, 阐明了宏观热力学驱动力及微观界面特性对晶体形态演化、取向选择及尖端状态等的影响规律及作用机制, 证实了胞晶尖端分叉的确定性机制及枝晶生长过程中侧向分枝产生的机制。在竞争生长方面^[271, 274], 揭示了汇聚双晶竞争生长反常淘汰现象的溶质交互作用机制, 阐明了定向凝固枝晶分枝动力学行为及其在双晶竞争时晶界演化中的作用机制, 获得了不同条件下二维发散双晶竞争生长中晶界取向演化规律, 并建立了相应晶界取向选择模型, 其计算结果能够与实验较好吻合^[275], 典型结果如图13所示。

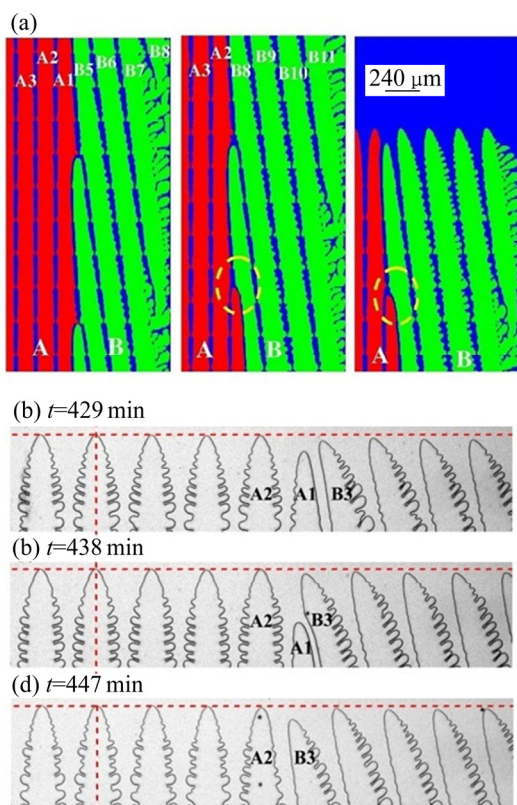


图13 定向凝固汇聚双晶生长中的反常淘汰现象相场法数值模拟结果^[274]及与透明合金实验观测结果的对比^[275]

Fig.13. Competitive growth of converging dendrites with uniform spacing simulated by phase field(a)^[274] and comparatively experimental results on solidifying transparent alloys ((b), (c), (d))^[275]

此外, 邢辉等^[276-279]针对定向凝固中宏观温度梯度与晶体择优取向之间的竞争, 对柱状枝晶生长形貌等问题开展相场模拟研究, 阐明了液相成分过冷及非对称形貌对枝晶阵列生长稳定性区间的影响规律, 证实了包含角度修正的一次枝晶间距选择准则满足的幂律关系, 综合大量数值模拟的结果扩展了枝晶生长方向选择 Deschamps-Georgelin-Pocheau(DGP)准则的适用范围, 证实了传统 DGP 准则仅是低速条件下的平均, 并基于相场模拟结果建立了包含各向异性强度和无量纲抽拉速度的修正的 DGP 准则。

3.5.2 元胞自动机模拟

与热力学数据及温度场、浓度场、流场计算相耦合, 微观尺度的元胞自动机(CA)模型能够对多元多相合金的凝固显微组织演化进行有效模拟, 且计算效率较高。在形核方面, 大多数 CA 模型采用描述形核数与过冷度的关系的连续形核模型确定晶核数目及位置^[280]。在生长动力学方面, CA 计算固/液界面迁移速度的方法有解析法和守恒法^[281-282]。NASTAC^[283]采用基于溶质守恒计算固/液界面的迁移速度的 CA 模型, 考虑了溶质再分配和曲率过冷效应, 模拟了枝晶生长和溶质偏析现象。BELTRAN-SANCHEZ 等^[284]改进了 CA 模型中界面迁移速度的计算方法, 模拟了 Fe-C 和 Al-Cu 等二元系合金的枝晶生长过程, 并将模拟得到的枝晶尖端处的生长速度、半径和成分与解析模型及实验结果进行对比。

朱鸣芳等^[285-289]提出了一系列基于元胞自动机(CA)和格子玻尔兹曼方法(LBM)的数值模型, 对合金凝固组织的形成与控制进行模拟研究。对流场作用下的枝晶生长的模拟研究结果揭示出熔体流动对于枝晶生长动力学和凝固组织的影响规律。构建了多相 CA 模型, 对规则共晶^[286]、Al 合金中的非规则共晶^[287-288]和球墨铸铁中的离异共晶组织^[289]进行模拟研究, 揭示了共晶相的形核模式及其影响因素, 以及共晶两相的竞争协作生长机制。在此基础上, 还发展了包含气相、液相、枝晶和非规则共晶的多相 CA 模型^[289]。

3.5.3 X 射线同步辐射技术

1999 年, MATHIESEN 等^[290]利用同步辐射成像技术, 首次实现了低熔点 Sn-Pb 合金枝晶形貌演变及生长的实时动态成像。21 世纪以来, 同步辐射成像技术以其强穿透性、高时空分辨率、无损、动态可视化等优势, 在金属凝固机理研究领域展现出巨大的优越性。研究者们利用此技术, 观察到合金凝固过程中枝晶断裂游离^[291]、枝晶粗化^[292]、温度梯度区域熔炼(TGZM)^[293]、柱状晶向等轴晶转变(CET)^[294]、难混溶相分离^[295]等一系列经典凝固现象, 这些成像结果为验

证和完善金属凝固动力学模型提供了最为直接的数据支撑。

孙宝德等^[296]研究了含有 Al-Ti-B 形核剂的 Al-15%Cu 合金的凝固过程,实验结果证实了溶质抑制形核区域的存在,其大小介于稳态模型和初始过渡生长模型之间。随着冷却速度的增加,抑制形核区域大小和形核剂颗粒间距均呈现出减小趋势,最终导致了晶粒细化现象。李建国等^[297]采用同步辐射技术直接观察了二元 Al-Bi 偏晶合金的液相分离过程,发现表面偏析会优先于液相分离之前发生。Marangoni 和 Stokes 效应分别在凝固的不同阶段对第二液相的运动起主导作用,最终第二液相的尺寸大小服从高斯分布。此外,他们还研究了由熔体中的气泡和第二液相生长而引发的溶质偏析过程^[298]。王同敏等^[299-301]研究直流和脉冲电流作用下 Sn 基合金凝固过程中枝晶形貌演变过程,获得有无电流条件下晶粒尺寸、枝晶间距、枝晶尖端生长速率随时间的变化规律,发现了电流导致枝晶尖端分裂现象,揭示了电流抑制枝晶分枝以及促进枝晶细化机理,相关结果如图 14 所示。此外,该课题组还借助同步辐射成像技术原位研究了 Al/Cu 复层界面元素相互扩散及微观组织演变。发现熔化过程中 Al 和 Cu 元素在界面处相互扩散并形成清晰的扩散前沿,而凝固过程中 Al 和 Cu 元素相互扩散产生的浓度梯度导致(Al)枝晶朝着界面方向生长,最后界面处凝固组织由 $\alpha(\text{Al})$ 、 $\alpha(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}$ 、 Al_2Cu 和金属间化合物层组成。基于此,提出了一种基于同步辐射成像图

灰度值和 EPMA 定量成分分析,依据菲克第二定律反算 Cu 在液态 Al 中的扩散系数的方法,为利用同步辐射成像技术测量溶质元素在熔体中的扩散系数提供了新的思路^[302]。

4 超常凝固过程的动力学机制

近年来,超常条件下合金的凝固理论研究成为金属材料领域的前沿热点。超常条件包括以微重力、高真空和无容器为主要特征的空间环境,也包括激光、超声、电磁等强物理场环境。金属材料在超常条件下的凝固机制与普通地面条件显著不同。

4.1 新兴 3D 打印凝固过程

高性能金属构件激光增材制造(Laser additive manufacturing, 俗称 3D 打印)以合金粉末或丝为原料,通过高功率激光原位冶金熔化/快速凝固逐层堆积,在最近二十年来引起了国内外学者的高度关注,其中移动熔池约束凝固行为及构建的演化规律是 3D 打印过程中涉及的金属凝固基本问题。

王华明等^[303]以 Ti 基合金为例,系统研究了在层状沉积过程中的快速凝固形核和生长机制。结果显示,依附于部分熔化粉末上的异质形核所形成的等轴晶组织以及沿熔池底部生长的柱状晶是最主要的两种凝固组织形态,并且这两种组织形态之间的竞争生长机制决定了最终凝固组织的形貌。低质量沉积速率引发熔池内部的高过热,导致固液界面前沿高的温度梯度,使得柱状晶成为凝固组织的主要形态。相反,当质量沉积速度增高时,过热度低引发熔池的表面或者内部异质形核,等轴晶则成为主要的凝固组织形态。除此之外,他们还通过沉积过程参数的调控,得到一种同时包含粗大柱状晶和细小等轴晶的组织,类似于钢筋混凝土加固结构。在实验的基础上对这三种凝固组织成因进行了理论分析。此外,他们还系统研究了激光熔化沉积过程中 Al 基合金^[304]、AerMet100 钢铁^[305]和 TiAl/Ti₂AlNb 双相合金^[306]的组织形态演化规律。

黄卫东等^[307-309]建立了描述激光增材制造中近快速凝固组织柱状晶/等轴晶转变、胞/枝晶生长与循环交变温度场相耦合的数值模型,揭示了其凝固组织的取向性、连续性与合金在成形过程中熔池底部的热流方向及基底晶粒取向的关联特性,建立了钛合金^[139]、高温合金^[307]等在激光增材制造条件下的相、组织和形态选择的模型。特别地,他们还在激光增材制造中发现^[309]在强制外延凝固条件下 Ni-30%Sn 共晶合金中存

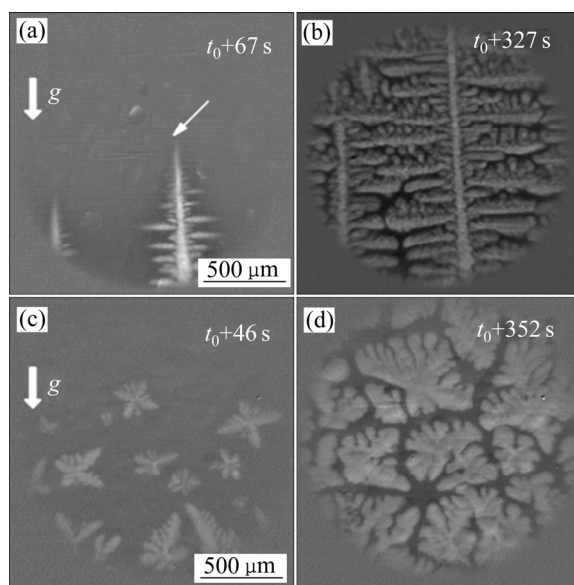


图 14 原位观察直流电场对 Sn-Bi 合金枝晶形貌的影响^[299]

Fig. 14 In-situ observations on dendritic growth of solidifying Sn-Bi alloy under DC field^[299]: (a), (b) Without DC; (c), (d) DC density: 19 A/cm²

在反常共晶, 从而证实了反常共晶中两相耦合和解耦生长行为都是存在的。揭示了共晶组成相的自由形核和生长, 以及枝晶相的生长和随后枝晶臂的重熔都可能是反常共晶形成的重要原因。

4.2 空间和模拟空间环境中的凝固过程

2010 年以来, 国内外空间环境下的金属材料凝固研究逐渐增多。但是由于空间实验成本高, 机会少, 模拟空间环境的凝固过程研究仍然是空间材料科学和技术的主要研究路径。空间模拟技术主要包括落管技术、超声悬浮、电磁悬浮和静电悬浮等悬浮技术。

4.2.1 空间凝固实验

2009 年, 国际空间站(ISS)上的材料科学实验室(MSL)第一次进行了 Al-Si 合金的定向凝固实验, 揭示了熔体流动对凝固组织的影响作用^[310]。2011 年, YOKOYAMA 等^[311]在 ISS 上进行了重水的过冷与冰的生长实验, 系统研究了微重力条件下冰的枝晶生长速度和枝晶顶端半径与过冷度的关系。2012 年, 该课题组研究人员又发表了关于冰枝晶生长的精确测量结

果^[312]。在欧空局 ESA 的支持下, BERGEON 等^[313]在 ISS 上研究了丁二腈透明体系定向凝固过程的胞状/树枝状凝固界面演化过程。2013 年, 该课题组研究人员又进一步观察到了胞状晶振荡现象^[314]。

赵九洲等^[315]利用天宫二号微重力条件成功制备了第二相均匀弥散分布于基体的相分离合金原位粒子复合材料。探明了偏晶合金液相分离和凝固组织形成机理, 发现重力引起的熔体对流既导致第二相液滴形核率、平均尺寸和数量密度沿合金样品径向的非均匀分布, 也不利于稳态凝固状态的建立, 促进偏析型组织的形成。微重力条件下熔体对流及液滴的 Stokes 运动显著减弱, 从而形成均匀弥散型偏晶凝固组织, 相关结果如图 15 所示。

4.2.2 落管无容器技术

落管技术同时模拟空间环境的微重力、高真空和无容器, 是最全面的地面模拟空间技术之一。利用落管实验技术, 对微重力条件下共晶、偏晶和包晶等复相合金的无容器快速凝固开展了深入系统的研究。通过对 Co-Mo^[316]、Cu-Sb^[317]、Ni-Ti^[318]等二元共晶合金

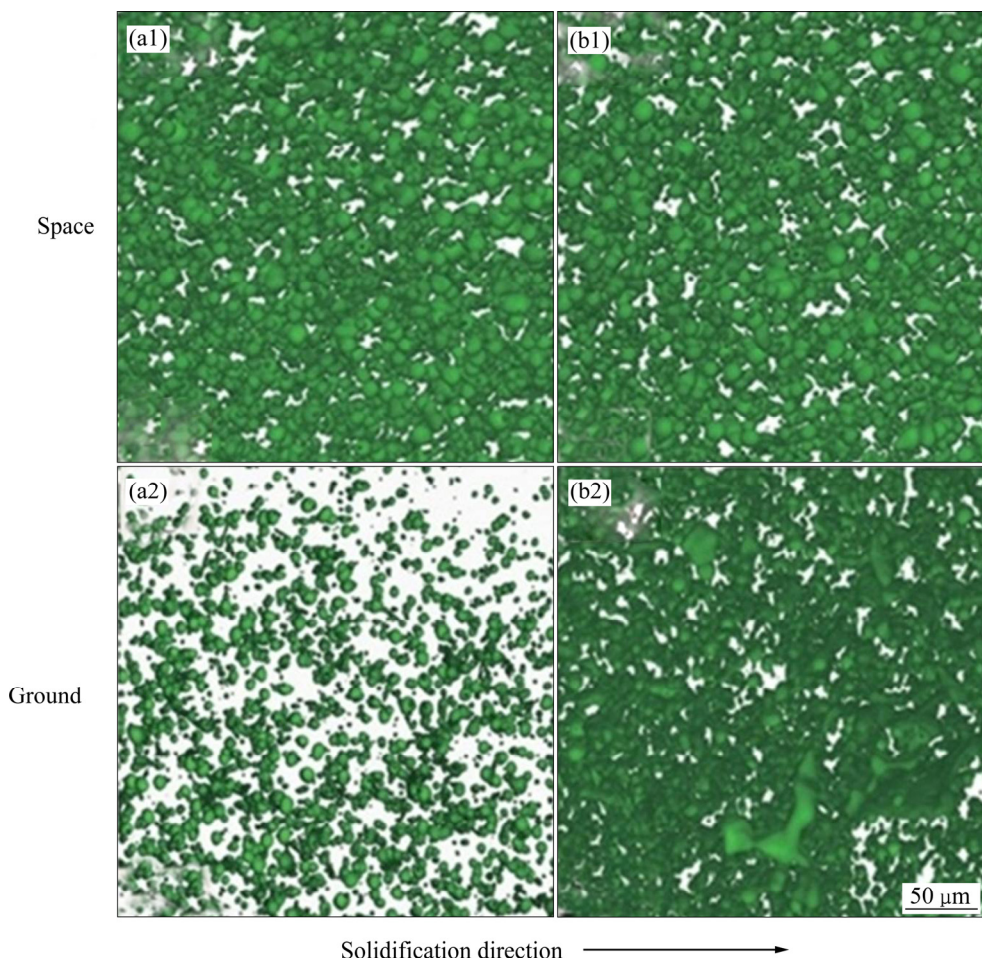


图 15 Al-Bi-Sn 相分离合金在空间微重力及地面重力条件下凝固后不同部位的三维 X 射线透射形貌^[315]

Fig. 15 XRT images of microstructures along axial direction (Subscripts g and μ g represent respectively ground and space samples and same as below)^[315]: (a1), (a2) Top; (b1), (b2) Bottom of Al-Bi-Sn alloy samples

以及 Ag-Cu-Ge^[319]、Al-Cu-Mg^[320]等三元共晶合金在落管无容器条件下的深过冷快速凝固研究,发现了快速共晶生长机制与组织演变规律:“JH 经典共晶生长理论”和“TMK 快速共晶生长理论”只在小过冷范围适用。随着过冷度的增大,二元和三元共晶普遍发生“层片共晶—不规则共晶”生长形态的转变;当过冷度足够大时,共晶相趋于独立形核并以耦合方式分枝生长;不规则共晶是再辉过程中快速凝固形成的,其三维结构模型是 α 相与 β 相彼此贯穿、相互交叉形成的两相复合枝晶。深过冷快速共晶生长存在两个临界过冷度:即 ΔT_{e1}^* 和 ΔT_{e2}^* :当 $\Delta T < \Delta T_{e1}^*$ 时,只有层片共晶;当 $\Delta T > \Delta T_{e2}^*$ 时,只有不规则共晶;当 $\Delta T = \Delta T_{e1}^* \sim \Delta T_{e2}^*$ 时,两种共晶共存。同时,在微重力条件下,还容易形成温度场和浓度场的三维对称分布,从而形成球状对称的共晶团组织结构。

发现对于二元 Fe-Cu^[321]和 Cu-Co^[322]包晶合金,在小过冷条件下,包晶转变进行得比较彻底;中等过冷度范围,初生相细化,促进包晶转变;过冷度极大时,包晶转变被抑制,包晶相可直接从液相中形核生长。相比于二元包晶合金,三元包晶型合金的凝固涉及两个初生相与一个包晶相或一个初生相与两个包晶相的竞争生长,凝固过程更加复杂。对三元 Fe-Mo-Si^[323-324]、Ti-Cu-Fe^[325]、Cu-Ag-Ge^[326]和 Cu-Ag-Sb^[327]等包共晶合金的研究发现,包共晶转变在凝固过程中的发生顺序、包共晶转变的类型以及过冷度的大小决定了包共晶转变机理以及最终的凝固组织:若合金熔体随温度的降低直接到达包共晶转变点($L+\alpha \rightarrow \beta+\gamma$)时, β/γ 相优先析出形成初生相,深过冷时在 $\alpha\epsilon$ 型和 $\alpha\epsilon\gamma$ 型包共晶转变中分别形成($\alpha+\beta+\gamma$)共生组织和不规则($\beta+\gamma$)二相共晶;若 α 相已形成则合金熔体到达包共晶转变点时,生成($\beta+\gamma$)二相层片共晶,深过冷时不规则($\beta+\gamma$)二相共晶直接从液相中析出。

对于二元 Fe₅₀Sn₅₀^[328-329]和三元 Fe₃₇Sn₃₂Si₃₁^[330]偏晶合金,发现自由落体条件下 Stokes 运动被显著抑制,液相分离主要受到表面偏析和 Marangoni 对流的控制,形成了弥散和壳核两种典型组织,尤其是观察到了具有洋葱型结构的多层壳核组织;弥散组织和多层壳核组织是两层壳核组织演变过程中亚稳的初始形态和过渡形貌,壳核组织因其层数和相分布而形态繁多;合金成分、相分离时间、Marangoni 对流和表面偏析对壳核构型的选择和弥散组织的形成起决定性作用。

4.2.3 超声悬浮无容器处理技术

声悬浮的优点是不受材料电磁学性质的限制,并且加热和悬浮独立。通过对单轴式声悬浮的优化设计,

实现了密度最大的固体铱(22.6 g/cm³)和密度最大的液体汞(13.6 g/cm³)的稳定声悬浮^[331]。采用弹性反射端,进一步提高了加热和冷却过程中的悬浮稳定性^[332]。结合激光加热、电阻加热等方法,实现了多种金属和非金属材料的声悬浮无容器凝固。结果表明,超声悬浮技术使水的过冷度达到 32 K,冰的枝晶生长速度最大可达 170 mm/s^[333-335]。低熔点 Pb-Sn 共晶合金实现了 38 K 的深过冷,发生了从层片共晶到两相枝晶的生长动力学转变^[331, 336]。声悬浮条件下的共晶生长表现出一个有趣的共性特征,那就是均出现了表面波现象,而共晶的形核与表面波密切相关。通过对 Ag-Cu 共晶合金样品表面及内部凝固组织的分析^[337],发现表面的形核以及形核后辐射推移的固液界面是形成表面波的先决条件。在对超声场进行主动调制后,实现了 Ni-Sn 共晶合金表面波的激发与控制^[338]。测量了波纹不同部位的波长和共晶层片间距,发现随着层片间距的增大,波长减小。表面波长与共晶生长速度成正比,为共晶生长速度和超声调制周期的乘积^[338],相关结果如图 16 所示。超声悬浮条件也使得 Bi-Ga 过偏晶合金实现了第二液相(Ga)在基体中的弥散分布^[339]。原位观测了 SCN-H₂O 偏晶透明溶液^[340]的液相分离过程,发现超声悬浮条件下 SCN-H₂O 液滴会低速旋转,液相分离过程中第二相微滴的迁移运动主要受到离心力的控制,界面张力和难混溶液相的体积分数对相分离形貌的演变动力学也有重要影响。另外,声悬浮条件下的声流效应可以显著促进液滴的表面蒸发^[341],从而在不进行主动制冷的情况下实现环己烷液滴的自发凝固。

4.2.4 电磁悬浮无容器处理技术

近年来,大体积公斤级的电磁悬浮熔炼技术得以快速发展。通过有限元分析技术优化电磁线圈的几何构型,分析了外界条件、悬浮物自身属性、线圈构型等多方面因素对线圈系统悬浮性能的作用,探索不同构型线圈的悬浮特性,建立了线圈与金属熔体之间的电磁场与金属内部流场的耦合作用模型,结合边界追踪技术追踪气液界面,分析了金属自身属性(密度、尺寸、表面张力)和分布不均匀的洛伦兹力共同作用下的熔体形态演变规律和熔体内部流动特性。基于上述基本原理探索和实验研究,研制出大体积电磁悬浮熔铸实验设备,实现了质量高达 807 g 金属铜的悬浮^[342-344],相关结果如图 17 所示。

利用电磁悬浮技术对二元 Ni-Zr 包晶型合金的深过冷与快速凝固进行了系统研究^[37, 345-347]。发现了过冷度对 Ni-Zr 包晶型合金相选择的作用规律,确定了发生相选择的临界过冷度,发现了深过冷条件下包晶

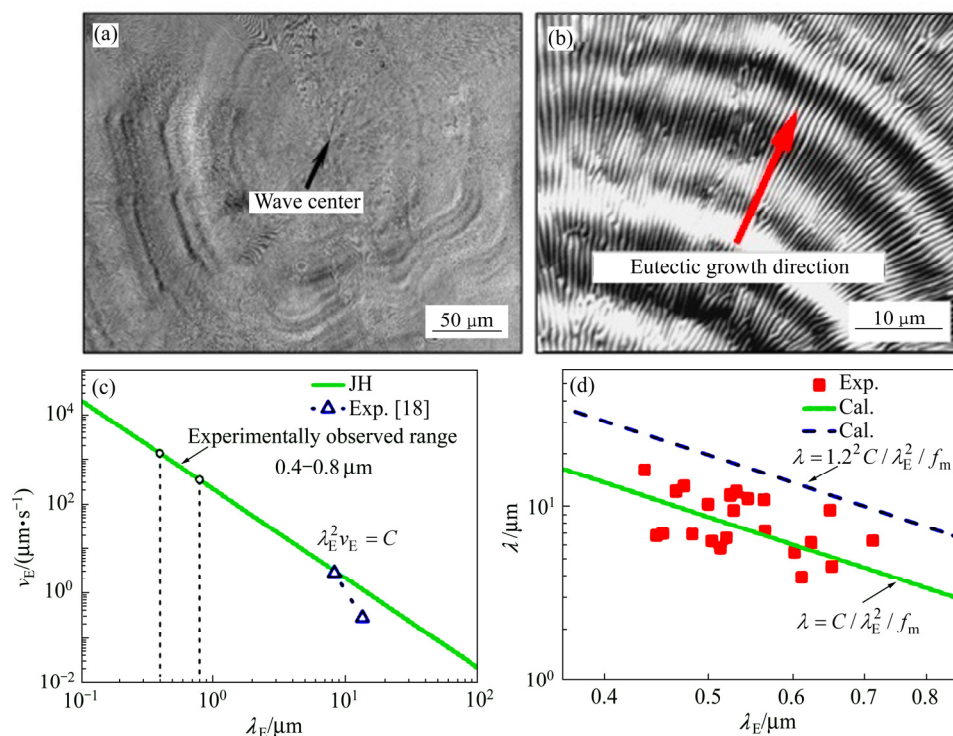


图 16 超声悬浮条件下 Ni-Sn 共晶合金快速凝固组织中所形成的表面波^[338]

