



Zr-Ti系高熵非晶合金研究进展

龚攀, 李可然, 王东亮, 张茂, 邓磊, 金俊松, 王新云*

华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: wangxy_hust@hust.edu.cn

2021-10-31 收稿, 2021-12-24 修回, 2022-01-25 接受, 2022-02-07 网络版发表

国家自然科学基金(51601063, 51725504)资助

摘要 高熵非晶合金是指由5种及5种以上元素(近)等原子比组成, 符合无序致密堆积的结构特点, 且在非晶形成过程中满足热力学、动力学及结构条件的合金。高熵非晶合金兼具高熵合金的成分特征和非晶合金的结构特征, 具有优异的综合性能, 有作为结构功能材料的潜力。本文以Zr-Ti系高熵非晶合金为例阐述其发展现状, 首先总结高熵非晶合金的成分设计思路和晶化行为, 然后介绍高熵非晶合金的力学、耐磨、耐腐蚀、热氧化、热塑性成形等性能, 最后展望高熵非晶合金的发展前景与前沿研究方向。

关键词 高熵非晶合金, 成分设计, 晶化行为, 力学性能, 热塑性成形

非晶合金的原子排布具有“长程无序, 短程有序”的特征^[1]。由于内部没有晶体形成, 没有孪晶、位错等晶体缺陷, 相较传统晶态合金而言具有更加优异的性能, 如高强度、高硬度、更好的耐腐蚀性能和耐摩擦性能、较好的软磁性、高温超塑性等^[2-4]。同时, 由于剪切行为高度局域化, 非晶合金也具有明显的缺陷, 如较大的室温脆性。为了获得非晶态结构, 需要对合金的成分进行设计, 并在较大冷却速率下成形。由于冷却速率的提升较为困难, 研究人员转而试图研发具有更强非晶形成能力的合金成分。传统非晶合金一般只有一种主元素, 少量添加其他元素以提高合金性能。根据Greer^[5]提出的“混乱原则”(confusion principle), 合金组元越多则混乱程度越高, 越有利于形成非晶结构。人们认为, 多主元合金具有高构型熵, 应该具有很好的非晶形成能力^[6]。然而实际制备过程表明, 多主元合金倾向于形成有序的单一固溶体结构^[6]。Yeh等人^[6]将这种晶态合金命名为高熵合金, 并定义为由5种或5种以上元素组成, 每种组元的原子比在5%~35%之间的合金。高

熵合金由于多主元组成成分和简单的单一固溶体结构, 具有高硬度、高强度、良好的热稳定性等优良性能^[7-10], 被广泛关注。非晶合金和高熵合金都是当前高性能金属材料研究的热点, 二者间存在紧密联系和较多结合点, 如通过制备高熵合金颗粒增韧非晶合金复合材料, 能有效改善非晶合金室温脆性^[11,12]。此外, 研究发现, 成分上具有高熵效应的合金也可能具有非晶态结构。2002年, Inoue研究组^[13]率先制备出直径为1.5 mm的完全非晶态结构的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$ 合金; 但直到2011年, 汪卫华研究组^[14]提出将高熵合金与非晶合金结合起来, 高熵非晶合金的概念才诞生。高熵非晶合金是指由5种及5种以上元素等(近)原子比组成, 符合无序致密堆积的结构特点, 且在形成过程中满足非晶热力学、动力学及结构条件的合金^[14]。目前研发的高熵非晶合金成分主要包括6个体系: Zr-Ti-Cu-Ni-Be、Cu-Hf-Ti-Zr-Ni、Pd-Pt-Cu-Ni-P、Ca-Mg-Sr-Yb-Zn、Fe-Co-Ni-P-B、Er-Gd-Y-Al-Co^[15-20]。高熵非晶合金同时具备非晶态结构和高熵合金的组分特征, 是一

引用格式: 龚攀, 李可然, 王东亮, 等. Zr-Ti系高熵非晶合金研究进展. 科学通报, 2022, 67: 1103-1118

Gong P, Li K R, Wang D L, et al. Research progress in Zr-Ti containing high-entropy metallic glasses (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1103-1118, doi: 10.1360/TB-2021-1124

种具有较高混合熵及优异物理化学性能的新型材料^[15,21~24]。因此,高熵化成为非晶合金成分设计的一种新思路。Zr-Ti系高熵非晶合金具有相对较大的非晶形成能力,近年来,通过成分设计,样品的临界尺寸进一步增大。Zr-Ti系高熵非晶合金的晶化行为和物理、力学性能也得到相应的研究,这些最新进展的总结与展望对于Ti-Zr系高熵合金的研究和开发具有重要意义,对于其他高熵非晶系合金的研究也有一定的借鉴价值。

1 高熵非晶合金的成分设计

高熵非晶合金由复杂的元素组成,给成分设计造成一定的困难。多主元的非晶体系满足Guo等人^[25]和Zhang等人^[26]提出的高熵合金相形成规律判据。如图1所示,通过判断高熵合金的原子尺寸差 δ 、混合焓 ΔH_{mix} 、混合熵 ΔS_{mix} 是否落入非晶相形成范围内,可以判断高熵合金体系能否形成非晶。但高熵非晶合金的非晶形成能力和相稳定性无法由此判断。为了得到具有高非晶形成能力的组分,最初的研究在已有高熵合金体系中,直接选用具有大非晶形成能力体系的等原子比组分制备高熵非晶合金。目前具有强非晶形成能力的高熵合金体系有Ti-Zr-Cu-Ni-Be和Pd(Pt)-Ni-Cu-P等。

Ding和Yao^[17]选用 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$,成功地制备了临界直径(D_c)为3 mm的块体非晶合金。如图2(a)所示,X射线衍射图谱(XRD)显示其为完全非晶态结构。此后,Ding等人^[18]采用合金元素Hf改善 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金的非晶形成能力,制备了临界直

径>15 mm的六元高熵非晶合金($\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$)。如图2(b)所示,其在直径为15 mm时呈现完全非晶态结构,而直径为20 mm时铸锭顶部已经出现晶化。该研究证明,等原子组成的高熵合金也可以具有较强的非晶形成能力。Zhao等人^[19]去除了 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 中的Ni元素,制备出临界直径为12 mm的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ 五元高熵非晶合金。

在高熵合金体系中直接选用等原子比组分可以找到新的高熵非晶合金,但体系中具有最好非晶形成能力的组分可能不是等原子比组分。Pd(Pt)-Ni-Cu-P体系中最大临界尺寸>80 mm^[28,29],而如图2(c)所示, $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ 高熵非晶合金的最大临界尺寸为10 mm^[16],Ti-Zr-Cu-Ni-Be体系的最大临界尺寸>20 mm,而等原子比组分 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 的临界尺寸仅为3 mm^[17]。这是因为等原子比高熵非晶合金很可能偏离了最佳的非晶形成区^[19]。如果将Ti-Zr-Cu-Ni-Be合金体系看作是一个伪三元体系,即(Ti+Zr)-(Cu+Ni)-Be,同体系中具有较大非晶形成能力的合金在(Ti+Zr)原子浓度为60%~65%,和/(Cu+Ni)原子浓度<25%的区域^[30],而 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 中两者的浓度均为40%,偏离了最佳的非晶形成区。此外,非晶形成能力还与合金熔体的黏度和脆性指数 m 存在一定联系。玻璃化转变过程中,黏性液体结构在动力学上发生冻结,黏度较低的合金一般需要更高的冷却速度以获得非晶态结构。参照冷却过程中 T_g 温度附近黏度变化特征,Angell脆性理论将液体分为强(strong)液体和弱(fragile)液体两类^[31],该特征用

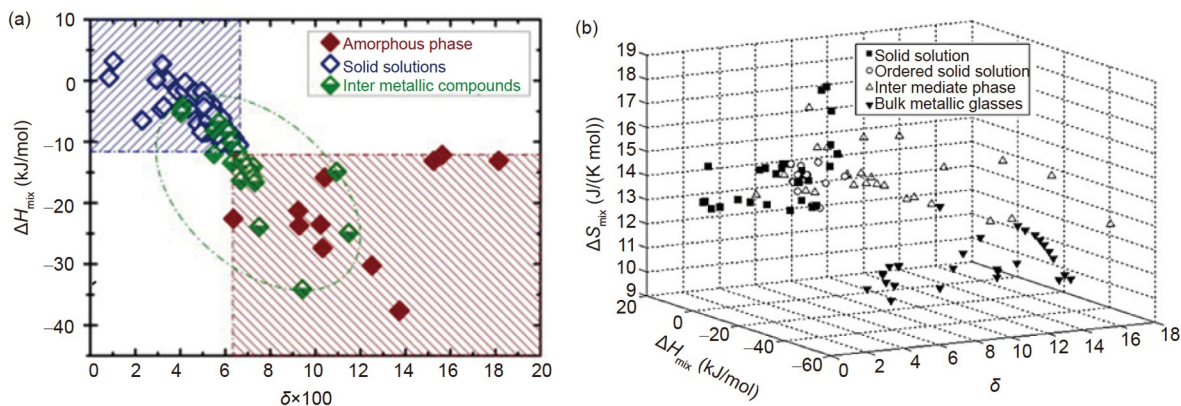


图1 δ 、 ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 对高熵非晶合金和多主元非晶相形成规律的影响。(a) δ - ΔH_{mix} 图描述了高熵合金的相形成规律,虚线区域突出显示了形成固溶体、金属间化合物和非晶相的单个区域^[25]。(b) ΔS_{mix} 对非晶合金和高熵非晶合金相形成的影响^[26]

Figure 1 The effect of δ , ΔH_{mix} and ΔS_{mix} on the phase formation of the multi-component high-entropy bulk metallic glasses (HE-BMGs) and typical multi-component bulk metallic glasses. (a) A δ - ΔH_{mix} plot delineating the phase selection in high-entropy alloys. The dash-dotted regions highlight the individual region to form solid solutions, intermetallic compounds and the amorphous phase^[25]. (b) Effect of ΔS_{mix} on the phase formation of the HE-BMGs and typical multicomponent bulk metallic glasses^[26]

