



# 高熵非晶合金研究进展

杨铭<sup>1</sup>, 刘雄军<sup>1</sup>, 吴渊<sup>1</sup>, 王辉<sup>1</sup>, 蒋虽合<sup>1</sup>, 王先珍<sup>2</sup>, 吕昭平<sup>1\*</sup>

1. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;

2. 北京科技大学先进材料与技术研究院, 北京 100083

\*联系人, E-mail: [luzp@ustb.edu.cn](mailto:luzp@ustb.edu.cn)

收稿日期: 2019-09-15; 接受日期: 2019-11-15; 网络出版日期:

国家自然科学基金(编号: 11790293, 51871016, 51671018, 51671021)、教育部创新引智基地“111”计划(编号: B07003)、科技部国际科技合作专项(编号: 2015DFG52600)和教育部长江学者与创新研究团队(编号: IRT\_14R05)资助项目

**摘要** 高熵非晶合金是兼具高熵合金多主元的成分特征和非晶合金长程无序的原子结构堆垛特性的一种新型无序合金。由于其独特的成分和结构特征, 高熵非晶合金显示出一系列独特的物理、化学和力学性能。本文简要回顾了高熵非晶合金当前的研究进展, 提出高熵非晶合金领域目前仍需解决的科学问题。(1) 熵对高熵非晶合金形成的影响: 高熵非晶合金具有高混合熵的特点, 依据“混乱法则”, 高熵效应有利于非晶结构的形成, 但是研究发现高熵非晶合金相对于同体系的传统非晶合金具有较差的玻璃形成能力。(2) 高熵非晶合金的热稳定性与纳米晶化行为: 高熵非晶合金具有异常缓慢的纳米晶化动力学, 有望通过高熵非晶合金部分晶化制备新型高熵块体纳米结构材料。(3) 高熵非晶合金高的热稳定性与较低非晶形成能力之间的异常关系。最后对高熵非晶合金未来的重要研究方向提出了展望。

**关键词** 非晶合金, 高熵, 玻璃转变, 纳米晶, 热稳定性**PACS:** 71.23.Cq, 65.40.Gr, 64.70.Pf, 61.46.+w, 68.60.Dv

## 1 引言

高熵非晶合金是继2004年高熵合金概念提出之后发现的一种兼具传统非晶合金的结构特征和高熵合金的成分特征的新型材料<sup>[1]</sup>。高熵非晶合金由5种或5种以上元素以等原子比或近等原子比制备而成。相对于传统非晶合金, 高熵非晶合金是一种具有较高的混合熵以及优异的力学、物理和化学性能的新型非晶合金<sup>[2-4]</sup>, 为认识和理解传统非晶合金的形成机理提供了

新的模型材料。

高熵非晶合金的首次发现可以追溯到2002年, 由Inoue研究组<sup>[5]</sup>首次在TiZrHfCuNi, TiZrHfCuFe及TiZrHfCuCo体系中制备得到, 其中TiZrHfCuNi的非晶形成能力可达1.5 mm。起初, 这些非晶合金被Ma等人<sup>[5]</sup>称为“多组元非晶合金”, 他们将非晶合金的非晶形成能力归结为Greer<sup>[6]</sup>提出的“混乱原则”, 即: 元素种类越多, 合金形成晶体的概率就越小, 而形成非晶的概率则越大。

**引用格式:** 杨铭, 刘雄军, 吴渊, 等. 高熵非晶合金研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 067003

Yang M, Liu X J, Wu Y, et al. Research progress on high-entropy bulk metallic glasses (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 067003, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0327

“高熵”独特的合金设计理念为寻找新型块体非晶合金提供了广阔的成分设计空间, 使高熵非晶合金在力学、磁学和生物医用等方面展示出独特的优势, 近年来受到人们的广泛关注. 2011年, 中国科学院物理研究所(中科院物理所)Bai研究组<sup>[7]</sup>制备得到 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{20}$ 高熵非晶合金并发现, 相比传统非晶合金 $\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_{65}$ <sup>[8]</sup>, 该高熵非晶合金具有更优异的力学性能、抗腐蚀性以及刺激造骨细胞增殖和分化的能力, 在生物医用材料方面极具应用潜力<sup>[9]</sup>. 用Li元素替换部分Mg后制备得到了 $\text{Ca}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{20}$ 高熵非晶合金, 其具有接近室温的玻璃转变温度( $T_g=319\text{ K}$ )和超低的弹性模量( $E=19\text{ GPa}$ ), 可实现室温超塑性变形, 证实了塑性流变和玻璃转变之间的关联性. 2011年, Takeuchi研究组<sup>[10]</sup>制备得到首个包含非金属元素的高熵非晶合金 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}$ , 其过冷液相区宽度达到65 K, 约化玻璃转变温度为0.71, 非晶形成能力超过10 mm. 2013和2014年, 清华大学Yao研究组<sup>[11,12]</sup>报道了 $\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 和 $\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}$ 高熵非晶合金, 其非晶形成能力分别可达到3和15 mm. 2015年, Yao研究组<sup>[13]</sup>又报道了具有强非晶形成能力的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ 高熵非晶合金及伪五元的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Ni}_x\text{Cu}_{20-x})$ <sup>[14]</sup>高熵非晶合金, 其中 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{12.5})$ 高熵非晶合金最大尺寸可达到30 mm, 同时这些具有强非晶形成能力的高熵非晶合金的断裂强度均达到2000 MPa以上. 2015年, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所(中科院宁波材料所)的Chang研究组<sup>[15]</sup>报道了 $\text{Gd}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Al}_{20}\text{M}_{20}$ (M为Fe, Co或Ni)高熵非晶合金, 其表现出优异的磁制冷性能, 具有大的磁熵变( $\Delta S_M$ )和宽磁熵变峰宽. 2015年, 大连理工大学Zhang研究组<sup>[16]</sup>制备得到具有金属-类金属键的高熵非晶合金 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_{25}$ , 其兼具高的软磁性能和力学性能, 饱和磁化强度达到0.87 T. 2019年, 中科院宁波材料所的Chang研究组<sup>[17]</sup>开发得到了临界尺寸为2 mm的 $(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{80}(\text{P}_{1/2}\text{B}_{1/2})_{20}$ 高熵非晶合金, 其最大断裂强度达到3000 MPa, 压缩塑性为4%, 其饱和磁化强度可达到0.9 T. 高熵非晶合金因其致密的原子结构、优异的耐腐蚀性能在高温涂层方面也具有广阔的潜在应用前景<sup>[18]</sup>.

本文在上述高熵非晶合金研究进展的基础上, 结合本课题组近年来在高熵非晶合金方面开展的一系列

工作, 对高熵非晶合金领域亟待解决的几个科学问题进行了重点阐述: (1) 熵对非晶形成的影响; (2) 熵对热稳定性和纳米晶化行为的影响; (3) 高熵非晶合金非晶形成能力与热稳定性的异常关系. 最后对高熵非晶合金未来的研究方向提出了几点展望, 希望能为将来高熵非晶合金的深入研究提供借鉴.

## 2 研究体系和方法

本文中所述的高熵非晶合金成分分别为五元高熵非晶合金 $\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ <sup>[11]</sup>和六元高熵非晶合金 $\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}$ <sup>[12]</sup>, 这两种非晶合金成分均为清华大学Yao研究组报道, 以及Inoue研究组<sup>[5]</sup>报道的五元 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$ 高熵非晶合金, 并与Johnson研究组<sup>[19]</sup>报道的传统非晶合金 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  (Vitreloy 1)进行比较. 以下为叙述方便, 将 $\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 简称H1, 将 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$ 简称为H2, 将 $\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}$ 简称为H3, 将 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  (Vitreloy 1)简称为V1.

本文中的母合金均采用纯度高于99.9%的高纯度金属与类金属元素原材料制备得到. 去除表面氧化层后按照原子百分比进行配比, 之后采用非自耗高真空电弧熔炼炉在氩气保护的高真空环境下熔炼5次以保证合金的均匀性. 最后, 采用铜模吸铸法制备得到不同直径的圆柱状非晶合金样品, 长度大约40 mm.

