

引用格式:袁嘉驰,井致远,王香,等.高熵非晶合金研究进展[J].材料工程,2025,53(2):14-27.

YUAN Jiachi, JING Zhiyuan, WANG Xiang, et al. Research progress in high-entropy metallic glasses[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(2): 14-27.

高熵非晶合金研究进展

Research progress in high-entropy metallic glasses

袁嘉驰^{1,2}, 井致远², 王 香^{1*}, 张志彬^{2*}, 金 国¹, 梁秀兵²

(1 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001;

2 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

YUAN Jiachi^{1,2}, JING Zhiyuan², WANG Xiang^{1*},

ZHANG Zhibin^{2*}, JIN Guo¹, LIANG Xiubing²

(1 College of Materials Science and Chemical Engineering,

Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2 National Innovation Institute of Defense Technology,

Academy of Military Science, Beijing 100071, China)

摘要:高熵非晶合金结合了传统非晶合金的结构无序性与高熵合金的化学无序性,具有良好的热稳定性、磁学性能、耐腐蚀性以及生物相容性等,因此成为近年来的研究热点之一。本文首先介绍了高熵非晶合金的概念与起源,随后对其成分体系、制备方式以及各种性能做出总结,从材料体系与制备方式两方面分析了高熵非晶合金形成非晶结构的原因,并解析了高熵非晶合金具有良好力学性能、热稳定性以及耐腐蚀性的机理,最后展望了采用材料计算实现高通量的材料设计,重点探究材料的组合性能、涂层等新的制备方式,并且指出解决基础理论问题是促进该材料发展的重要前提。

关键词:高熵非晶合金;热稳定性;磁性;力学性能;耐腐蚀性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000865

中图分类号: TG178;TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)02-0014-14

Abstract: High-entropy metallic glasses, combining structural disorder of traditional amorphous alloys with the chemical disorder of high-entropy alloys, exhibit excellent thermal stability, magnetic properties, corrosion resistance, and biocompatibility, positioning them as a focal point of recent research. The concept and origin of high-entropy metallic glasses are firstly introduced, followed by a summary of their composition system, preparation methods, and various properties. The reasons for the formation of amorphous structure in high-entropy metallic glasses are analysed from the perspectives of material system and preparation methods. The mechanisms having the good mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance of high-entropy metallic glasses are also explained. Finally, high-throughput material design using material calculations is looked forward to, with an emphasis on the exploration of composite properties, coatings, and other new preparation methods. It is also pointed out that solving fundamental theoretical problems is an important prerequisite for promoting the development of these materials.

Key words: high-entropy metallic glass; thermal stability; magnetic property; mechanical property; corrosion resistance

非晶合金是一种没有晶界、原子无序排列的特殊金属。它具有良好的力学性能和耐磨抗腐蚀性能,在工程结构件、海洋船舶以及医疗设备等领域有着广泛的应用前景。非晶合金设计原则以原子尺寸差异大

且原子数在 3 种以上为原则,以增加合金体系的混乱程度^[1-2]。但研究发现,由 16 种和 20 种元素组成的等原子合金却具有晶态及固溶体结构,这与非晶合金的设计理念不符,由此提出了高熵合金的概念^[3-4]。高熵

合金一般以固溶体结构为主,表现出化学无序,结构有序的特性,具有高强度、高韧性、抗辐照以及优异的力学性能与软磁性能。

随后,为了结合非晶合金与高熵合金的优势,研究人员将高熵的概念引入非晶合金中,提出了高熵非晶合金 (high-entropy metallic glasses, HEMGs) 这一具有非晶合金的高熵结构与高熵合金高的混合熵的新的合金体系^[5]。在 2011 年,汪卫华院士正式提出了高熵非晶合金这一概念^[6]。近 10 年来,全球的科研人员对该材料进行了进一步的探索,开发了一系列的 Fe-Co-Ni 系、Ti-Zr 系以及稀土系等高熵非晶合金,采用各种方式研究了该材料的热稳定性、磁性、耐腐蚀性以及生物相容性等^[7-11]。目前,高熵非晶合金仍然是一个相对较新的研究领域,高熵非晶合金的实验探索主要依赖于已经开发的具有一种或两种主要元素的传统非晶合金。因此,许多已开发的高熵非晶合金具有与传统非晶合金相似的元素,只是原子分数不同。由于该材料的开发尚处于早期阶段,可以预见今后的研究中会出现成分显著不同的新型高熵非晶合金。

随着该材料的开发,为了应对不同环境的工程应用,制备形式也逐渐多元化,例如薄带、块体、薄膜及粉末等。制备方式单一或复合,工艺参数的变化均会对材料的性能产生较大的影响。本文对高熵非晶合金的材料体系、制备方式及其优缺点和性能特点进行总结归纳,从材料体系与制备工艺两个角度讨论了非晶相形成的原因以及性能优异的机理,展望了该材料后续的开发和研究方向。