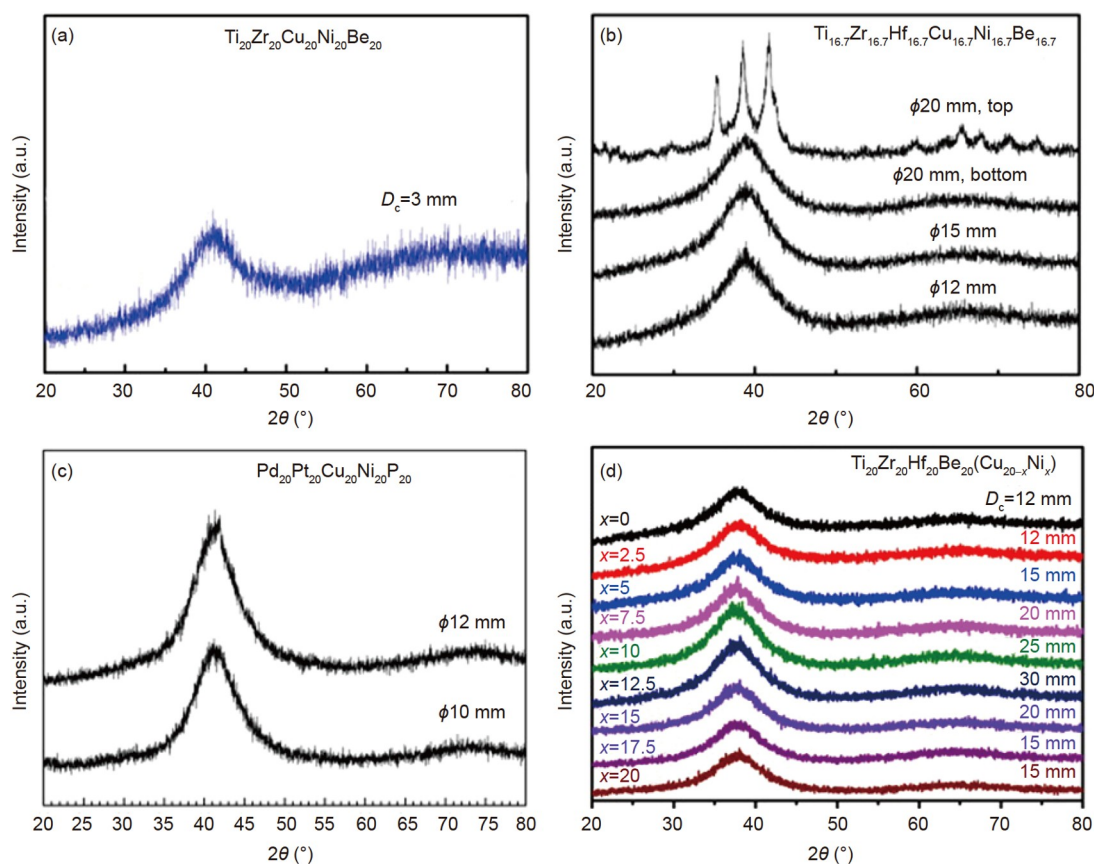


图2 典型高熵非晶合金的XRD图谱. (a) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ ^[17]; (b) $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ ^[18]; (c) $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ ^[16]; (d) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ ^[27]

Figure 2 XRD patterns for typical HE-BMGs. (a) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ ^[17]; (b) $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ ^[18]; (c) $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ ^[16]; (d) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ ^[27]

脆性指数 m 进行量化描述. 黏度随温度变化不明显, 非晶的脆性指数更大, 具有更加稳定的非晶态结构^[32]. 由于高熵效应, 对同一体系中单一主元的非晶合金成分而言, 高熵非晶合金熔体的黏度相对较低, 脆度指数相对较大^[33,34]. 一般来说, 熔体黏度较大、脆性指数相对较小的合金可能具有较好的非晶形成能力. 在上述因素的影响下, Ti-Zr-Cu-Ni-Be合金体系中, 相对同体系Ti基及Zr基非晶合金而言, 等原子比高熵非晶合金的非晶形成能力较小.

为了获得具有更强非晶形成能力的高熵非晶合金, 对近等原子比成分的探索很有必要. 在缺乏定量计算方法的现状下, 一种方法是替换等原子比高熵非晶合金中的元素. 考虑到去除Ni元素后高熵非晶合金的形成能力下降, Zhao等人^[27]进一步优化其成分, 制备了一系列伪五元(pseudo-quinary) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ ($x=2.5\%$, 5% , 7.5% , 10% , 12.5% , 15% , 17.5% , 20% , 原

子百分比). 这些成分的临界尺寸均 >12 mm. 如图2(d)所示, XRD图谱显示了不同 x 含量 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ 的完全非晶态衍射峰, 并标出了对应的临界尺寸. 其中 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Ni}_{20}$ 的临界直径为15 mm, 而 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5})$ 的临界直径可达30 mm, 是当时临界直径最大的高熵非晶合金. 随着伪五元高熵非晶合金中Ni含量的增加, 合金负的混合焓值增大, 有利于化学短程有序原子团簇的形成; 组元元素提高的同时, 合金的混合熵增加, 有助于提高非晶形成能力. 高熵非晶合金的晶化更困难, 热稳定性有所提高, 非晶形成能力也随之提高.

另一种方法是, 在已发展的四元或三元近等原子比合金的基础上添加合金元素, 通过合金化的方法获得具有强非晶形成能力的高熵非晶合金. Bizhanova等人^[35]选择 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{28}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{23}\text{Cu}_9\text{Ni}_{10}$ 为基体, 通过添加合金元素, 开发出一系列新型大非晶形成能

力的近等原子比高熵非晶合金, $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}M_6$ ($M=Ag, Al, Ni, V, Cr, Fe$)和 $Zr_{28}Ti_{24}Be_{23}Cu_9Ni_{10}N_6$ ($N=V, Cr, Fe, Ag, Al$), 所有成分均成功制备得到直径为6~15 mm的棒状样品. 其中, $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}Ni_6$ 、 $Zr_{33}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}V_6$ 和 $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}Ag_6$ 具有较强的非晶形成能力. Chen等人^[36]以 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{35}$ 为基础开发出具有高混合熵的 $Zr_{40}Hf_{10}Ti_4Y_1Al_{10}Cu_{25}Ni_7Co_2Fe_1$ 非晶合金, 其混合熵 $\Delta S_{mix}=1.659R$ (R 为气体常数), 临界尺寸达到14 mm. Jalali等人^[37]以 $Cu_{47}Zr_{47}Al_6$ 为基础开发了 $Zr_{33}Hf_8Ti_6Cu_{32}Ni_{10}Co_5Al_6$ 高熵非晶合金, 不同升温速率下的过冷液相区范围均比 $Cu_{47}Zr_{47}Al_6$ 非晶合金大, 增大幅度为20%~33%, 表明制备得到的高熵非晶合金热稳定性更高.

非晶合金的玻璃形成能力与最佳非晶形成区息息相关, 但目前还没有直接计算高熵非晶合金共晶点成分的方法. Wada等人^[38]在已有的共晶成分非晶合金的基础上, 选用原子半径和化学性质相似的元素, 以逐步替代的方法制备接近共晶成分的高熵非晶合金. 以共晶成分非晶合金 $Zr_{55}Al_{20}Co_{25}$ 为基础, 用Hf部分取代Zr, 并用Ni和Cu部分取代Co, 最终获得 $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ 高熵非晶合金. 该高熵非晶合金凝固过程中的差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)曲线只有一个狭窄的放热峰, 没有明显的初生晶和尖锐的放热峰, 说明成分接近共晶点. $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ 具有1.77R的高混合熵和18 mm的最大临界尺寸, 其非晶形成能力超过大多数已开发的不含Be的非晶合金^[39].

除了主元元素的影响外, 少量添加的合金元素也会影响高熵非晶合金的非晶形成能力. Cao等人^[40]发现添加微量的氧元素有助于提高 $ZrCuHfTiNi$ 高熵非晶合金的非晶形成能力. 研究者向 $Zr_{20}Cu_{20}Hf_{20}Ti_{20}Ni_{20}$ 中添加了氧元素获得 $(Zr_{20}Cu_{20}Hf_{20}Ti_{20}Ni_{20})_{100-x}O_x$ ($x=0, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.5\%$, 原子百分比, 下同). XRD和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析结果显示, 对于 $ZrCuHfTiNi$ 高熵非晶合金而言, 少量添加的氧(0.1%~0.3%)可提高非晶形成能力, 临界直径从1.5 mm增加到3 mm. 当氧含量增加至0.5%时, 过量氧的加入诱导了高氧浓度 α 相的形成, 降低了非晶形成能力. 高分辨透射电子显微镜结果显示, 不同氧掺杂高熵非晶合金间没有明显的局部有序团簇排序差异. 高熵非晶合金在晶化的过程中析出相种类普遍较多, 不同析出相相互竞争, 延缓了氧原子对析出的促进作用. 氧

的适量掺杂提高了高熵非晶合金的配位数, 有利于提高其局部堆积密度, 从而提高高熵非晶合金的非晶形成能力.

虽然目前还缺乏针对多主元成分合金非晶形成能力的判据, 但通过上述方法进行成分设计可以获得具有较大临界尺寸的高熵非晶合金. 如表1所示, Zr-Ti体系高熵非晶合金具有相对较好的非晶形成能力, 当前研制的高熵非晶合金临界尺寸基本在10 mm以上, 最大可达30 mm, 而Fe-Co-Ni-P-B体系高熵非晶合金临界尺寸相对较小, 在1~2 mm之间^[41].

2 高熵非晶合金的晶化行为

作为一种亚稳态的材料, 非晶合金服役过程中的稳定性是工业应用前需要明确的重要性能, 发生晶化是非晶合金失稳的一种主要机制. 这就需要考察非晶合金在不同条件下晶化的难易程度, 因此需要研究非晶合金的晶化行为. 材料的晶化动力学与热力学性质决定了晶化过程的热稳定性和结晶机理. 由于迟滞扩散效应, 高熵非晶合金原子的扩散相对较难发生, 阻碍成核与生长, 因此, 与单一主元非晶合金相比, 高熵非晶合金具有相对较低的晶化速率和较好的热稳定性. Gong等人^[42,43]研究了 $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ 、 $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$ 非晶合金的晶化行为, 以及Ni取代Cu对 $TiZrHfBeCu$ 高熵非晶合金晶化过程的影响. 同时, 为了探究 $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}Ni_6$ 、 $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}V_6$ 、 $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}Ag_6$ 近等原子比高熵非晶合金晶化过程中单一主元和高熵效应对晶化行为的影响大小, 使用同一合金体系 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit-1)进行对比.