本课题组利用日本理学公司生产的Rigaku D/max-RB型号X射线衍射仪对合金的物相进行测量, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线源, 波长 $\lambda$ 为0.1542 nm, 管电压为40 kV, 工作电流为150 mA, 测量角度范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$ , 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ , 角度误差小于 $0.02^\circ$ .

本课题组利用NETZSCH DSC 404 F1型同步热分析仪对高熵非晶合金的热力学参数包括玻璃转变温度 $T_g$ 、晶化温度 $T_x$ 等进行测量, 测试样品重量为20–30 mg, 测试采用Al坩埚, 升温速率范围为5–40 K/min, 并在高纯氩气保护下进行测试; 熔化及凝固曲线所需要的测试样品的质量为150 mg左右, 升温速率为10 K/min, 熔化凝固测试采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩埚, 高纯氩气保护测试, 保护气流流速为20 mL/min, 不仅避免测量过程中的氧化, 也可减少试样挥发物对设备的腐蚀.

透射电子显微分析为美国FEI公司的Tecnai G2 F30 S-TWIN型透射电子显微镜, 在加速电压为300 kV的条件下, 对退火试样中晶粒的大小、形状、分布以及成分进行分析. 透射样品的制备采用 $-30^{\circ}\text{C}$ 环境下对厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 的样品进行离子减薄. 透射图像采用Digital Micrograph软件进行分析.

过冷液相区的黏度测试采用TA Instruments DMA Q800动态热机械分析仪在恒应力单轴拉伸模式下进行, 其工作温度范围为 $-150\text{--}550^{\circ}\text{C}$ , 频率测试范围为 $0.01\text{--}200\ \text{Hz}$ , 最大载荷为18 N, 由室温以 $5\ \text{K/min}$ 的升温速率至晶化以上温度, 恒定拉应力为5 MPa, 实验样品为30 mm长的非晶合金纤维丝, 丝的直径约为 $0.06\text{--}0.1\ \text{mm}$ .

高温熔体黏度测试采用山东大学液态金属及铸造技术研究所的回转振动式高温熔体黏度测量仪. 采用石墨坩埚进行测试, 测量时, 将试样置于石墨坩埚中, 抽真空至 $0.02\ \text{Torr}$  ( $1\ \text{Torr}=133.3\ \text{Pa}$ ), 升温至液相线温度 $T_l$ 以上 $250\ \text{K}$ 保温 $20\ \text{min}$ , 再进行熔体降温试验测试, 以 $3\ \text{K/min}$ 的速度降温至 $T_l$ 以上不同的温度, 并分别保温 $20\ \text{min}$ 后进行黏度值的测试, 降温时每一个温度点重复测试3次, 取其平均值.

### 3 熵对非晶合金形成及热稳定性的影响

#### 3.1 熵对玻璃形成能力的影响

自从将高熵概念引入传统非晶合金以来, 基于不同体系的传统非晶成分, 目前已经制备得到40多种的高熵非晶合金, 表1<sup>[4,5,7,10-13,19-28]</sup>列举了部分高熵非晶合金成分, 可以看出目前开发制备得到的高熵非晶合金成分大致来源于6个体系: Cu-Hf-Ti-Zr-Ni, Pd-Pt-Cu-Ni-P, Ca-Mg-Sr-Yb-Zn, Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Fe-Co-Ni-P-B及Er-Gd-Y-Al-Co. 同时也可以看出高熵非晶合金的设计主要依据两个方面<sup>[1]</sup>: (1) 根据已报道的具有较大非晶形成能力的传统非晶合金成分; (2) 根据元素周期表中的化学元素相似性(如同周期或者同主族元素), 将传统非晶合金中的元素进行相似性元素的替换. 如:  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{-Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Ni}_x\text{Cu}_{20-x})$ ,  $\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}$ 及 $\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 等高熵非晶合金, 即根据化学相似性基于传统非晶合金成分 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (Vitreloy 1)演化而来的; 高熵非晶合金 $\text{Gd}_{20}\text{Tb}_{20}\text{Dy}_{20}\text{-Al}_{20}\text{Ni}_{20}$ 类似于 $\text{La}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{20}$ <sup>[20]</sup>;  $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$

$\text{Zn}_{20}$ ,  $\text{Ca}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{20}$ 和 $\text{Ca}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{20}\text{Sr}_{20}\text{-Yb}_{20}\text{Zn}_{10}$ 类似于 $\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_{65}$ <sup>[8]</sup>或 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ <sup>[21]</sup>;  $\text{Cu}_{20}\text{-Ni}_{20}\text{P}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}$ 类似于 $\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}\text{Pd}_{40}$ <sup>[22]</sup>;  $\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 类似于 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ <sup>[23]</sup>;  $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.125})_{80}\text{B}_{20}$ 类似于 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Er}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ <sup>[24]</sup>等. 高熵非晶合金虽然具有等原子比或近等原子比的化学成分特征, 但是如果考虑元素之间的化学相似性以及其无序的结构特征, 高熵非晶合金可归于传统非晶合金的大合金体系中.

通过表1的数据对比, 可以发现, 等原子比或近等原子比的高熵非晶合金的非晶形成能力(Glass Forming Ability, GFA)明显小于传统非晶合金, 如: 传统非晶合金 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 的临界尺寸可以达到 $50\ \text{mm}$ 以上<sup>[19]</sup>, 而同合金体系的高熵非晶合金 $\text{Be}_{20}\text{-Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ 的临界尺寸只有 $3\ \text{mm}$ <sup>[11]</sup>. 一般而言, 非晶合金的GFA主要与高温熔体的性质密切相关, 在冷却的过程中, 合金熔体热稳定性越高, 越不容易发生晶体的形核和长大, 从而使得体系的GFA增强. 我们将对高熵非晶合金H1, H3和传统非晶合金V1的高温熔体性质进行研究, 理解高熵非晶合金的较小GFA的原因.

图1为高熵非晶合金H1, H3及传统非晶合金V1的熔化凝固曲线, 可以看出, 在熔化过程中, V1非晶合金的液相线 $T_l$ 温度约为 $941\ \text{K}$ , 低于高熵非晶合金H1和H3的 $T_l$ 温度(分别为 $1079$ 和 $1015\ \text{K}$ ), 此外, 高熵非晶合金H1和H3表现多个吸热熔化峰, 而V1非晶合金只存在单一的熔化峰, 表明H1和H3偏离其共晶合金成分, 可能位于高温非共晶成分范围, 而V1非晶合金位于Zr-Ti-Cu-Ni-Be成分体系的深共晶区. 基于相竞争机制<sup>[29]</sup>, 具有深共晶的合金成分通常其GFA较高. 在冷却过程中, 高温熔体的过冷度 $\Delta T_L$ 大小也可用来表征熔体的热稳定性( $\Delta T_L=T_l-T_s$ , 即液相线温度 $T_l$ 与开始凝固温度 $T_s$ 的差值), 从图1的冷却曲线可以看出传统非晶合金V1的过冷度(约 $67\ \text{K}$ )远大于H1和H3高熵非晶合金的 $27$ 和 $36\ \text{K}$ . 高熵非晶合金较小的 $T_l$ 和 $\Delta T_L$ 表明高混合熵使高熵非晶合金的高温熔体热力学不稳定, 从而导致其在冷却过程中GFA降低.