Fig. 16 Surface waves on floating Ni-Sn eutectic alloy^[338]: (a) Surface waves of Ni-Sn eutectic alloy solidified under acoustic levitation condition; (b) Solidification microstructures across waves; (c) Eutectic growth velocity vs interlamellar spacing; (d) Surface wavelength vs interlamellar spacing

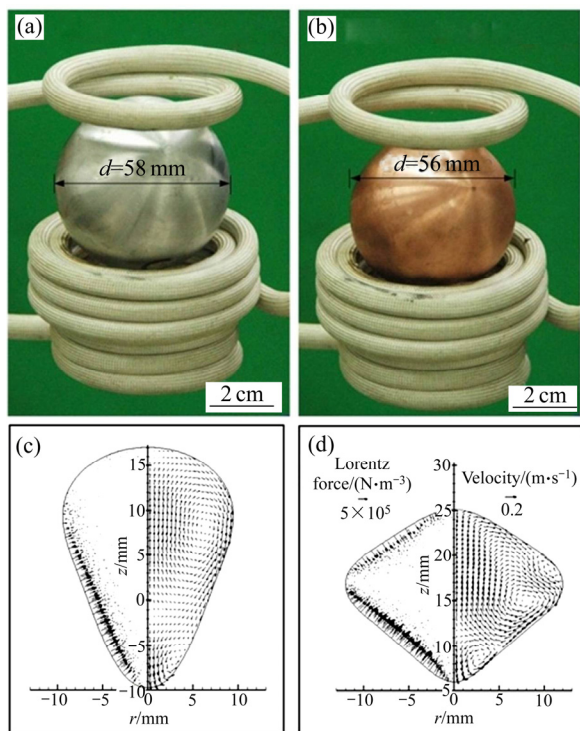


图 17 大体积金属电磁悬浮的实验与数值模拟研究^[342–344]

Fig. 17 Experimental and simulated results on electromagnetic levitation of bulk alloys: levitation of Al 295 g(a), Cu 807 g(b) and free surface morphology, equilibrium position, lorentz force and velocity distribution under excitation current of $I/I_0=1.7$ (c), $I/I_0=5.0$ (d)^[342–344]

相的直接析出和包晶共生生长现象, 并阐明了其凝固机制, 揭示了初生相和包晶相明确的界面取向, 实现了对包晶凝固过程的主动控制。对于 Ni-16%Zr(摩尔分数)亚包晶合金^[37], 通过深过冷途径来完全抑制初生相的形核和生长, 或是减小冷却速率促使包晶转变完全进行可以得到只有包晶相的凝固组织。对于 Ni-20%Zr(摩尔分数)过包晶合金^[345], 当过冷度小于临界过冷度 155 K 时, 发生典型的包晶凝固; 当过冷度超过临界值后, 发生了初生相 Ni_7Zr_2 和包晶相 Ni_5Zr 两相共生生长。

4.2.5 静电悬浮无容器处理技术

静电悬浮与高能激光相结合为研究超常条件下的金属材料凝固过程提供了有利途径。通过优化和改进悬浮静电场, 并结合激光加热及对高温悬浮熔体的温度进行控制, 成功实现了自然界熔点最高的金属钨的深过冷快速凝固^[156]。液态 W 在 733 K 过冷度下枝晶生长速度高达 41.3 m/s, 并结合实时成像技术分析了持续时间为微秒至毫秒量级的再辉过程, 揭示了液固界面迁移规律^[156]。少量溶质元素 Si 的加入对亚稳 Zr 熔体的枝晶生长产生了显著影响, 虽然过冷能力随 Si 含量的增大而提升, 但生长速度显著减慢, 并发生了溶质扩散控制生长向热扩散控制生长的转变^[219]。

在深过冷条件下, 二元难熔 W-Ta、Nb-Zr 匀晶合

金凝固组织均发生了由粗大树枝晶向细小枝晶的形态转变,并伴随显著的溶质截留现象^[156-157],且深过冷 Zr-Nb 合金熔体中首先形成了具有斜方六面体 Rh 结构的亚稳相^[28]。实验测定了二元 Zr-2.9%Si(质量分数)共晶合金生长速度随着过冷度增大而增大。同时,共晶组织发生了层片共晶向非规则共晶的转变^[69]。利用静电悬浮深过冷条件,实现了 Fe-Ti、Ni-Zr 包晶合金包晶相的独立形核,并揭示了其生长动力学规律^[217],揭示了 Zr_2Ni 、 Ni_7Zr_2 等金属间化合物的生长机制^[158, 348],相关结果如图 18 所示。

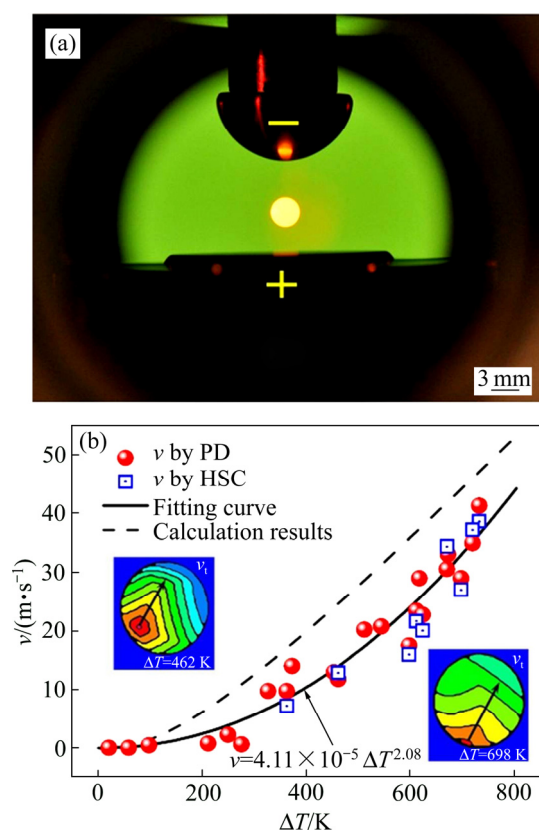


图 18 静电悬浮条件下液态金属的深过冷与快速凝固^[156]

Fig. 18 High undercooling and rapid solidification of liquid alloys under electrostatic levitation condition^[156]: (a) Levitation of W with the highest melting point in the nature; (b) Relationship between growth velocity of W dendrites and undercooling

4.3 高强物理场中凝固过程

高强物理场能够对液态合金凝固过程的各个阶段,包括晶体的形核和生长,传热传质以及凝固组织形成过程产生显著影响,是改善凝固组织形态和提高应用性能的有效方法。近年来,超声场、电场、磁场等高强物理场作用下的金属凝固过程备受关注。

4.3.1 超声场中的凝固过程

在金属凝固过程中施加功率超声具有细化晶粒、

抑制宏观偏析和除气除渣等作用,被认为是一种能够有效调节凝固组织形态和提高其物理性能的方法^[349-351],从而引起了国内外学者的广泛关注。ESKIN 等^[352-354]发现超声处理铝合金熔体后能够获得细化的等轴晶组织,从而提高了材料的力学性能。CHOW 等^[355]、KIM 等^[356]和 WANG 等^[357]分别采用透明合金观察和 X 射线同步辐射方法,实时观测了超声对凝固组织的作用过程。FUSTER 等^[358]、LOUISNARD 等^[359]和 TRUJILLO^[360]改进了原有的非线性 Helmholtz 方程,并分别数值模拟了空化气泡对液体中声压和声流分布的影响,为揭示超声场中空化和声流的产生和对凝固过程的作用机理奠定了基础。

超声凝固机理研究也得到了国内学者的广泛关注。20 世纪 90 年代,陈锋等^[361-362]就提出了采用高能超声制备颗粒增强型金属基复合材料。功率超声也被证实为是细化工业用 Al/Mg 基合金提高其力学性能的有效途径^[142, 363]。陈瑞润等^[364-365]采用功率超声细化了高温 TiAl 合金的晶粒尺寸并提高了其力学性能。他们发现超声波对 TiAl 基合金的细化效果来源于空化作用提高形核率,而非来源于空化作用诱发枝晶破碎^[364],超声波可以提高凝固过程中 TiAl 基合金的溶质分凝系数($k_{TiAl} < 1$),提高包晶反应和共析反应的完全程度^[365]。同步辐射技术也逐渐应用于超声场中的合金凝固过程研究。孙宝德等^[366]采用 X 射线同步辐射技术观察了超声场中 Al-10%Cu(质量分数)合金熔体中的空化气泡。他们发现,所有的空化泡几乎都集中于靠近超声变幅杆下方的空化区域,空化泡的最大直径与距离变幅杆中心位置的距离之间的关系呈高斯分布,比水中气泡直径高出近一个数量级。

此外,对超声场中共晶、包晶和偏晶等不同类型的复相合金动态凝固机理进行了深入研究。发现在超声场中能够形成两种新颖组织形态的球状共晶团组织:一种是层片共晶依附于共晶团中心的不规则共晶外延生长,另一种是整个共晶团内部以粗化的层片共晶方式呈辐射状生长^[367]。对于包晶合金,超声场的振动效应能够加速包晶转变过程中的溶质原子扩散,促进包晶反应在更大程度上进行^[368]。超声作用还能够显著抑制偏晶合金两个不混溶液相由于密度差异而引发的宏观偏析,有利于形成均匀弥散的偏晶组织^[369]。在此基础上,基于一维超声能量衰减快、作用范围小等局限性,通过模拟计算不同维度下熔体内部的声场和流场分布(相关结果如图 19 所示),提出了利用 X、Y 和 Z 三束正交超声波调控凝固过程的新思路^[370],并实

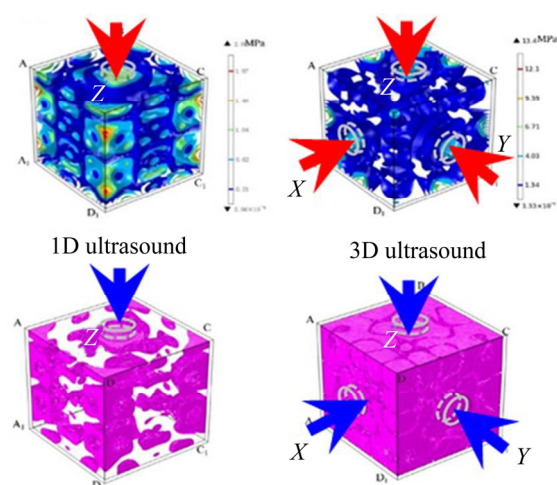


图 19 三维超声场中声压分布的数值计算结果^[370]

Fig. 19 Sound field induced by three orthogonal ultrasounds^[370]

现了高强三维超声场中三元 Al-Sn-Cu 偏晶合金的液相分离和凝固过程。在尺寸为 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 大体积合金内部, 得到了第二液相均匀弥散分布基底上的偏晶组织, 这是一维超声作用下几乎不可能实现的^[371]。

4.3.2 电场作用下的凝固过程

自从 20 世纪 90 年代, NAKADA 等^[372]报道了高密度电脉冲下过共晶 Pb-Sn 合金凝固组织的细化效果以来, 国内学者针对电脉冲凝固技术开展了大量的研究工作, 以获得最优的细化凝固组织, 并探求电场细化晶粒机制。翟启杰等^[373-375]系统研究了脉冲电流作用对商业用纯铝金属的晶粒细化机制, 发现只有在合金熔体的形核阶段施加脉冲电流, 才能够对晶粒起到明显的细化作用。脉冲电流作用诱发在型壁处的晶核脱落, 并在合金熔体内部自由运动, 而促使大量晶核形成。脉冲电流所引发的焦耳热加速了铸锭上表面的形核速率。而在洛伦兹力的作用下, 晶核从熔体上表面向下运动, 形成自上而下的结晶雨, 促进晶粒细化。他们还比较了不同的电极施加方式, 平行式和上下式对于晶粒的细化效果, 发现平行放置的电极比上下式细化效果好。RÄBİGER 等^[376]对电场细化晶粒机制也持相同观点。此外也有研究指出^[377], 电脉冲下细晶可能是与电流分布有关的吉布斯自由能变化(ΔG_{em})作用下的晶核脱落、熔体流动作用下的晶核脱落和枝晶破碎三方面因素竞争和协同的结果。

赵九洲等^[131, 140, 378]研究了电流作用下连铸偏晶合金相分离合金凝固过程, 阐明了直流电流和脉冲电流

分别通过改变弥散相迁移速度和形核率以影响偏晶合金液相分离过程, 提出了基于直流和脉冲电流的连铸技术制备弥散型偏晶复合材料的新方法。

4.3.3 高强磁场中的凝固过程

2000 年以来, 强磁场下金属凝固行为研究成为金属凝固理论和技术研究的新热点。翟启杰等^[379-380]研究了脉冲磁场振荡(PMO)技术细化纯铝及其凝固细晶机制。发现 PMO 和脉冲电流(ECP)的细晶机制均为结晶雨机制, 且 PMO 与 ECP 同样具有显著的凝固细晶效果^[379]。在纯 Al 熔体表面施加脉冲磁场振荡, 可以增大熔体的热过冷度, 降低型腔中心到型壁的过冷度。前者有利于促进铝形核, 后者可以避免晶核重熔而最大限度的保持晶核的存活^[380]。

王强等^[381-382]对强磁场下金属凝固理论及组织演变开展了深入研究, 发现强磁场通过增强洛伦兹力、热电磁力、磁化力、磁力矩、磁偶极子相互作用等多种力效应的单独及协同作用, 可以从宏观(熔体区)至微观(糊状区)再到纳观(原子团簇)大尺度范围内控制金属凝固过程中熔体内的流动、颗粒相及溶质的迁移、颗粒相的晶体取向和合并生长。上述强磁场诱发的传输行为变化可以显著影响材料凝固组织中的相形貌、相分布、相尺寸、溶质偏析及晶体取向^[383-384]。基于建立的强磁场下凝固过程传输理论, 通过洛伦兹力和磁力矩协同控制凝固过程中的晶体取向, 成功制备出传统方法难以实现的 $\langle 111 \rangle$ 取向稀土-铁磁致伸缩材料^[384]。通过洛伦兹力和磁化力协同控制凝固过程中的溶质迁移, 成功制备出 MnSb-MnSb/Sb-Sb(亚共晶-共晶-过共晶)交替分布的层状梯度材料^[381]。

任忠鸣等^[385-389]系统研究了静磁场对于合金凝固过程的作用机理。他们发现静磁场通过改变液态合金的表面张力而促进形核, 提高初始形核温度^[385]。使用同步辐射技术观察了静磁场下 Al 合金的定向凝固过程^[389], 发现了磁场引发的热电磁对流(Thermoelectric magnetic convection, TEMC)。该流动的产生是由于合金熔体与磁场交互作用产生热电磁力, 驱动液相流动, 在固相中则产生应力。阐明了静磁场对于液态合金凝固过程中对流的双重作用^[386]: 一方面产生热电磁对流, 另一方面抑制流动。随磁场强度的增大, 热电磁对流先增大后减小。随着尺度的减小, 抑制流动需要更强的磁场。热电磁对流能够导致液/固界面失稳, 枝晶分叉, 枝晶间距减小, 甚至使得枝晶断裂, 促进了柱状晶向等轴晶转变^[388]。他们还发现, 在 Al-Cu 共晶

合金凝固过程中施加 10T 静磁场, 能够形成沿固定方向排列的 Al-Al₂Cu 取向共晶组织^[248]。

杨院生等^[143, 390-391]提出了低压脉冲磁场合金晶粒细化技术, 揭示了常规铸造和半连续铸造条件下低压脉冲磁场对合金凝固组织的影响^[143]。发现施加脉冲磁场后, 初生 α -Mg 形态发生明显球化, 由粗大、发达的枝晶变为细小的蔷薇状, 且溶质偏析显著降低影响。依据界面稳定性理论, 提出了脉冲磁场下镁合金晶粒球化模型。他们还研究了低压脉冲磁场对不同凝固阶段铝铜合金晶粒细化的影响及其细化机理^[390]。在形核阶段应用低压脉冲磁场可获得较细的晶粒。而在液相阶段和晶体生长阶段, 低压脉冲磁场对凝固组织没有明显的影响。低压脉冲磁场降低了形核的能量势垒和临界半径, 导致形核率提高, 晶粒细化。另外, 脉冲磁场对镍基单晶高温合金定向凝固过程中溶质元素分布影响的研究结果表明^[391], 脉冲磁场有效地抑制了负偏析元素 Co 和 W 的微观偏析, 这是由于在脉冲磁场中, 溶质原子从液相向固相的跃迁受到阻碍, 但溶质原子从固相向液相的跃迁受到促进, 从而降低了溶质原子的有效分配系数。

赵九洲等^[141]研究了恒定磁场作用下相分离合金连铸过程。结果表明, 恒定磁场能抑制熔体对流、提高弥散相形核速率沿连铸坯径向分布的均匀性、减缓弥散相粗化和相偏析形成速度、促进相分离合金形成弥散型复合材料, 恒定磁场作用下的连铸技术在相分离合金制备上具有应用前景。

5 新型材料与凝固技术的协同发展

近二十年来, 在对凝固科学理论深入理解的基础上, 在制备新型材料的需求驱动下, 凝固技术迎来了发展的新阶段。凝固技术的新发展一方面体现在传统凝固技术的优化与提升, 另一方面体现在新兴凝固技术的出现与应用。其中, 传统凝固技术, 如连续铸轧、调压铸造、定向凝固和自蔓延熔铸等, 其发展趋势是过程控制精确化、智能化, 以获取组织和性能优异的铸件产品。同时, 低能耗、无污染的环境友好型凝固技术也越来越受到重视。以 3D 打印、强场凝固和空间凝固为代表的新兴凝固技术, 为凝固过程提供了超常条件。在此条件下开展的凝固科学与应用研究, 丰富了研究者对凝固过程的认识, 为制造先进材料、先进装备提供了新技术、新思路。新型材料与凝固技术的协同发展关系如图 20 所示。本文选取新型 Mg 合金、多孔金属、大块非晶合金、高熵合金、磁性材料为例, 说明新型材料与凝固技术的协同发展。

5.1 新型 Mg 合金

随着世界对能源和环境问题的重视, 人们对节能降耗的要求逐步提高, 推动着结构材料向着轻量化的趋势发展。Mg 合金具有密度低、比强度高等特点, 在航空航天、汽车、电子等领域具有广泛的应用前景, 受到研究者越来越多的关注^[392-394]。

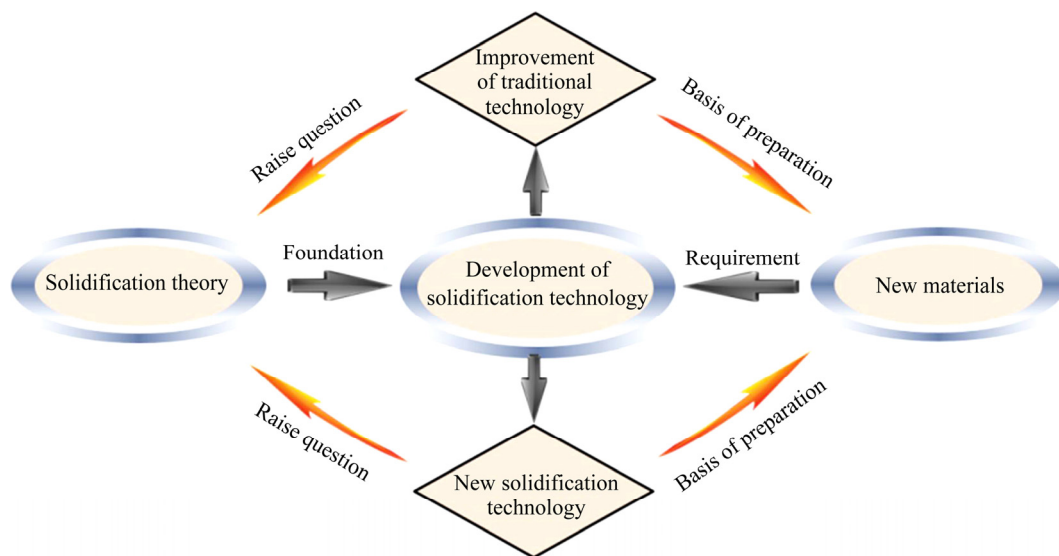


图 20 新型材料与凝固技术的协同发展

Fig. 20 Coordinated development of new materials and solidification technology

5.1.1 Mg 合金熔体净化与阻燃

耐腐蚀性和塑性变形能力差是限制 Mg 合金应用的主要因素。研究发现, Mg 合金中的 Fe、Ni、Cu 等杂质元素对其腐蚀性能和塑性变形能力的降低起重要作用。因此, 有效降低 Mg 合金中的杂质元素含量是提高 Mg 合金性能的主要途径。传统的熔剂添加法存在效果差、二次污染等问题。为解决这一难题, 潘复生等创新性提出一种低成本熔体自净化方法^[395], 不添加任何熔剂, 通过低温熔体处理, 使 Mg 和 Mg 合金中 Fe 杂质元素的含量显著降低, 同时可以有效降低熔体中 Si 杂质元素的含量。通过这种方法, AZ31 合金中 Fe 含量由 6.5×10^{-5} 降低到 1.5×10^{-5} , AZ61 合金中 Fe 含量由 1.5×10^{-4} 降低到 2.0×10^{-5} , AM60 和 AM50 合金中的 Fe 含量由 1.5×10^{-4} 分别降低到 1.5×10^{-5} 和 1.8×10^{-5} 。这一方法对 Mg 合金的制备和应用具有重要意义。

Mg 元素比较活泼, 其合金制备过程中存在易氧化、易燃烧等问题, 丁文江等^[396-397]针对这一问题, 系统研究了 Mg 的氧化行为, 通过添加微量 Ca、Be 和稀土等表面活性元素, 开发了新型 Mg-Al-Zn-RE-X 系阻燃 Mg 合金, 该阻燃合金可以在大气中直接熔炼、铸造、加工, 其力学性能与 AZ91D 合金的相当。其中, Be 的加入引起熔体中发生如下化学反应:



使得熔体表面形成稳定的保护膜, 阻止了 Mg 离子的扩散, 达到优异的阻燃效果。

5.1.2 Mg 合金组织细化与增强

晶粒细化、固溶强化和引入强化相是提高 Mg 合金力学性能的有效途径。丁文江院士团队研究了 Al-4Ti-5B 合金对 AZ31 镁合金的晶粒细化作用^[398], 0.3%Al-4Ti-5B(质量分数)细化剂的加入使得晶粒尺寸由 $1100 \mu\text{m}$ 显著减小到 $80 \mu\text{m}$, 实验结果和理论分析表明 TiB_2 颗粒为异质形核点。该团队对 Mg-Gd-Y-Zr 合金的组织 and 强化机制进行了系统研究^[399-400], 确定了等温时效过程中析出相的析出顺序。亚稳 β' 相在时效强化中具有重要作用, 如图 21 所示的组织对应的合金硬度最高。此外, 还研究了 Mg-Gd 合金中一种新型不连贯孪晶界的形成规律, 并指出该不连贯孪晶界具有更优异的强化效果^[401]。

潘复生等^[402]采用固溶处理后的 Al-10Sr 合金对 AZ31 镁合金的晶粒进行细化, 发现随着固溶温度的提高, Al_4Sr 相的尺寸逐渐减小, 使得对镁合金的细化效果提高, 该细化机制与 Al_4Sr 相在 AZ31 镁合金熔体中的溶解率有关。通过加入少量 Ti, 可细化 AZ91 镁合金晶粒尺寸, 材料的拉伸性能得到显著提高^[403]。该团队研究了 Mg-Ce 合金的阻尼性能^[404]和 Al 元素的加入对铸造 Mg-Ce 合金微观组织和性能的影响^[405]。发现 Al 添加在 Mg-6Ce 合金熔体中形成 Al_2Ce 相, 可作为晶粒细化剂有效细化合金晶粒尺寸并提高合金力学性能, 如图 22 所示。此外, 该团队通过普通凝固方法, 在铸锭冷却过程中进行水冷制备了准晶强化 Mg-Zn-Zr-Y 合金, 并研究了不同 Zn 和 Y 含量对 Mg-Zn-Zr-Y 合金显微组织、显微硬度和热裂倾向的影响。