2.1 等原子比高熵非晶合金的晶化行为

图3(a)为 $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ 合金连续升温的DSC曲线, 在升温速率为5、10、20、40 K/min时连续升温, DSC曲线均在一个吸热峰后出现了3个放热峰. 如图3(b)所示, 将样品加热至对应放热峰温度(T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_{p3})进行退火处理, 与常见的Ti、Zr基非晶合金不同, $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$ 高熵非晶合金晶化过程中没有二十面体准晶体或Laves相析出物^[44], 其晶化析出顺序为: 非晶→非晶+面心立方相(face-centered cubic, FCC)→非晶+ Ni_7Zr_2 +FCC→非晶+ Ni_7Zr_2 +FCC+体心立方相(body-centered cubic, BCC). 由于高熵非晶合金的结晶过程中成核和生长方式发生了变化, 因此采用局部Avrami指数 $n(x)$ 研究高熵非晶合金的非等温加热结晶机

表 1 典型高熵非晶合金室温压缩力学性能^{a)}

Table 1 Mechanical properties of typical HE-BMGs at room temperature

高熵非晶合金成分	临界尺寸 $D_c(\text{mm})$	压缩样品直径 $\Phi(\text{mm})$	屈服强度 $\sigma_y(\text{MPa})$	断裂强度 $\sigma_f(\text{MPa})$	压缩塑性 $\varepsilon_p(\%)$	文献
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$	1.5	1.5	- ^{b)}	1920	2.0	[13]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$	12.5	2	1889	1995	2.3±0.4	[19]
$\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}$	15	3	2019	2101	1.5±0.4	[18]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{2.5}$	12	2	1943	2001	0.7±0.3	[34]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{7.5}$	20	2	1992	2012	0.6±0.4	[34]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$	25	2	2005	2047	1.6±0.3	[34]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$	30	2	2067	2124	3.4±1.1	[34]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_5\text{Ni}_{15}$	20	2	2088	2143	1.7±0.8	[34]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{17.5}$	15	2	2094	2226	2.7±1.0	[34]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_6$	13	2	1707	1813	0.4	[35]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Al}_6$	13	2	1808	1943	2.4	[35]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ag}_6$	14	2	1717	1854	3.8	[35]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$	15	2	1684	1896	2.8	[35]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_6$	14	2	1842	2003	1.6	[35]
$\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$	15	2	1731	1911	4.0	[35]
$\text{Zr}_{28}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{23}\text{Cu}_9\text{Ni}_{10}\text{Fe}_6$	4	2	1911	2119	1.1	[35]
$\text{Zr}_{28}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{23}\text{Cu}_9\text{Ni}_{10}\text{Al}_6$	9	2	1754	2014	1.6	[35]

a) 压缩试样高径比均为2; b) “-”表示文献中无该数据

理。图3(d)为第一放热峰的局部Avrami指数与晶化体积分数的关系, 3个阶段的趋势相同且Avrami指数均<1.5, 高熵非晶合金 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 主要结晶机制为扩散控制生长, 3个阶段不同升温速率下的成核速率均随结晶程度的增加逐渐降低, 与Vit-1非晶合金抛物线型的趋势有所不同^[45], 进一步说明两者的结晶机制存在较大差异。3个晶化阶段的局部活化能平均值分别为 279.5 ± 14.3 、 336.7 ± 12.3 、 351.1 ± 15.3 kJ/mol。Gong等人^[43]研究了 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 的非等温晶化动力学, 该六元高熵非晶合金也表现为多级晶化过程, 样品晶化相析出顺序为: 非晶 $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 +FCC $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 +FCC+BCC。 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 具有相对较宽的过冷液相区。通过Kissinger图线性拟合计算出活化能(E_g)、起始结晶活化能(E_x)、第一结晶峰活化能(E_{p1})分别为 331.8 ± 8.0 、 215.3 ± 4.5 和 245.5 ± 6.3 kJ/mol, 与Vit-1($E_x=162\pm 6$ kJ/mol, $E_{p1}=203\pm 5$ kJ/mol)相比具有较高的 E_x 和 E_{p1} , 证明了该合金具有良好的热力学稳定性。

元素对合金体系的热稳定性与结晶过程存在影响。Jin等人^[46]研究了Ni取代Cu对 TiZrHfBeCu 高熵非晶合

金晶化过程的影响。 TiZrHfBeCu 晶化相析出顺序为: 非晶 $\rightarrow$ 非晶+ CuHf_2 +FCC $\rightarrow$ 非晶+ CuHf_2 + Be_2Hf +FCC, 主要晶化相为 CuHf_2 和 Be_2Hf ; $\text{TiZrHfBeCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 晶化相析出顺序为: 非晶 $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 + $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_2$ + CuHf_2 $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 + $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_2$ + CuHf_2 +FCC, 主要晶化相为 Ni_7Zr_2 、 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_2$ 和 CuHf_2 ; TiZrHfBeNi 晶化相析出顺序为: 非晶 $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 +FCC $\rightarrow$ 非晶+ Ni_7Zr_2 + NiHf_2 +FCC, 主要晶化相为 NiHf_2 和 Ni_7Zr_2 。虽然它们都呈现多级晶化, 但随着Ni含量的增加, 析出相的种类和数量都有所改变。相较Cu而言, Ni具有较大的杨氏模量, 可能是导致玻璃转变温度升高的原因; Ni的原子尺寸更小, 原子尺寸差更大, 最终形成组织的原子结构更致密, 有利于非晶形成能力的提高; Ni的负混合焓更大, 有利于化学短程有序结构(chemical short-range order, MCSRO)的形成。然而, 并非Ni元素含量越高非晶形成能力越好, $\text{TiZrHfBeCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 合金比 TiZrHfBeNi 合金具有更好的非晶形成能力, 可能的原因是前者在结晶过程中会产生更多种类的结晶产物, 相互制约, 使结晶更加困难; 合金组成元素数量的增加也加强了高熵效应, 导致结晶过程中扩散更加缓慢。

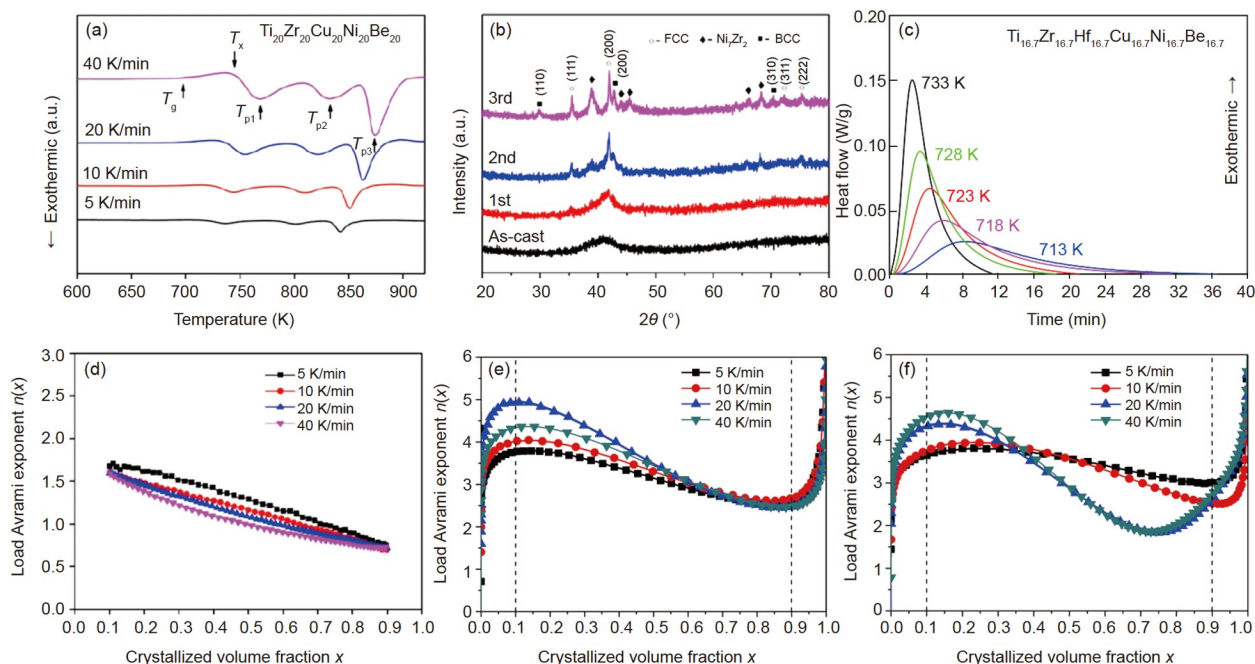


图3 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$, $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$, $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$, $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$ 高熵非晶合金的晶化行为. (a) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金在不同升温速率下的连续DSC示踪^[42]; (b) 3 mm直径 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 铸态和退火态棒材的XRD分析^[42]; (c) 不同退火温度下的等温DSC曲线^[43]; (d) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金在不同加热速率下第一放热峰中局部Avrami指数与结晶体积分数 x 的变化^[42]; (e) $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$ 的局部Avrami指数 $n(x)$ 与结晶体积分数 x 的关系; (f) $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$ 的局部Avrami指数 $n(x)$ 与结晶体积分数 x 的关系^[35]

Figure 3 Crystallization behavior of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$, $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$, $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$, $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$ HE-BMGs. (a) Continuous DSC traces of the $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ HE-BMG at different heating rates^[42]; (b) XRD patterns of as-cast and annealed 3 mm-diameter $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ rod samples^[42]; (c) isothermal DSC curves at various annealing temperatures^[43]; (d) the first variation of the local Avrami exponent versus the crystallized volume fraction x at different heating rates calculated for the $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ HE-BMG^[42]; (e) local Avrami exponent $n(x)$ and crystal volume fraction x of $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$; (f) local Avrami exponent $n(x)$ and crystal volume fraction x of $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$ ^[35]

Gong等人^[43]研究了 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 的等温晶化行为,如图3(c)所示,随着退火温度的降低,晶化孕育时间延长,晶化峰宽化.单一主元非晶合金晶化孕育期随温度的降低而增加的趋势更加明显^[47],而高熵非晶合金的晶化孕育期随等温温度下降仅稍有延长.高熵非晶合金晶化过程所用时间随温度的下降大幅增加,与单一主元非晶合金较为类似.晶化Avrami指数 n 在1.81~2.04之间变化,表明晶化过程主要为扩散控制的一维生长,成核速率逐渐降低^[48].由于缓慢扩散效应,高熵非晶合金的原子扩散相对较难发生,成核和生长受到阻碍,导致成核率下降.

由于缺乏直接观测非晶合金微观结构变化的手段,对于加热和放热过程中结构的变化缺乏定性的描述,通常使用对应物理量进行定量预测. Duan等人^[49]发现,与非晶合金类似, $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 加热时的放热、吸热与结构弛豫和结晶过程中剪切模量的变化相关,剪切模量 G 可以用来定量预测高熵非晶合金

的结构弛豫、非晶形成和晶化过程.