图2所示为采用回转振动式-高温熔体黏度仪测量H1, H3及V1的高温熔体的黏度与温度的关系, 测量温度范围为 $(T_l+250)\ \text{K}$ 至 $T_l$ . 其中温度坐标使用各成分的液相线温度 $T_l$ 进行约化, 可以看出, 随着温度的降低,

表 1 常见的高熵非晶合金和传统非晶合金的临界形成尺寸( $d_c$ )和开发时间

Table 1 Comparison of the critical diameter and the year of discovery for main alloy system between common high-entropy bulk metallic glasses (HE-BMGs) and conventional amorphous alloys

合金序号	高熵非晶成分	临界尺寸 $d_c$ (mm)	发表时间
HE-BMG1	Zr <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> <sup>[5]</sup>	Ribbon	2002
HE-BMG2	Zr <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> <sup>[5]</sup>	Ribbon	2002
HE-BMG3	Zr <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> <sup>[5]</sup>	1.5	2002
HE-BMG4	Ca <sub>20</sub> (Li <sub>0.55</sub> Mg <sub>0.45</sub> ) <sub>20</sub> Sr <sub>20</sub> Yb <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub> <sup>[7]</sup>	3	2011
HE-BMG5	Pd <sub>20</sub> Pt <sub>20</sub> P <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> <sup>[10]</sup>	10	2011
HE-BMG6	Ca <sub>20</sub> Mg <sub>20</sub> Sr <sub>20</sub> Yb <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub> <sup>[7]</sup>	>2	2011
HE-BMG7	Ca <sub>20</sub> Cu <sub>10</sub> Mg <sub>20</sub> Sr <sub>20</sub> Yb <sub>20</sub> Zn <sub>10</sub> <sup>[7]</sup>	5	2013
HE-BMG8	Zr <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> <sup>[11]</sup>	3	2013
HE-BMG9	Al <sub>0.5</sub> TiZrPdCuNi <sup>[25]</sup>	Ribbon	2013
HE-BMG10	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Pd <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> <sup>[12]</sup>	1.5	2013
HE-BMG11	Zr <sub>16.7</sub> Ti <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub> <sup>[12]</sup>	>15	2014
HE-BMG12	Zr <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> <sup>[13]</sup>	12	2015
HE-BMG13	Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> <sup>[26]</sup>	1	2015
HE-BMG14	Er <sub>18</sub> Gd <sub>18</sub> Y <sub>20</sub> Al <sub>24</sub> Co <sub>20</sub> <sup>[4]</sup>	5	2018
HE-BMG15	Fe <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> (P <sub>0.4</sub> C <sub>0.2</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.2</sub> ) <sub>25</sub> <sup>[27]</sup>	2	2018
HE-BMG16	Fe <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> (P <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.2</sub> ) <sub>25</sub> <sup>[27]</sup>	2	2018
HE-BMG17	Fe <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Mo <sub>5</sub> P <sub>10</sub> B <sub>10</sub> <sup>[28]</sup>	1.2	2019
HE-BMG18	(Fe <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> ) <sub>80</sub> (P <sub>1/2</sub> B <sub>1/2</sub> ) <sub>20</sub> <sup>[17]</sup>	2	2019
BMG1	Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub> <sup>[23]</sup>	5	2002
BMG2	La <sub>60</sub> Al <sub>15</sub> Ni <sub>20</sub> <sup>[20]</sup>	>1.5	1990
BMG3	Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub> Pd <sub>40</sub> <sup>[22]</sup>	72	1997
BMG4	Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub> <sup>[21]</sup>	>15	2004
BMG5	Fe <sub>48</sub> Cr <sub>15</sub> Mo <sub>14</sub> Er <sub>2</sub> C <sub>15</sub> B <sub>6</sub> <sup>[24]</sup>	12	2004
BMG6	Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22.5</sub> <sup>[19]</sup>	>50	1996

三种合金成分的黏度开始逐渐增加。在液相线温度 $T_l$ 处，H1和H3的黏度分别为 $(9.4 \pm 0.5)$  mPa s和 $(12.3 \pm 0.5)$  mPa s，低于V1的 $(14.7 \pm 0.3)$  mPa s。由Adam-Gibbs<sup>[30]</sup>方程可知，合金的混合熵越大(元素种类越多)，黏度越小，表明原子的流动性就越强，这与本文所述高熵非晶合金较小的高温熔体黏度结果一致。

通过Arrhenius方程对高温熔体的黏度进行拟合，拟合方程为<sup>[31]</sup>

$$\eta = \eta_0 \left( \frac{E_\eta}{RT} \right), \quad (1)$$

其中， $\eta_0$ 为前置因子； $R$ 为气体常数(8.314 J/(mol K))； $E_\eta$ 为剪切流变激活能，表示高温熔体的流动单元进行黏性流动需要克服的能垒<sup>[32]</sup>。由式(1)拟合可知，H1和H3在 $T_l$ 具有较小的剪切流变激活能 $E_\eta$ ，分别为13.9和15.7 kJ/mol，高于传统非晶合金V1的 $(17.3 \pm 0.1)$  kJ/mol。表明H1和H3在冷却过程中原子扩散需克服较低的势垒，原子易于扩散与重排，促进晶体的形成，从而非晶合金的GFA降低。高熵非晶合金H1和H3较小的高温熔体黏度及剪切流变激活能表明，高混合熵导致高温熔体具有较快的扩散动力学特征，在冷却过程中有利于

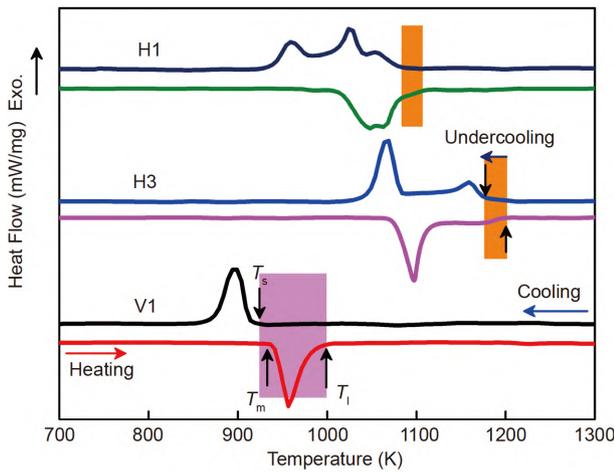


图1 (网络版彩图)高熵非晶合金H1, H3及传统非晶合金V1的熔化-凝固曲线, 加热及冷却速率均为10 K/min [33]

Figure 1 (Color online) Melting and solidification curves of HE-BMGs H1, H3 and traditional BMGs V1 at the heating and cooling rate of 10 K/min [33].

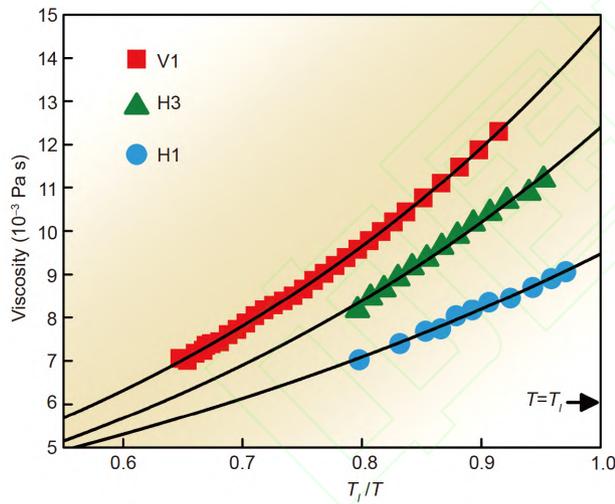


图2 (网络版彩图) V1, H1及H3的高温熔体黏度随 $T_g/T$ 的变化曲线 [33]

Figure 2 (Color online) The viscosity of superheated liquid as a function of  $T_g/T$  for H1, H3 and V1 alloys [33].

原子的长程扩散, 促进晶体的形核和长大, 从而降低高熵非晶合金体系的GFA [33].

### 3.2 熵对热稳定性和纳米晶化的影响

传统非晶合金属于温度敏感材料, 晶化过程一旦开始, 就会在很短的时间完全晶化而生成晶体. 非晶合金一旦发生晶化, 其性能也将随之发生显著变化 [34-36], 一方面, 晶化会使得非晶合金的高强度、耐

腐蚀性及过冷液相区热塑性成型性等性能受到损害; 另一方面, 可通过控制晶化或纳米晶化获得更加优异的性能或制备纳米块体材料, 如通过部分晶化获得更为优异的软磁性能 [37]、得到更高强度的非晶-纳米晶复合材料 [38]. 因此获得具有高热稳定性的非晶合金材料或减缓其晶化过程是非晶领域的研究热点之一, 具有重要的理论和实际应用价值.