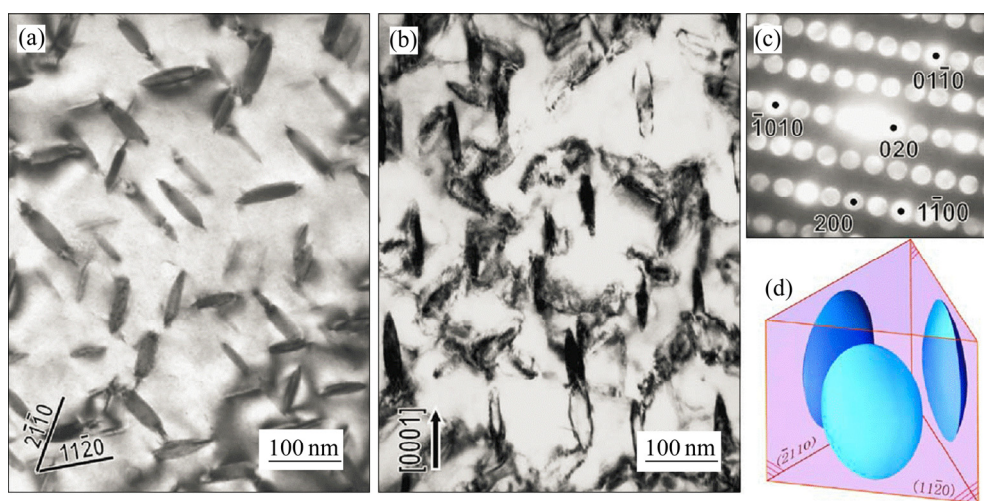


图 21 Mg-10Gd-3Y-0.4Zr 合金中的 β' 相析出^[399]

Fig. 21 Precipitation of β' phase in Mg-10Gd-3Y-0.4Zr alloy^[399]: (a) Bright-field image taken along $[0001]_{\alpha}$ zone axis; (b) Bright-field image taken along $[10\bar{1}0]_{\alpha}$ zone axis; (c) $[0001]_{\alpha}$ zone axis microdiffraction pattern recorded from β' precipitate; (d) Schematic representation of β' precipitate morphology and their arrangement on $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ of α -Mg matrix

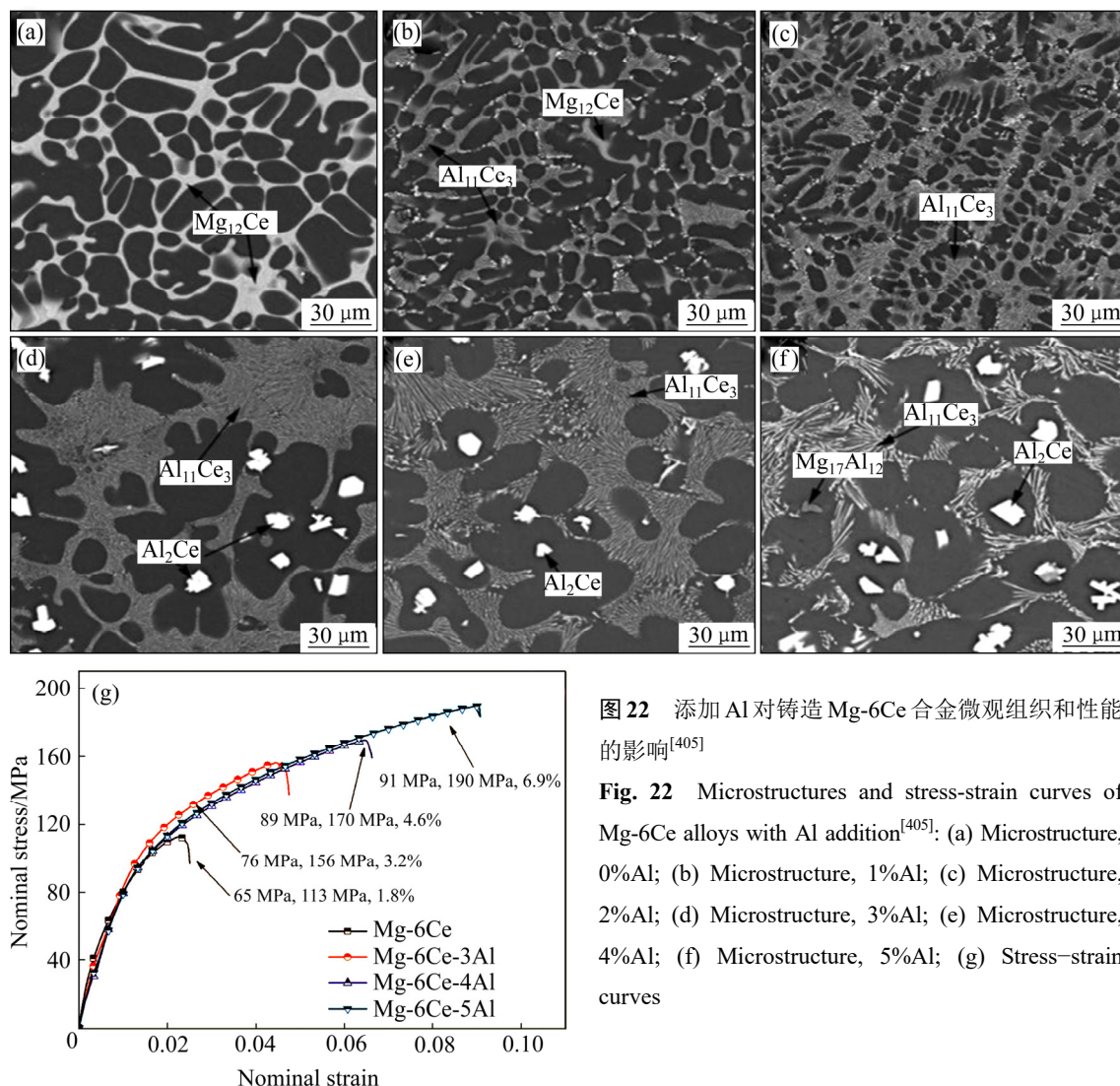


图 22 添加 Al 对铸造 Mg-6Ce 合金微观组织和性能的影响^[405]

Fig. 22 Microstructures and stress-strain curves of Mg-6Ce alloys with Al addition^[405]: (a) Microstructure, 0%Al; (b) Microstructure, 1%Al; (c) Microstructure, 2%Al; (d) Microstructure, 3%Al; (e) Microstructure, 4%Al; (f) Microstructure, 5%Al; (g) Stress-strain curves

响^[406]。近年来,潘复生等^[407]在镁合金固溶强化方面做出了重要贡献,有别于传统材料中固溶强化降低塑性的一般规律,创造性地提出了“固溶强化增塑”的镁合金设计理论,开发了一系列高塑性镁合金,其中高强度铸造镁合金的强度在达到 350 MPa 以上时,伸长率超过 10%。

Mg 合金结晶温度范围宽、流动性差、凝固补缩困难,易出现缩孔、缩松及热裂等缺陷。采用加压凝固的方式可以改善合金液的流动形态,促进其在枝晶间的流动。余欢等^[132]利用 Mg 合金真空感应熔炼和凝固加压装置,研究了凝固压力对 Mg 合金枝晶生长、组织形貌、致密度及力学性能的影响规律。秦高梧等^[408-410]通过传统铸造、均质化和间接挤压方法,制备出高强度、高韧性的 Mg-Sn、Mg-Ca 和 Mg-Sn-Ca-Mn 合金,其中 Mg-2.0Sn-1.95Ca-0.5Mn 合金的屈服强度达到 450 MPa,同时具有 6%伸长率。此外,快速凝固

方法能有效细化 Mg 合金的晶粒尺寸。采用铜模喷射和单辊甩带方法研究了冷却速率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响,快速凝固条件下合金基体中 Mg 和 Al 元素成分分布均匀,溶质偏析得到有效控制^[222]。以快速凝固粉末为原料,通过热挤压方法,制备出高强高韧的 Mg-Al-Zn-Ca-La 合金^[411]。

5.1.3 储氢 Mg 合金

除了作为结构材料, Mg 合金也可用作能源材料、生物材料等功能性材料。Mg 基储氢合金是最有潜力的储氢材料之一。陈瑞润等^[412]通过冶金法研究了具有不同初生相的 Mg-Ni 合金的吸/放氢行为。结果表明过共晶 Mg-Ni 合金具有比亚共晶 Mg-Ni 合金更好的活化和更快的吸/放氢速率。Mg-Mg₂Ni 共晶对 H 原子扩散具有促进作用,其表面的钝化膜通常在共晶相界与表面的交接处破碎,为 H₂ 分子解离和 H 原子渗透的活性点。为了改善亚共晶 Mg-Ni 合金的性能,降低其

氢化物的脱氢温度, 通过 Cu 对 Ni 的部分替代, 实现了对 Mg-Ni 合金共晶结构的调控, 制备出具有空间连通 Mg_2Ni 相结构的亚共晶 Mg-6Ni-3Cu 合金, H 原子在合金中的扩散环境得到了改善^[413]。

5.2 多孔金属

多孔金属以其独特的力学、声学、电磁学、热学等多种物理特性, 成为一类蓬勃发展的新型功能材料^[414-418]。与凝固技术相关的制备多孔金属材料的方法包括定向凝固法、熔体泡沫化法、脱合金法和熔模铸造法等。

5.2.1 定向凝固法

定向凝固法利用固相和液相中气体的溶解度差, 通过定向凝固技术, 使固相和气相协同生长, 形成类似于共晶组织的多孔藕状结构。李言祥等在定向凝固法制备多孔金属方面开展了系统性的工作, 引入界面接触角, 考虑表面张力对气泡形貌的影响, 对气泡形核机理进行了理论研究^[419]。通过理论分析建立了固/气共晶定向凝固中气体逸出和藕状多孔结构形成所需的过热度与气体压力判据, 其中形成藕孔的临界过热度 ΔT 和临界气压判据为^[420]

$$\Delta T \geq \frac{1}{\frac{1}{T_m} - \frac{1}{2A} \ln[k_0^2(1 + \frac{p_{Ar}}{p_{H_2}})]} - T_m \quad (9)$$

$$\frac{p_{Ar}}{p_{H_2}} \leq \frac{1}{k_0^2} \exp[2A(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T + \Delta T})] - 1 \quad (10)$$

式中: T_m 为金属熔点; k_0 为溶质平衡分配系数; A 为溶解度常数; p_{Ar} 为氩气分压; p_{H_2} 为氢气分压。以上判据可以作为高质量规则多孔材料实际制备过程的工艺参数指导原则。采用实验和数值模拟方法, 研究了定向凝固抽拉速度对多孔结构的影响^[421]。利用这一方法, 制备了高孔隙率藕状多孔铝^[422]。结合脱合金方法, 可制备微/纳米双模态多孔铜, 如图 23 所示^[423]。

5.2.2 熔体泡沫化法

采用熔体泡沫化法制备多孔金属材料时, 对液态金属中气泡的生长和凝固控制是获得一致性孔结构的关键。通过对带泡液态金属凝固过程的控制, 可制备高比强、低孔隙率球形孔泡沫铝合金^[424]。何思渊等^[425]提出了泡沫金属二次泡沫化方法, 通过对液态合金泡沫生长和凝固过程的主动调节, 获得具有更优异功能性的梯度多孔金属^[426]。除此之外, 通过对液态金属渗流驱动力的控制可实现对通孔泡沫金属的孔结构控制^[427]。MUKHERJEE 等^[428]研究凝固过程冷却速率对泡沫铝合金结构和性能的影响, 发现高冷速下孔径分布更优, 且晶粒细化, 材料的压缩性能提高。

5.2.3 脱合金法

脱合金法通过选择性腐蚀掉合金中的一种或多种元素而保留下的元素经过扩散重组形成多孔结构, 是

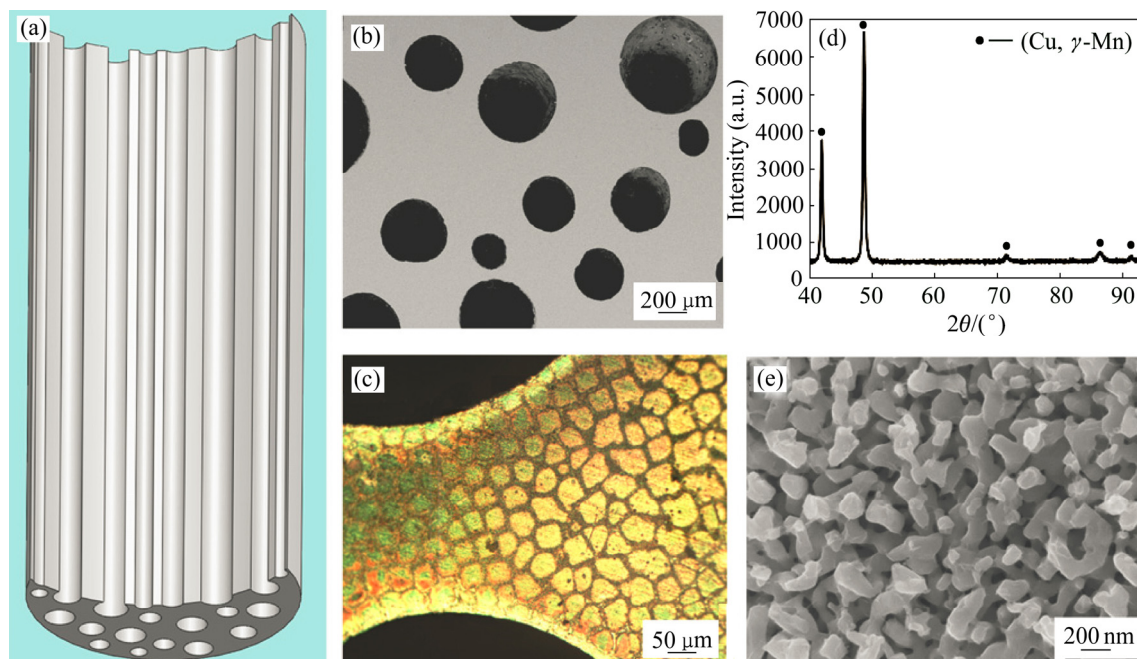


图 23 定向凝固结合脱合金方法制备的微/纳米复合多孔铜^[423]

Fig. 23 Bimodal micro/nanoporous metal fabricated by Gasar and de-alloying process^[423]: (a) Schematic diagram of lotus-type porous structure; (b) Cross-sectional view; (c) Microstructure; (d) XRD pattern of Gasar Cu-34.6%Mn alloy; (e) Nanoporous Cu obtained by dealloying Cu-Mn alloy

制备纳米多孔金属材料最常用的方法之一。张忠华等^[429-431]将液态金属和脱合金相结合,发展了一种液态金属辅助的脱合金方法。采用液态 Ga 涂覆到 Au、Ag、Cu、Pd、Pt、Ni 等金属箔表面,经退火后形成金属间化合物相,进一步在酸性或碱性水溶液中进行脱合金处理,制备出多种纳米多孔金属薄膜。将该方法与磁控溅射结合,还可以制备出自支撑、不同尺度的特殊结构,如纳米片、核壳结构等^[432-433]。另外,将 Au、Ag、Cu 等金属溶解于 Ga 形成液态合金,涂覆液态 Ga 基合金到基体上,经冷却形成合金膜,再对合金膜进行脱合金处理,制备出 0 维、1 维、2 维纳米多孔金属材料^[434]。这种自上而下的策略,利用液态金属可以把块体金属转变成不同维度的纳米尺度金属,并实现液态金属 Ga 的高效回收。这类材料在能源存储与转换领域如锂离子电池、钠离子电池、电催化等具有潜在的应用价值。

5.2.4 熔模铸造法

FISCHER 等^[435]采用熔模铸造方法研究了铸造温度和铸模温度对开孔泡沫铝合金组织和性能的影响,发现铸造温度的提高和铸模温度的降低有利于共晶 Si 颗粒数目的减少,同时增加支撑骨架的直径,导致材料压缩性能的提高。DUNAND 等^[436]采用定向结冰铸造方法制备了泡沫钛。该方法将 Ti 粉末的水浆体进行定向凝固,凝固过程中冰枝晶沿着温度梯度生长,同时将 Ti 粉末排出到枝晶间隙,凝固后对材料做冰升华、粉末烧结处理,形成具有长孔定向结构的泡沫 Ti。

5.3 大块非晶合金

非晶合金以其优异的物理化学性能受到研究者的重视^[437-440]。早期非晶合金的制备采用急冷快速凝固方法,制得的材料为薄带或细丝状,限制了其应用范围。研究者通过合金成分设计提高玻璃形成能力,使得采用浇铸、吸铸等方法制备大块非晶合金成为现实,为非晶合金的应用提供了基础。除了作为结构材料,非晶合金还可作为功能材料应用,比如,磁性材料^[441-443]、污水处理材料^[444]等。这些材料组织和性能的调控与凝固过程控制密切相关。

5.3.1 玻璃形成能力与成分设计

在玻璃形成能力与合金成分设计方面,惠希东等^[445]利用 HREM 和纳米束衍射技术证实了 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体金属玻璃中存在 1~3 nm 亚稳 F-Zr₂Ni 型和稳定四方晶系的 Zr₂Ni 型结构的短程有序区。在此基础上发展了化学短程有序畴(CSRO)结构的概念,建立了计算 CSRO 摩尔分数和含 CSRO 熔体热力学状态函数的模型和方法。根据最大 ΔG_{CSRO} 原则

预测了 Ni-Zr, Cu-Zr, Al-Zr, Al-Ni, Zr-Ni-Al 和 Zr-Ni-Cu 等合金系最佳玻璃形成能力的成分范围,与实验结果符合较好。董闯等^[446]提出团簇加连接原子模型,找到了一种新的成分设计方法,指出非晶满足简单的团簇加连接原子的成分式。这里团簇指一个特征的第一近邻配位多面体,可以通过分析晶体结构获得。通过 Ti 基非晶的实例,给出了采用团簇加连接原子模型进行多元块体非晶合金成分设计的具体方法和步骤^[447]。刘日平等^[448]采用原位角散 X 射线衍射技术研究 La 基非晶合金中压力引起的多非晶性相变,这种高压状态下的多非晶性结构遗传自 La 溶剂组分,并与 4f 电子结构相关。非晶合金中的电子结构遗传性为设计具有特殊性能的新型非晶合金提供了新的思路。孙剑飞等^[449]采用楔形铜模,在一个铸件中构造不同的冷却条件,研究了 $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$ 合金中金属间化合物析出相的竞争关系,发现 Zr₂Ni 是相对于非晶基体最强的竞争相。该合金可通过减少 Ni 含量抑制 Zr₂Ni 相的析出提高玻璃形成能力。王泽华等^[450]采用高速电弧喷涂技术在不锈钢表面制备了强非晶形成能力的 FeCrNiBSiNb 和 FeCrBSiWNb 合金涂层,提高了材料的硬度和耐腐蚀性能。

潘明祥等^[451-455]在稀土基非晶合金方面做了系统性的工作。从钹基和镨基的块体非晶合金入手,合成出有明显玻璃转变特性、具有宽过冷液相区的 $Nd_{65}Al_{10}Fe_{25-x}Co_x$ 块体非晶合金^[451]。制备了玻璃转变温度低至 409 K 的 $Pr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 块体非晶合金,样品的直径可达 5 mm^[452]。研制出兼有聚合物塑料与金属特点的新型 Ce 基非晶合金,即金属塑料^[453],如图 24 所示。该材料在很低温度和很宽温度范围内表现出类似聚合物塑性的行为,即可以像塑料一样在较低温度下(如 363 K)对该材料进行成型、弯曲、拉伸、压缩和复印等形变。当温度恢复到室温后,又可恢复非晶合金所具有的优良力学和导电性能。进一步研究发现,Ce 基非晶的玻璃形成能力和物理性能对微量元素的掺杂非常敏感。0.2% 钴掺杂可将玻璃的临界形成尺寸从 1~2 mm 增加到 10 mm^[454-455]。这些非晶合金具有优异的非晶形成能力和独特的物理性能,为探索具有新异物理和化学性能的非晶合金材料奠定了基础。

5.3.2 非晶合金强韧化

大块非晶合金具有较高的强度,比如 $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ 非晶合金的断裂强度为 5185 MPa,弹性模量为 268 GPa, $[(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 非晶合金的断裂强度为 4250 MPa,弹性模量为 210 GPa^[456-457]。虽然大块非晶合金的强度高,但室温脆性限制了非晶合金的应用。沈宝龙等^[458]报道了一种新型

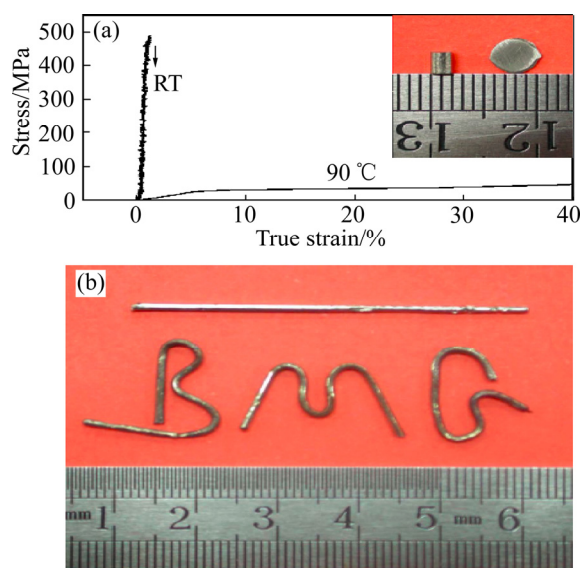


图 24 钪基非晶金属塑料^[453]

Fig. 24 Cerium-based amorphous metallic plastic^[453]: (a) True stress-true strain curve of 2 mm diameter $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ bulk metallic glass rod tested under compression at RT and at 363 K (Inset shows the starting sample, 2 mm in diameter and 3 mm in height, and the sample compressed at 363 K, 5 mm in diameter and 0.5 mm in height); (b) Bulk metallic glass rods formed into letters by simple manipulation in near-boiling water

$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金, 其室温压缩塑性变形大于 20%而不发生断裂, 研究发现该合金的塑性源于 Ni 原子的加入引起的原子构型中键合特性的改变。

在非晶基体中引入第二相形成大块非晶复合材料是提高非晶合金塑性的有效方法。陈光等^[459]采用定向凝固的方法, 系统研究了 Zr 基大块非晶合金的玻璃形成能力, 探明了定向凝固速率对大块非晶复合材料组织形貌影响规律, 获得了具有最佳玻璃形成能力的成分区间, 建立了组织与力学性能之间的关系。提出通过控制先析出相由脆性 HCP 结构相转变为 FCC 或 BCC 塑性相, 可有效提高大块非晶复合材料的塑性。同时, 采用半固态快冷顺序凝固新技术, 成功制备了具有优异室温拉伸塑性的大尺寸内生球晶 Zr 基大块非晶复合材料, 并揭示了内生 β -Zr 球晶大块非晶复合材料的韧化机制^[460]。张海峰等^[461-462]通过调控 β -Ti 枝晶的尺寸、亚稳度、体积分数实现了 Ti 基非晶复合材料强度和塑性的同时提高。研究结果表明, 由应力引起的 Ti 枝晶 β 到 α'' 的马氏体相变增加了剪切带传播的阻力, 从而给复合材料带来应变强化能力, 34%~45%枝晶相体积分数的材料具有较好的强度和

韧性综合性能。此外, 还研究了铸造温度对 TiZr 基非晶复合材料组织和性能的影响^[463], 以及 Ti-Zr-Cu-Fe 合金中 β -Ti 经马氏体相变生成非晶相的物理机制^[464]。惠希东等^[465-466]研究了 Mg 基非晶复合材料中针状 Mg 基固溶体相对材料力学性能的影响, 其压缩塑性达到 18%。针状相本身具有应变强化作用, 它导致了多方向剪切带的形成, 有效地阻碍非晶基体中剪切带的扩展, 使复合材料形变过程中出现了明显的加工硬化现象。LOUZGUINE 等^[467]研究了 Cu 基非晶复合材料中 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相对材料塑性提高的作用机制。RAMAMURTY 等^[468]研究了非晶复合材料中组织和拉伸性能的相关性。赵九洲等^[469]制备了液相分离大块非晶合金, 为开发非晶复合材料提供了新的思路。非晶合金力学性能如表 5 所示。