2.2 近等原子比高熵非晶合金的晶化行为

受高熵效应的影响,等原子比高熵非晶合金具有较低的结晶速率.对于近等原子比高熵非晶合金,由于存在含量相对较高的元素,为了判断高熵效应和单一主元元素对高熵非晶合金晶化过程的影响程度, Bizhanova等人^[35]对 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$ 、 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{V}_6$ 和 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ag}_6$ 近等原子比高熵非晶合金进行非等温分析.如图3(e), (f)所示,在结晶初期,随着加热速率的增加,成核速率增大,局部Avrami指数在达到最大值后迅速下降到最小值.在最后阶段,随着 $n(x)$ 的增加,结晶体积分数 x 急剧增加.研究发现,在该高熵非晶合金不同的结晶阶段中,起主导作用的结晶机制也不同.如在 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$ 高熵非晶合金中, Zr元素含量达31%,单一主元的影响突出.在开始阶段($0 < x < 0.4$),局部Avrami指数与传统Zr基非晶合金的变化趋势基本一致,表明单一主元素Zr对该晶化阶段起主导作用.此

后, $0.4 < x < 0.9$ 时, n 值随 x 的增加略有下降 ($n=2\sim3$), 与等原子比高熵非晶合金表现出类似的趋势, 表明高熵效应在该阶段起主要作用. 单一主元元素对近等原子比高熵非晶合金结晶过程的影响相对较强.

3 高熵非晶合金的力学性能

3.1 室温压缩性能

由于“长程无序, 短程有序”的原子排列特征, 非晶合金没有传统晶态合金的晶界等缺陷, 具有更高的硬度、强度等力学性能, 但是, 由于剪切行为高度局域化, 非晶合金缺乏室温塑性. 由于高熵效应, 高熵非晶合金原子排布更加致密, 易形成更大尺寸的原子团簇. 团簇尺寸越大, 原子间的相互作用就越复杂, 塑性变形更困难, 因此拥有更高的硬度和强度, 但同时也具有更大的脆性. 同一体系内高熵非晶合金强度比单一主元非晶合金的强度更高, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 断裂强度可达 $2300 \text{ MPa}^{[17]}$, 而同一合金体系非晶形成能力良好的 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (Vit-1) 的断裂强度约为 $1800 \text{ MPa}^{[50]}$. 非晶合金的塑性常用室温压缩实验进行表征. $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金在室温下几乎没有压缩塑性, 而相同体系 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{29}\text{Be}_{14}\text{Cu}_9\text{Ni}_8$ 非晶合金的室温压缩塑性可达 $6.8\%^{[51,52]}$. 在高熵非晶合金中存在类似非晶合金的尺寸效应, 高径比和直径均会影响非晶合金的塑性, 小高径比试样具有较好的塑性和较高的剪切带分布密度^[53]. 大部分非晶合金压缩实验中选用直径为 2 mm , 高径比为 2 的样品进行测试. 表 1 中的高熵非晶合金高径比均为 2, 直径大部分为 2 mm , 基本可以表明高熵非晶合金在常规条件下的塑性大小. 如表 1 所示, 已开发的高熵非晶合金具有较高的强度, 但压缩塑性普遍较低 ($<4\%$), 大部分约为 2% . 高熵非晶合金室温脆性问题亟待解决.

3.2 高熵非晶合金室温塑性的改善

3.2.1 成分设计改善塑性

通过选择合适的元素进行增替, 可以改善高熵非晶合金的塑性. 非晶合金中常用单一元素替换的方式改善塑性^[55]. 非晶合金塑性变形形成剪切带的过程被看作是一系列剪切转变区 (shear transformation zone, STZ) 的激活和协同重排, 对于高熵非晶合金而言, 少量元素的加入可以改变其微观组织的不均匀性, 影响剪切带和剪切变形区的形成, 从而改善高熵非晶合金的

塑性. Du 等人^[55]向 TiZrHfCuBe 中加入了少量 Sn 元素, 如图 4(a) 所示, 随着 Sn 含量的增加, 锯齿行为更显著, 纳米压痕实验后的电子显微镜图像显示, 随着 Sn 含量的增加, 剪切带的密度急剧增加. Sn 的加入影响了剪切转变区的体积, TiZrHfCuBe 中剪切转变区变小. 同时 Sn 具有较大的原子半径, 与 Cu 和 Be 间具有正的混合热, 增大了组织的不均匀性, 从而获得更多的剪切带和更小的剪切变形区, 塑性变形过程中激活了更大的体积, 进而改善其塑性. 此外, 组元元素的泊松比 (ν) 也与高熵非晶合金的塑性存在一定关联. Bizhanova 等人^[35]开发的 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{M}_6$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Al}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) 中, 含有 Fe 和 Cr 元素 ($\nu < 0.3$) 的压缩塑性分别为 0.4% 和 1.6% , 含有 Al、Ni、Ag 元素 ($0.3 < \nu < 0.4$) 的压缩塑性为 $2.4\%\sim 3.8\%$, 含有 V 元素 ($\nu=0.47$) 的高熵非晶合金具有最大的压缩塑性 (4%). “鸡尾酒效应”使得各个元素对合金的性能起到复合作用, 加入具有较大 ν 的元素可能对塑性有利.

3.2.2 表面镀层改善塑性

表面镀层可以降低应力集中, 使剪切带发生的区域更加均匀分布, 有利于改善高熵非晶合金的塑性. Cao 等人^[56]在 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ 高熵非晶表面镀制一层厚度为 $10 \mu\text{m}$ 的 Ni-P 镀层, 镀膜后样品室温压缩塑性提高至 5.7% , 约为原始试样的 3 倍. 如图 4(b) 所示, 压缩应力-应变曲线表现屈服后的流动锯齿, 在塑性变形的不同阶段出现不同的锯齿波动. 每个锯齿可以看作剪切带运转的一个整个周期. 剪切带在峰值应力经历锯齿期间的应力下降后扩散, 并在较低应力时停止. 这些剪切带随着载荷的减小而传播, 形成应力下降 $\Delta\sigma_1$; 随后, 由于载荷的增加而产生应力集中, 应力升高形成一个新的剪切带. 通过与两种样品的应力曲线比较, 镀层样品的 $\Delta\sigma_1$ 总体上小于无镀层样品, 说明有镀层样品不易在小范围的应变范围内发生断裂. 镀层能抑制剪切带的形成和扩展, 因此具有较大的塑性.

3.2.3 深冷与冷热循环处理改善塑性

深冷循环处理 (deep cryogenic treatment, DCT) 是在室温和低温之间循环进行的一种热处理方法, 冷热循环处理 (cryothermal cycling treatment, CCT) 是在高温和低温之间循环进行的一种热处理方法. 两者的低温处理部分常使用液氮作为处理介质. 深冷与冷热循环处理过程均存在较大温差, 温度改变的过程诱发内应力, 造成合金内部原子重排, 非晶合金可能发生回春. 回春使非晶合金处于更高的能量状态, 从而具有更高

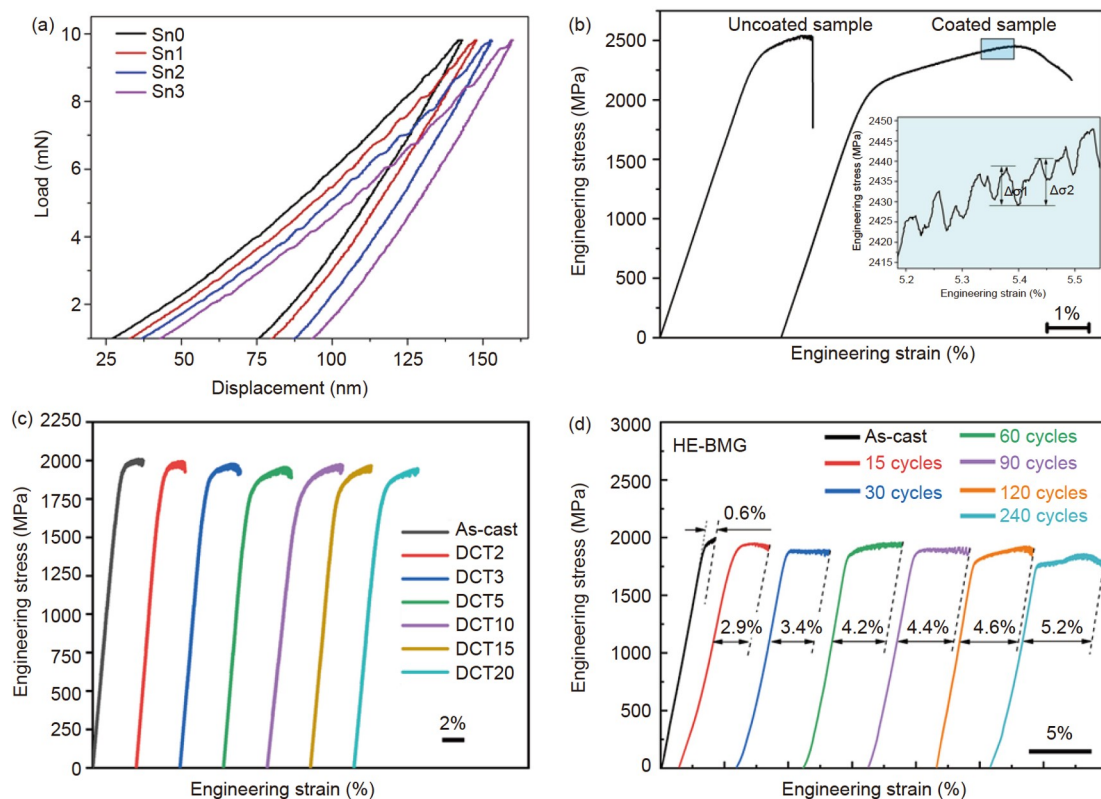


图 4 高熵非晶合金室温塑性改善的典型案例。(a) $(\text{TiZrHfCuBe})_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 1\%, 2\%, 3\%$) 的纳米压痕载荷-位移曲线^[55]。(b) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ 无镀层样品和有镀层样品的压缩工程应力-应变曲线, 插图是相应选定区域的放大图^[56]。(c) 不同次数深冷循环处理后, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ 高熵非晶合金的压缩工程应力-应变曲线^[57]。(d) 铸态和冷热循环处理后的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金工程应力-应变曲线^[58]

Figure 4 Changes in mechanical properties of HE-BMGs with various plastic improvement methods. (a) Nanoindentation load-displacement curves of the $(\text{TiZrHfCuBe})_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 1\%, 2\%, 3\%$) BMGs^[55]. (b) Compression engineering stress-strain curve for uncoated and coated $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ samples. The inset is the amplification of the corresponding selected area^[56]. (c) Engineering stress-strain curves of the $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ after deep cryogenic treatment^[57]. (d) Engineering stress-strain curves of the as-cast and cryothermal cycling treated $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ HE-BMGs^[58]