根据高熵晶体合金高相结构稳定性、迟滞扩散效应以及高混合熵 $\Delta S$ 高温条件下对吉布斯自由能 $\Delta G$ 的显著降低作用 [39-42], 以此推论高熵非晶合金应该具有类似于高熵晶体合金的特性, 即高相结构稳定性. 理解高混合熵对高温相稳定性的作用, 对于改善传统非晶合金对温度的敏感性、晶化速率快等问题具有重要意义.

表2所示为H1和H3两种高熵非晶合金及传统非晶合金V1的临界尺寸 $d_c$ , 及本研究组测得的玻璃转变温度 $T_g$ 、晶化温度 $T_x$ 及过冷液相区宽度 $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ , 测试的升温速率为10 K/min. 本研究组测得的H1和H3的 $T_g$ 和 $T_x$ 与Yao研究组 [11]测得的结果趋势相符, 具体数值不同, 这可能由于采用的升温速率不同导致的, Yao研究组采用的升温速率为20 K/min. 由表2可以看出, H1和H3具有比V1非晶合金更高的 $T_g$ 和 $T_x$ , 即高熵非晶合金被加热到更高的温度才发生玻璃转变行为, 表明其具有高的热稳定性. 然而高熵非晶合金的过冷液相区宽度却与其高的热稳定性具有相反的趋势, 即高熵非晶合金的过冷液相区宽度小于V1. 通过对比高熵非晶的 $T_g$ 和 $T_x$ 值, 可以发现其较小的 $\Delta T_x$ 主要归因于玻璃转变温度 $T_g$ 相比V1非晶合金明显提高( $\sim 50$  K).

测量不同速率下的DSC曲线得到的特征温度值, 再通过Kissinger方程计算即可得到该特征温度的表观激活能, Kissinger方程表达式为

表2 H1, H3及V1的非晶合金的临界形成尺寸 $d_c$ , 玻璃转变温度 $T_g$ , 晶化温度 $T_x$ 及过冷液相区宽度 $\Delta T_x$

Table 2 The critical diameter  $d_c$ , glass transition temperature  $T_g$ , onset temperature of crystallization  $T_x$  and the width of supercooled liquid region  $\Delta T_x$  of H1, H3 and V1 metallic glasses

Metallic glasses	$d_c$	$T_g$	$T_x$	$\Delta T_x$
V1	$>50$ [19]	628 [33]	701 [33]	73
H1	3 [11]	691 [33]	732 [33]	41
H3	15 [12]	681 [33]	743 [33]	62

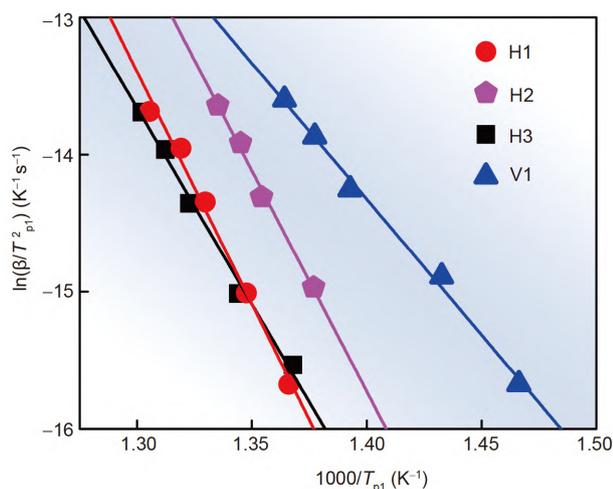


图3 (网络版彩图) V1, H1, H2和H3第一晶化峰 $T_{p1}$ 的Kissinger方程的拟合关系; 通过曲线的斜率得到 $T_{p1}$ 的晶化激活能 $E(T)$

Figure 3 (Color online) Kissinger plot of the peak temperature of the first exothermal peak  $T_{p1}$  for V1, H1, H2 and H3 metallic glasses; activation energy was derived from the slop of these fitting curves.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E(T)}{RT} + \text{constant}, \quad (2)$$

其中,  $\beta$ 为加热速率,  $E(T)$ 为表观激活能,  $T$ 为特征温度点,  $R$ 为气体常数. 如图3所示为V1, H1, H2及H3的 $\ln(\beta/T_{p1}^2)$ 与 $1/T_{p1}$ 的关系曲线,  $T_{p1}$ 为第1个晶化峰的峰值温度. 将不同加热速率得到的峰值温度进行拟合后得到3种高熵非晶合金及V1的晶化激活能 $E(T_{p1})$ 值, 分别为281, 267, 238及165 kJ/mol, 可以看出高熵非晶合金的激活能值高于传统非晶合金V1近2倍, 表明高熵非晶合金的晶化更加困难, 热稳定性更高.

若想制备得到性能优异的非晶-纳米晶复合材料, 需控制非晶的晶化, 以上高熵非晶合金较高的晶化激活能数据表明其晶体长大较为困难, 下面将进一步阐述高熵非晶合金的缓慢晶化动力学及迟滞晶化过程. V1与H1的DSC曲线显示其晶化过程均具有3个晶化放热峰, 且其具有5种相同的组成元素即Zr, Ti, Cu, Ni, Be, 因此选择高熵非晶合金H1与传统非晶合金V1进行系统论述. 如图4所示为本研究组测得的H1和V1两种非晶合金的DSC曲线, 选择第1、第2和第3个晶化放热峰的结束温度作为退火温度, 分别标记为 $T_1$ ,  $T_2$ 和 $T_3$ . 其中, H1高熵非晶合金的3个退火温度 $T_1$ ,  $T_2$ 和 $T_3$ 分别选择为799, 865和922 K; 传统非晶合金V1的退火温度分别为741, 787及934 K, 值得说明的是, H1的3个退火

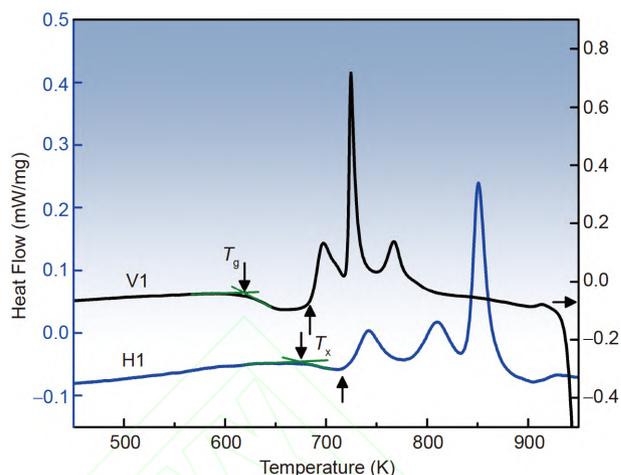


图4 (网络版彩图) H1和V1两种非晶合金的DSC曲线

Figure 4 (Color online) DSC curves of H1 and V1 metallic glasses.

温度均高于V1. 退火样品制备采用差示扫描量热仪进行退火, 将质量为20 mg的非晶合金薄片以40 K/min的升温速率加热到相应的 $T_1$ ,  $T_2$ 和 $T_3$ 退火温度, 然后随炉冷却至室温. 尽管两种非晶合金的晶化不可避免, 但是晶体相的平均尺寸、形核及长大的动力学行为以及非晶基体转变为晶体相的体积分数等均可以反映加热过程中晶化的快慢程度, 进而表征非晶合金的热稳定性行为.

将退火态试样进行XRD分析, 其结果如图5所示, 虽然高熵非晶合金H1及传统非晶合金V1均具有3个晶化放热峰, 但H1和V1的晶化产物和晶化现象完全不同. 高熵非晶合金H1在 $T_1$ (即799 K)退火后仍然表现为非晶特征的馒头峰, 只有少量的晶体相的衍射峰叠加在馒头峰上, 表明高熵非晶合金H1在 $T_1$ 温度退火后体系中仍存在较多体积分数的非晶相. 而V1非晶合金的衍射峰数量明显多于H1. 通过分析其晶化产物, H1的初生相为FCC相, 而V1的初生相为金属间化合物 $Zr_2Cu$ 相. 随着退火温度的增加, 经过 $T_2$ 和 $T_3$ 温度退火后, 如图5所示, 一种新的BCC固溶体相和 $Ni_7Zr_2$ 化合物在基体相中长大, 传统非晶合金V1中析出了另外两种金属间化合物 $ZrBe_2$ 和 $Ni_{10}Zr_7$ 相. 从图5中生成的晶体峰的强度及半高宽可以看出, 高熵非晶合金H1中生成的晶体相数量更少, 尺寸更小, 这表明高熵非晶合金H1更加缓慢的晶化过程.