5.4 高熵合金

高熵合金是由五种或五种以上等量或大约等量元素形成的一类新型金属材料, 它具有许多理想的性质, 因此, 受到研究者的广泛重视^[470-474]。

高熵合金的组织性能调控是该领域研究的重点。陈瑞润等^[475]研究了不同合金元素的价电子浓度对高熵合金的相组成及其力学性能的影响, 发现通过添加不同价电子浓度的合金元素可以同时合金的强度和塑性进行调控。软韧的合金基体可以通过添加低价电子浓度的合金元素在保证其塑性的同时提升其强度, 而硬脆的基体通过添加高价电子浓度的合金元素可以在保证其强度的同时提升其塑性。与此同时, 系统研究了合金元素对 $\text{Co}_9\text{Cr}_7\text{Cu}_{36}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{23}$ 高熵合金相组成的调控机理^[476], 发现其强度和塑性的提升是由于在凝固过程中形成了大量的纳米析出相。在凝固过程中, 一部分 Co 和 Cr 元素从过饱和的固溶体中析出长大, 而迟滞扩散效应限制了其长大尺寸为纳米级。纳米析出相导致其晶界大量增加阻碍位错运动, 从而提高高熵合金的强度和塑性。

陈建等^[477]采用电弧熔炼和真空吸铸等方法, 研究了冷却速率对 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金凝固组织和力学性能的影响, 发现当 Al 含量从 0.15 增加到 0.75 时, 冷却速度的增加使合金组织细化, 其硬度和强度增大。此外, 研究了 Zr、C、B 等元素添加对 AlCoCrFeNi 、 CoCrFeMnNi 、 AlFeCoNi 高熵合金凝固组织和性能的作用机制^[478-480]。高熵合金主要由原子大小相近的元素组成, 当大尺寸 Zr 原子添加到 AlCoCrFeNi 合金时, 大晶格畸变改变了 B2 相和 BCC 相尺寸, 合金的屈服强度、断裂强度和塑性将由 AlCoCrFeNi 的 1320 MPa、

表 5 非晶合金力学性能

Table 5 Mechanical property of bulk metallic glass

Alloy	Elastic modulus, E/GPa	Yield strength, σ_y/MPa	Ultimate strength, $\sigma_{\text{max}}/\text{MPa}$	Fracture strength, σ_f/MPa	Maximum strain/%
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ ^[456]	268	—	—	5185	—
$(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	180	3160	—	3400	—
$[(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	190	3820	—	3900	—
$[(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	205	4050	—	4170	2.25
$[(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	210	4100	—	4200	—
$[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	210	4100	—	4250	—
$[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ^[457]	210	4070	—	4210	—
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{13}\text{C}_7$ ^[458]	—	2250	—	~2150	22
$\text{Zr}_{60}\text{Ti}_{14.67}\text{Nb}_{5.33}\text{Cu}_{5.56}\text{Ni}_{4.44}\text{Be}_{10}$ ^[460]	—	1150	1270	—	10.5
$\text{Ti}_{34.88}\text{Zr}_{30.73}\text{Cu}_{8.34}\text{Co}_{4.46}\text{Be}_{21.6}$ ^[461]	—	1684	1684	—	2.0
$\text{Ti}_{37.73}\text{Zr}_{31.33}\text{Cu}_{7.67}\text{Co}_{4.07}\text{Be}_{19.2}$ ^[461]	—	1634	1634	—	1.9
$\text{Ti}_{40.59}\text{Zr}_{31.92}\text{Cu}_7\text{Co}_{3.69}\text{Be}_{16.8}$ ^[461]	—	1605	1630	—	2.3
$\text{Ti}_{43.44}\text{Zr}_{32.52}\text{Cu}_{6.33}\text{Co}_{3.31}\text{Be}_{14.4}$ ^[461]	—	1577	1602	—	3.2
$\text{Ti}_{46.3}\text{Zr}_{33.1}\text{Cu}_{5.65}\text{Co}_{2.95}\text{Be}_{12}$ ^[461]	—	1411	1470	—	3.8
$\text{Ti}_{49.16}\text{Zr}_{33.72}\text{Cu}_{4.98}\text{Co}_{2.54}\text{Be}_{9.6}$ ^[461]	—	1259	1305	—	5.5
$\text{Ti}_{52.01}\text{Zr}_{34.32}\text{Cu}_{4.31}\text{Co}_{2.16}\text{Be}_{7.2}$ ^[461]	—	1189	1307	—	6.2
$\text{Ti}_{54.87}\text{Zr}_{34.91}\text{Cu}_{3.64}\text{Co}_{1.78}\text{Be}_{4.8}$ ^[461]	—	1046	1326	—	9.1
$\text{Ti}_{57.72}\text{Zr}_{35.51}\text{Cu}_{2.97}\text{Co}_{1.39}\text{Be}_{2.4}$ ^[461]	—	1026	1339	—	8.0
$\text{Mg}_{81}\text{Cu}_{9.3}\text{Zn}_{4.7}\text{Y}_5$ ^[465]	19.2	—	—	1163	21.6
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Nb}_{10}$ ^[467]	140	1770	2000	—	3.6
$\text{Zr}_{36.6}\text{Ti}_{31.4}\text{Nb}_7\text{Cu}_{5.9}\text{Be}_{19.1}$ ^[468]	—	1510	1560	—	5.7
$\text{Zr}_{39.6}\text{Ti}_{33.9}\text{Nb}_{7.6}\text{Cu}_{6.4}\text{Be}_{12.5}$ ^[468]	—	1245	1287	—	9.1

2670 MPa 和 22.5%提高至 $\text{AlCoCrFeNiZr}_{0.008}$ 的 1425 MPa、2920 MPa 和 31.7%^[478]。当少量 C 和 B 等小尺寸原子添加到高熵合金时，会以间隙原子形式存在于晶格的间隙内。在 AlFeCoNi 高熵合金中添加 B 元素，凝固后会形成 FCC1 和 FCC2 共晶组织，大幅度提高合金的强度和塑性^[480]。

尽管高熵合金具有很多特殊的物理化学和力学特性，但是由于该类材料是以固溶体为主要结构的一种合金，铸造流动性较差，宏观偏析和微观偏析严重，不利于其大规模工业应用。鉴于此，李廷举等^[481-482]提出了一种新的合金设计思想，即使用共晶合金的思想来设计高熵合金，该类合金将同时具有共晶合金和高熵合金的性质，可以避免铸造大体积高熵合金铸锭时发生的宏观和微观成分偏析，并具有良好的铸造性能，在普通铸造条件下制备的大体积铸锭中，可以获得均匀细小的规则片层结构。设计的新型高熵合金大大减小了普遍发生在高熵合金中的晶格畸变，显著提高高熵合金的塑性和可加工性，同时使高熵合金具有

优异的综合力学性能，如图 25 所示。

难熔高熵合金在高温结构材料方面具有潜在的应用前景，其高温抗氧化性能是材料应用时需要考虑的重要因素。王华明等^[483]设计并制备了 $\text{NbCrMoTiAl}_{0.5}$ 、 $\text{NbCrMoVAl}_{0.5}$ 、 $\text{NbCrMoTiVAl}_{0.5}$ 、 $\text{NbCrMoTiVAl}_{0.5}\text{Si}_{0.3}$ 难熔高熵合金，通过添加 Cr、Al、Si 元素来提高合金的抗氧化性能，发现 1573 K 时氧化动力学呈现线性行为。

5.5 磁性材料

磁性材料在信息、电子、机械等领域具有重要的应用。通过合金成分设计，采用凝固技术制备性能优异的磁性材料是该领域发展的重要方向^[484-489]。

5.5.1 软磁、硬磁材料

沈宝龙等^[490]采用快速凝固方法研究了 FeCoPCCu 的组织形成规律，制备的纳米晶材料具有优异的软磁性能。在 FeGaPCB 大块非晶合金中加入 Si 和 Mo 元素可以提高过冷液相区温度，且合金具有高达 1.11~

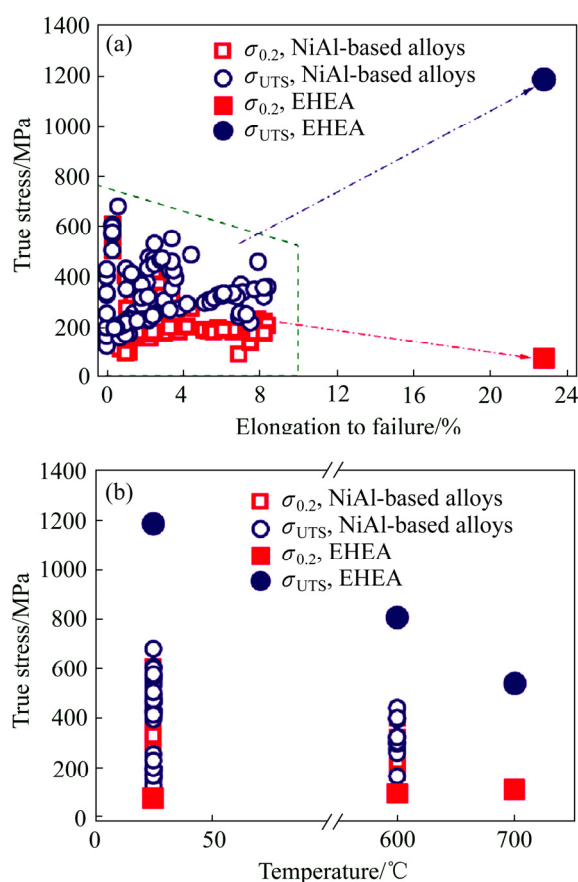


图 25 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的力学性能^[481]

Fig. 25 Mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy: (a) Room-temperature tensile mechanical properties; (b) High-temperature strength^[481]

1.32T 的饱和磁化强度, 其软磁性能优异, 矫顽力为 2.4~3.3 A/m^[491]。NAGAHAMA 等^[492]研究了单辊急冷快速凝固 Nd₆Pr₁Fe₈₀B₁₃ 合金的凝固组织和硬磁性质之间的联系, 通过添加 Ti 和 C 元素细化了晶粒尺寸, 提高了剩磁, 矫顽力达 510 kA/m。此外, KUMAR 等^[493]采用铜模铸造和单辊急冷方法, 研究了 Nd-Fe-Co-Al 合金的凝固组织对磁性的影响。

5.5.2 巨磁致伸缩材料

巨磁致伸缩材料是一种新型功能材料, 具有磁致伸缩应变大, 耦合系数高, 响应速度快等优点^[494]。蒋成保等在微量稀土元素掺杂 Fe-Ga 系巨磁致伸缩材料的制备和性能调控方面开展了系统性的工作^[495-497]。在 La 掺杂 Fe-Ga 合金中, 掺杂剂倾向于进入纳米非均质体中, 增大了其畸变, 从而在基体中产生大的四方畸变, 增大磁致伸缩效应^[495]。通过优化定向凝固参数, 使得 Tb 在 Fe-Ga 合金中具有大的固溶度, 并保证 <100> 方向定向生长, 获得的材料具有优异的磁致伸缩和力学性能^[496], 如图 26 所示。

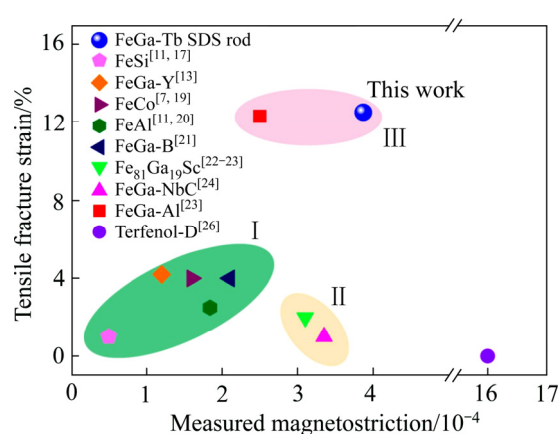


图 26 Fe 基磁致伸缩材料的力学和磁致伸缩性能^[496]

Fig. 26 Measured magnetostriction and tensile fracture strain for common Fe-based magnetostrictive materials^[496]

5.5.3 磁形状记忆合金

李建国等^[498-502]采用多种凝固手段, 如定向凝固、Bridgman 法、液态金属冷却法和深过冷定向凝固等, 对 Ni-Mn-In 和 Ni-Fe-Ga-Co 等磁性形状记忆合金的凝固行为开展了系统研究, 并获得了具有择优取向的高质量棒材。以 Ni-Mn-In 合金为例, 建立了合金成分与马氏体相变温度的经验性数学关系, 为未来的合金设计和成分选择提供了相关的理论基础^[498]。协同受控凝固手段主动调控组织结构, 突破合金的本征脆性, 改善力学性能, 拓展了功能合金的应用空间, 并揭示了各向异性的结构起源^[499]。蒋成保等^[503-504]通过调节定向凝固参数, 研究了固液界面的变化规律, 制备了 Ni-Mn-Ga 单晶合金, 解决了该合金单晶生长困难的难题, 为其应用奠定了基础。此外, AICH 等^[505]研究了快速凝固 Ni-Fe-Ga 合金的马氏体相变、微观组织和磁学性能, 指出该合金具有潜在的应用前景。

6 结语与展望

在 1999~2019 二十年期间, 同步辐射和中子散射等高能物理实验技术为原子层次上探索液态合金的微观结构和实现晶体形核与生长过程可视化研究提供了全新的分析路径。空间模拟方法使系统测定高温亚稳合金熔体的热物理性质及其快速凝固动力学特征参量成为现实。高强物理场作用下可以进行定向甚至是快速凝固过程中组织演化的主动调控。高能束熔凝与数模技术的高效耦合促成了具有颠覆技术特征的增材制造这一超常凝固过程。分子动力学和相场模拟理论等数值分析方法的广泛应用形成了计算凝固科学新方

向。凝固过程的主要研究对象从纯金属和简单合金转变为多元复杂合金体系, 研究目标一方面与物质科学不断交叉融合, 另一方面与新型材料制备成形协同发展。随着材料和冶金学科体系的重新调整布局, 20 世纪庞大的“专职”凝固研究队伍不复存在。但是, 世界各国仍然保持了各自高水平的凝固研究团队, 并且组建了范围广大的多学科跨界交叉的“兼职”研究队伍。

综上所述, 凝固科学技术在 21 世纪前期取得了丰硕成果, 其不断创新和蓬勃发展的主要动力来源于学科交叉和领域拓展。可以预期, 其未来发展将会呈现以下新特点: 1) 人工智能技术和机器学习方法为计算凝固科学带来全新的技术途径, 并在大数据和云计算背景下实现全过程的动态计算仿真; 2) 超常凝固过程研究不断深入进行, 从而促进传统金属材料性能的跨越式提升, 带动新型先进材料的原创设计, 并孕育颠覆性制备成形新技术; 3) 同步辐射和高能衍射等分析技术更广泛应用于熔体结构和凝固过程研究, 在微观层次上系统揭示晶体形核与组织形成规律, 为人工调控固液界面运动和新材料合成奠定重要基础; 4) 基于新兴凝固过程各自的特殊规律研究, 逐步归纳总结形成具有普遍意义的新时代凝固理论体系; 5) 凝固过程不仅是一项材料成形技术, 而且是一门现代材料科学, 也许还会成为一种文化艺术。从自然界中雪花之美丽, 到传统铁花表演之精彩, 无不展示着凝固过程与人文精神的天然融合。我国曾经在冶金铸造史上创造过辉煌业绩, 必将为当代凝固科学技术的发展做出更大贡献。

致谢

本文由中国有色金属学会特邀撰写。国内 35 所大学和研究机构的 70 余位同行学者协助选取了代表性文献, 并对综述内容的客观准确性提出宝贵意见。特别是丁文江院士、王华明院士和潘复生院士给予了热情支持和帮助。作者及其团队在国家自然科学基金项目(51327901、51727803、51571164、51771154 和 51871182)的支持下, 长期从事金属凝固过程研究, 在此一并致以诚挚谢意。

REFERENCES

- [1] PUEBLO C E, SUN M H, KELTON K F. Strength of the repulsive part of the interatomic potential determines fragility in metallic liquids[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(8): 792–796.
- [2] MAURO N A, VOGT A J, JOHNSON M L, BENDERT J C, KELTON K F. Anomalous structural evolution in $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glass-forming liquids[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(2): 021904.
- [3] JIE W Q, CHEN Z W, REIF W, MULLER K. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg melt and its influences on the solidification structures and the mechanical properties[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34A(3): 799–806.
- [4] DAHLBORG U, KRAMER M J, BESSER M, MORRIS J R, CALVO-DAHLBORG M. Structure of molten Al and eutectic Al-Si alloy studied by neutron diffraction[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 361: 63–69.
- [5] CHEN G, YU J W, FU H Z. Influence of the melt heat history on the solid/liquid interface morphology evolution in unidirectional solidification[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18(19): 1571–1573.
- [6] WANG H F, SU H J, ZHANG J, LI Y F, LIU L, FU H Z. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 430–437.
- [7] MAO J, ZHANG H F, FU H M, WANG A M, LI H, HU Z Q. The effects of casting temperature on the glass formation of Zr-based metallic glasses[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2009, 11(12): 986–991.
- [8] IL'INSKII A, SLYUSARENKO S, SLUKHOVSKII O, KABAN I, HOYER W. Structure of liquid Fe-Al alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 325(1/2): 98–102.
- [9] QIN J Y, QIN X B, WANG W M, BIAN X F. Model on medium range order in liquid Al-Fe alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, 14(6): 1068–1073.
- [10] QIN J Y, GU T K, BIAN X F. A study on the medium range order in molten Fe_3Si and FeSi alloys[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2004, 16(28): 4753–4760.
- [11] GUO F X, ZHENG H L, QIN J Y, QIN X B, LV T, JIA Y, XU R F, TIAN X L. Medium-range order and physical properties of Cu-20at.% Sb melts[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(23): 3327–3331.
- [12] 孙建俊, 郑洪亮, 石新颖, 田学雷. 共晶 $\text{Co}_{79.5}\text{Sn}_{20.5}$ 合金的液态结构及其液固相关性[J]. *中国科学 E 辑*, 2009, 39(12): 1940–1943.
SUN Jian-jun, ZHENG Hong-liang, SHI Xin-ying, TIAN

- Xue-lei. Structure correlation of $\text{Co}_{79.5}\text{Sn}_{20.5}$ eutectic alloy between liquid and solid states[J]. *Science in China Series E*, 2009, 32(12): 1940–1943.
- [13] TIAN X L, ZHAN C W, HOU J X, CHEN X C, SUN J J. Nanocrystal Model for Liquid Metals and Amorphous Metals[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(1): 69–74.
- [14] TIAN X L, LI C D, CHEN X C, LIU F, ILINSKY A G. Structures of bulk amorphous $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Be}_{22.5}$ alloy in amorphous, crystalline, supercooled liquid and liquid states[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2002, 12(1): 34–37.
- [15] 边秀房, 潘学民, 秦绪波, 蒋民华. 金属熔体中程有序结构[J]. *中国科学 E 辑*, 2002, 32(2): 145–151.
BIAN Xiu-fang, PAN Xue-min, QIN Xu-bo, JIANG Min-hua. Medium-range order clusters in metal melts[J]. *Science in China Series E*, 2002, 32(2): 113–119.
- [16] 田学雷, 陈熙琛, ILINSKY A G. 过冷状态下的 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的液态结构[J]. *中国科学 A 辑*, 2000, 30(9): 842–846.
TIAN Xue-lei, CHEN Xi-chen, ILINSKY A G. Structure of undercooled liquid $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ alloy[J]. *Science in China Series A*, 2000, 30(9): 842–846.
- [17] 骆 军, 翟启杰, 赵 沛. 近熔点液态纯铁和 Fe-C 二元合金的微观结构[J]. *金属学报*, 2003, 39(1): 5–9.
LUO J, ZHAI Q J, ZHAO P. Microstructures of liquid pure iron and Fe-C alloy near the melting point[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(1): 5–9.
- [18] SRIRANGAM P, KRAMER M J, SHANKAR S. Effect of strontium on liquid structure of Al-Si hypoeutectic alloys using high-energy X-ray diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(2): 503–513.
- [19] LOUZGUINE-LUZGIN D V, BELOSLUDOV R, YAVARI A R, GEORGARAKIS K, VAUGHAN G, KAWAZOE Y, EGAMI T, INOUE A. Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method and computer simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043519.
- [20] Di CICCO A, IESARI F, DE PANFILIS S, CELINO M, GIUSEPPONI S, FILIPPONI A. Local fivefold symmetry in liquid and undercooled Ni probed by X-ray absorption spectroscopy and computer simulations[J]. *Physical Review B*, 2014, 89(6): 4.
- [21] ZHAO X L, BIAN X F, QIN J Y, LIU Y, BAI Y W, LI X X, FENG L, ZHANG K, YANG C C. Unusual coordination structure in undercooled eutectic Ga-In alloy melt[J]. *Epl*, 2014, 107(3): 36004.
- [22] HOLLAND-MORITZ D, HEINEN O, BELLISSENT R, SCHENK T. Short-range order of stable and undercooled liquid titanium[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/451: 42–45.
- [23] CHATHOTH S M, PODLESNYAK A. Fast and slow dynamics in $\text{Pr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ melts as seen by neutron scattering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(1): 013509.
- [24] ROSSLER U K, TEICHLER H. Molecular dynamics simulations of supercooled and amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$: Atomic mobilities and structural properties[J]. *Physical Review E*, 2000, 61(1): 394–402.
- [25] LI H. Shoulder-peak formation in the process of quenching[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(2): 024210.
- [26] LI H, WANG G H, BIAN X F, DING F. Local cluster formation in a cobalt melt during the cooling process[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(3): 035411.
- [27] WANG H P, WEI B. Positive excess volume of liquid Fe-Cu alloys resulting from liquid structure change[J]. *Physics Letters A*, 2010, 374(47): 4787–4792.
- [28] YANG S J, HU L, WANG L, WEI B. Molecular dynamics simulation of liquid structure for undercooled Zr-Nb alloys assisted with electrostatic levitation experiments[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 701: 109–114.
- [29] 邓永和, 文大东, 彭 超, 韦彦丁, 赵 瑞, 彭 平. 二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数[J]. *物理学报*, 2016, 65(6): 270–279.
DENG Yong-he, WEN Da-dong, PENG Chao, WEI Yan-ding, ZHAO Rui, PENG Ping. Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(6): 270–279.
- [30] DENG Y H, WEN D D, LI Y, LIU J, PENG P. Local atomic structures of amorphous $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ alloys and their configuration heredity in the rapid solidification[J]. *Philosophical Magazine*, 2018, 98(31): 2861–2877.
- [31] 文大东, 彭 平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏. 快凝过程中液态 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金二十面体团簇遗传与演化跟踪[J]. *物理学报*, 2013, 62(19): 360–368.
WEN Da-dong, PENG Ping, JIANG Yuan-qi, TIAN Ze-an, LIU R S. A track study on icosahedral clusters inherited from liquid in the process of rapid solidification of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(19): 360–368.
- [32] WEI Y D, PENG P, YAN Z Z, KONG L T, TIAN Z A,