的塑性。

Gong等人^[57]选用 TiZrHfBeCu 高熵非晶合金进行液氮温度到常温的深冷循环处理。该高熵非晶合金室温压缩塑性为0.62%, 在深冷循环处理20次后, 塑性达到5.38%, 约为铸态样品塑性的9倍。冲击韧性与室温压缩塑性有明显的相关性, 循环处理20次时的冲击韧性约为 2.71 J/cm^2 , 比铸态样品提高了67.3%。如图4(c)所示, 高熵非晶合金的塑性随着循环次数的增加而增大。基于剪切转变区模型, 随着循环次数的增加, 剪切转变区的体积与尺寸都逐渐增加, 导致了塑性的增加。为了明确高熵效应和迟滞扩散的影响, 用Vit-1非晶合金与高熵非晶合金进行对比。结果表明, 经过相同的深冷循环处理后, 高纯度Vit-1非晶合金的室温压缩塑性改善程度远不及 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金的塑性改善程度。

Gu等人^[58]对 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金和铸态下具有类似塑性的 $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{22}\text{Ni}_{12}$ 非晶合金进行液氮温度到沸水温度下的冷热循环处理。处理后, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金的弛豫焓由铸态的 0.254 kJ/mol 增加至240次处理后的 0.440 kJ/mol , 增幅为73%。即使冷热循环处理达到240次, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金的弛豫焓仍随着循环周期数的增加而单调增加; 而 $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{22}\text{Ni}_{12}$ 非晶合金在30次后弛豫焓达到最大值(0.154 kJ/mol), 之后随着处理的进行逐步下降。如图4(d)所示, 试样的塑性与弛豫焓的变化一致, 240次冷热循环处理后, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 的塑性由铸态的0.6%提升至5.2%。非晶合金具有微观结构的不均匀性, 局部存在密集堆积区(dense-packing regions)和松散堆积区(loose-packing region)。与铸态相比, 冷热循环处理后的试样在高速纳米

压痕实验中显示出更明显的非弹性变形,表明其组织更加不均匀,松散堆积区增多.研究者对非晶合金中的松散堆积区域进行了定量计算,在含有类似元素的Ti基和Zr基非晶合金中, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金的松散堆积区比例最小.

目前,常用“笼型”理论(Cage Theory)解释回春时非晶合金的结构变化^[59].基于“笼型”理论,具有更“致密”的原子结构意味着更高刚性的“笼型”结构,处理时更难发生原子重排,效果差.原子结构致密的非晶合金具有更高的脆性指数,脆性指数是衡量深冷与冷热循环处理有无效果的一个重要参数.由于高熵效应有助于形成紧密的原子堆积结构,回春难度更高,可能使处理的效果较差.但实际上,经过相同深冷循环处理后, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$ 高熵非晶合金比Vit-1非晶合金的改善程度更大.这主要是由于Vit-1非晶合金与 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$ 高熵非晶合金初始结构不同导致的,Vit-1非晶合金具有更大的非晶形成能力和更高的脆性指数,原子重排更加困难.结果表明,脆性指数对高熵非晶合金深冷循环处理效果的影响较大.对TiZrHfBeCu高熵非晶合金而言,深冷循环处理有良好的效果,但是对脆性指数更高的高熵非晶合金而言,效果较差^[60].上述研究表明,非晶合金的脆性指数是影响深冷循环处理回春增塑效果的重要因素.高熵非晶合金的局部结构比传统非晶合金更加均匀,缺陷浓度更低,处于一个相对较低的能量状态.冷热循环处理过程中,均匀程度较高结构的局部膨胀系数的波动小于不均匀结构中的波动,引入较小的局部内部压力,因此一次循环周期对高熵非晶合金的影响比单一主元非晶合金小,需要更多的次数才能达到最佳处理效果.

3.3 高熵非晶合金的室温蠕变行为

蠕变是指材料在一定温度和应力下发生的缓慢速率的塑性变形.蠕变会使精密的微、纳米级零件出现配合和性能的失效,是纳米级工程应用的主要可靠性问题,因此对于室温纳米蠕变行为的研究非常必要.对于小尺寸零件实现蠕变性能研究的有效方法之一就是纳米压痕法.高熵效应影响剪切变形区域的活化和演化,因此高熵非晶合金可能具有较好的蠕变抗性.

Wang等人^[61]研究了 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金在不同加载速率下的室温蠕变行为.结果表明,合金的蠕变位移和应变速率敏感性均随加载速率的增加而增加,表现出正加载速率效应^[62-64].与

$\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵块体非晶合金相比,相同体系Vit-1具有更明显的负载率效应.与高熵合金和非晶合金(如Vit-1)相比,所研究的高熵非晶合金具有较小的应变速率敏感值.

Gong等人^[65]探究了主元素对蠕变性能的影响,采用Ni元素部分替换Cu元素,显著提高TiZrHfBeCu非晶合金的室温蠕变性能,其中 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$ 的性能最好.纳米压痕蠕变行为研究表明,Ni的加入有效地提高了其蠕变抗力.TiZrHfCuBe(Ni)与对应的Vit-1非晶合金的对比结果表明,近等原子比高熵非晶合金同样具有优于传统单一主元非晶合金的室温蠕变抗性.

高温下的高熵非晶合金蠕变行为与室温有所不同.Tong等人^[66]研究了 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金在657、663、669和675 K高温下,不同应变速率的蠕变行为.随着应变速率的增加,合金由牛顿黏性流动模式逐渐转变为非牛顿流动模式,与理论分析结果一致. $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金的蠕变激活能 $Q_{\text{app}}=1.19$ eV,小于具有类似元素的 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ (5.1 eV)和 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ (3.24 eV).具有较高熵值合金的吉布斯自由能较低,而吉布斯自由能提供激活原子的驱动力,因此高混合熵导致 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶具有较小的激活体积.

对于含有较小STZ的非晶合金,加载速率对蠕变行为的影响更为明显,而复杂的原子间相互作用可能降低原子的扩散能力,从而导致高熵非晶合金STZ体积更大,因此加载速率对高熵非晶合金的影响相对单一主元非晶合金较小,即高熵非晶合金具有较好的蠕变抗性.由于“鸡尾酒效应”,高熵非晶合金组元的一些性质会反映到最终合金的宏观性能上,Ni元素的添加使合金的混合熵增加,同时还提高了合金的杨氏模量,从而使合金抗蠕变性得到提高.

4 高熵非晶合金的其他性能

4.1 高熵非晶合金的耐磨性能

由于具有较高的表面硬度,块体非晶合金的耐磨性一般较好,了解摩擦磨损机理对研发耐磨性更好的材料有指导意义.对于小尺寸零件而言,纳米划痕是一种微观耐磨性测量方法.高熵效应有助于形成原子紧密堆积结构,有利于形成硬度更高的合金,高熵非晶合金的耐磨性能比单一主元非晶合金更好.

Gong等人^[67]研究了 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x(x=0,$

10, 20)高熵非晶合金的纳米划痕行为, 并与具有相同元素组成的Vit-1非晶合金进行对比. 结果表明, 划痕速率对TiZrHfBeCu(Ni)高熵非晶合金和Vit-1非晶合金纳米划痕行为的影响不明显. 高熵非晶合金的抗磨损性能优于Vit-1非晶合金. 随着Ni含量的增加, 非晶转变温度升高, 过冷液相区变窄. 所研究的4种非晶合金中, Ti₂₀-Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀Ni₂₀的 T_g 值最高、过冷却液相区范围最小. 划痕深度和纳米压痕硬度与 T_g 呈正相关. 高熵非晶合金TiZrHfCu(Ni)的耐磨性优于Vit-1. 采用Ni元素替换Cu元素能进一步提高TiZrHfBeCu非晶合金的室温蠕变抗性, 在所研究的4种合金中, TiZrHfBeNi的耐磨性最好.

高熵效应有助于形成原子紧密堆积结构, 从而提高合金的强度, 在强度因素和韧性因素的协同作用下, 相较Vit-1非晶合金, 高熵非晶合金具有更好的耐磨性. 用Ni元素部分替换Cu元素能进一步提高TiZrHfBeCu高熵非晶合金的室温蠕变抗性. 由于Ni具有较大的杨氏模量值, 添加Ni可提高TiZrHfBeCu合金的杨氏模量值, 导致 T_g 的升高. Ni的加入也增大了原子尺寸差值, 有利于形成密堆组织, 从而提高其硬度. DSC结果表明, Ni的加入减少了自由体积含量.

4.2 高熵非晶合金的耐蚀性能

非晶合金由于结构单一均匀、不易发生晶间腐蚀, 且合金中常常含有钝化能力强的合金元素, 其表面容易形成钝化膜, 抵抗腐蚀的发生和扩展^[68]. 对于高熵非晶合金而言, 迟滞扩散效应能够阻止氯离子的侵入, 钝化膜溶解反应过程中的迟滞扩散可以导致原子迁移能力的下降, 进而减缓钝化膜的分解. 因此, 高熵非晶合

金相比单一主元非晶合金应具有更好的耐蚀性.

对TiZrHfBeCu(Ni)高熵非晶合金与Vit-1非晶合金在3.5%(重量百分比) NaCl溶液中腐蚀行为的研究表明, 高熵非晶合金具有优异的耐蚀性. 如图5(a)所示, 电位极化曲线显示二者的自腐蚀电流(I_{corr})分别为0.72和0.81 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 点蚀电位(E_{pit})分别为0.015和-0.064 V, TiZrHfBeCuNi具有更加优异的耐蚀性能. 有研究报道了原子迁移率与损耗因子 $\tan\delta$ 呈现正相关的关系^[69]. 图5(b)为测得的动态力学分析(dynamic mechanical analysis, DMA)图, 结果表明TiZrHfBeCuNi原子迁移率低于Vit-1非晶合金, 这是由于高熵非晶合金所带来的高熵效应起到了关键性作用: 高熵效应降低合金的原子迁移率, 抑制Cu向外扩散以及Cl⁻向内扩散, 并且降低钝化膜溶解反应过程中的迁移过程, 从而改善高熵非晶合金的耐蚀性能.

4.3 高熵非晶合金的热氧化性能

通常认为, 热稳定性和抗氧化性是决定合金热成形性与高温应用前景的两个关键因素. 高熵非晶合金具有较好的热稳定性, 具有热塑性成形的可能性, 因此有必要对其氧化行为进行表征. 多主元导致的高构型熵有利于高抗氧化性和高热稳定性, 迟滞扩散效用可能阻碍元素的扩散, 在氧化过程中保持微观结构的均匀性.