相应的透射结果如图6所示, 其中图6(a)-(c)和(d)-(f)分别为传统非晶合金V1和高熵非晶合金H1经过 $T_1$ ,

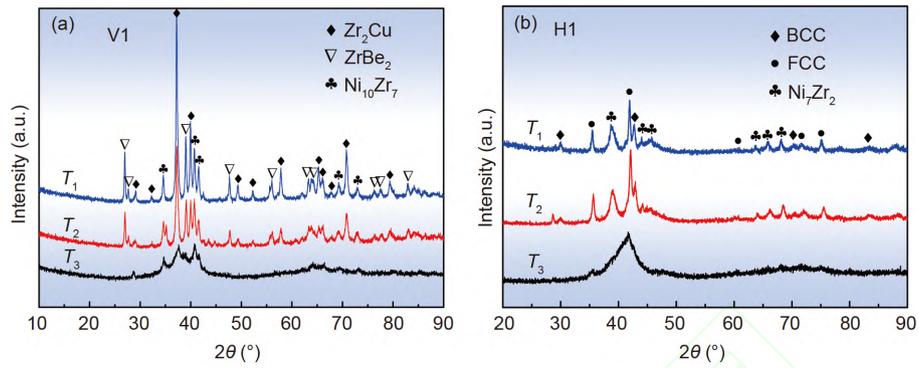


图5 (网络版彩图)传统非晶合金V1(a)与高熵非晶合金H1(b)在不同退火温度的XRD图谱<sup>[43]</sup>  
 Figure 5 (Color online) XRD patterns of (a) traditional BMGs V1 and (b) HE-BMGs H1 annealed at different temperatures [43].

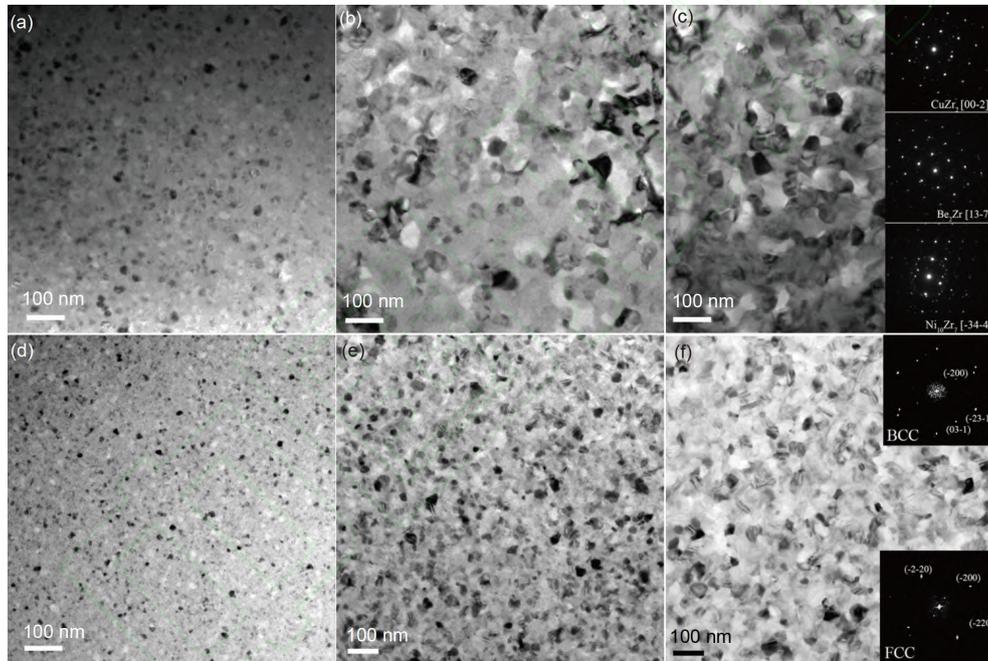


图6 传统非晶合金V1和高熵非晶合金H1在不同温度退火的TEM形貌像. (a) V1, 741 K; (b) V1, 787 K; (c) V1, 834 K; (d) H1, 799 K; (e) H1, 856 K; (f) H1, 922 K<sup>[43]</sup>  
 Figure 6 TEM images of traditional BMGs V1 and HE-BMGs H1 annealed at 741 K (a), 787 K (b), and 834 K (c) of V1, respectively; 799 K (d), 856 K (e), and 922 K (f) of H1, respectively [43].

$T_2$ 和 $T_3$ 退火后的TEM的形貌明场像和选区电子衍射图. 从图6中的形貌像可以看出, 两种非晶合金都有不同晶体结构的纳米晶粒从非晶基体相中析出并长大. 经过 $T_1$ 退火后, 同V1中析出的 $Zr_2Cu$ 相比(图6(a)), H1中析出的FCC相的纳米晶具有更少的体积分数和更小的晶粒尺寸(图6(d)), H1中剩余的非晶基体的体积分数要大于V1. 图6(b)和(e)为V1和H1分别经过 $T_2$ (787和856 K)退火后的形貌像, 图6(c)和(f)为V1和H1分别经过 $T_3$ (834和

922 K)退火后的形貌像, 通过比较可以发现, 高熵非晶合金H1中晶粒长大后的平均晶粒尺寸均小于传统非晶合金V1, 表明高熵非晶合金形核形成和长大过程迟缓. 图6(c)和(f)中的选区电子衍射分析结果显示, 析出的晶体相结构分别与图5中XRD的衍射结果相对应. 以上结果表明, 高熵非晶合金在加热过程中具有高的热稳定性, 高混合熵可以有效抑制纳米晶的长大.

在Fe-Co-Ni-Cr-Mo-B高熵非晶合金<sup>[44]</sup>中也观察到

类似的现象: 在不同的B含量的高熵非晶合金( $\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.125}$ )<sub>86-89</sub>B<sub>11-14</sub>晶化温度退火后, 其同样表现出缓慢晶化动力学行为. 当B含量为11%时, 如文献[44]的图2中显示, 分别在( $\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.125}$ )<sub>89</sub>B<sub>11</sub>高熵非晶合金DSC曲线的3个放热峰的峰值温度等温退火30 min, XRD结果显示其仍表现为只有少量的晶体相的衍射峰叠加在非晶结构的馒头峰上的特征, 直到在第3个放热峰位置退火后, 才完全晶化. 文献[44]中图2(b)–(d)为对应的第1个放热峰等温30 min后的TEM图, 表明在非晶基体中只析出了直径约为5 nm的BCC相.

此外, 在ZrTiHfCuNiFe高熵非晶合金<sup>[45]</sup>中也观察到了缓慢晶化动力学行为. 如文献[45]的图4为ZrTiHfCuNiFe棒材和带材的DSC曲线, 图中的带材曲线上可以明显地看到其玻璃转变及晶化放热等现象. 将非晶带材经过500和600°C退火后(分别为第1和第2放热峰温度), XRD结果如文献[45]的图7a所示, 经过在500°C等温1 h后, XRD表明其仍保留大部分非晶特征的馒头峰形状特征, 而在此温度等温退火时间延长到100 h后, 从其较低的峰强和较宽的半高宽可知, 析出的晶粒平均尺寸较小, 没有明显的长大, 其尺寸大小与600°C退火10 min的晶粒大小相近. 从文献[45]的图8在600°C退火10 min后的TEM结果可以看出, 纳米晶尺寸大约在10–50 nm, 这表明高熵非晶合金即使在晶化温度经历较长时间的等温退火后, 析出的纳米晶粒仍然保留小且均匀的分布特征. 这表明在加热非晶固体的过程中, 高混合熵减缓了非晶固体结晶动力学行为, 形成具有较高热稳定性的纳米晶-非晶的复合材料.