- DONG K J, LIU R S. A comparative study on local atomic configurations characterized by cluster-type-index method and Voronoi polyhedron method[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 123: 214–223.
- [33] LIU X J, XU Y, HUI X, LU Z P, LI F, CHEN G L, LU J, LIU C T. Metallic Liquids and Glasses: Atomic Order and Global Packing[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(15): 155501.
- [34] LIU X J, XU Y, LU Z P, HUI X, CHEN G L, ZHENG G P, LIU C T. Atomic packing symmetry in the metallic liquid and glass states[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6480–6488.
- [35] MA J B, CHEN S H, DAI Y B, ZHANG J, YANG J, WANG J, SUN B D. The local structure of molten $Ni_{1-x}Al_x$: An ab initio molecular dynamics study[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 425: 11–19.
- [36] YANG J, ZHANG J, DAI Y B, MA J B, LI F G, BIAN F G, MI J W, SUN B D. Ab initio simulation: The correlation between the local melt structure and segregation behavior of Fe, V, Ti and Si in liquid Al[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 109: 41–48.
- [37] LU P, WANG H P, ZOU P F, ZHOU K, HU L, WEI B. Local atomic structure correlating to phase selection in undercooled liquid Ni-Zr peritectic alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(2): 025103.
- [38] JAKSE N, NGUYEN T L T, PASTUREL A. Local order and dynamic properties of liquid and undercooled $Cu_{55}Hf_{45}$ and $Cu_{62}Hf_{38}$ alloys by ab initio molecular dynamics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(6): 063514.
- [39] ZHAO Y F, LIN D Y, CHEN X H, LIU Z K, HUI X D. Sluggish mobility and strong icosahedral ordering in Mg-Zn-Ca liquid and glassy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 67: 266–277.
- [40] PENG P, LI G F, TIAN Z A, DONG K J, LIU R S. The preference of synthesis modes and routes of stable Al_{n+m} (n plus $m \leq 13$) clusters[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 44(3): 881–887.
- [41] JIANG Y Q, PENG P, WEN D D, HAN S C, HOU Z Y. A DFT study on the heredity-induced coalescence of icosahedral basic clusters in the rapid solidification[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 99: 156–163.
- [42] LEE J, RODRIGUEZ J E, HYERS R W, MATSON D M. Measurement of Density of Fe-Co Alloys Using Electrostatic Levitation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(6): 2470–2475.
- [43] WESSING J J, BRILLO J. Density, molar volume, and surface tension of liquid Al-Ti[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48A(2): 868–882.
- [44] ZOU P F, WANG H P, YANG S J, HU L, WEI B. Density measurement and atomic structure simulation of metastable liquid Ti-Ni alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49A(11): 5488–5496.
- [45] MIN S, PARK J, LEE J. Surface tension of the 60%Bi-24%Cu-16%Sn alloy and the critical temperature of the immiscible liquid phase separation[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(29): 4464–4466.
- [46] CHIRIAC H, MARINESCU A. Surface tension of intergranular regions of NdFeB nanocomposite magnets[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375: 1032–1035.
- [47] EGRY I, BRILLO J, HOLLAND-MORITZ D, PLEVACHUK Y. The surface tension of liquid aluminium-based alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 495(1/2): 14–18.
- [48] CHATHOTH S M, DAMASCHKE B, SAMWER K, SCHNEIDER S. Thermophysical properties of Si, Ge, and Si-Ge alloy melts measured under microgravity[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(7): 071902.
- [49] WANG H P, WEI B B. Surface tension and specific heat of liquid $Ni_{70.2}Si_{29.8}$ alloy[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(10): 945–949.
- [50] 代富平, 曹崇德, 魏炳波. Ni-5% Sn 合金熔体的热物理性质[J]. *中国科学 G 辑*, 2005, 35(5): 482–491.
- DAI Fu-ping, CAO Chong-de, WEI Bing-bo. Thermodynamic properties of liquid Ni-5%Sn alloy[J]. *Science in China Series G*, 2005, 35(5): 482–491.
- [51] WANG H P, YAO W J, CAO C D, WEI B. Surface tension of superheated and undercooled liquid Co-Si alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(16): 3414–3416.
- [52] WANG H P, LUO B C, QIN T, CHANG J, WEI B. Surface tension of liquid ternary Fe-Cu-Mo alloys measured by electromagnetic levitation oscillating drop method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(12): 124706.
- [53] ZHOU K, WANG H P, CHANG J, WEI B. Surface tension of substantially undercooled liquid Ti-Al alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2010, 90(6): 455–462.
- [54] ZHOU K, WANG H P, CHANG J, WEI B. Surface tension measurement of metastable liquid Ti-Al-Nb alloys[J]. *Applied Physics A*, 2011, 105(1): 211–214.
- [55] CHANG J, WANG H P, ZHOU K, WEI B. Thermophysical properties and rapid solidification of an undercooled liquid

- hexabasic Ni-based alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2013, 93(5): 254–263.
- [56] BAKHTIYAROV S I, OVERFELT R A. Measurement of liquid metal viscosity by rotational technique[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(17): 4311–4319.
- [57] ROACH S J, HENEIN H. A new method to dynamically measure the surface tension, viscosity, and density of melts[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36(5): 667–676.
- [58] IIDA T, GUTHRIE R, ISAC M, TRIPATHI N. Accurate predictions for the viscosities of several liquid transition metals, plus barium and strontium[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(3): 403–412.
- [59] HOU J X, GUO H X, SUN J J, TIAN X L, ZHAN C W, QIN X B, CHEN X C. Structure change of Pb melt[J]. *Physics Letters A*, 2006, 358(3): 171–175.
- [60] BUSCH R, MASUHR A, JOHNSON W L. Thermodynamics and kinetics of Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass forming liquids[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304: 97–102.
- [61] HEINTZMANN P, YANG F, SCHNEIDER S, LOHOFER G, MEYER A. Viscosity measurements of metallic melts using the oscillating drop technique[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(24): 5.
- [62] YAMASAKI T, YUFUNE N, USHIO H, OKAI D, FUKAMI T, KIMURA H M, INOUE A. Viscosity measurements for Fe-Ni-B and Fe-Ni-Al-B liquid alloys by an oscillating crucible method[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375: 705–708.
- [63] MUKHERJEE S, JOHNSON W L, RHIM W K. Noncontact measurement of high-temperature surface tension and viscosity of bulk metallic glass-forming alloys using the drop oscillation technique[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(1): 014104.
- [64] WANG X Z, BIAN X F, SONG K K, ZHAO X L, BAI Y W. Melt fragility of near-intermetallic composition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(7): 074902.
- [65] LEITNER M, LEITNER T, SCHMON A, AZIZ K, POTTACHER G. Thermophysical Properties of Liquid Aluminum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48A(6): 3036–3045.
- [66] 陈 乐, 王海鹏, 魏炳波. 液态三元 Ni-Cu-Fe 合金比热的实验与计算研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(1): 384–389.
- CHEN Le, WANG Hai-peng, WEI Bing-bo. Measurement and calculation of specific heat for a liquid Ni-Cu-Fe ternary alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(1): 384–389.
- [67] XIA Z C, WANG W L, LUO S B, WEI B. Specific heat capacity and dendritic growth kinetics of liquid peritectic Fe-Cu alloys[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 658: 220–223.
- [68] ISHIKAWA T, PARADIS P F, YODA S. New sample levitation initiation and imaging techniques for the processing of refractory metals with an electrostatic levitator furnace[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(5): 2490–2495.
- [69] HU L, LI L H, YANG S J, WEI B. Thermophysical properties and eutectic growth of electrostatically levitated and substantially undercooled liquid $Zr_{91.2}Si_{8.8}$ alloy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 621: 91–95.
- [70] BLAIRS S. Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids[J]. *International Materials Reviews*, 2007, 52(6): 321–344.
- [71] IIDA T, GUTHRIE R. Predictions for the sound velocity in various liquid metals at their melting point temperatures[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2009, 40(6): 959–966.
- [72] IIDA T, GUTHRIE R. Predictive models for the velocity of sound in liquid metallic elements at their melting-point temperatures[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2009, 40(6): 949–958.
- [73] PLEVACHUK Y, SKLYARCHUK V, YAKYMOVYCH A, ECKERT S, WILLERS B, EIGENFELD K. Density, viscosity, and electrical conductivity of hypoeutectic Al-Cu liquid alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39(12): 3040–3045.
- [74] 张明晓, 田学雷, 郭风祥. 电磁感应式液固态金属电阻率定性测量装置及应用[J]. *物理学报*, 2009, 58(9): 6080–6085.
- ZHANG Ming-xiao, TIAN Xue-lei, GUO Feng-xiang. Design and application of a device based on electromagnetic induction principle for electrical resistivity qualitative measurement of liquid and solid metals[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(9): 6080–6085.
- [75] UPOROV S A, BYKOV V A, YAGODIN D A. Thermophysical properties of the $Al_{83}Co_{10}Ce_7$ glass-forming alloy in crystalline and liquid states[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 420–424.
- [76] HOU J X, GUO H X, ZHAN C W, TIAN X L, CHEN X C. Viscous and magnetic properties of liquid Cu-25 wt.% Sn alloy[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(16): 2038–2041.

- [77] GUO F, LU T, QIN J, ZHENG H, TIAN X. Abnormal resistivity behavior of Cu-Ni and Cu-Co alloys in undercooled liquid state[J]. *Physica B*, 2012, 407(21): 4108–4113.
- [78] WANG J, LI J, HU R, KOU H, BEAUGNON E. Anomalous magnetism and normal field instability in supercooled liquid cobalt[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(14): 144101.
- [79] 杨晓红, 范志康, 梁淑华, 肖 鹏. Fe元素对Cu/W间润湿行为和界面特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 153–159.
- YANG Xiao-hong, FAN Zhi-kang, LIANG Shu-hua, XIAO Peng. Effects of Fe on wetting behaviors and interfacial characteristics between copper alloy and W substrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 153–159.
- [80] BAI Y X, LIANG S H, WANG X H. Simulation on the infiltration with insufficiency of molten Cu into W micro-channel[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2015, 50: 100–105.
- [81] 赵珍阳, 李 涛, 李肖音, 李雄鹰, 李 辉. 液态Ag薄膜在修饰的石墨烯表面的形态演变及其界面性质[J]. *物理学报*, 2017, 66(6): 365–374.
- ZHAO Zhen-yang, LI Tao, LI Xiao-yin, LI Xiong-ying, LI Hui. Interfacial properties and morphological evolution of liquid Ag film on the modified graphene[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(6): 365–374.
- [82] 王俊珺, 李 涛, 李雄鹰, 李 辉. 液态镓在石墨烯表面的润湿性及形貌特征[J]. *物理学报*, 2018, 67(14): 281–288.
- WANG Jun-jun, LI Tao, LI Xiong-ying, LI Hui. Wettability and morphology of liquid gallium on graphene surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(14): 281–288.
- [83] 蔡诗雅, 李正坤, 刘丁铭, 付华萌, 朱正旺, 王爱民, 李宏, 张宏伟, 李玉海, 张海峰. TiZr基非晶熔体与Ti合金的界面特征和熔体层结构[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(1): 53–60.
- CAI Shi-ya, LI Zheng-kun, LIU Ding-ming, FU Hui-meng, ZHU Zheng-wang, WANG Ai-min, LI Hong, ZHANG Hong-wei, LI Yu-hai, ZHANG Hai-feng. Interfacial characteristics and microstructure of molten layer of TiZr-based metallic glass melt and Ti-based alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 53–60.
- [84] 乔东春, 张海峰, 秦凤香, 李 宏, 丁炳哲, 胡壮麒. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金熔体与不锈钢的润湿行为[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 484–488.
- QIAO Dong-chun, ZHANG Hai-feng, QIN Feng-xiang, LI Hong, DING Bing-zhe, HU Zhuang-qi. Wetting behaviors of molten $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ on 1Cr18Ni9Ti[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 484–488.
- [85] TANG C G, HARROWELL P. Anomalous slow crystal growth of the glass-forming alloy CuZr[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 507–511.
- [86] KIM B J, TERSOFF J, KODAMBAKA S, REUTER M C, STACH E A, ROSS F M. Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth[J]. *Science*, 2008, 322(5904): 1070–1073.
- [87] RAPPAZ M, FRIEDLI J, MARIAUX A, SALGADO-ORDORICA M. The influence of solid-liquid interfacial energy anisotropy on equilibrium shapes, nucleation, triple lines and growth morphologies[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(12): 904–909.
- [88] JONES H. An evaluation of measurements of solid/liquid interfacial energies in metallic alloy systems by the groove profile method[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38A(7): 1563–1569.
- [89] AUER S, FRENKEL D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids[J]. *Nature*, 2001, 409(6823): 1020–1023.
- [90] KOOP T, LUO B P, TSIAI A, PETER T. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions[J]. *Nature*, 2000, 406(6796): 611–614.
- [91] MARQUIS E A, SEIDMAN D N. Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in Al(Sc) alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(11): 1909–1919.
- [92] MATSUMOTO M, SAITO S, OHMINE I. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing[J]. *Nature*, 2002, 416(6879): 409–413.
- [93] WANG L, LIN X, WANG M, HUANG W. Solid-liquid interfacial energy and its anisotropy measurement from double grain boundary grooves[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(1): 1–4.
- [94] BATTEZZATI L. Thermodynamic quantities in nucleation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304: 103–107.
- [95] 杨院生, 李会强, 童文辉. 含原子团簇的Zr基大块非晶合金熔体能量模型[J]. *中国科学 G 辑*, 2007, 37(3): 330–336.
- YANG Yuan-sheng, LI Hui-qiang, TONG Wen-hui. Gibbs energy calculation of liquid Zr-based amorphous alloys with multi-clusters[J]. *Science in China Series G*, 2007, 37(3): 330–336.
- [96] QUESTED T E, GREER A L. Athermal heterogeneous

- nucleation of solidification[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(9): 2683–2692.
- [97] WANG L, LU W, HU Q, XIA M, WANG Y, LI J. Interfacial tuning for the nucleation of liquid AlCu alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 139: 75–85.
- [98] 坚增运, 常芳娥, 马卫红, 严 文, 杨根仓, 周尧和. 金属熔体的形核和过冷度[J]. *中国科学 E 辑*, 2000, 30(1): 9–14.
JIAN Zeng-yun, CHANG Fang-e, MA Wei-hong, YAN Wei, YANG Gen-cang, ZHOU Yao-he. Nucleation and undercooling in liquid alloys[J]. *Science in China Series E*, 2000, 30(1): 9–14.
- [99] JIAN Z Y, JIE W Q. Criterion for judging the homogeneous and heterogeneous nucleation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(2): 391–395.
- [100] 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.
- [101] KABAN I, KOHLER M, RATKE L, HOYER W, MATTERN N, ECKERT J, GREER A L. Interfacial tension, wetting and nucleation in Al-Bi and Al-Pb monotectic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(18): 6880–6889.
- [102] ZHANG J, SHU D, RAO Q L, SUN B D, CHEN G. Nucleation and growth of high purity aluminum grains in directional solidification bulk sample without electromagnetic stirring[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(1): 1–7.
- [103] De PANFILIS S, FILIPPONI A. Nucleation rate of solidification probed by x-ray absorption temperature scans in undercooled liquid metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(1): 562–570.
- [104] FILIPPONI A, Di CICCIO A, De PANFILIS S, GIAMMATTEO P, IESARI F. Crystalline nucleation in undercooled liquid nickel[J]. *Acta Materialia*, 2017, 124: 261–267.
- [105] 刘日平, 景 勤, 孙力玲, 王文魁. $\text{Ge}_{73.7}\text{Ni}_{26.3}$ 合金的原子团簇触发凝固[J]. *金属学报*, 1999, 35(11): 1121–1124.
LIU Ru-ping, JING Qin, SUN Li-ling, WANG Wei-kui. Solidification of $\text{Ge}_{73.7}\text{Ni}_{26.3}$ alloy triggered by Ni, Cu and Si Clusters[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(11): 1121–1124.
- [106] 官万兵, 高玉来, 翟启杰, 徐匡迪. 金属熔体微滴凝固过冷度的 DSC 研究[J]. *科学通报*, 2005, 50(11): 1142–1144.
GUAN Wan-bing, GAO Yu-lai, ZHAI Qi-jie, XU Kuang-di. DSC study on the undercooling of droplet solidification of metal melt[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(11): 1142–1144.
- [107] 严有为, 魏伯康, 林汉同, 梅 志. 化学成分对原位 TiC_p/Fe 复合材料组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(2): 17–22.
YAN You-wei, WEI Bo-kang, LIN Han-tong, MEI Zhi. Effect of chemical composition on microstructure and property of in-situ TiC_p/Fe composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(2): 17–22.
- [108] 严有为, 魏伯康, 傅正义, 林汉同, 袁润章. Fe-Ti-C 熔体中 TiC 颗粒的原位合成及长大过程研究[J]. *金属学报*, 1999, 35(9): 909–912.
YAN You-wei, WEI Bo-kang, FU Zheng-yi, LIN Han-tong, YUAN Run-zhang. Study on the in situ synthesising and growing process of TiC particulates in molten Fe-Ti-C alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(9): 909–912.
- [109] 坚增运, 陈极, 常芳娥, 曾 召, 何 坛, 介万奇. 银凝固过程中亚临界晶核和晶体团簇的分子动力学模拟[J]. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41(6): 731–736.
JIAN Zeng-yun, CHEN Ji, CHANG Fang-e, ZENG Zhao, HE Tan, JIE Wan-qi. Simulation of molecular dynamics of silver subcritical nuclei and crystal clusters during solidification[J]. *Science China: Technological Sciences*, 2011, 41(6): 731–736.
- [110] LIU J, ZHAO J Z, HU Z Q. Kinetic details of the nucleation in supercooled liquid metals[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(3): 031903.
- [111] JREIDINI P, KOCHER G, PROVATAS N. Classical nucleation theory in the phase-field crystal model[J]. *Physical Review E*, 2018, 97(4): 042802.
- [112] GUO C, WANG J, LI J, WANG Z, TANG S. Kinetic pathways and mechanisms of two-step nucleation in crystallization[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(24): 5008–5014.
- [113] GUO C, WANG J, LI J, WANG Z, HUANG Y, GU J, LIN X. Coupling eutectic nucleation mechanism investigated by phase field crystal model[J]. *Acta Materialia*, 2018, 145: 175–185.
- [114] JAKSE N, HENNET L, PRICE D L, KRISHNAN S, KEY T, ARTACHO E, GLORIEUX B, PASTUREL A, SABOUNGI M L. Structural changes on supercooling liquid silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(23): 4734–4736.
- [115] ZHANG S, WANG L-M, ZHANG X, QI L, ZHANG S, MA M, LIU R. Polymorphism in glassy silicon: Inherited from liquid-liquid phase transition in supercooled liquid[J].

- Scientific Reports, 2015, 5: 8590.
- [116] WU W, ZHANG L, LIU S, REN H, ZHOU X, LI H. Liquid-liquid phase transition in nanoconfined silicon carbide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2815–2822.
- [117] PRASAD A, MCDONALD S D, YASUDA H, NOGITA K, STJOHN D H. A real-time synchrotron X-ray study of primary phase nucleation and formation in hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 430: 122–137.
- [118] IQBAL N, VAN DIJK N H, OFFERMAN S E, MORET M P, KATGERMAN L, KEARLEY G J. Real-time observation of grain nucleation and growth during solidification of aluminium alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(10): 2875–2880.
- [119] FARAJI M, WRIGHT J P, KATGERMAN L. In-situ observation of the nucleation kinetics and the mechanism of grain refinement in Al-Si alloys (Part I)[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(9): 1016–1018.
- [120] LIU Y, LIU X, BIAN X. Grain refinement of Mg-Al alloys with $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-SiC/Al}$ master alloy[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(7/8): 1282–1287.
- [121] NIE J, DING H, WU Y, LIU X. Fabrication of titanium diboride-carbon core-shell structure particles and their application as high-efficiency grain refiners of wrought aluminum alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(10): 789–792.
- [122] CHEN Z, KANG H, FAN G, LI J, LU Y, JIE J, ZHANG Y, LI T, JIAN X, WANG T. Grain refinement of hypoeutectic Al-Si alloys with B[J]. *Acta Materialia*, 2016, 120: 168–178.
- [123] ZHANG L L, ZHENG Q J, JIANG H X, ZHAO J Z. Interfacial energy between Al melt and TiB_2 particles and efficiency of TiB_2 particles to nucleate $\alpha\text{-Al}$ [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 160: 25–28.
- [124] ZHU L, QIU F, QIU D, DUAN T T, CHANG F, LI T T, SHU S L, YANG H Y, HE Y, JIANG Q C. Efficient microstructure refinement of Al-Si-Mg alloy manipulated by nanocrystals formed by in-situ crystallization in melt[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 751: 90–98.
- [125] SUN Z, GUO J, SONG X, ZHU Y, LI Y. Effects of Zr addition on the liquid phase separation and the microstructures of Cu-Cr ribbons with 18–22 at.% Cr[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1/2): 243–248.
- [126] WEI X, WANG J P, YANG Z M, SUN Z B, YU D M, SONG X P, DING B J, YANG S. Liquid phase separation of Cu-Cr alloys during the vacuum breakdown[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(25): 7116–7120.
- [127] BAI Z, QIU F, ZHANG T, JIANG Q. A new approach to refine grains in Al alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(6): 796–801.
- [128] SHU D, SUN B, MI J, GRANT P S. A quantitative study of solute diffusion field effects on heterogeneous nucleation and the grain size of alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(5): 2135–2144.
- [129] 刘相法, 乔进国, 刘玉先, 李士同, 边秀房. Al-P 中间合金对共晶和过共晶 Al-Si 合金的变质机制[J]. *金属学报*, 2004(5): 471–476.
- LIU Xiang-fa, QIAO Jin-guo, LIU Yu-xian, LI Shi-tong, BIAN Xiu-fang. Modification performance of the Al-P master alloy for eutectic and hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004(5): 471–476.
- [130] LI C, LIU X F, WU Y Y. Refinement and modification performance of Al-P master alloy on primary Mg_2Si Al-Mg-Si alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1/2): 145–150.
- [131] SUN Q, JIANG H, ZHAO J, HE J. Microstructure evolution during the liquid-liquid phase transformation of Al-Bi alloys under the effect of TiC particles[J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 321–330.
- [132] YU H, CHEN S N, YANG W, ZHANG Y L, CHEN S H. Effects of rare element and pressure on the microstructure and mechanical property of AZ91D alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 479–484.
- [133] 杨伟, 殷海昧, 商景利, 王祥, 刘吕果. SiC 颗粒参与下快冷镁合金异质形核与高温晶粒长大[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(2): 243–250.
- YANG Wei, YIN Hai-mi, SHANG Jing-li, WANG Xiang, LIU Lü-guo. Heterogeneous nucleation and grain growth at high temperature for quenched magnesium alloy containing SiC particle[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(2): 243–250.
- [134] 王立彬, 张程煜, 丁秉钧. W 或 C 添加剂对优化 CuCr25 合金显微组织的作用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(1): 41–44.
- WANG Li-bin, ZHANG Chen-yu, DING Bing-jun. Influence of W or C adding on the microstructure of CuCr25 alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(1): 41–44.
- [135] LIU L, HUANG T, XIONG Y, YANG A, ZHAO Z, ZHANG R, LI J. Grain refinement of superalloy K4169 by addition of refiners: Cast structure and refinement mechanisms[J].