Zhang等人^[70]研究了Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}高熵非晶合金的氧化行为, 加热温度分别为673、693、713、733和753 K. 图6(a)显示了不同温度下氧化120 min样品的质量增重曲线, 其中 $\Delta m/S$ 为单位面积的质量增重. 图6(b)显示出氧化120 min后的净质量增重

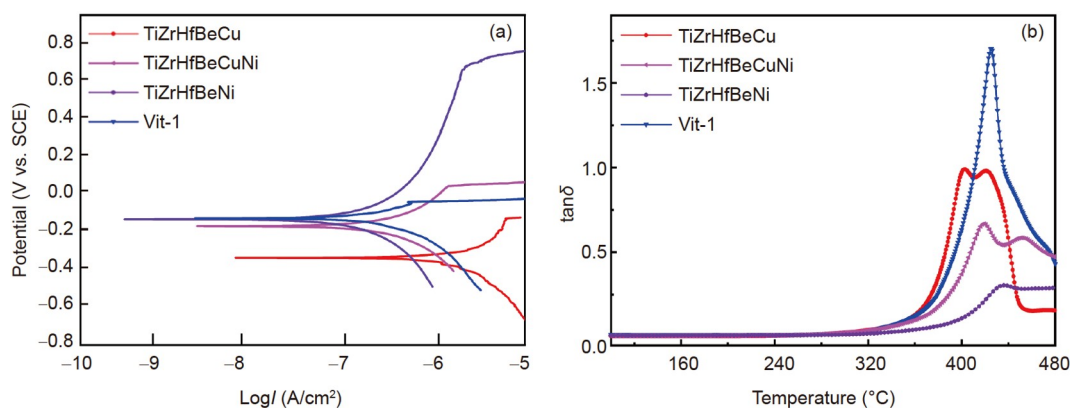


图5 TiZrHfBeCu、TiZrHfBeCuNi、TiZrHfBeCu(Ni)高熵非晶合金以及Vit-1非晶合金在NaCl溶液中的耐蚀性能和原子迁移行为. (a) 3.5% NaCl溶液中动电位极化曲线; (b) DMA测试曲线

Figure 5 Corrosion resistance and atom migration behavior of TiZrHfBeCu, TiZrHfBeCuNi, TiZrHfBeCu(Ni) HE-BMGs and Vit-1. (a) Polarization curve of potentiodynamic potential in 3.5% NaCl solution; (b) DMA test curve

随温度升高呈现先升高后降低的趋势, 713 K时的净质量增重最大, 与非晶合金和高熵合金呈现增加趋势的质量增重曲线不同. 高熵非晶合金的氧化过程不是扩散控制过程. 对高熵非晶合金氧化产物的分析结果表明, 氧化温度提高至733 K时, 其开始出现部分晶化峰. 氧化产物中 Ti_9O_{17} 的含量在30 min后逐渐降低至完全分解, 导致了质量增重的减少. 753 K、氧化120 min样品截面的元素分布依然均匀, 表明氧化过程中元素的扩散受到严重阻碍, 阻止了元素的聚集. 使用电子探针装备的波谱仪检测样品在753 K、氧化120 min的横截面化学成分(图6(c), (d)), 样品表面只能检测到一些岛状富氧区, 而大多数表面区域没有被氧化物覆盖. 如图6(e)~(j)所示, Be元素从内向外扩散, 靠近表面处的浓度略微提高; 其他5种元素从外向内扩散, 靠近表面处的浓度略有降低, 在横截面上表现为均匀分布. 由于迟滞扩散效应, 氧化过程中元素的扩散受到严重阻碍, 即使经过长时间的氧化, 内部成分仍保持高度均匀.

在高熵效应和迟滞扩散效应的影响下, $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 在过冷液相区具有良好的热稳定性和抗氧化性. 与传统的Zr基、Cu基非晶合金在过冷液相区温度范围内暴露于大气环境后易发生严重结晶和氧化的结果有显著差异.

5 高熵非晶合金的热塑性成形

高熵非晶合金的微观成形性研究对此类金属合金的发展至关重要. 在过冷液相区, 随着温度的升高, 非晶合金的黏度迅速下降, 从而在外加载荷下表现出超塑性. 在微塑性成形尺度上, 由于模具的尺寸很小, 黏度对成形的影响巨大. 理论上, 高熵非晶合金同样可以在过冷液相区内进行成形, 在高熵效应的影响下, 高熵非晶合金的黏度相对较低, 对热塑性成形是有利的.

TiZrHfNiCuBe 高熵非晶合金具有较大的非晶形成能力和高的热稳定性. Wang等人^[71]系统地研究了其热塑性成形性能. 在等温结晶实验的基础上, 建立了高熵

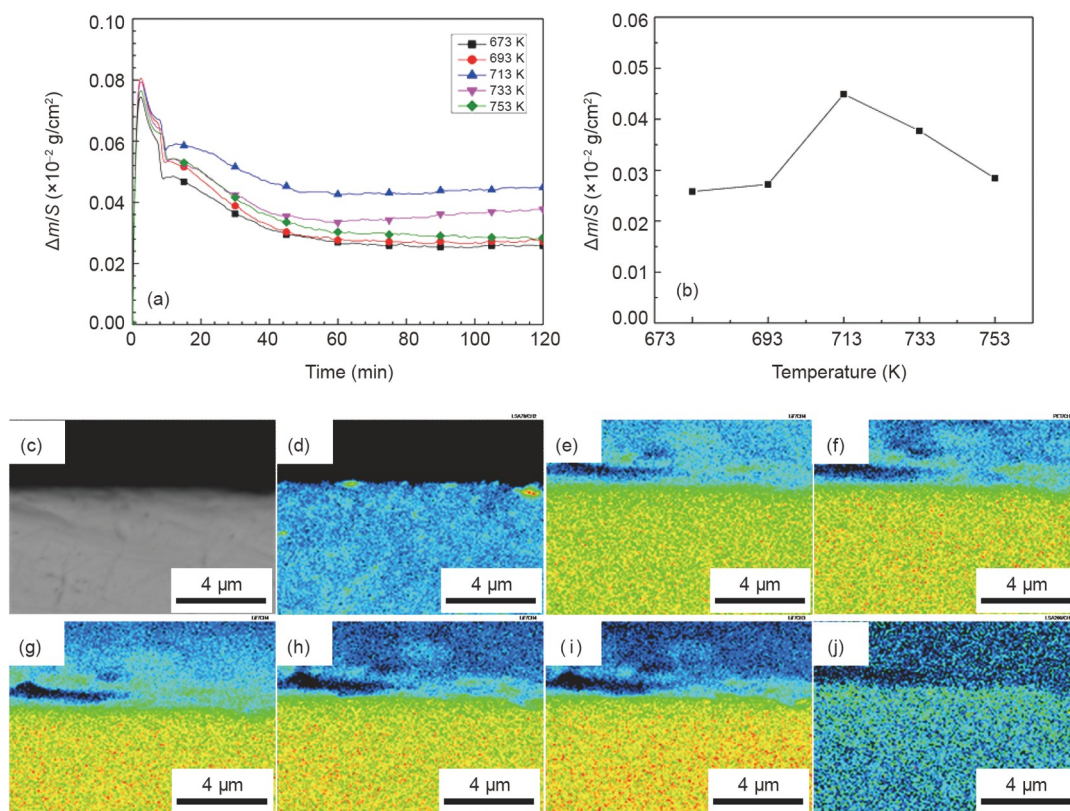


图6 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金氧化行为. (a) 不同温度下氧化试样的质量增重曲线. (b) 120 min后的净质量增重. (c)~(j) 753 K、氧化120 min样品的横截面元素分布, 颜色从蓝色到红色表示元素浓度由低到高^[70]

Figure 6 Oxidation behavior of the $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ HE-BMG. (a) Mass gain curves. (b) Net mass gain after 120 min for specimens oxidized at different temperatures. (c)~(j) Cross-sectional element distribution of the specimen oxidized at 753 K for 120 min. Color from blue to red indicating elemental concentration from low to high^[70]

非晶合金的时间-温度-相变曲线, 提供了热塑性的加工时间. 图7(a)给出了不同温度下标称流应力和应变速率之间的关系. 高熵非晶合金的宏观变形行为具有明显的温度和应变率依赖性. 随着温度的升高和应变速率的降低, 变形模式由弹脆性断裂转变为塑性流动, 其中名义流动应力相应减小.

为了探讨 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 的微观成形性能, 研究者进行了不同温度和应变速率下的热压成形试验(图7(c)), 获得了不同温度和应变速率下的填充深度(h). 在 450°C , 应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时, 观察到最大的 $h=200 \mu\text{m}$. 这表明 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金只能在牛顿黏性流动模式下完全填充, 而在非牛顿流动下的成形趋于困难. TiZrHfNiCuBe 高熵非晶合金微观成形性能相对较差, 尤其是在模具型腔尺寸减小到几十微米的情况下. 高熵非晶合金的黏度与温度相关, 在成形温度下的黏度处在较高水平, 流动过程中的高黏度削弱了高熵非晶合金的成形性能. 如图7(b)所示, 根据公式: $m_f = \partial \log \eta / \partial (T_g / T) |_{T=T_g}$, 其

中 η 为黏度, m_f 为脆性指数, m_f 的大小与Angell曲线斜率呈正相关. Angell曲线越陡峭, m_f 越大, 使用 m_f 反映黏度对温度的依赖性. 高熵非晶合金的Angell曲线比常见的单一主元非晶合金平缓, m_f 较小, 微成形性能较差. 但高熵非晶合金在较高温度下可以形成清晰的铸件边缘. 为了观察 TiZrHfCuNiBe 高熵非晶合金的微观形态, 在 450°C 高温, 应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的条件下, 对最小几何尺寸为 $10 \mu\text{m}$ 的微蝙蝠进行热压印(图7(d))后, 可以清楚地观察到微蝙蝠的轮廓.

为了改善 TiZrHfNiCuBe 高熵非晶合金的热塑性成形性能, 研究者引入振动加载辅助成形^[71]. 振动加载后的高熵非晶合金成形性能变好. 非晶合金的微观结构从动力学的角度来看是非均匀的, 这些不稳定的高流动性流动单元在外加应力或高温作用下可以被激活, 从而在振动加载过程中提高其塑性.