高熵非晶合金较高的玻璃转变温度、起始晶化温度和晶化激活能, 以及其迟缓的形核及长大过程, 表明高熵非晶合金在加热过程中具有高的热稳定性, 高混合熵可抑制晶体相的生成, 延缓晶化动力学过程.

### 3.3 高熵非晶合金GFA和热稳定性的关系

综上所述, 高熵非晶合金具有高热稳定性, 一般对于传统的非晶合金来讲, 如果非晶合金在加热过程中的热稳定性高, 其通常会具有较高的GFA. 但对于高熵非晶合金, 虽然其具有较高的热稳定性, 但其非晶临界尺寸 $d_c$ 较小(第3.1节), 因此高熵非晶合金并不满足这种情况. 图7为非晶合金在加热过程中转变示意图, 非晶合金过冷液体的热稳定性反映了铸态非晶合

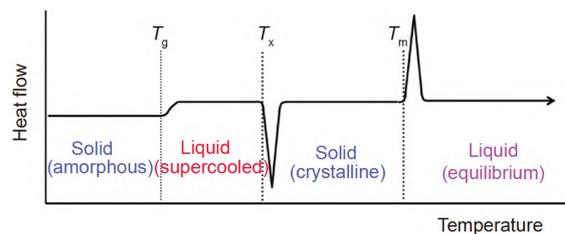


图7 (网络版彩图)非晶合金加热过程转变示意图  
Figure 7 (Color online) Schematic diagram of transformation of amorphous alloy upon reheating.

金在加热过程中抑制晶体相析出的能力; 而GFA通常可以理解为高温熔体在冷却过程中抑制晶体相生成, 而形成非晶的能力, 既然非晶合金的热稳定性和GFA两者均可理解为抑制晶体相生成的能力, 如何理解高熵非晶合金的热稳定性与低GFA的关系?

非晶合金在加热过程中过冷液相区黏度的大小通常被当作理解非晶形成能力及热稳定性的一个重要参数. 一般, 过冷液体的黏度越大, 其热稳定性越高, GFA越高. 图8为高熵非晶合金H1, H3和传统非晶合金V1在过冷液相区的黏度变化, 可以发现, 两种高熵非晶合金在过冷液相区具有更大的黏度. 在恒定载荷作用下, 得到应变随时间变化的关系可计算得到黏度值<sup>[46]</sup>:

$$\eta = \sigma / 3\dot{\epsilon}, \quad (3)$$

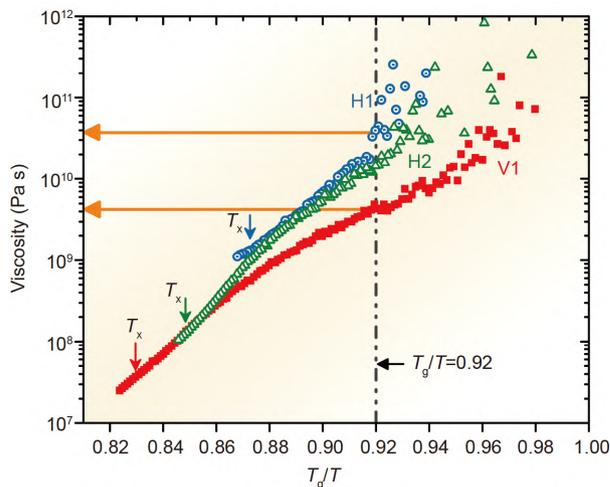


图8 (网络版彩图) DMA拉伸模式下测定H1, H3和V1三种合金黏度 $T_g/T$ 变化曲线. 加热速度为5 K/min, 恒定载荷5 MPa; 使用 $T_g$ 将横坐标温度进行归一化,  $T_g$ 为在5 K/min的速率下得到的玻璃转变温度<sup>[33]</sup>

Figure 8 (Color online) The viscosity of H1, H3 and V1 changes with  $T_g/T$  measured by DMA with tensile mode at the heating rate of 5 K/min and the constant load of 5 MPa. The x-axis is normalized by  $T_g$ , which is the glass transition temperature measured at 5 K/min [33].

其中,  $\sigma$ 和 $\dot{\epsilon}$ 分别为载荷和应变速率<sup>[47]</sup>. 这种非晶玻璃态的黏度与温度倒数 $T_g/T$ 的关系即为所谓的“Angell图”, 其可反映非晶合金的动力学性质. 图8显示两种高熵非晶合金H1和H3在整个过冷液相区均具有较大的黏度值, 当 $T_g/T=0.92$ 时(图8中的垂直点划线), 两种高熵非晶合金的黏度高于传统非晶合金V1约1个数量级(图8中横线). 高熵非晶合金过冷液体较大的黏度值表明过冷液体中原子的扩散和重排较难发生, 抑制了晶化行为, 表明高混合熵使得原子扩散缓慢, 导致了高熵非晶合金高热稳定性.

非晶合金玻璃转变的温度跨度会随加热速率的改变而变化, 可以根据玻璃转变温度随加热速率的动力学变化来反映玻璃的脆性<sup>[48,49]</sup>. 通常认为, 玻璃转变温度随加热速率变化不明显的玻璃具有“强”液体行为, 而随加热速率的改变玻璃转变温度发生显著变化的玻璃具有“脆性”液体行为<sup>[48]</sup>.

若将高熵非晶合金不同加热速率下的玻璃转变温度的数据与不同传统非晶合金比较, 并将这些数据点采用Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)方程拟合:

$$\tau = \tau_0 \times \exp\left(\frac{D^* \times T_0}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

其中,  $\tau$ 为加热速率的倒数, K/s;  $T$ 采用初始玻璃转变温度, K;  $T_0$ 为理想玻璃转变温度, K;  $D^*$ 为液体脆性参数, 表示温度-黏度变化曲线偏离Arrhenius规律的程度,  $D^*$ 值越大, 非晶形成液体表现为“强”液体行为, 其反映玻璃结构随温度变化不容易发生改变. 如图9所示, 高熵非晶合金H1和H3的脆性参数 $D^*$ 分别为31.1和28.7, 大于被认为具有较强液体行为的V1非晶合金的20.4. H1和H3两种高熵非晶合金较大的 $D^*$ 值, 表明其非晶形成液体结构较稳定.

综上所述, 高熵非晶合金H1和H3比传统非晶合金的V1具有较高的玻璃转变温度 $T_g$ 和晶化温度 $T_x$ , 并且晶化过程极其缓慢, 表明高熵非晶合金在加热过程中具有高热稳定性; 高熵非晶合金具有较大的黏度值且表现为结构稳定的强液体行为, 表明高熵非晶合金在加热过程中高混合熵使其原子扩散缓慢, 晶核形成及长大困难, 进而导致了其高的热稳定性. 但第3.1节结果表明高混合熵使得高熵非晶合金的高温熔体具有不稳定的动力学及较快的扩散动力学特征, 具体表现为: 高熵非晶合金具有较低的液相线温度、较小的过冷

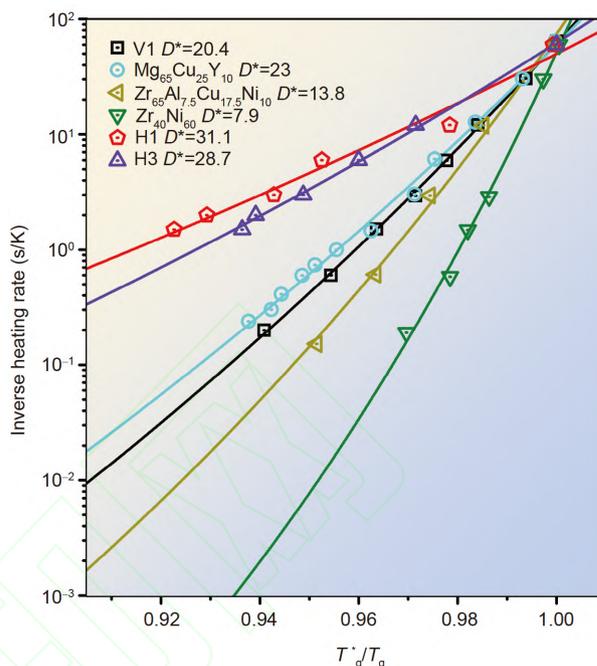


图9 (网络版彩图)加热速率的倒数与玻璃转变起始温度的变化关系. 采用加热速率为0.0833 K/s时得到的非晶玻璃转变温度 $T_g^*$ 进行归一化, 采用VFT方程进行数据拟合<sup>[33]</sup>, 图中前4个成分数据来自于文献<sup>[50]</sup>

Figure 9 (Color online) Inverse heating rate as a function of onset temperature of the glass transition normalized by the glass transition temperature  $T_g^*$ , which is measured at a heating rate of 0.0833 K/s. The data were fitted with a VFT-type equation <sup>[33]</sup>. The data of the first four compositions are cited from ref. <sup>[50]</sup>.