- Materials Science and Engineering A, 2005, 394: 1–8.
- [136] SHU D, SUN B D, LI K, ZHOU Y H. Particle trajectories in aluminium melt flowing in a square channel under an alternating magnetic field generated by a solenoid[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(9): 1385–1390.
- [137] SHU D, SUN B D, WANG J, LI T X, XU Z M, ZHOU Y H. Numerical calculation of the electromagnetic expulsive force upon nonmetallic inclusions in an aluminum melt: Part I. Spherical particles[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(6): 1527–1533.
- [138] LI X, REN Z M, FAUTRELLE Y. Effect of a high axial magnetic field on the microstructure in a directionally solidified Al-Al₂Cu eutectic alloy[J]. Acta Materialia, 2006, 54(20): 5349–5360.
- [139] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. Morphological instability of cell and dendrite during directional solidification under a high magnetic field[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3146–3161.
- [140] JIANG H X, ZHAO J Z. Effect Mechanism of a Direct Current on the Solidification of Immiscible Alloys[J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29(8): 088104.
- [141] LI H, ZHAO J. Directional solidification of an Al-Pb alloy in a static magnetic field[J]. Computational Materials Science, 2009, 46(4): 1069–1075.
- [142] FENG X, ZHAO F, JIA H, LI Y, YANG Y. Numerical simulation of non-dendritic structure formation in Mg-Al alloy solidified with ultrasonic field[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40: 113–119.
- [143] 杨院生, 付俊伟, 罗天骄, 汪 彬, 冯小辉, 童文辉, 李应举. 镁合金低压脉冲磁场晶粒细化[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2639–2649.
- YANG Yuan-sheng, FU Jun-wei, LUO Tian-jiao, WANG Bin, FENG Xiao-hui, TONG Web-hui, LI Ying-ju. Grain refinement of magnesium alloys under low-voltage pulsed magnetic field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2639–2649.
- [144] 冉新天, 任忠鸣, 邓 康, 李 喜, 李伟轩. Al-18%Si合金在梯度强磁场中凝固时初生硅的行为[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 72–78.
- RAN Xin-tian, REN Zhong-ming, DENG Kang, LI Xi, LI Wei-xuan. Behavior of primary Si of Al-18%Si alloy in high gradient magnetic field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 72–78.
- [145] GAO Y L, LI Q S, GONG Y Y, ZHAI Q J. Comparative study on structural transformation of low-melting pure Al and high-melting stainless steel under external pulsed magnetic field[J]. Materials Letters, 2007, 61(18): 4011–4014.
- [146] JIANG H, HE J, ZHAO J. Influence of electric current pulses on the solidification of Cu-Bi-Sn immiscible alloys[J]. Scientific Reports, 2015, 5:
- [147] LU Y, LIU F, YANG G, WANG H, ZHOU Y. Grain refinement in solidification of highly undercooled eutectic Ni-Si alloy[J]. Materials Letters, 2007, 61(4/5): 987–990.
- [148] CHEN Y Z, LIU F, YANG G C, LIU N, YANG C L, ZHOU Y H. Suppression of peritectic reaction in the undercooled peritectic Fe-Ni melts[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(8): 779–782.
- [149] RUAN Y, DAI F P, WEI B. Formation mechanism of the primary faceted phase and complex eutectic structure within an undercooled Ag-Cu-Ge alloy[J]. Applied Physics A, 2011, 104(1): 275–287.
- [150] KALB J A, SPAEPEN F, WUTTIG M. Kinetics of crystal nucleation in undercooled droplets of Sb- and Te-based alloys used for phase change recording[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(5): 054910.
- [151] NISHIYAMA N, INOUE A. Simultaneous and different nucleation modes in undercooled Pd-Cu-Ni-P melts[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375: 359–363.
- [152] YAN N, WANG Z H, RUAN Y, WEI B B. Solute redistribution and micromechanical properties of rapidly solidified multicomponent Ni-based alloys[J]. Science China (Technological Sciences), 2019, 62(3): 472–477.
- [153] WANG H P, YAO W J, WEI B. Remarkable solute trapping within rapidly growing dendrites[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(20): 201905.
- [154] WU Y H, CHANG J, WANG W L, WEI B. Metastable coupled-growth kinetics between primary and peritectic phases of undercooled hypoperitectic Fe_{54.5}Ti_{45.5} alloy[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(15): 154101.
- [155] CHANG J, WANG H P, ZHOU K, WEI B. Rapid dendritic growth and solute trapping within undercooled ternary Ni-5%Cu-5%Mo alloy[J]. Applied Physics A, 2012, 109(1): 139–143.
- [156] HU L, WANG W L, YANG S J, LI L H, GENG D L, WANG L, WEI B. Dendrite growth within supercooled liquid tungsten and tungsten-tantalum isomorphous alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(8): 085901.
- [157] YANG S J, HU L, WANG L, WEI B. Dendritic solidification and thermal expansion of refractory Nb-Zr alloys

- investigated by electrostatic levitation[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(5): 333.
- [158] LI L H, HU L, YANG S J, WANG W L, WEI B. Thermodynamic properties and solidification kinetics of intermetallic Ni_7Zr_2 alloy investigated by electrostatic levitation technique and theoretical calculations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(3): 035902.
- [159] YAN N, GENG D L, HONG Z Y, WEI B. Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al-Ge alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 607: 258–263.
- [160] YAN N, HONG Z Y, GENG D L, WANG W L, WEI B. Phase separation and structure evolution of ternary Al-Cu-Sn immiscible alloy under ultrasonic levitation condition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 544: 6–12.
- [161] LIU X R, CAO C D, WEI B B. Rapid eutectic growth in undercooled Al-Ge alloy under free fall condition[J]. *Chinese Physics*, 2003, 12(11): 1266–1271.
- [162] LIU W, CHANG J, WANG H P. Effect of Microstructure Evolution on Micro/Nano-Mechanical Property of Fe-Co-Ni Ternary Alloys Solidified under Microgravity Condition[J]. *Steel Research International*, 2018, 89(7):
- [163] YANG S J, HU L, WANG L, WEI B. Heterogeneous nucleation and dendritic growth within undercooled liquid niobium under electrostatic levitation condition[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 684: 316–320.
- [164] KELTON K F, LEE G W, GANGOPADHYAY A K, HYERS R W, RATHZ T J, ROGERS J R, ROBINSON M B, ROBINSON D S. First x-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: Demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(19): 195504.
- [165] KIM S U, KOO Y M. Nucleation modes of the drop tube processed Nd70Fe20Al10 droplets[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(6): 975–979.
- [166] WU Y H, WANG W L, CHANG J, WEI B. Evolution kinetics of microgravity facilitated spherical macrosegregation within immiscible alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 808–814.
- [167] ZHANG F, QIN A, LIU S, WANG J, DU Y. Phase equilibria and solidification characteristics of the Al-Sc-Si alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(3): 1644–1658.
- [168] DU Y, CHANG Y A, LIU S H, HUANG B Y, XIE F Y, YANG Y, CHEN S L. Thermodynamic description of the Al-Fe-Mg-Mn-Si system and investigation of microstructure and microsegregation during directional solidification of an Al-Fe-Mg-Mn-Si alloy[J]. *International Journal of Materials Research*, 2005, 96(12): 1351–1362.
- [169] ZENG Y, DU Y, LI H, ZHOU P, LIU S, CHENG K, SUNDMAN B, SCHMID-FETZER R, DREVAL L. Thermodynamic description and solidified microstructure of the Co-Ge system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 480–491.
- [170] MIRKOVIC D, GROBNER J, SCHMID-FETZER R. Solidification paths of multicomponent monotectic aluminum alloys[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(18): 5214–5222.
- [171] D'SOUZA N, DONG H B. Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with an emphasis on last stage solidification[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(1): 41–44.
- [172] ZHAI W, WANG W L, GENG D L, WEI B. A DSC analysis of thermodynamic properties and solidification characteristics for binary Cu-Sn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(19): 6518–6527.
- [173] ZHAI W, ZHOU K, HU L, WEI B. Determination of the enthalpy of fusion and thermal diffusivity for ternary $\text{Cu}_{60-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_{40}$ alloys[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 95: 159–163.
- [174] ZHAI W, WEI B. Liquid phase separation of ternary Al-In-Sn/Ge monotectic type alloys investigated with calorimetric method[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 86: 57–64.
- [175] KALAY Y E, CHUMBLEY L S, ANDERSON I E, NAPOLITANO R E. Characterization of hypereutectic Al-Si powders solidified under far-from equilibrium conditions[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38A(7): 1452–1457.
- [176] WANG J Y, CHEN C L, WANG K N, JIN K X. The effect of the shear flow on directional solidification of SCN-3wt% Salol alloy[J]. *Science in China Series G*, 2009, 52(5): 742–746.
- [177] WANG J Y, CHEN C L, ZHAI W, JIN K X. Periodical oscillating interface in directional growth under shear flow[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(23): 4432–4437.
- [178] WANG J Y, XING H, ZHAI W, JIN K X, CHEN C L. Morphological determination of forced shear flow rate during directional solidification of succinonitrile-1%salol alloy[J]. *Materials Letters*, 2012, 73: 183–186.
- [179] WANG J Y, ZHAI W, JIN K X, CHEN C L. The effect of

- shear flow on the dendritic characteristics[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(15/16): 2448–2451.
- [180] LEE J H, KIM H C, JO C Y, KIM S K, SHIN J H, LIU S, TRIVEDI R. Microstructure evolution in directionally solidified Fe-18Cr stainless steels[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 413: 306–311.
- [181] ROSA D M, SPINELLI J E, FERREIRA I L, GARCIA A. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39A(9): 2161–2174.
- [182] LIN X, HUANG W, FENG J, LI T, ZHOU Y. History-dependent selection of primary cellular/dendritic spacing during unidirectional solidification in aluminum alloys[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(11): 3271–3280.
- [183] PALIWAL M, JUNG I H. The evolution of the growth morphology in Mg-Al alloys depending on the cooling rate during solidification[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4848–4860.
- [184] DONG H B, LEE P D. Simulation of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(3): 659–668.
- [185] CHEN R, DONG S, GUO J, DING H, SU Y, FU H. Investigation of macro/microstructure evolution and mechanical properties of directionally solidified high-Nb TiAl-based alloy[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 492–506.
- [186] HIMEMIYA T, UMEDA T. Three-phase planar eutectic growth models for a ternary eutectic system[J]. *Materials Transactions JIM*, 1999, 40(7): 665–674.
- [187] ZHAI W, WANG B, HU L, WEI B. Ternary eutectic growth during directional solidification of Ag-Cu-Sb alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2015, 95(4): 187–193.
- [188] LU Y, LIU F, YANG G, ZHOU Y. Composite growth in highly undercooled $\text{Ni}_{70.2}\text{Si}_{29.8}$ eutectic alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(24): 241902.
- [189] LU Y P, YANG G C, XI Z Z, WANG H P, ZHOU Y H. Directional solidification of highly undercooled eutectic $\text{Ni}_{78.6}\text{Si}_{21.4}$ alloy[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(12): 1558–1562.
- [190] 崔红保, 郭景杰, 毕维生, 苏彦庆, 吴士平, 傅恒志. 高温梯度下 Al-In 偏晶合金定向凝固组织的演化规律[J]. *金属学报*, 2004, 40(12): 1253–1256.
- CUI Hong-bao, GUO Jing-jie, BI Wei-sheng, SU Yan-qing, WU Shi-ping, FU Hong-zhi. The evolution of unidirectional solidification microstructure of the Al-In monotectic alloys in high temperature gradient[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(12): 1253–1256.
- [191] LUO L S, SU Y Q, GUO J J, LI X Z, YANG H M, FU H Z. Producing well aligned in situ composites in peritectic systems by directional solidification[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6): 061903.
- [192] SU Y, LUO L, LI X, GUO J, YANG H, FU H. Well-aligned in situ composites in directionally solidified Fe-Ni peritectic system[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(23): 231918.
- [193] 骆良顺, 苏彦庆, 郭景杰, 李新中, 傅恒志. 考虑包晶反应的包晶层片共生长模型[J]. *中国科学 G 辑*, 2007, 37(3): 313–321.
- LUO Liang-shun, SU Yan-qing, GUO Jing-jie, LI Xin-zhong, FU Heng-zhi. A simple model for lamellar peritectic coupled growth with peritectic reaction[J]. *Science in China Series G*, 2007, 37(3): 442–450.
- [194] WANG S, LUO L, SU Y, DONG F, GUO J, FU H. Two-phase separated growth and peritectic reaction during directional solidification of Cu-Ge peritectic alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(10): 1372–1377.
- [195] LIU D, LI X, SU Y, PENG P, LUO L, GUO J, FU H. Secondary dendrite arm migration caused by temperature gradient zone melting during peritectic solidification[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(6/7): 2679–2688.
- [196] LIU G, LIU L, ZHAO X, GE B, ZHANG J, FU H. Effects of Re and Ru on the Solidification Characteristics of Nickel-Base Single-Crystal Superalloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42A(9): 2733–2741.
- [197] 何永胜, 郭喜平, 郭海生, 孙志平. 铌硅化物基超高温合金整体定向凝固组织和固/液界面形态演化[J]. *金属学报*, 2009, 45(9): 1035–1041.
- HE Yong-sheng, GUO Xi-ping, GUO Hai-sheng, SUN Zhi-ping. Microstructure and solid/liquid interface morphology evolution of integrally directionally solidified Nb-silicide-based ultrahigh temperature alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(9): 1035–1041.
- [198] 李小飞, 郭喜平. 定向凝固 Nb-Ti-Si 基超高温合金的共晶组织形貌演化[J]. *金属学报*, 2013, 49(7): 853–862.
- LI Xiao-fei, GUO Xi-ping. Eutectic microstructure evolution of directionally solidified Nb-Ti-Si base ultrahigh temperature alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(7): 853–862.
- [199] GUO H, GUO X. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy[J].

- Scripta Materialia, 2011, 64(7): 637–640.
- [200] GUO B, GUO X. Effect of withdrawal rates on microstructures and room temperature fracture toughness in a directionally solidified Nb-Ti-Cr-Si based alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 617: 39–45.
- [201] KANG H, WANG T, LU Y, JIE J, LI X, SU Y, GUO J. Controllable 3D morphology and growth mechanism of quasicrystalline phase in directionally solidified Al-Mn-Be alloy[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(21): 2547–2555.
- [202] 康慧君, 李金玲, 王同敏, 郭景杰. 定向凝固 Al-Mn-Be 合金初生金属间化合物相生长行为及力学性能[J]. 金属学报, 2018, 54(5): 809–823.
- KANG Hui-jun, LI Jin-ling, WANG Tong-min, GUO Jing-jie. Growth behavior of primary intermetallic phases and mechanical properties for directionally solidified Al-Mn-Be alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(5): 809–823.
- [203] CHEN G, PENG Y, ZHENG G, QI Z, WANG M, YU H, DONG C, LIU C T. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 876–882.
- [204] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of planar interface during solidification of dilute binary alloy[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(2): 444–451.
- [205] TRIVEDI R, KURZ W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions[J]. Acta Metallurgica, 1986, 34(8): 1663–1670.
- [206] AZIZ M J. Dissipation-theory treatment of the transition from diffusion-controlled to diffusionless solidification[J]. Applied Physics Letters, 1983, 43(6): 552–554.
- [207] AZIZ M J, KAPLAN T. Continuous growth-model for interface motion during alloy solidification[J]. Acta Metallurgica, 1988, 36(8): 2335–2347.
- [208] SOBOLEV S L. Rapid solidification under local nonequilibrium conditions[J]. Physical Review E, 1997, 55(6): 6845–6854.
- [209] GALENKO P K, DANILOV D A. Linear morphological stability analysis of the solid-liquid interface in rapid solidification of a binary system[J]. Physical Review E, 2004, 69(5): 051608.
- [210] GALENKO P K, DANILOV D A. Model for free dendritic alloy growth under interfacial and bulk phase nonequilibrium conditions[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 197(4): 992–1002.
- [211] DIVENUTI A G, ANDO T. A free dendritic growth model accommodating curved phase boundaries and high Peclet number conditions[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(12): 3047–3056.
- [212] LI J F, YANG G C, ZHOU Y H. Kinetic effect of crystal growth on the absolute stability of a planar interface in undercooled melts[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(11): 1775–1783.
- [213] WANG K, WANG H, LIU F, ZHAI H. Modeling rapid solidification of multi-component concentrated alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(4): 1359–1372.
- [214] WANG K, WANG H, LIU F, ZHAI H. Morphological stability analysis for planar interface during rapidly directional solidification of concentrated multi-component alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 67: 220–231.
- [215] WANG K, WANG H, LIU F, ZHAI H. Modeling dendrite growth in undercooled concentrated multi-component alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 4254–4265.
- [216] LUO S B, WANG W L, CHANG J, XIA Z C, WEI B. A comparative study of dendritic growth within undercooled liquid pure Fe and Fe₅₀Cu₅₀ alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 69: 355–364.
- [217] WU Y H, CHANG J, WANG W L, HU L, YANG S J, WEI B. A triple comparative study of primary dendrite growth and peritectic solidification mechanism for undercooled liquid Fe₅₉Ti₄₁ alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 366–377.
- [218] 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.
- [219] HU L, YANG S J, WANG L, ZHAI W, WEI B. Dendrite growth kinetics of beta Zr phase within highly undercooled liquid Zr-Si hypoeutectic alloys under electrostatic levitation condition[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(16): 164101.
- [220] LI Y F, LI C, WU J, LI H J, LIU Y C, WANG H P. Microstructural feature and evolution of rapidly solidified Ni₃Al-based superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2019, 32(6): 764–770.
- [221] LI Y, LI C, WU J, WU Y, MA Z, YU L, LI H, LIU Y. Formation of multiply twinned martensite plates in rapidly solidified Ni₃Al-based superalloys[J]. Materials Letters, 2019, 250: 147–150.
- [222] 杨伟, 陈寿辉, 张守银, 余欢, 严青松, 蔡长春. 冷却速率对 AZ91D 镁合金非平衡凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 593–599.
- YANG Wei, CHEN Shou-hui, ZHANG Shou-yin, YU Huan,

- YAN Qing-song, CAI Chang-chun. Effect of cooling rate on non-equilibrium solidified microstructure of AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(03): 593–599.
- [223] 柴丽华, 陈玉勇, 刘志光. Y, Nb 对快速凝固 TiAl 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 1976–1981.
- CHAI Li-hua, CHEN Yu-yong, LIU Zhi-guang. Effects of Y and Nb on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified TiAl alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(11): 1976–1980.
- [224] LI J F, ZHOU Y H. Eutectic growth in bulk undercooled melts[J]. Acta Materialia, 2005, 53(8): 2351–2359.
- [225] LIU L, LI J F, ZHOU Y H. Solidification of undercooled eutectic alloys containing a third element[J]. Acta Materialia, 2009, 57(5): 1536–1545.
- [226] LI J F, JIE W Q, ZHAO S, ZHOU Y H. 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, 38A(8): 1806–1816.
- [227] 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.
- [228] LI J F, LI X L, LIU L, LU S Y. Mechanism of anomalous eutectic formation in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic alloy[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(8): 2139–2148.
- [229] WEI X X, LIN X, XU W, HUANG Q S, FERRY M, LI J F, ZHOU Y H. Remelting-induced anomalous eutectic formation during solidification of deeply undercooled eutectic alloy melts[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 44–56.
- [230] LI J F, JIE W Q, YANG G C, ZHOU Y H. Solidification structure formation in undercooled Fe-Ni alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50(7): 1797–1807.
- [231] YING R, BINGBO W. Dendritic and eutectic growth in $\text{Sb}_{60}\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{20}$ ternary alloy[J]. Science in China Series G-Physics Mechanics & Astronomy, 2007, 50(5): 563–571.
- [232] RUAN Y, LU X Y. Abnormal growth relationship between Si and other phases in undercooled Al-Cu-Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 542: 232–235.
- [233] RUAN Y, WEI B. Rapid solidification of undercooled Al-Cu-Si eutectic alloys[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(1): 53–58.
- [234] RUAN Y, WANG X J, CHANG S Y. Two hardening mechanisms in high-level undercooled Al-Cu-Ge alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 91: 183–191.
- [235] RUAN Y, WANG Q Q, CHANG S Y, WEI B. Structural evolution and micromechanical properties of ternary Al-Ag-Ge alloy solidified under microgravity condition[J]. Acta Materialia, 2017, 141: 456–465.
- [236] REN X, FU H, XING J. Formation of Eutectic Borocarbides in High Boron High Speed Steel during Non-Equilibrium Crystallization[J]. Steel Research International, 2019, 90(2): 1800284.
- [237] LEONHARDT M, LÖSER W, LINDENKREUZ H G. Non-equilibrium solidification of undercooled Co-Si melts[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(4): 453–458.
- [238] ZHAI W, WEI B. Direct nucleation and growth of peritectic phase induced by substantial undercooling condition[J]. Materials Letters, 2013, 108: 145–148.
- [239] CHEN Y Z, LIU F, YANG G C, ZHOU Y H. Nonequilibrium effects of primary solidification on peritectic reaction and transformation in undercooled peritectic Fe-Ni alloy[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(6): 1025–1029.
- [240] LIU Y C, LIN X, GUO X F, YANG G C, ZHOU Y H. Direct observation of phase transformation layers in the undercooled hypoperitectic $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{53}$ alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 217(1/2): 211–216.
- [241] LIU Y C, YANG G C, GUO X F, HUANG J, ZHOU Y H. Coupled growth behavior in the rapidly solidified Ti-Al peritectic alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222(3): 645–654.
- [242] KABAN I, KOEHLER M, RATKE L, NOWAK R, SOBCZAK N, MATTERN N, ECKERT J, GREER A L, SOHN S W, KIM D H. Phase separation in monotectic alloys as a route for liquid state fabrication of composite materials[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(24): 8360–8366.
- [243] KABAN I, NOWAK R, SHULESHOVA O, KORPALA B, BRUZDA G, SIEWIOREK A, HAN J H, SOBCZAK N, MATTERN N, ECKERT J. Sessile drop study of Gd-Ti monotectic alloys on ceramic substrates: phase transformations, wetting, and reactivity[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(24): 8381–8386.
- [244] MATTERN N, LÖSER W, ECKERT J. Influence of cooling rate on crystallization and microstructure of the monotectic $\text{Ni}_{54}\text{Nb}_{23}\text{Y}_{23}$ alloy[J]. Philosophical Magazine Letters, 2007, 87(11): 839–846.
- [245] LI Z Q, WANG W L, ZHAI W, WEI B B. Formation

- mechanism of layered microstructure and monotectic cell within rapidly solidified $\text{Fe}_{62.1}\text{Sn}_{27.9}\text{Si}_{10}$ alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(10): 08101.
- [246] SUN Z B, ZHANG C Y, ZHU Y M, YANG Z M, DING B J, SONG X P. Microstructures of melt-spun $\text{Cu}_{100-x}\text{Cr}_x$ ($x=3.4-25$) ribbons[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 361(1/2): 165–168.
- [247] WANG W L, ZHANG X M, QIN H Y, WEI B. Macroscopic phase separation and primary FeSi compound growth within undercooled ternary Fe-Sn-Si monotectic alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2009, 89(11): 683–693.
- [248] ZHANG X, RUAN Y, WANG W, WEI B. Rapid solidification and dendrite growth of ternary Fe-Sn-Ge and Cu-Pb-Ge monotectic alloys[J]. *Science in China Series G-Physics Mechanics & Astronomy*, 2007, 50(4): 491–499.
- [249] VOLLER V R, SUNDARRAJ S. A model of inverse segregation — The role of microporosity[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1995, 38(6): 1009–1018.
- [250] KATO H, CAHOON J R. Inverse segregation in directionally solidified Al-Cu-Ti alloys with equiaxed grains[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1985, 16(4): 579–587.
- [251] NI J, BECKERMANN C. A volume-averaged 2-phase model for transport phenomena during solidification[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1991, 22(3): 349–361.
- [252] ROUSSET P, RAPPAZ M, HANNART B. Modeling of inverse segregation and porosity formation in directionally solidified aluminum alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, 26(9): 2349–2358.
- [253] FLEMINGS M C, NEREO G E. Macrosegregation: Part I [J]. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 1967, 239(9): 1449–1453.
- [254] MINAKAWA S, SAMARASEKERA I V, WEINBERG F. Inverse segregation[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1985, 16(3): 595–604.
- [255] KUBO K, PEHLKE R D. Mathematical-modeling of porosity formation in solidification[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1985, 16(2): 359–366.
- [256] POIRIER D R, YEUM K, MAPLES A L. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminum-rich Al-Cu alloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1987, 18(11): 1979–1987.
- [257] BOEIRA A P, FERREIRA L L, GARCIA A. Modeling of macrosegregation and microporosity formation during transient directional solidification of aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 435: 150–157.
- [258] GAO Z, JIE W, LIU Y, LUO H. Solidification modelling for coupling prediction of porosity and segregation[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 277–286.
- [259] GAO Z, JIE W, LIU Y, ZHENG Y, LUO H. A model for coupling prediction of inverse segregation and porosity for up-vertical unidirectional solidification of Al-Cu alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 514–522.
- [260] ESKIN D G, NADELLA R, KATGERMAN L. Effect of different grain structures on centerline macrosegregation during direct-chill casting[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(6): 1358–1365.
- [261] REN F, WANG J, GE H, LI J, HU Q, NADENDLA H B, XIA M, LI J. A homogeneous billet layer casting fabrication method[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48A(10): 4453–4457.
- [262] 李 军, 王军格, 任凤丽, 葛鸿浩, 胡侨丹, 夏明许, 李建国. 基于成分均匀化的层状铸造方法的实验与模拟研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(1): 118–128.
- LI Jun, WANG Jun-ge, REN Feng-li, GE Hong-hao, HU Qiao-dan, XIA Ming-xu, LI Jian-guo. Experimental and numerical simulation study on layer casting method for composition homogeneity on ingot casting[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(1): 118–128.
- [263] LIANG Y J, CHENG X, WANG H M. A new microsegregation model for rapid solidification multicomponent alloys and its application to single-crystal nickel-base superalloys of laser rapid directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2016, 118: 17–27.
- [264] CHEN L Q. Phase-field models for microstructure evolution[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2002, 32: 113–140.
- [265] ASTA M, BECKERMANN C, KARMA A, KURZ W, NAPOLITANO R, PLAPP M, PURDY G, RAPPAZ M, TRIVEDI R. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(4): 941–971.
- [266] KARMA A. Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(11): 115701.
- [267] STEINBACH I. Why solidification? Why phase-field?[J]. *JOM*, 2013, 65(9): 1096–1102.
- [268] BECKERMANN C, DIEPERS H J, STEINBACH I, KARMA A, TONG X. Modeling melt convection in phase-field simulations of solidification[J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 154(2): 468–496.