6 总结与展望

作为一种新兴材料, 高熵非晶合金诞生至今仅有

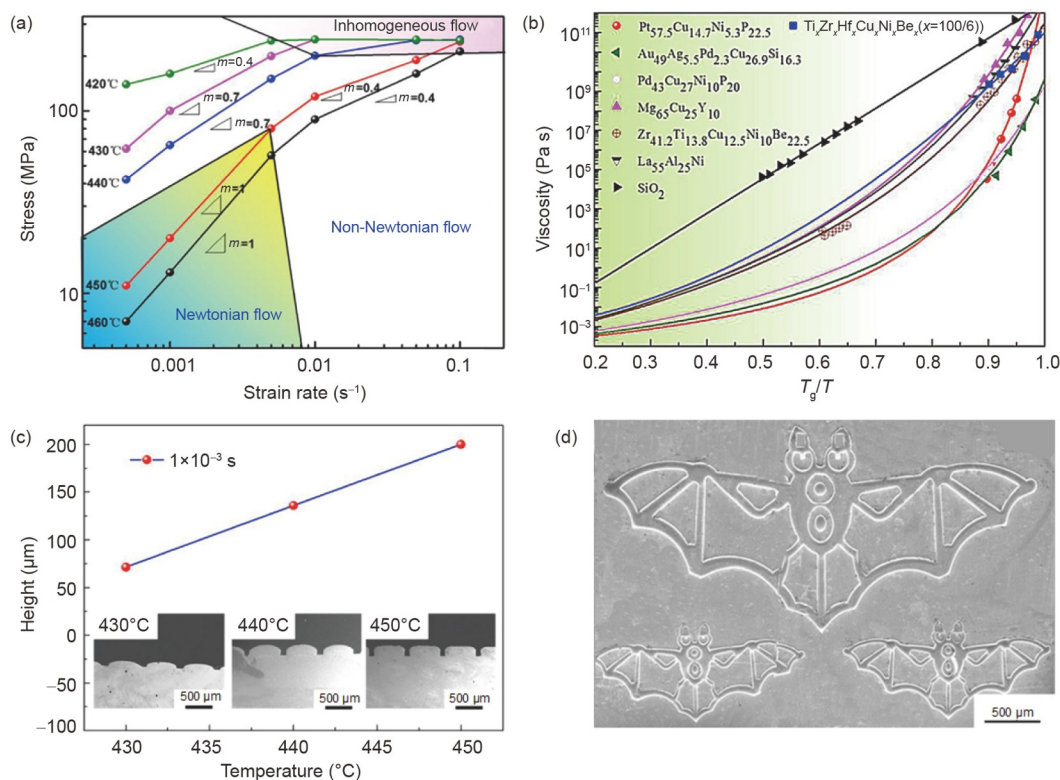


图7 $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 高熵非晶合金的热塑性成形性能. (a) $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ 的热加工图; (b) 高熵非晶合金与常见非晶合金的Angell曲线对比图; (c) 不同回火条件下高熵非晶合金的填充深度; (d) 热塑性成形的微型蝙蝠SEM图^[71]

Figure 7 Thermoplastic formability of the $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ HE-BMG. (a) Deformation map of the $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ HE-BMG; (b) Angell plots of the HE-BMG, compared with conventional metallic glasses; (c) summarized filling depth of the HE-BMG under various temperatures; (d) SEM micrograph of the hot-embossed micro-bat^[71]

十余年时间,成分主要从Ti-Zr-Hf-Cu-Ni、Sr-Ca-Yb-Mg-Zn和Pd-Pt-Cu-Ni-P等高熵体系中衍生。本文从Ti-Zr系高熵非晶合金角度综述了高熵非晶合金的发展现状。高熵非晶合金可以参考高熵合金相形成判据进行成分设计。为了获得具有更大非晶形成能力和更稳定相组成成分,研究人员最初直接选用具有大非晶形成能力高熵体系中的等原子比组分。然而,这样得到的高熵非晶合金往往不是体系中具有最优非晶形成能力的组分。接下来的研究中,通过替换等原子比高熵非晶合金中的元素,或向三元、四元非晶合金中添加元素,得到具有较高非晶形成能力的组分。该方法设计得到的 $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5})$ 高熵非晶合金的临界直径可达30 mm。由于高熵效应的影响,高熵非晶合金的晶化行为与非晶合金明显不同,非等温晶化过程中呈现多级晶化特点,成核速率随结晶程度的增加逐渐降低,相较Vit-1具有更高的活化能,意味着更好的热力学稳定性。对近等原子比高熵非晶合金而言,除了高熵效应外,其还受到单一主元的影响,如 $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$ 在晶化初期成核速率逐渐增加,与Zr基非晶合金的表现

一致。在力学性能方面,高熵非晶合金具有高强、高硬和明显的室温脆性。为改善其塑性,常用的方法是调整成分和表面镀层,深冷循环处理也能大幅改善TiZrHf-BeCu高熵非晶合金的室温塑性。由于高熵效应和迟滞扩散效应,相较单一主元非晶合金,高熵非晶合金还具有一系列优势,如较高的蠕变抗性、更高的耐腐蚀性能和热氧化性能^[55,62],有利于作为结构功能材料。由于成形温度下高熵非晶合金的黏度处在较高水平,其热塑性性能较差,可以通过振动加载改善。

针对高熵非晶合金的研究还存在一系列问题,当前成分设计上的判据主要适用于单一主元和二元、三元非晶合金,对于多主元合金还有待寻找更合适的判据,机器学习和高通量等方法也可以用于寻找优良性能的高熵非晶合金成分。在力学性能方面,高熵非晶合金的室温脆性问题还有待发现更普适的改善方法。在新型表征手段的帮助下,高熵效应对高熵非晶合金结构与性能的影响可能得以更精确的观测与描述。在热塑性成形方面,高熵非晶合金成形温度下的高黏度问题还需结合工艺进一步解决。

参考文献

- 1 Miracle D B. A structural model for metallic glasses. *Nat Mater*, 2004, 3: 697–702
- 2 Nie G M, Huang C, Li B, et al. Fabrication and application status of Fe-based amorphous alloy coatings (in Chinese). *Surface Technol*, 2017, 46: 6–14 [聂贵茂, 黄诚, 李波, 等. 铁基非晶合金涂层制备及应用现状. 表面技术, 2017, 46: 6–14]
- 3 Hui X D, Lü K, Si J J, et al. Development of Fe-based amorphous and nanocrystalline alloys with high saturation flux density (in Chinese). *Chin J Eng*, 2018, 40: 1158–1167 [惠希东, 吕旷, 斯佳佳, 等. 高饱和磁化强度铁基非晶纳米晶软磁合金发展概况. 工程科学学报, 2018, 40: 1158–1167]
- 4 Tan Z Z, Qi X Q, Zhao Y H. Present situation of amorphous Mg-based alloy as biological materials (in Chinese). *Nonfer Metal Mater Eng*, 2018, 39: 53–58 [谈正中, 戚孝群, 赵一鹤. 镁基非晶合金作为生物材料的应用现状. 有色金属材料与工程, 2018, 39: 53–58]
- 5 Greer A L. Confusion by design. *Nature*, 1993, 366: 303–304
- 6 Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6: 299–303
- 7 Liang X B, Wei M, Cheng J B, et al. Research progress in advanced materials of high-entropy alloys (in Chinese). *J Mater Eng*, 2009, (12): 75–79 [梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展. 材料工程, 2009, (12): 75–79]
- 8 Zhang W, Liaw P K, Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China Mater*, 2018, 61: 2–22
- 9 Luan H W, Zhao W, Yao K F. Recent developments on mechanical and functional properties of high entropy alloys (in Chinese). *Trans Mater Heat Treat*, 2020, 41: 1–11 [栾亨伟, 赵威, 姚可夫. 高熵合金的力学性能及功能性能研究进展. 材料热处理学报, 2020, 41: 1–11]
- 10 Wang X P, Kong F T. Recent development in high-entropy alloys and other high-entropy materials (in Chinese). *J Aeronaut Mater*, 2019, 39: 1–19 [王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展. 航空材料学报, 2019, 39: 1–19]
- 11 Ding H, Bao X, Jamili-Shirvan Z, et al. Enhancing strength-ductility synergy in an *ex situ* Zr-based metallic glass composite via nanocrystal formation within high-entropy alloy particles. *Mater Design*, 2021, 210: 110108
- 12 Hong S H, Park H J, Kang G C, et al. Nanocrystalline single-phase high-entropy alloy synthesized by using intermetallic compound type (TiZrHf)-(NiCuCo) high-entropy metallic glass precursor. *Scr Mater*, 2022, 209: 114391
- 13 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
- 14 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

- 15 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
- 16 Takeuchi A, Chen N, Wada T, et al. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics*, 2011, 19: 1546–1554
- 17 Ding H Y, Yao K F. High entropy Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ bulk metallic glass. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 364: 9–12
- 18 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
- 19 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
- 20 Yang M, Liu X J, Wu Y, et al. Research progress on high-entropy bulk metaloc glasses (in Chinese). *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2020, 50: 067003 [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]
- 21 Chen Y, Dai Z W, Jiang J Z. High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158852
- 22 Zhang S, Zhang Z, He P, et al. Role of Co content on the microstructure and anti-corrosion performance of high-hardness AlNiYCo_x high entropy metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 576: 121268
- 23 Zhong K, Zhang Z B, Zou Y, et al. Research progress on the design, preparation and properties of high-entropy metallic glasses (in Chinese). *Mater Rep*, 2021, 35: 17019–17025 [钟凯, 张志彬, 邹勇, 等. 高熵非晶合金设计、制备及性能的研究进展. *材料导报*, 2021, 35: 17019–17025]
- 24 Zhang S Y, Gao Y Y, Zhang Z B, et al. Research progress on functional properties of novel high-entropy metallic-glasses (in Chinese). *Chin J Rare Metals*, 2021, 45: 717–727 [张舒研, 高洋洋, 张志彬, 等. 新型高熵非晶合金的功能性能研究进展. *稀有金属*, 2021, 45: 717–727]
- 25 Guo S, Hu Q, Ng C, et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics*, 2013, 41: 96–103
- 26 Zhang Y, Zhou Y, Lin J, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng Mater*, 2008, 10: 534–538
- 27 Zhao S F, Shao Y, Liu X, et al. Pseudo-quinary Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀(Cu_{20-x}Ni_x) high entropy bulk metallic glasses with large glass forming ability. *Mater Design*, 2015, 87: 625–631
- 28 Nishiyama N, Takenaka K, Miura H, et al. The world's biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics*, 2012, 30: 19–24
- 29 Xu F, Jiang J, Cao Q, et al. Isothermal crystallization kinetics analysis of melt-spun Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ amorphous ribbons. *J Alloys Compd*, 2005, 392: 173–176
- 30 Cheng J L, Chen G, Fan C, et al. Glass formation, microstructure evolution and mechanical properties of Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} and its surrounding alloys. *Acta Mater*, 2014, 73: 194–204
- 31 Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267: 1924–1935
- 32 Wang Y, Zhu Z, Wang A, et al. Ultrastrong behaviors of a non-equiatomic Ti-Zr-Ni-Cu-Be high entropy metallic glass with ultrahigh glass forming ability. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 577: 121323
- 33 Busch R, Schroers J, Wang W H. Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass. *MRS Bull*, 2007, 32: 620–623
- 34 Tong Y, Qiao J C, Pelletier J M, et al. Strong metallic glass: TiZrHfCuNiBe high entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2020, 820: 153119
- 35 Bizhanova G, Li F, Ma Y, et al. Development and crystallization kinetics of novel near-equiatomic high-entropy bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2019, 779: 474–486
- 36 Chen C, Pang S, Cheng Y, et al. A centimeter-size Zr₄₀Hf₁₀Ti₄Y₁Al₁₀Cu₂₅Ni₇Co₂Fe₁ bulk metallic glass with high mixing entropy designed by multi-substitution. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 410: 39–42
- 37 Jalali A, Malekan M, Park E S, et al. Thermal behavior of newly developed Zr₃₃Hf₈Ti₆Cu₃₂Ni₁₀Co₅Al₆ high-entropy bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2022, 892: 162220
- 38 Wada T, Jiang J, Yubuta K, et al. Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability. *Materialia*, 2019, 7: 100372
- 39 Zhang L T, Duan Y J, Wada T, et al. Dynamic mechanical relaxation behavior of Zr₃₅Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni₁₂Cu₁₀ high entropy bulk metallic glass. *J Mater Sci Technol*, 2021, 83: 248–255
- 40 Cao D, Wu Y, Li H X, et al. Beneficial effects of oxygen addition on glass formation in a high-entropy bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2018, 99: 44–50
- 41 Xu Y, Li Y, Zhu Z, et al. Formation and properties of Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P, C, B, Si)₂₅ high-entropy bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 487: 60–64
- 42 Gong P, Zhao S, Ding H, et al. Nonisothermal crystallization kinetics, fragility and thermodynamics of Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ high entropy bulk metallic glass. *J Mater*, 2015, 30: 2772–2782
- 43 Gong P, Yao K F, Ding H Y. Crystallization kinetics of TiZrHfCuNiBe high entropy bulk metallic glass. *Mater Lett*, 2015, 156: 146–149
- 44 Kim Y C, Park J M, Lee J K, et al. Amorphous and icosahedral phases in Ti-Zr-Cu-Ni-Be alloys. *Mater Sci Eng-A*, 2004, 375–377: 749–753
- 45 Cheng S, Wang C, Ma M, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} amorphous alloy. *Thermochim Acta*, 2014,