度、较低的高温熔体黏度和较小的黏性流动激活能. 高熵非晶合金熔体的热力学不稳定性及较快的动力学特征, 利于原子长程扩散, 促进晶体相生成, 从而降低体系的GFA. 因此, 非晶合金的GFA和热稳定性源于两种不同的决定性机制, 高混合熵使高熵非晶合金固体在加热过程中的原子扩散缓慢, 从而导致其缓慢晶化动力学及高热稳定性; 非晶合金的GFA是由高温熔体的性质决定的, 高混合熵不能稳定高熵非晶合金熔体, 反而使其具有不稳定的热力学及较快的扩散动力学特征, 利于原子长程扩散, 易于促进冷却过程中晶体相的析出, 从而降低其GFA.

2018年, Kim等人<sup>[4]</sup>对高熵非晶合金的非晶形成能力与混合熵的关系进行过类似的示意性描述, 如文献<sup>[4]</sup>的图10(a). 他们认为: 一方面, 根据Adam-Gibbs理论, 当合金的混合熵(或元素数 $N$ )增加时, 熔体黏度下降, 原子迁移率增加, 不利于非晶的形成, 因此体系的GFA将下降. 另一方面, 根据“混乱原理”<sup>[9]</sup>, 随着合金中

组元数增加,合金形成晶体的机率减少,结晶变得更加困难,有利于非晶的形成.显然,高熵非晶合金的GFA是Adam-Gibbs理论和“混乱原理”相互竞争的结果.目前的结果看来,似乎是Adam-Gibbs理论在决定高熵非晶合金的GFA中起主导作用,然而二者之间竞争关系及对GFA和热稳定性的作用机理尚不清楚,仍然需要进一步的研究.

#### 4 总结与展望

综上所述,高熵非晶合金是在传统非晶合金的基础上制备得到的,从其内部原子排列即长程无序、短程有序的结构特征来看,高熵非晶合金似乎与传统非晶合金并无差异,但是其等原子比或近等原子比的化学成分特征使得高熵非晶合金具有一些独特的性能.

高熵非晶合金和传统非晶合金相比,具有更高的热稳定性,即由于其内部结构原子分布的混乱度更高,原子扩散更加困难,从而导致其在加热过程中具有较高的热稳定性<sup>[33]</sup>.如果从能量势能图谱方面去理解,是否表明高熵非晶合金处于势能图谱中能量较低位置,那么具有高的混乱度的高熵非晶合金的原子堆垛结构和传统非晶合金相比又有何不同?

由于高熵非晶合金在加热过程中的过冷液相区较大的黏度值<sup>[33]</sup>,表明高混合熵使得体系原子扩散缓慢,原子较难发生长程扩散和重排,从而导致高熵非晶合金的高热稳定性.具有高黏度特征的高熵非晶合金的玻璃转变过程是如何进行的?其在玻璃转变过程中的热力学特征是否和传统非晶合金相类似,如体积 $V$ 、热膨胀系数 $\alpha$ 、比热容 $C_p$ 等?

高熵非晶合金的原子堆垛结构、固溶体结构及金属间化合物三者的关联与竞争关系如何?比如ZrTiHf-CuNiFe<sup>[45]</sup>和Al<sub>0.5</sub>TiZrPdCuNi<sup>[25]</sup>在快冷时可以形成非

晶结构,而冷却速度较慢时形成单相固溶体结构;而Al<sub>0.5</sub>TiZrHfCuNi<sup>[25]</sup>在快冷时可以形成非晶结构,而冷却速度较慢时却形成了复杂的金属间化合物相.高熵非晶合金中这种复杂的相竞争关系仍然需要进一步的实验和计算方面的深入研究.

自非晶合金被开发制备以来,目前超过80种具有一种或者两种主要元素的传统非晶合金体系,总共约有2000种非晶合金成分被制备得到.而高熵非晶合金成分总共只有40多种,因此,仍存在大量的高熵非晶合金成分有待开发和制备.材料基因组是材料研发的一种新理念,其目的是提高材料探索效率缩短材料从研发到最终应用的时间.通过高通量制备和结构表征以及性能筛选有望加快新型非晶合金材料的探索.因此大量的高熵非晶合金成分及结构表征和性能开发有望通过高通量的方法来得到.

由于高熵非晶合金在生物医用材料方面的某些性能已经表现出优于传统非晶合金,如Ca<sub>20</sub>Mg<sub>20</sub>Sr<sub>20</sub>Yb<sub>20</sub>Zn<sub>20</sub>高熵非晶具有适合人体骨骼的力学性能,并且其具有较好的抗腐蚀性能,在刺激造骨细胞增殖和生长方面也要优于传统Mg基非晶合金<sup>[9]</sup>.此外,高熵非晶合金表现出具有高的热稳定性,纳米晶析出后极不容易长大,因此可以通过部分晶化制备得到大块纳米结构的高熵非晶合金.也可以利用高熵非晶合金的高强度/高热稳定性的特征使其在涂层材料方面得到潜在应用.在磁制冷方面,Gd<sub>20</sub>Tb<sub>20</sub>Dy<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>M<sub>20</sub>(M=Fe,Co及Ni)高熵非晶合金相比于传统稀土基非晶合金<sup>[15]</sup>显现出了更为优异的性能.由于高熵非晶合金本身具备的自旋玻璃行为以及其高混合熵的复杂成分特征,使得其与传统非晶合金相比,表现出较大的磁熵变( $\Delta S_M$ )和较宽的磁熵变峰,从而使其拥有好的磁制冷性能.因此,研究者可继续尝试拓展高熵非晶合金在工程应用方面,如在生物医学和磁热效应等功能领域方面的应用.

#### 参考文献

- 1 Takeuchi A, Gao M C, Qiao J, et al. High-Entropy Metallic Glasses. In: Gao M, Yeh J W, Liaw P, et al., eds. High-Entropy Alloys. Cham: Springer, 2016. 445-468
- 2 Zhang Y, Zuo T T, Cheng Y Q, et al. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability. *Sci Rep*, 2013, 3: 1455
- 3 Zhao K, Xia X X, Bai H Y, et al. Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 141913