- [269] PROVATAS N, WANG Q Y, HAATAJA M, GRANT M. Seaweed to dendrite transition in directional solidification[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(15): 155502.
- [270] TANG S, WANG J C, SVENDSEN B, RAABE D. Competitive bcc and fcc crystal nucleation from non-equilibrium liquids studied by phase-field crystal simulation[J]. *Acta Materialia*, 2017, 139: 196–204.
- [271] LI J J, WANG J C, XU Q, YANG G C. Comparison of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) kinetics with a phase field simulation for polycrystalline solidification[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(3): 825–832.
- [272] TANG S, WANG Z, GUO Y, WANG J, YU Y, ZHOU Y. Orientation selection process during the early stage of cubic dendrite growth: A phase-field crystal study[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(15): 5501–5507.
- [273] WANG Z J, LI J J, WANG J C, ZHOU Y H. Phase field modeling the selection mechanism of primary dendritic spacing in directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(5): 1957–1964.
- [274] LI J, WANG Z, WANG Y, WANG J. Phase-field study of competitive dendritic growth of converging grains during directional solidification[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(4): 1478–1493.
- [275] YU H L, LI J J, LIN X, WANG L L, HUANG W D. Anomalous overgrowth of converging dendrites during directional solidification[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 402: 210–214.
- [276] XING H, DONG X L, CHEN C L, WANG J Y, DU L F, JIN K X. Phase-field simulation of tilted growth of dendritic arrays during directional solidification[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 90: 911–921.
- [277] XING H, DONG X, WANG J, JIN K. Orientation dependence of columnar dendritic growth with sidebranching behaviors in directional solidification: Insights from phase-field simulations[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(4): 1547–1559.
- [278] XING H, ZHANG L, SONG K, CHEN H, JIN K. Effect of interface anisotropy on growth direction of tilted dendritic arrays in directional solidification of alloys: Insights from phase-field simulations[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 104: 607–614.
- [279] XING H, ANKIT K, DONG X, CHEN H, JIN K. Growth direction selection of tilted dendritic arrays in directional solidification over a wide range of pulling velocity: A phase-field study[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 117: 1107–1114.
- [280] THEVOZ P, DESBIOLLES J L, RAPPAPAZ M. Modeling of equiaxed microstructure formation in casting[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1989, 20(2): 311–322.
- [281] BELTRAN-SANCHEZ L, STEFANESCU D M. A quantitative dendrite growth model and analysis of stability concepts[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35A(8): 2471–2485.
- [282] SEKERKA R F. Morphology: from sharp interface to phase field models[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(4): 530–540.
- [283] NASTAC L. Numerical modeling of solidification morphologies and segregation patterns in cast dendritic alloys[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(17): 4253–4262.
- [284] BELTRAN-SANCHEZ L, STEFANESCU D M. Growth of solutal dendrites: A cellular automaton model and its quantitative capabilities[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(2): 367–382.
- [285] SUN D, ZHU M, PAN S, RAABE D. Lattice Boltzmann modeling of dendritic growth in a forced melt convection[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(6): 1755–1767.
- [286] ZHU M F, HONG C P. Modeling of microstructure evolution in regular eutectic growth[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(15): 155428.
- [287] ZHU M F, HONG C P. Modeling of irregular eutectic microstructures in solidification of Al-Si alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(5): 1555–1563.
- [288] FANG H, TANG Q, ZHANG Q, GU T, ZHU M. Modeling of microstructure and microsegregation formation during solidification of Al-Si-Mg alloys[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 133: 371–381.
- [289] ZHU M, ZHANG L, ZHAO H, STEFANESCU D M. Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons[J]. *Acta Materialia*, 2015, 84: 413–425.
- [290] MATHIESEN R H, ARNBERG L, MO F, WEITKAMP T, SNIGIREV A. Time resolved X-ray imaging of dendritic growth in binary alloys[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(24): 5062–5065.
- [291] GIBBS J W, TOURET D, GIBBS P J, IMHOFF S D, GIBBS M J, WALKER B A, FEZZAA K, CLARKE A J. In situ X-ray observations of dendritic fragmentation during directional solidification of a Sn-Bi alloy[J]. *JOM*, 2016, 68(1): 170–177.

- [292] LI B, BRODY H D, KAZIMIROV A. Real-time observation of dendrite coarsening in Sn-13%Bi alloy by synchrotron microradiography[J]. *Physical Review E*, 2004, 70(6): 062602.
- [293] THI H N, REINHART G, BUFFET A, SCHENK T, MANGELINCK-NOEL N, JUNG H, BERGEON N, BILLIA B, HARTWIG J, BARUCHEL J. In situ and real-time analysis of TGZM phenomena by synchrotron X-ray radiography[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(11): 2906–2914.
- [294] MATHIESEN R H, ARNBERG L, BLEUET P, SOMOGYI A. Crystal fragmentation and columnar-to-equiaxed transitions in Al-Cu studied by synchrotron X-ray video microscopy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(8): 2515–2524.
- [295] BOGNO A, NGUYEN-THI H, BUFFET A, REINHART G, BILLIA B, MANGELINCK-NOEL N, BERGEON N, BARUCHEL J, SCHENK T. Analysis by synchrotron X-ray radiography of convection effects on the dynamic evolution of the solid-liquid interface and on solute distribution during the initial transient of solidification[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(11): 4356–4365.
- [296] JIA Y, HUANG H, FU Y, ZHU G, SHU D, SUN B, STJOHN D H. An in situ investigation of the solute suppressed nucleation zone in an Al-15 wt% Cu alloy inoculated by Al-Ti-B[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 167: 6–10.
- [297] LU W, ZHANG S, ZHANG W, HU Q, YU J, FU Y, LI J. A Full View of the Segregation Evolution in Al-Bi Immiscible Alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(6): 2701–2705.
- [298] LU W, ZHANG S, ZHANG W, KAPTAY G, YU J, FUE Y, LI J. Direct observation of the segregation driven by bubble evolution and liquid phase separation in Al-10 wt.% Bi immiscible alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 102: 19–22.
- [299] WANG T, XU J, XIAO T, XIE H, LI J, LI T, CAO Z. Evolution of dendrite morphology of a binary alloy under an applied electric current: An in situ observation[J]. *Physical Review E*, 2010, 81(4): 042601.
- [300] ZHU J, WANG T, CAO F, HUANG W, FU H, CHEN Z. Real time observation of equiaxed growth of Sn-Pb alloy under an applied direct current by synchrotron microradiography[J]. *Materials Letters*, 2012, 89: 137–139.
- [301] YANG F, CHEN Z, CAO F, FAN R, KANG H, HUANG W, YUAN Q, XIAO T, FU Y, WANG T. Grain nucleation and growth behavior of a Sn-Pb alloy affected by direct current: An in situ investigation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(10): 1134–1140.
- [302] WANG T, CAO F, ZHOU P, KANG H, CHEN Z, FU Y, XIAO T, HUANG W, YUAN Q. Study on diffusion behavior and microstructural evolution of Al/Cu bimetal interface by synchrotron X-ray radiography[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616: 550–555.
- [303] WANG T, ZHU Y Y, ZHANG S Q, TANG H B, WANG H M. Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 505–513.
- [304] LI J, CHENG X, LIU D, ZHANG S Q, LI Z, HE B, WANG H M. Phase evolution of a heat-treatable aluminum alloy during laser additive manufacturing[J]. *Materials Letters*, 2018, 214: 56–59.
- [305] RAN X, LIU D, LI A, WANG H, TANG H, CHENG X. Microstructure characterization and mechanical behavior of laser additive manufactured ultrahigh-strength AerMet100 steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 663: 69–77.
- [306] WU Y, CHENG X, ZHANG S, LIU D, WANG H. Microstructure and phase evolution in gamma-TiAl/Ti₂AlNb dual alloy fabricated by direct metal deposition[J]. *Intermetallics*, 2019, 106: 26–35.
- [307] YANG S, HUANG W D, LIU W J, ZHONG M L, ZHOU Y H. Development of microstructures in laser surface remelting of DD2 single crystal[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(2): 315–325.
- [308] LIN X, YUE T M, YANG H O, HUANG W D. Microstructure and phase evolution in laser rapid forming of a functionally graded Ti-Rene88DT alloy[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1901–1915.
- [309] LIN X, CAO Y Q, WANG Z T, CAO J, WANG L L, HUANG W D. Regular eutectic and anomalous eutectic growth behavior in laser remelting of Ni-30wt%Sn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 126: 210–220.
- [310] ZIMMERMANN G, STURZ L, BILLIA B, MANGELINCK-NOEL N, THI H N, GANDIN C A, BROWNE D J, MIRIHANAGE W U. Investigation of columnar-to-equiaxed transition in solidification processing of AlSi alloys in microgravity-The CETSOL project[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2011, 327: 012003.
- [311] YOKOYAMA E, YOSHIZAKI I, SHIMAOKA T, SONE T, KIYOTA T, FURUKAWA Y. Measurements of growth rates

- of an ice crystal from supercooled heavy water under microgravity conditions: Basal face growth rate and tip velocity of a dendrite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(27): 8739–8745.
- [312] YOSHIKAWA I, ISHIKAWA T, ADACHI S, YOKOYAMA E, FURUKAWA Y. Precise measurements of dendrite growth of ice crystals in microgravity[J]. *Microgravity Science and Technology*, 2012, 24(4): 245–253.
- [313] BERGEON N, RAMIREZ A, CHEN L, BILLIA B, GU J, TRIVEDI R. Dynamics of interface pattern formation in 3D alloy solidification: First results from experiments in the DECLIC directional solidification insert on the International Space Station[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(19): 6191–6202.
- [314] BERGEON N, TOURRET D, CHEN L, DEBIERRE J M, GUERIN R, RAMIREZ A, BILLIA B, KARMA A, TRIVEDI R. Spatiotemporal dynamics of oscillatory cellular patterns in three-dimensional directional solidification[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(22): 226102.
- [315] LI W, JIANG H, ZHANG L, LI S, HE J, ZHAO J, AI F. Solidification of Al-Bi-Sn immiscible alloy under microgravity conditions of space[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 426–431.
- [316] HAN X J, WANG N, WEI B. Rapid eutectic growth under containerless condition[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 778–780.
- [317] YAO W J, WEI B. Nucleation and growth of beta Cu₃Sb intermetallic compound in undercooled Cu-31% Sb eutectic alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 366(1/2): 165–170.
- [318] LUO S B, WANG W L, XIA Z C, WEI B. Theoretical prediction and experimental observation for microstructural evolution of undercooled nickel-titanium eutectic type alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 692: 265–273.
- [319] WANG N, WEI B. Rapid crystallization and growth mechanisms of highly undercooled Ag-Cu-Ge ternary alloy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 247(3/4): 576–586.
- [320] DAI F P, XIE W J, WEI B. Spherical ternary eutectic cells formed during free fall[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2009, 89(3): 170–177.
- [321] LU X Y, CAO C D, WEI B B. Phase selection and microstructure evolution of undercooled Fe-Cu peritectic alloy[J]. *Progress in Natural Science*, 1999, 9(4): 286–296.
- [322] LU X Y, CAO C D, KOLBE M, WEI B, HERLACH D M. Microstructure analysis of Co-Cu alloys undercooled prior to solidification[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375: 1101–1104.
- [323] LU X Y, WANG W L, ZHAI W. Ternary eutectic and peritectic solidification of undercooled liquid Fe-Mo-Si alloys[J]. *Materials Characterization*, 2015, 110: 252–257.
- [324] LI L, LU X, CAO C, DAI F. Solidification microstructure and phase constitution of Fe-7.5% Mo-16.5% Si ternary quasiperitectic alloy[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(16): 1674–1678.
- [325] 鲁晓宇, 廖 霜, 阮 莹, 代富平. 快速凝固 Ti-Cu-Fe 合金的相组成与组织演变规律[J]. *物理学报*, 2012, 61(21): 352–358.
- LU Xiao-yu, LIAO Shuang, RUAN Ying, DAI Fu-ping. Phase constitution and microstructure evolution of rapidly solidified Ti-Cu-Fe alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(21): 352–358.
- [326] RUAN Y, WANG X J, LU X Y. Pseudobinary eutectics in Cu-Ag-Ge alloy droplets under containerless condition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 563: 85–90.
- [327] RUAN Y, XIE W J. Peri-eutectic solidification and complicated microstructural evolution of liquid undercooled Cu-Ag-Sb alloy[J]. *Intermetallics*, 2012, 31: 232–241.
- [328] LUO B C, LIU X R, WEI B. Macroscopic liquid phase separation of Fe-Sn immiscible alloy investigated by both experiment and simulation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(5): 053523.
- [329] WANG W L, WU Y H, LI L H, GENG D L, WEI B. Dynamic evolution process of multilayer core-shell microstructures within containerlessly solidifying Fe₃₀Sn₅₀ immiscible alloy[J]. *Physical Review E*, 2016, 93(3): 032603.
- [330] WANG W L, LI Z Q, WEI B. Macrosegregation pattern and microstructure feature of ternary Fe-Sn-Si immiscible alloy solidified under free fall condition[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(14): 5482–5493.
- [331] XIE W J, CAO C D, LU Y J, WEI B. Levitation of iridium and liquid mercury by ultrasound[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(10): 104304.
- [332] HONG Z Y, XIE W J, WEI B. Acoustic levitation with self-adaptive flexible reflectors[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(7): 074904.
- [333] LU Y J, XIE W J, WEI B B. Rapid growth of ice dendrite in acoustically levitated and highly undercooled water[J].

- Chinese Physics Letters, 2002, 19(10): 1543–1546.
- [334] LU Y J, XIE W J, WEI B B. Heterogeneous nucleation induced by capillary wave during acoustic levitation[J]. Chinese Physics Letters, 2003, 20(8): 1383–1386.
- [335] LU Y J, XIE W J, WEI B. Observation of ice nucleation in acoustically levitated water drops[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(18): 184107.
- [336] XIE W J, CAO C D, LU Y J, WEI B. Eutectic growth under acoustic levitation conditions[J]. Physical Review E, 2002, 66(6): 061601.
- [337] GENG D L, XIE W J, YAN N, WEI B. Surface waves on floating liquids induced by ultrasound field[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(4): 041604.
- [338] GENG D L, XIE W J, WEI B. Containerless solidification of acoustically levitated Ni-Sn eutectic alloy[J]. Applied Physics A, 2012, 109(1): 239–244.
- [339] HONG Z, LU Y, XIE W, WEI B. The liquid phase separation of Bi-Ga hypermonotectic alloy under acoustic levitation condition[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(11): 1446–1450.
- [340] WANG W L, WU Y H, LU X Y, WEI B B. A videographic study of dynamic phase separation for immiscible solutions under acoustic levitation condition[J]. Chinese Physics Letters, 2016, 33(12): 124303.
- [341] 杜人君, 解文军. 声悬浮条件下环己烷液滴的蒸发凝固[J]. 物理学报, 2011, 60(11): 394–399.
- DU Ren-jun, XIE Wen-jun. Evaporation induced solidification of cyclohexane drops under acoustic levitation condition[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(11): 114302.
- [342] CAI X, WANG H P, LU P, WEI B. Optimized electromagnetic fields levitate bulk metallic materials[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(5): 2252–2260.
- [343] 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 Xiao, WANG Hai-peng, WEI Bing-bo. Precise control of electromagnetic levitation for 3-D bulk metallic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 2288–2295.
- [344] CAI X, WANG H P, LI M X, WU Y H, WEI B. A CFD Study Assisted with Experimental Confirmation for Liquid Shape Control of Electromagnetically Levitated Bulk Materials[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(2): 688–699.
- [345] LU P, WANG H P. Observation of the transition from primary dendrites to coupled growth induced by undercooling within Ni-Zr hyperperitectic alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 137: 31–35.
- [346] LU P, WANG H P. Effects of Undercooling and Cooling Rate on Peritectic Phase Crystallization Within Ni-Zr Alloy Melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(2): 499–508.
- [347] LU P, WANG H P, WEI B. Competitive nucleation and growth between the primary and peritectic phases of rapidly solidifying Ni-Zr hypoperitectic alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50(2): 789–803.
- [348] WANG L, HU L, YANG S J, WEI B. Liquid state property and intermetallic compound growth of Zr_2Ni alloy investigated under electrostatic levitation condition[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 711: 227–230.
- [349] LOH B G, LEE D R, KWON K. Acoustic streaming pattern induced by longitudinal ultrasonic vibration in an open channel using particle imaging velocimetry[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(18): 2367–2369.
- [350] PUGA H, BARBOSA J, GABRIEL J, SEABRA E, RIBEIRO S, PROKIC M. Evaluation of ultrasonic aluminium degassing by piezoelectric sensor[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(6): 1026–1033.
- [351] BARBOSA J, PUGA H, OLIVEIRA J, RIBEIRO S, PROKIC M. Physical modification of intermetallic phases in Al-Si-Cu alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 1163–1170.
- [352] ESKIN G I. Broad prospects for commercial application of the ultrasonic (cavitation) melt treatment of light alloys[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3): 319–325.
- [353] ATAMANENKO T V, ESKIN D G, ZHANG L, KATGERMAN L. Criteria of grain refinement induced by ultrasonic melt treatment of aluminum alloys containing Zr and Ti[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41A(8): 2056–2066.
- [354] ESKIN D G, TZANAKIS I, WANG F, LEBON G S B, SUBROTO T, PERICLEOUS K, MI J. Fundamental studies of ultrasonic melt processing[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 52: 455–467.
- [355] CHOW R, BLINDT R, KAMP A, GROCUIT P, CHIVERS R. The microscopic visualisation of the sonocrystallisation of ice using a novel ultrasonic cold stage[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(3/4): 245–250.
- [356] KIM T H, KIM H Y. Disruptive bubble behaviour leading to

- microstructure damage in an ultrasonic field[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014, 750: 355–371.
- [357] WANG B, TAN D, LEE T L, KHONG J C, WANG F, ESKIN D, CONNOLLEY T, FEZZAA K, MI J. Ultrafast synchrotron X-ray imaging studies of microstructure fragmentation in solidification under ultrasound[J]. *Acta Materialia*, 2018, 144: 505–515.
- [358] FUSTER D, CONOIR J M, COLONIUS T. Effect of direct bubble-bubble interactions on linear-wave propagation in bubbly liquids[J]. *Physical Review E*, 2014, 90(6): 063010.
- [359] LOUISNARD O. A viable method to predict acoustic streaming in presence of cavitation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 518–524.
- [360] TRUJILLO F J. A strict formulation of a nonlinear Helmholtz equation for the propagation of sound in bubbly liquids. Part I: Theory and validation at low acoustic pressure amplitudes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 47: 75–98.
- [361] 马立群, 陈 锋, 舒光冀. 用高能超声法制备微细颗粒增强金属基复合材料[J]. *材料研究学报*, 1995, 9(4): 372–375. MA Li-qun, CHEN Feng, SHU Guang-ji. Preparation of fine particulated metal-matrix composites by high intensity ultrasound[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1995, 9(4): 372–375.
- [362] 陈 锋, 舒光冀, 马立群, 何德坪. 高能超声作用下数种金属基复合材料的制备及机制[J]. *复合材料学报*, 1998, 15(3): 13–17. CHEN Feng, SHU Guang-ji, MA Li-qun, HE De-ping. Preparation of several types of metal matrix composites in high intensity ultrasonic field[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1998, 15(3): 12–16.
- [363] GAO D, LI Z, HAN Q, ZHAI Q. Effect of ultrasonic power on microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 502(1/2): 2–5.
- [364] HEN R, ZHENG D, MA T, DING H, SU Y, GUO J, FU H. Effects and mechanism of ultrasonic irradiation on solidification microstructure and mechanical properties of binary TiAl alloys[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 38: 120–133.
- [365] CHEN R, ZHENG D, MA T, DING H, SU Y, GUO J, FU H. Effects of ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical properties of high alloying TiAl[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41463.
- [366] HUANG H J, SHU D, FU Y A, WANG J, SUN B D. Synchrotron radiation X-ray imaging of cavitation bubbles in Al-Cu alloy melt[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(4): 1275–1278.
- [367] ZHAI W, HONG Z, XIE W, WEI B. Dynamic solidification of Sn-38.1% Pb eutectic alloy within ultrasonic field[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(1): 89–95.
- [368] ZHAI W, HONG Z Y, WEN X L, GENG D L, WEI B. Microstructural characteristics and mechanical properties of peritectic Cu-Sn alloy solidified within ultrasonic field[J]. *Materials & Design*, 2015, 72: 43–50.
- [369] ZHAI W, LIU H M, WEI B. Liquid phase separation and monotectic structure evolution of ternary Al_{62.6}Sn_{28.5}Cu_{8.9} immiscible alloy within ultrasonic field[J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 221–224.
- [370] ZHAI W, LIU H M, HONG Z Y, XIE W J, WEI B. A numerical simulation of acoustic field within liquids subject to three orthogonal ultrasounds[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 130–135.
- [371] ZHAI W, WANG B J, LIU H M, HU L, WEI B. Three orthogonal ultrasounds fabricate uniform ternary Al-Sn-Cu immiscible alloy[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36718.
- [372] NAKADA M, SHIOHARA Y, FLEMINGS M C. Modification of solidification structures by pulse electric discharging[J]. *Isij International*, 1990, 30(1): 27–33.
- [373] LIAO X, ZHAI Q, LUO J, CHEN W, GONG Y. Refining mechanism of the electric current pulse on the solidification structure of pure aluminum[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(9): 3103–3109.
- [374] LI J, MA J, GAO Y, ZHAI Q. Research on solidification structure refinement of pure aluminum by electric current pulse with parallel electrodes[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 490(1/2): 452–456.
- [375] MA J, LI J, GAO Y, ZHAI Q. Grain refinement of pure Al with different electric current pulse modes[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(1): 142–144.
- [376] RAEBIGER D, ZHANG Y, GALINDO V, FRANKE S, WILLERS B, ECKERT S. The relevance of melt convection to grain refinement in Al-Si alloys solidified under the impact of electric currents[J]. *Acta Materialia*, 2014, 79: 327–338.
- [377] ZHANG L, LIU H, LI N, WANG J, ZHANG R, XING H, SONG K. The relevance of forced melt flow to grain refinement in pure aluminum under a low-frequency alternating current pulse[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(3): 396–404.