- 587: 11–17
- 46 Jin J, Li F, Yin G, et al. Influence of substitution of Cu by Ni on the crystallization kinetics of TiZrHfBeCu high entropy bulk metallic glass. *Thermochim Acta*, 2020, 690: 178650
 - 47 Tkatch V I, Vasiliev S V, Svyrydova K A. Identification of the onset crystallization time in metallic glasses at isothermal conditions. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 463: 102–107
 - 48 Ranganathan S, Von Heimendahl M. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses. *J Mater Sci*, 1981, 16: 2401–2404
 - 49 Duan Y J, Qiao J C, Crespo D, et al. Link between shear modulus and enthalpy changes of $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ high entropy bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2020, 830: 154564
 - 50 Scudino S, Surreddi K B, Wang G, et al. Enhanced plastic deformation of $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass by the optimization of frictional boundary restraints. *Scr Mater*, 2010, 62: 750–753
 - 51 Park J M, Chang H J, Han K H, et al. Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Scr Mater*, 2005, 53: 1–6
 - 52 Kim Y C, Kim W T, Kim D H. A development of Ti-based bulk metallic glass. *Mater Sci Eng-A*, 2004, 375–377: 127–135
 - 53 Tong Y, Qiao J C, Pelletier J M, et al. Aspect ratio effects on the serrated flow dynamic of TiZrHfCuNiBe high entropy metallic glass. *Intermetallics*, 2020, 119: 106726
 - 54 Shi H, Zhou H, Zhou Z, et al. Improved mechanical properties and corrosion resistance of Zr-Cu-Al-Ni-Ti bulk metallic glass by Fe substitution for Ni. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 576: 121246
 - 55 Du Y, Zhou Q, Ren Y, et al. Tailoring shear banding behaviors in high entropy bulk metallic glass by minor Sn addition: A nanoindentation study. *J Alloys Compd*, 2018, 762: 422–430
 - 56 Cao J W, Han J G, Guo Z H, et al. Plasticity enhancement of high-entropy bulk metallic glasses by electroless plating with Ni-P amorphous films. *Mater Sci Eng-A*, 2016, 673: 141–147
 - 57 Gong P, Yin G, Jamili-Shirvan Z, et al. Influence of deep cryogenic cycling on the rejuvenation and plasticization of TiZrHfBeCu high-entropy bulk metallic glass. *Mater Sci Eng-A*, 2020, 797: 140078
 - 58 Gu J L, Luan H W, Zhao S F, et al. Unique energy-storage behavior related to structural heterogeneity in high-entropy metallic glass. *Mater Sci Eng-A*, 2020, 786: 139417
 - 59 Tanaka H. Two-order-parameter description of liquids. I. A general model of glass transition covering its strong to fragile limit. *J Chem Phys*, 1999, 111: 3163–3174
 - 60 Guo W, Saidi J, Zhao M, et al. Unconspicuous rejuvenation of a Pd-based metallic glass upon deep cryogenic cycling treatment. *Mater Sci Eng-A*, 2019, 759: 59–64
 - 61 Wang X, Gong P, Deng L, et al. Nanoindentation study on the room temperature creep characteristics of a senary $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ high entropy bulk metallic glass. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 470: 27–37
 - 62 Tong Y, Qiao J C, Pelletier J M, et al. Rate-dependent plastic deformation of TiZrHfCuNiBe high entropy bulk metallic glass. *J Alloys Compd*, 2019, 785: 542–552
 - 63 Zhao S, Wang H, Xiao L, et al. High strain rate sensitivity of hardness in quinary Ti-Zr-Hf-Cu-Ni high entropy metallic glass thin films. *Physica E*, 2017, 94: 100–105
 - 64 Zhou Q, Du Y, Han W, et al. Identifying the origin of strain rate sensitivity in a high entropy bulk metallic glass. *Scr Mater*, 2019, 164: 121–125
 - 65 Gong P, Jin J, Deng L, et al. Room temperature nanoindentation creep behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 688: 174–179
 - 66 Tong Y, Qiao J C, Zhang C, et al. Mechanical properties of $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ high-entropy bulk metallic glass. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 452: 57–61
 - 67 Gong P, Li F, Deng L, et al. Research on nano-scratching behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 153240
 - 68 Wang D L, Ding H P, Ma Y F, et al. Research progress on corrosion resistance of metallic glasses (in Chinese). *J Chin Soc Corros Prot*, 2021, 41: 277–288 [王东亮, 丁华平, 马云飞, 等. 非晶合金耐腐蚀性研究进展. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41: 277–288]
 - 69 Qiao J C, Pelletier J M, Kou H C, et al. Modification of atomic mobility in a Ti-based bulk metallic glass by plastic deformation or thermal annealing. *Intermetallics*, 2012, 28: 128–137
 - 70 Zhang M, Gong P, Li N, et al. Oxidation behavior of a $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ high-entropy bulk metallic glass. *Mater Lett*, 2019, 236: 135–138
 - 71 Wang X Y, Dai W, Zhang M, et al. Thermoplastic micro-formability of TiZrHfNiCuBe high entropy metallic glass. *J Mater Sci Technol*, 2018, 34: 2006–2013

Summary for “Zr-Ti系高熵非晶合金研究进展”

Research progress in Zr-Ti containing high-entropy metallic glasses

Pan Gong, Keran Li, Dongliang Wang, Mao Zhang, Lei Deng, Junsong Jin & Xinyun Wang*

State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding author, E-mail: wangxy_hust@hust.edu.cn

High-entropy bulk metallic glasses (HE-BMGs) are alloys that contain five or more principal elements in equal or near-equal atomic ratios. HE-BMGs have the composition of a high-entropy alloy (HEA), structure of a bulk metallic glass, and satisfy the thermodynamic, kinetic, and structural conditions for amorphous formation. They have excellent comprehensive properties and potential as structural and functional materials. This paper summarizes the composition design, crystallization behaviors and the physical, mechanical, and thermal stability properties of Zr-Ti containing HE-BMGs.

The phase formation rules for HEAs can be used to determine compositions region for bulk glass formation. However, the developed HE-BMGs have poor glass-forming ability (GFA) compared with other BMGs in the same system. In order to obtain HE-BMGs with high GFA, attempts have been made to design near-equiatomic HE-BMGs. An effective strategy for developing HE-BMGs with high GFA is to replace elements in the HE-BMGs at equal atomic ratios. This strategy has enabled the preparation of a $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}(\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5})$ high-entropy amorphous alloy with a critical diameter of 30 mm. New near-equiatomic HE-BMGs with high GFA can also be obtained by similar element substitution based on selected ternary alloys. Because of the high-entropy effect, the crystallization behaviors of HE-BMGs differ from those of other BMGs in the same/similar alloy systems. The non-isothermal crystallization of Zr-Ti containing HE-BMGs involves multistage crystallization, and the nucleation rate decreases with increasing crystallization degree. Zr-Ti containing HE-BMGs have higher activation energies than Vit-1, which means better thermodynamic stabilities. In addition to having a high-entropy effect, near equiatomic Zr-Ti containing HE-BMGs are affected by a single principal element. For example, the nucleation rate of $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_6$ increases gradually during the initial stage of crystallization; this is consistent with the behavior of Zr-based metallic glass. At the next stage, high entropy effect plays the major role. In other words, the effect induced by single principal elements has a stronger influence on the crystallization process of the near equiatomic Zr-Ti containing HE-BMGs. In terms of mechanical properties, a Zr-Ti containing HE-BMG has high strength, i.e., close to the theoretical prediction, high corrosion and wear resistance, and room-temperature brittleness. The room-temperature plasticity of the Zr-Ti containing HE-BMGs can be obviously improved by adjusting the composition, surface coating, cryogenic cycling treatment and cryothermal cycling treatment. Because of the high-entropy effects and sluggish diffusion effect due to the complexity of the ingredients, HE-BMGs have high creep resistance and corrosion resistance and give high thermal oxidation performances. The macroscopic deformation behaviors of the HE-BMGs show significant temperature and strain rate dependence. At the temperature of hot-embossing process, it was found that Zr-Ti containing HE-BMGs possess a relatively poor thermoplastic formability, especially under the reduced mould size to tens micrometers. Ultrasonic loading is an effective measure to conspicuously enhance the thermoplastic formability of Zr-Ti containing HE-BMGs.

There are some expected goals that have not been reached in research on Zr-Ti containing HE-BMGs. At present, the alloy design strategies are mainly applicable to single-element, binary and ternary amorphous alloys. Multi-principal-element amorphous alloys have no appropriate measures for design. The compatibility of tensile ductility and high strength of HE-BMGs is still an overarching goal. New techniques such as machine learning and high throughput can be used to identify compositions with excellent properties. With the development and use of new experimental apparatus, the influence of a higher number of elements on the structures and properties of Zr-Ti HE-BMGs will be able to be verified more accurately. In terms of hot-embossing process, the problem of the high viscosities of Zr-Ti HE-BMGs at their formation temperature needs to be resolved by process optimization.

high entropy metallic glass, composition design, crystallization behavior, mechanical properties, thermoplastic forming

doi: [10.1360/TB-2021-1124](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1124)