- 4 Kim J, Oh H S, Kim J, et al. Utilization of high entropy alloy characteristics in Er-Gd-Y-Al-Co high entropy bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2018, 155: 350–361
- 5 Ma L, Wang L, Zhang T, et al. Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M(M=Fe, Co, Ni) alloys. *Mater Trans*, 2002, 43: 277–280
- 6 Greer A L. Confusion by design. *Nature*, 1993, 366: 303–304
- 7 Gao X Q, Zhao K, Ke H B, et al. High mixing entropy bulk metallic glasses. *J Non-Crystall Solids*, 2011, 357: 3557–3560
- 8 Wang Y B, Xie X H, Li H F, et al. Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application. *Acta Biomater*, 2011, 7: 3196–3208
- 9 Li H F, Xie X H, Zhao K, et al. *In vitro* and *in vivo* studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass. *Acta Biomater*, 2013, 9: 8561–8573
- 10 Takeuchi A, Chen N, Wada T, et al. Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics*, 2011, 19: 1546–1554
- 11 Ding H Y, Yao K F. High entropy Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> bulk metallic glass. *J Non-Crystall Solids*, 2013, 364: 9–12
- 12 Ding H Y, Shao Y, Gong P, et al. A senary TiZrHfCuNiBe high entropy bulk metallic glass with large glass-forming ability. *Mater Lett*, 2014, 125: 151–153
- 13 Zhao S F, Yang G N, Ding H Y, et al. A quinary Ti-Zr-Hf-Be-Cu high entropy bulk metallic glass with a critical size of 12 mm. *Intermetallics*, 2015, 61: 47–50
- 14 Zhao S F, Shao Y, Liu X, et al. Pseudo-quinary Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Be<sub>20</sub>(Cu<sub>20-x</sub>Ni<sub>x</sub>) high entropy bulk metallic glasses with large glass forming ability. *Mater Des*, 2015, 87: 625–631
- 15 Huo J, Huo L, Men H, et al. The magnetocaloric effect of Gd-Tb-Dy-Al-M(M=Fe, Co and Ni) high-entropy bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2015, 58: 31–35
- 16 Qi T, Li Y, Takeuchi A, et al. Soft magnetic Fe<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>(B, Si)<sub>25</sub> high entropy bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2015, 66: 8–12
- 17 Li C, Li Q, Li M, et al. New ferromagnetic (Fe<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>)<sub>80</sub>(P<sub>1/2</sub>B<sub>1/2</sub>)<sub>20</sub> high entropy bulk metallic glass with superior magnetic and mechanical properties. *J Alloys Compd*, 2019, 791: 947–951
- 18 Inoue A, Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Mater*, 2011, 59: 2243–2267
- 19 Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2342–2344
- 20 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Production of amorphous cylinder and sheet of La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> alloy by a metallic mold casting method. *Mater Trans JIM*, 1990, 31: 425–428
- 21 Inoue A, Kato A, Zhang T, et al. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 609–616
- 22 He Y, Schwarz R B, Archuleta J I. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 1861–1863
- 23 Inoue A, Zhang W, Zhang T, et al. Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa. *J Non-Crystall Solids*, 2002, 304: 200–209
- 24 Ponnambalam V, Poon S J, Shiflet G J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *J Mater Res*, 2004, 19: 1320–1323
- 25 Takeuchi A, Wang J, Chen N, et al. Al<sub>0.5</sub>TiZrPdCuNi high-entropy (H-E) alloy developed through Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Pd<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> H-E glassy alloy comprising inter-transition metals. *Mater Trans*, 2013, 54: 776–782
- 26 Li J, Xue L, Yang W, et al. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in Er<sub>20</sub>Dy<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Al<sub>20</sub>RE<sub>20</sub>(RE=Gd, Tb and Tm) high-entropy bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2018, 96: 90–93
- 27 Xu Y, Li Y, Zhu Z, et al. Formation and properties of Fe<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>(P, C, B, Si)<sub>25</sub> high-entropy bulk metallic glasses. *J Non-Crystall Solids*, 2018, 487: 60–64
- 28 Wu K, Liu C, Li Q, et al. Magnetocaloric effect of Fe<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>10</sub>B<sub>10</sub> high-entropy bulk metallic glass. *J Magn Magn Mater*, 2019, 489: 165404
- 29 Ma H, Shi L L, Xu J, et al. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 181915
- 30 Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J Chem Phys*, 1965, 43: 139–146
- 31 Nishimura S, Matsumoto S, Terashima K. Variation of silicon melt viscosity with boron addition. *J Cryst Growth*, 2002, 237-239: 1667–1670

- 32 Meng Q G, Zhou J K, Zheng H X, et al. Fragility of superheated melts and glass-forming ability in Pr-based alloys. *Scripta Mater*, 2006, 54: 777–781
- 33 Yang M, Liu X J, Wu Y, et al. Unusual relation between glass-forming ability and thermal stability of high-entropy bulk metallic glasses. *Mater Res Lett*, 2018, 6: 495–500
- 34 Stoica M, Li R, Yavari A R, et al. Thermal stability and magnetic properties of FeCoBSiNb bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2010, 504: S123–S128
- 35 Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2004, 44: 45–89
- 36 Stoica M, Kumar S, Roth S, et al. Crystallization kinetics and magnetic properties of Fe<sub>66</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>30</sub> bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2009, 483: 632–637
- 37 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J Appl Phys*, 1988, 64: 6044–6046
- 38 Inoue A, Horio Y, Kim Y H, et al. Elevated-temperature strength of an Al<sub>88</sub>Ni<sub>9</sub>Ce<sub>2</sub>Fe<sub>1</sub> amorphous alloy containing nanoscale fcc-Al particles. *Mater Trans JIM*, 1992, 33: 669–674
- 39 Hsu C Y, Sheu T S, Yeh J W, et al. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe<sub>x</sub>Mo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys. *Wear*, 2010, 268: 653–659
- 40 George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 515–534
- 41 Liu W H, Wu Y, He J Y, et al. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy. *Scripta Mater*, 2013, 68: 526–529
- 42 Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2013, 61: 4887–4897
- 43 Yang M, Liu X J, Ruan H H, et al. High thermal stability and sluggish crystallization kinetics of high-entropy bulk metallic glasses. *J Appl Phys*, 2016, 119: 245112
- 44 Wang F, Inoue A, Kong F L, et al. Formation, stability and ultrahigh strength of novel nanostructured alloys by partial crystallization of high-entropy (Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.125</sub>Mo<sub>0.125</sub>)<sub>86–89</sub>B<sub>11–14</sub> amorphous phase. *Acta Mater*, 2019, 170: 50–61
- 45 Meng Y H, Duan F H, Pan J, et al. Phase stability of B2-ordered ZrTiHfCuNiFe high entropy alloy. *Intermetallics*, 2019, 111: 106515
- 46 Kawamura Y, Nakamura T, Inoue A, et al. High-strain-rate superplasticity due to newtonian viscous flow in La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> metallic glass. *Mater Trans JIM*, 1999, 40: 794–803
- 47 Kato H, Kawamura Y, Inoue A, et al. Newtonian to non-Newtonian master flow curves of a bulk glass alloy Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub>. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3665–3667
- 48 Busch R, Liu W, Johnson W L. Thermodynamics and kinetics of the Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10</sub> bulk metallic glass forming liquid. *J Appl Phys*, 1998, 83: 4134–4141
- 49 Brüning R, Samwer K. Glass transition on long time scales. *Phys Rev B*, 1992, 46: 11318–11322
- 50 Busch R, Bakke E, Johnson W L. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr<sub>46.75</sub>Ti<sub>8.25</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>27.5</sub> bulk metallic glass forming alloy. *Acta Mater*, 1998, 46: 4725–4732

## Research progress on high-entropy bulk metallic glasses

YANG Ming<sup>1</sup>, LIU XiongJun<sup>1</sup>, WU Yuan<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>,  
JIANG SuiHe<sup>1</sup>, WANG XianZhen<sup>2</sup> & LÜ ZhaoPing<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

<sup>2</sup> Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

As a new type of amorphous materials, high-entropy bulk metallic glasses (HE-BMGs) exhibit the characteristics of long-range disordered atomic arrangement similar to that of traditional BMGs and also contain an equimolar ratio of constituents similar to that of crystalline high-entropy alloys. Owing to their unique structural and compositional features, HE-BMGs exhibit peculiar physical, chemical, and mechanical properties. In this review paper, we briefly summarize recent progress on HE-BMGs and propose several important scientific problems that need to be investigated in the field of HE-BMGs. Specifically, (1) the influence of high-mixing entropy on the formation of HE-BMGs. According to the confusion principle, the more components are present in an alloy, the more difficult becomes the crystallization of the alloy, and thus, the alloy easier forms an amorphous structure. However, it is determined that HE-BMGs have poor glass formation ability compared with that of their traditional BMG counterparts. (2) High thermal stability and nano-crystallization of HE-BMGs. HE-BMGs exhibit slower crystallization kinetics and have a considerable potential in the fabrication of new types of high-entropy bulk nanostructured materials by partial crystallization. (3) Unusual relationship between high thermal stability and poor glass forming ability of HE-BMGs.

**metallic glasses, high entropy, glass transition, nanocrystals, thermal stability**

**PACS:** 71.23.Cq, 65.40.Gr, 64.70.Pf, 61.46.+w, 68.60.Dv

**doi:** [10.1360/SSPMA-2019-0327](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0327)