- [378] JIANG H, HE J, ZHAO J. Influence of electric current pulses on the solidification of Cu-Bi-Sn immiscible alloys[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12680.
- [379] GONG Y Y, LUO J, JING J X, XIA Z Q, ZHAI Q J. Structure refinement of pure aluminum by pulse magneto-oscillation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 497(1/2): 147–152.
- [380] LIANG D, LIANG Z, ZHAI Q, WANG G, STJOHN D H. Nucleation and grain formation of pure Al under Pulsed Magneto-Oscillation treatment[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 48–50.
- [381] WANG Q, LIU T, GAO A, ZHANG C, WANG C, HE J. A novel method for in situ formation of bulk layered composites with compositional gradients by magnetic field gradient[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(12): 1087–1090.
- [382] WU M, LIU T, DONG M, SUN J, DONG S, WANG Q. Directional solidification of Al-8 wt. % Fe alloy under high magnetic field gradient[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(6): 064901.
- [383] 王忠英, 王强, 王春江, 刘铁, 张超, 娄长胜, 赫冀成. 强磁场下不同溶质含量过共晶 Al-Ni 合金凝固组织中 Al_3Ni 初生相的定向排列[J]. *中国科学 E 辑*, 2009, 39(5): 968–973.
- WANG Zong-ying, WANG Qiang, WANG Chun-jiang, LIU Tie, ZHANG Chao, LOU Chang-sheng, HE Ji-cheng. Alignment of primary Al_3Ni phases in hypereutectic Al-Ni alloys with various compositions under high magnetic fields[J]. *Science in China Series E*, 2009, 39(5): 968–973.
- [384] WANG Q, LIU Y, LIU T, GAO P, WANG K, HE J. Magnetostriction of TbFe_2 -based alloy treated in a semi-solid state with a high magnetic field[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 132406.
- [385] REN Z, LI X, SUN Y, GAO Y, DENG K, ZHONG Y. Influence of high magnetic field on peritectic transformation during solidification of Bi-Mn alloy[J]. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2006, 30(3): 277–285.
- [386] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z. Influence of thermoelectric effects on the solid-liquid interface shape and cellular morphology in the mushy zone during the directional solidification of Al-Cu alloys under a magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(11): 3803–3813.
- [387] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z. Influence of an axial high magnetic field on the liquid-solid transformation in Al-Cu hypoeutectic alloys and on the microstructure of the solid[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1377–1386.
- [388] LI X, GAGNOUD A, FAUTRELLE Y, REN Z, MOREAU R, ZHANG Y, ESLING C. Dendrite fragmentation and columnar-to-equiaxed transition during directional solidification at lower growth speed under a strong magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(8): 3321–3332.
- [389] WANG J, FAUTRELLE Y, REN Z M, NGUYEN-THI H, ABOU JAOUDE G S, REINHART G, MANGELINCK-NOEL N, LI X, KALDRE I. Thermoelectric magnetic flows in melt during directional solidification[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(12): 121916.
- [390] LI Y J, TAO W Z, YANG Y S. Grain refinement of Al-Cu alloy in low voltage pulsed magnetic field[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212(4): 903–909.
- [391] LI Y, TENG Y, FENG X, YANG Y. Effects of Pulsed Magnetic Field on Microsegregation of Solute Elements in a Ni-Based Single Crystal Superalloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(1): 105–110.
- [392] POLLOCK T M. Weight loss with magnesium alloys[J]. *Science*, 2010, 328(5981): 986–987.
- [393] HIRSCH J, AL-SAMMAN T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 818–843.
- [394] CHOUDHURI D, SRINIVASAN S G, GIBSON M A, ZHENG Y, JAEGER D L, FRASER H L, BANERJEE R. Exceptional increase in the creep life of magnesium rare-earth alloys due to localized bond stiffening[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 2000.
- [395] PAN F, CHEN X, YAN T, LIU T, MAO J, LUO W, WANG Q, PENG J, TANG A, JIANG B. A novel approach to melt purification of magnesium alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2016, 4(1): 8–14.
- [396] ZENG X Q, WANG Q D, LU Y H, DING W J, ZHU Y P, ZHAI C Q, LU C, XU X P. Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2001, 301(2): 154–161.
- [397] ZENG X Q, WANG Q D, LU Y Z, DING W J, LU C, ZHU Y P, ZHAI C Q, XU X P. Study on ignition proof magnesium alloy with beryllium and rare earth additions[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43(5): 403–409.
- [398] WANG Y X, ZENG X Q, DING W J. Effect of Al-4Ti-5B master alloy on the grain refinement of AZ31 magnesium

- alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(2): 269–273.
- [399] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, GAO X, NIE J F, DING W J. Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250 degrees C[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 421(1/2): 309–313.
- [400] HE S M, ZENG X Q, PENG L M, GAO X, NIE J F, DING W J. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427(1/2): 316–323.
- [401] SHI X, LIU Y, LU J, WILLIAMS R E A, LI D, ZENG X, LUO A A. Formation of a new incoherent twin boundary in a Mg-3Gd alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 112: 136–139.
- [402] YANG M, PAN F, CHENG R, TANG A. Effects of solutionized Al-10Sr master alloys on grain refinement of AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461(1/2): 298–303.
- [403] YU Z, TANG A, ZHANG L, PAN F. Effect of microalloying with titanium on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. *Materials Science and Technology*, 2014, 30(12): 1441–1446.
- [404] WU Z, WANG J, WANG H, MA S, HUANG S, LI S, PAN F. Enhanced damping capacities of Mg-Ce alloy by the special microstructure with parallel second phase[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(9): 941–946.
- [405] JIANG Z, JIANG B, ZENG Y, DAI J, PAN F. Role of Al modification on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-6Ce alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 645: 57–64.
- [406] 吕滨江, 彭建, 韩 韡, 汤爱涛, 潘复生. 水冷对普通铸造 Mg-Zn-Zr-Y 镁合金准晶相形成的影响及铸态组织研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(7): 1643–1648.
- LÜ Bing-jiang, PENG Jian, HAN Wei, TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. Effects of water-cooling on quasicrystal formation of as-cast Mg-Zn-Zr-Y alloys and the microstructure[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(7): 1643–1648.
- [407] 潘复生, 吴国华, 等. 新型合金材料—镁合金[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2017.
- PAN Fu-sheng, WU Guo-hua, et. al. New metallic alloy materials—magnesium alloy[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 2017.
- [408] PAN H, QIN G, XU M, FU H, REN Y, PAN F, GAO Z, ZHAO C, YANG Q, SHE J, SONG B. Enhancing mechanical properties of Mg-Sn alloys by combining addition of Ca and Zn[J]. *Materials & Design*, 2015, 83: 736–744.
- [409] PAN H, QIN G, REN Y, WANG L, SUN S, MENG X. Achieving high strength in indirectly-extruded binary Mg-Ca alloy containing Guinier-Preston zones[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 630: 272–276.
- [410] ZHANG A, KANG R, WU L, PAN H, XIE H, HUANG Q, LIU Y, AI Z, MA L, REN Y, QIN G. A new rare-earth-free Mg-Sn-Ca-Mn wrought alloy with ultra-high strength and good ductility[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2019, 754: 269–274.
- [411] AYMAN E, JUNKO U, KATSUYOSHI K. Application of rapid solidification powder metallurgy to the fabrication of high-strength, high-ductility Mg-Al-Zn-Ca-La alloy through hot extrusion[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 273–282.
- [412] DING X, CHEN R, JIN Y, CHEN X, GUO J, SU Y, DING H, FU H. Activation mechanism and dehydrogenation behavior in bulk hypo/hyper-eutectic Mg-Ni alloy[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 158–165.
- [413] CHEN R, DING X, CHEN X, LI X, GUO J, SU Y, DING H, FU H. Tunable eutectic structure and de-/hydrogenation behavior via Cu substitution in Mg-Ni alloy[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 186–194.
- [414] GASKEY B, MCCUE I, CHUANG A, ERLEBACHER J. Self-assembled porous metal-intermetallic nanocomposites via liquid metal dealloying[J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 293–300.
- [415] HERNANDEZ-NAVA E, SMITH C J, DERGUTI F, TAMMAS-WILLIAMS S, LEONARD F, WITHERS P J, TODD I, GOODALL R. The effect of density and feature size on mechanical properties of isostructural metallic foams produced by additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2015, 85: 387–395.
- [416] LU T J, HESS A, ASHBY M F. Sound absorption in metallic foams[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(11): 7528–7539.
- [417] SCHAEGLER T A, JACOBSEN A J, TORRENTS A, SORENSEN A E, LIAN J, GREER J R, VALDEVIT L, CARTER W B. Ultralight Metallic Microlattices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 962–965.
- [418] SCHROERS J, VEAZEY C, JOHNSON W L. Amorphous metallic foam[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(3): 370–372.
- [419] 张华伟, 李言祥. 金属熔体中气泡形核的理论分析[J]. *物理学报*, 2007, 56(8): 4864–4871.
- ZHANG Hua-wei, LI Yan-xiang. Study on bubble nucleation

- in liquid metal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(8): 4864–4871.
- [420] 张华伟, 李言祥, 刘 源. 固/气共晶定向凝固中的工艺判据[J]. *金属学报*, 2007, 43(6): 589–594.
- ZHANG Hua-wei, LI Yan-xiang, LIU Yuan. The critical processing conditions for directional solidification of solid/gas eutectics[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(6): 589–594.
- [421] HE Y, LI Y, ZHANG H, LIU Y. Influence of withdrawing speed on the porous structures of Gasar ingots fabricated by Bridgman method[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 245: 106–114.
- [422] LIU X, LI Y, HE Y. Fabrication of High-Porosity Lotus-Type Porous Aluminum in Vacuum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(3): 1264–1272.
- [423] ZHANG X, LI Y, LIU Y, ZHANG H. Fabrication of a bimodal micro/nanoporous metal by the Gasar and dealloying processes[J]. *Materials Letters*, 2013, 92: 448–451.
- [424] 尚金堂, 何德坪. 铝合金熔体中球形泡沫的生长[J]. *中国科学 B 辑*, 2005, 35(3): 212–219.
- SHANG Jin-tang, HE De-ping. Growth of spherical bubble in aluminium alloy melt[J]. *Science in China Series B*, 2005, 35(3): 212–219.
- [425] HE S Y, JIANG Z R, DAI G, ZHANG Y, GONG X L. Manipulation of TiH_2 Decomposition Kinetics for Two Steps Foaming Method[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16(8): 966–971.
- [426] HE S Y, ZHANG Y, DAI G, JIANG J Q. Preparation of density-graded aluminum foam[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2014, 618: 496–499.
- [427] 何德坪, 何思渊, 顾菲菲, 黄 可. 铝合金熔体在多孔介质中的渗流过程及多孔铝合金[J]. *中国科学 B 辑*, 2009, 39(1): 22–30.
- HE De-ping, HE Si-yuan, GU Fei-fei, HUANG Ke. Interstitial flow process of aluminium alloy melt in porous medium and porous aluminium alloy[J]. *Science in China Series B*, 2009, 39(1): 22–30.
- [428] MUKHERJEE M, RAMAMURTY U, GARCIA-MORENO F, BANHART J. The effect of cooling rate on the structure and properties of closed-cell aluminium foams[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(15): 5031–5042.
- [429] WANG Y, WANG Z, ZHANG J, ZHANG C, GAO H, NIU J, ZHANG Z. A self-supported nanoporous PtGa film as an efficient multifunctional electrocatalyst for energy conversion[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(36): 17070–17079.
- [430] WANG Z, WANG Y, GAO H, NIU J, ZHANG J, PENG Z, ZHANG Z. ‘Painting’ nanostructured metals-playing with liquid metal[J]. *Nanoscale Horizons*, 2018, 3(4): 408–416.
- [431] SHI Y, WANG Z, GAO H, NIU J, MA W, QIN J, PENG Z, ZHANG Z. A self-supported, three-dimensional porous copper film as a current collector for advanced lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1092–1098.
- [432] ZHANG Y, GAO H, NIU J, MA W, SHI Y, SONG M, PENG Z, ZHANG Z. Scalable fabrication of core-shell $\text{Sb}@\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosheet anodes for advanced sodium-ion batteries via magnetron sputtering[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11678–11688.
- [433] ZHANG J, DONG C, WANG Z, GAO H, NIU J, PENG Z, ZHANG Z. A new defect-rich CoGa layered double hydroxide as efficient and stable oxygen evolution electrocatalyst[J]. *Small Methods*, 2019, 3: 1800286.
- [434] WANG Z, GAO H, NIU J, ZHANG C, ZHANG Z. Transforming bulk metals into metallic nanostructures: A liquid-metal-assisted top-down dealloying strategy with sustainability[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 3274–3281.
- [435] FISCHER S F, SCHUELER P, FLECK C, BUEHRIG-POLACZEK A. Influence of the casting and mould temperatures on the (micro)structure and compression behaviour of investment-cast open-pore aluminium foams[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(14): 5152–5161.
- [436] LI J C, DUNAND D C. Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 146–158.
- [437] BYRNE C J, ELDRUP M. Materials science—Bulk metallic glasses[J]. *Science*, 2008, 321(5888): 502–503.
- [438] PAULY S, GORANTLA S, WANG G, KUEHN U, ECKERT J. Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(6): 473–477.
- [439] RAMAMURTY U, JANA S, KAWAMURA Y, CHATTOPADHYAY K. Hardness and plastic deformation in a bulk metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(3): 705–717.
- [440] SZUECS F, KIM C P, JOHNSON W L. Mechanical properties of $\text{Zr}_{56.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Nb}_{5.0}\text{Cu}_{6.9}\text{Ni}_{5.6}\text{Be}_{12.5}$ ductile phase reinforced bulk metallic glass composite[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(9): 1507–1513.

- [441] SHEN B L, AKIBA M, INOUE A. Excellent soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with high saturation magnetization[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(13): 131907.
- [442] YANG M L, PAN J, LIU X C, XIAO X Y, ZHAN Y Y. Effects of melt overheating degree on undercooling degree and amorphous forming of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{Ti}_4\text{C}_2\text{B}_x$ ($x=10, 12$) magnetic alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(10): 2633–2640.
- [443] YUAN F, DU J, SHEN B. Controllable spin-glass behavior and large magnetocaloric effect in Gd-Ni-Al bulk metallic glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3): 032405.
- [444] WANG Q, CHEN M, LIN P, CUI Z, CHU C, SHEN B. Investigation of FePC amorphous alloys with self-renewing behaviour for highly efficient decolorization of methylene blue[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(23): 10686–10699.
- [445] 惠希东, 寇宏超, 陈国良, 姚可夫. 块体非晶合金中的化学短程序畴与玻璃形成能力预测[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2004, 34(1): 20–33.
- HUI Xi-dong, YAO Ke-fu, KOU Hong-chao, CHEN Guo-liang. Chemical short-range order domain in bulk amorphous alloy and the prediction of glass forming ability[J]. *Science in China ser. E Technological Sciences*, 2004, 34(1): 20–33.
- [446] DONG C, WANG Q, QIANG J B, WANG Y M, JIANG N, HAN G, LI Y H, WU J, XIA J H. From clusters to phase diagrams: Composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. *Journal of Physics D—Applied Physics*, 2007, 40(15): R273–R291.
- [447] WANG Z R, QIANG J B, WANG Y M, WANG Q, DONG D D, DONG C. Composition design procedures of Ti-based bulk metallic glasses using the cluster-plus-glue-atom model[J]. *Acta Materialia*, 2016, 111: 366–376.
- [448] LI G, WANG Y Y, LIAW P K, LI Y C, LIU R P. Electronic Structure Inheritance and Pressure-Induced Polyamorphism in Lanthanide-Based Metallic Glasses[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(12): 125501.
- [449] XING D, SHEN J, ZHANG L, SUN J, WANG X, WANG H, HUANG Y, LIAW P K. Investigation of precipitation phases in as-cast wedge ingot of bulk amorphous $\text{Zr}_{56.6}\text{Cu}_{17.3}\text{Ni}_{12.5}\text{Al}_{9.6}\text{Ti}_4$ alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1/2): 531–538.
- [450] WANG Z H, ZHANG X, CHENG J B, LIN J R, ZHOU Z H. Cavitation erosion resistance of Fe-based amorphous/nanocrystal coatings prepared by high-velocity arc spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(4): 742–749.
- [451] WEI B C, ZHANG Y, ZHUANG Y X, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H, HU W R. $\text{Nd}_{65}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{25-x}\text{Co}_x$ ($x=0, 5, 10$) bulk metallic glasses with wide supercooled liquid regions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(6): 3529–3531.
- [452] ZHAO Z F, ZHANG Z, WEN P, PAN M X, ZHAO D Q, WANG W H, WANG W L. A highly glass-forming alloy with low glass transition temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(26): 4699–4701.
- [453] ZHANG B, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H, GREER A L. Amorphous metallic plastic[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(20): 205502.
- [454] ZHANG B, WANG R J, ZHAO D Q, PAN M X, WANG W H. Superior glass-forming ability through microalloying in cerium-based alloys[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(9): 092201.
- [455] ZHANG B, ZHAO D Q, PAN M, WANG R J, WANG W H. Formation of cerium-based bulk metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(11): 3025–3032.
- [456] INOUE A, SHEN B L, KOSHIBA H, KATO H, YAVARI A R. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(10): 661–663.
- [457] INOUE A, SHEN B L, CHANG C T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ system[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(14): 4093–4099.
- [458] YANG W, LIU H, ZHAO Y, INOUE A, JIANG K, HUO J, LING H, LI Q, SHEN B. Mechanical properties and structural features of novel Fe-based bulk metallic glasses with unprecedented plasticity[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6233.
- [459] CHENG J L, CHEN G, FAN C, LI Y. Glass formation, microstructure evolution and mechanical properties of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ and its surrounding alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 73: 194–204.
- [460] CHEN G, CHENG J L, LIU C T. Large-sized Zr-based bulk-metallic-glass composite with enhanced tensile properties[J]. *Intermetallics*, 2012, 28: 25–33.
- [461] ZHANG L, NARAYAN R L, FU H M, RAMAMURTY U, LI W R, LI Y D, ZHANG H F. Tuning the microstructure and metastability of beta-Ti for simultaneous enhancement of strength and ductility of Ti-based bulk metallic glass

- composites[J]. *Acta Materialia*, 2019, 168: 24–36.
- [462] ZHANG L, PAULY S, TANG M Q, ECKERT J, ZHANG H F. Two-phase quasi-equilibrium in beta-type Ti-based bulk metallic glass composites[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19235.
- [463] SHA P F, ZHU Z W, FU H M, LI H, WANG A M, ZHANG H W, ZHANG H F, HU Z Q. Effects of casting temperature on the microstructure and mechanical properties of the TiZr-based bulk metallic glass matrix composite[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 589: 182–188.
- [464] ZHANG L, ZHANG H, REN X, ECKERT J, WANG Y, ZHU Z, GEMMING T, PAULY S. Amorphous martensite in beta-Ti alloys[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 506.
- [465] HUI X, DONG W, CHEN G L, YAO K F. Formation, microstructure and properties of long-period order structure reinforced Mg-based bulk metallic glass composites[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(3): 907–920.
- [466] 惠希东, 董伟, 王美玲, 刘雄军, 于家伶, 陈国良. 超常塑性 $Mg_{77}Cu_{12}Zn_5Y_6$ 块体金属玻璃基内生复合材料[J]. *科学通报*, 2006, 51(2): 224–229.
- HUI Xi-dong, DONG Wei, WANG Mei-ling, LIU Xiong-jun, YU Jia-ling, CHEN Guo-liang. In-situ formation of $Mg_{77}Cu_{12}Zn_5Y_6$ bulk metallic glass matrix composite with super-high plasticity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(2): 224–229.
- [467] LOUZGUINE D V, KATO H, INOUE A. High-strength Cu-based crystal-glassy composite with enhanced ductility[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(7): 1088–1089.
- [468] NARAYAN R L, SINGH P S, HOFMANN D C, HUTCHINSON N, FLORES K M, RAMAMURTY U. On the microstructure-tensile property correlations in bulk metallic glass matrix composites with crystalline dendrites[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(13/14): 5089–5100.
- [469] HE J, MATTEM N, TAN J, ZHAO J Z, KABAN I, WANG Z, RATKE L, KIM D H, KIM W T, ECKERT J. A bridge from monotectic alloys to liquid-phase-separated bulk metallic glasses: Design, microstructure and phase evolution[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(6): 2102–2112.
- [470] DORNHEIM M, DOPPIU S, BARKHORDARIAN G, BOESENBERG U, KLASSEN T, GUTFLEISCH O, BORMANN R. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(10): 841–846.
- [471] 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.
- [472] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, BEI H, EGGLER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5743–5755.
- [473] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VOELKER B, GEORGE E P, CLEMENS H, PIPPAN R, HOHENWARTER A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. *Acta Materialia*, 2015, 96: 258–268.
- [474] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, MIRACLE D B, WOODWARD C F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 6043–6048.
- [475] CHEN R, QIN G, ZHENG H, WANG L, SU Y, CHIU Y, DING H, GUO J, FU H. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility[J]. *Acta Materialia*, 2018, 144: 129–137.
- [476] QIN G, CHEN R, LIAW P K, GAO Y, LI X, ZHENG H, WANG L, SU Y, GUO J, FU H. A novel face-centered-cubic high-entropy alloy strengthened by nanoscale precipitates[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 172: 51–55.
- [477] LÜ Y, HU R, YAO Z, CHEN J, XU D, LIU Y, FAN X. Cooling rate effect on microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys[J]. *Materials & Design*, 2017, 132: 392–399.
- [478] CHEN J, NIU P, LIU Y, LU Y, WANG X, PENG Y, LIU J. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2016, 94: 39–44.
- [479] CHEN J, YAO Z, WANG X, LU Y, WANG X, LIU Y, FAN X. Effect of C content on microstructure and tensile properties of as-cast CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 136–145.
- [480] HOU L, HUI J, YAO Y, CHEN J, LIU J. Effects of boron content on microstructure and mechanical properties of $AlFeCoNiB_x$ high entropy alloy prepared by vacuum arc melting[J]. *Vacuum*, 2019, 164: 212–218.
- [481] LU Y, DONG Y, GUO S, JIANG L, KANG H, WANG T, WEN B, WANG Z, JIE J, CAO Z, RUAN H, LI T. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic

- high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6200.
- [482] LU Y, GAO X, JIANG L, CHEN Z, WANG T, JIE J, KANG H, ZHANG Y, GUO S, RUAN H, ZHAO Y, CAO Z, LI T. 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.
- [483] LIU C M, WANG H M, ZHANG S Q, TANG H B, ZHANG A L. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583: 162–169.
- [484] FRANCO V, BORREGO J M, CONDE A, ROTH S. Influence of Co addition on the magnetocaloric effect of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(13): 132509.
- [485] KNIPLING K E, DANIIL M, WILLARD M A. Fe-based nanocrystalline soft magnetic alloys for high-temperature applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 222516.
- [486] MARIN P, HERNANDO A. Enhanced magnetic properties of FeCo ribbons nanocrystallized in magnetic field[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(12): 122507.
- [487] MAY J E, DE OLIVEIRA M F, KURI S E. The effect of Nb substitution for Zr in soft magnetic FeCoZrCuB alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 369(1/2): 121–124.
- [488] NAYAK A K, SURESH K G, NIGAM A K, COELHO A A, GAMA S. Pressure induced magnetic and magnetocaloric properties in NiCoMnSb Heusler alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(5): 053901.
- [489] YOSHIZAWA Y. Magnetic properties and applications of nanostructured soft magnetic materials[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8/9): 1321–1325.
- [490] HOU L, FAN X, WANG Q, YANG W, SHEN B. Microstructure and soft-magnetic properties of FeCoPCCu nanocrystalline alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(8): 1655–1661.
- [491] SHEN B L, AKIBA M, INOUE A. Effects of Si and Mo additions on glass-forming in FeGaPCB bulk glassy alloys with high saturation magnetization[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(10): 104204.
- [492] NAGAHAMA D, OHKUBO T, MIYOSHI T, HIROSAWA S, HONO K. Effect of Ti and C additions on the microstructure and magnetic properties of Nd₆Pr₁Fe₈₀B₁₃ melt-spun ribbons[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(18): 4871–4879.
- [493] KUMAR G, ECKERT J, ROTH S, LOSER W, SCHULTZ L, RAM S. Effect of microstructure on the magnetic properties of mold-cast and melt-spun Nd-Fe-Co-Al amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(1): 229–238.
- [494] BASUMATARY H, PALIT M, CHELVANE J A, BABU D A, SARKAR R, PANDIAN S. Microstructure and magnetostriction of melt-spun Fe₇₃Ga₂₇ ribbon[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(14): 144106.
- [495] HE Y, KE X, JIANG C, MIAO N, WANG H, COEY J M D, WANG Y, XU H. Interaction of Trace Rare-Earth Dopants and Nanoheterogeneities Induces Giant Magnetostriction in Fe-Ga Alloys[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(20): 1800858.
- [496] WU Y, CHEN Y, MENG C, WANG H, KE X, WANG J, LIU J, ZHANG T, YU R, COEY J M D, JIANG C, XU H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe-Ga crystals[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(3): 033401.
- [497] HE Y, JIANG C, WU W, WANG B, DUAN H, WANG H, ZHANG T, WANG J, LIU J, ZHANG Z, STAMENOV P, COEY J M D, XU H. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: Effect of trace element doping[J]. *Acta Materialia*, 2016, 109: 177–186.
- [498] HUANG Y J, HU Q D, LI J G. Design in Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy using compositional maps[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(22): 222403.
- [499] HUANG Y J, HU Q D, LIU J, ZENG L, ZHANG D F, LI J G. Banded-like morphology and martensitic transformation of dual-phase Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy with enhanced ductility[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5702–5712.
- [500] HUANG Y J, HU Q D, BRUNO N M, CHEN J H, KARAMAN I, ROSS J H Jr, LI J G. Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 105: 42–45.
- [501] HU Q, ZHOU Z, YANG L, HUANG Y, LI J, LI J. On the driving forces of magnetically induced martensitic transformation in directionally solidified polycrystalline Ni-Mn-In meta-magnetic shape memory alloy with structural anisotropy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(11): 5480–5491.
- [502] ZHENG H X, XIA M X, LIU J, HUANG Y L, LI J G. Martensitic transformation of (Ni_{55.3}Fe_{17.6}Ga_{27.1})_{100-x}Co_x magnetic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(19): 5125–5129.
- [503] JIANG C B, LIU J H, WANG J M, XU L H, XU H B.

- Solid-liquid interface morphology and crystal growth of NiMnGa magnetic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(4): 1111–1120.
- [504] WANG J, JIANG C. Single-crystal growth of NiMnGa magnetic shape memory alloys[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(4): 865–869.
- [505] AICH S, DAS S, AL-OMARI I A, ALAGARSAMY P, CHOWDHURY S G, CHAKRABORTY M, SHIELD J E, SELLMYER D J. Microstructures and magnetic properties of rapidly solidified $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{27-2x}\text{Ga}_{19+2x}$ ferromagnetic Heusler alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(7): 07A943.

Progress and prospect of solidification research for metallic materials

ZHAI Wei, CHANG Jian, GENG De-lu, WEI Bing-bo

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The alloy solidification process has experienced a long evolution history to transform from a kind of ancient metallurgical technology into a branch of modern science. It developed into a relatively consistent academic field of materials science in the second half of last century. With the advent of diverse high technologies and especially the coming of new information era, the solidification science and technology meet with another age for rapidly reformed development. The objective of this work is to summarize the major achievements of solidification research in the first two decades of the present century and provide a concise perspective for its future advances. The following five aspects are addressed in various details: the microstructures and properties of liquid alloys, the crystal nucleation and process modulation, the evolution kinetics of solidification structures, the process mechanisms of extraordinary solidification, and the solidification forming of new materials.

Key words: liquid alloy; crystal nucleation; directional solidification; rapid solidification; extraordinary solidification; microstructure evolution

Foundation item: Projects(51327901, 51727803, 51571164, 51771154, 51871182) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-07-10; **Accepted date:** 2019-08-22

Corresponding author: WEI Bing-bo; Tel: +86-29-88431666; E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

(编辑 李艳红)