1 高熵非晶合金的成分体系

在设计高熵非晶合金时,一种是采用等原子比或近等原子比的纯金属元素体系,另一种是添加过渡族-

类金属元素的体系。一般设计高熵非晶合金均是以现有的非晶合金体系为基础,非晶合金的组成元素根据在元素周期表中的位置、原子尺寸及不同元素之间的混合焓可以被分成 5 大类:ⅡA 族元素,前过渡族元素和镧系元素,后过渡族元素和硼族及碳族的部分金属元素,Al 和 Ga 两种元素以及类金属元素。由上述 5 类元素自由组合得到 7 种常用的非晶合金体系^[12],如图 1 所示。在此基础上,通过物化性质相似元素替换的方式得到相应的高熵非晶合金体系,典型的成分体系在表 1^[13-18]中列出。近年来,非等比高熵非晶合金亦取得相当可观的进展,例如被设计成非等原子的 $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$ 块体非晶合金,其不含 Be,但其玻璃形成能力 (glass forming ability, GFA) 达到厘米级 (直径 18 mm),构型熵为 $1.77R$ 。类似的还有 $Zr_{35}Hf_{13}Al_{11}Ag_8Ni_8Cu_{25}$, $Zr_{33}Hf_8Ti_6Cu_{32}Ni_{10}Co_5Al_6$ 以及 $La_{30}Ce_{25}Ni_{10}Co_{15}Al_{20}$ 等,均具有高熵的特点,且能够形成完全非晶结构^[19-21]。

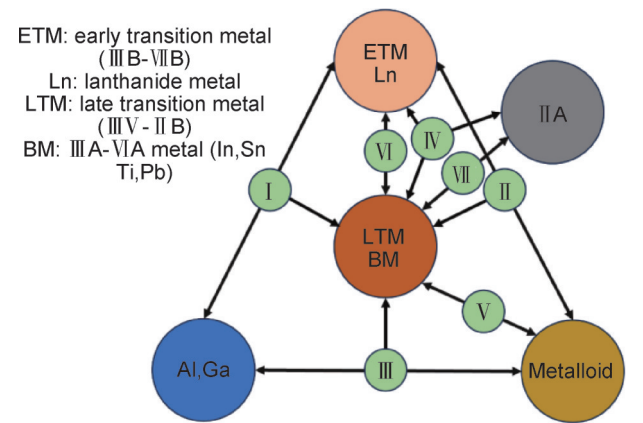


图 1 非晶合金元素设计示意图(小圆圈中的数字 I ~Ⅶ代表不同的非晶合金体系)

Fig. 1 Design schematic diagram of amorphous alloy elements (the numbers I -Ⅶ in the small circles represent different amorphous alloy systems)

表 1 典型的高熵非晶合金体系

Table 1 Typical system of HEMGs

Material composition	D_c/mm	$S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	T_g/K	δ	Ref.
$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Ni_{20}$	1.5	13.4	-27.2	658	10.5	[13]
$Ti_{16.7}Zr_{16.7}Nb_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$	1.5	14.9	-26.0	684	11.9	[14]
$Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(P_{0.5}C_{0.5}B_{0.2})_{25}$	1.0	13.7	-28.1	674	15.0	[15]
$Er_{18}Gd_{18}Y_{20}Al_{24}Ni_{20}$	2.0	13.3	-38.8	633	14.4	[16]
$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$	10.0	13.4	-25.1	580	11.0	[17]
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{10}Cu_{10}$	≥ 5.0	14.5	-7.1	351	16.6	[18]

随着对高熵非晶合金体系研究的深入,轻量化这一理念成为高熵非晶合金设计的新思路。采用 Al,

Ni, Mg, Li, Si 等低密度元素,根据元素的特性和密度进行混合设计出所需的轻质高熵非晶合金。轻量化

设计在高熵合金中已有较多研究^[22],而非晶相形成的条件较为苛刻,因此对于轻质高熵非晶合金的开发仍处于初步阶段。Jiang等^[23]制备了完全非晶态的AlCoCrFeNi高熵非晶合金。当铝摩尔比为1.0~3.0时,在相同的拉伸条件下,该合金的杨氏模量和屈服应力变化不大,并且应变速率的增加有助于提高该合金的拉伸性能。Li等^[24]采用激光熔覆制备了TiNiSi-CrCoAl高熵非晶涂层,涂层由非晶相和FCC相共同组成,研究发现非晶相有利于提高涂层的高温抗氧化性,但如何获得完全非晶态的涂层有待进一步研究。

类似于轻质高熵非晶合金的开发是为了实现装备减重的目标,目前高熵非晶合金体系的开发也逐渐转向以应用需求为导向。例如难熔金属(Nb, Mo, Ta, W等)为主元形成的高熵合金在高温环境下展现出卓越的组织稳定性和抗高温氧化性等超高温理化性能,有望用于制备航空航天、能源和化工行业中的高温结构材料和耐热部件。在VNbMoTaW涂层中加入Cr和B元素,使涂层中的BCC相转变为非晶结构,提升涂层高温硬度至15.9 GPa,且在500℃空气环境下保持1 h,表现出良好的热稳定性^[25]。而CaMgZn-SrYb高熵非晶合金常用于生物医疗方面,该材料在小鼠体内未发生生物降解且未出现小鼠死亡现象,说明该材料具有较高的生物安全性与力学相容性^[26]。

因此,根据以应用为导向的高熵非晶材料体系设计方法,也可以将高熵非晶合金体系分为以减轻设备质量的轻质金属及其化合物体系^[27-29],以降低成本为主的FeCoNi为代表的后过渡金属(late transition metal, LTM)族金属体系^[30-34],以TiZr/TiZrHf为代表的前过渡金属(early transition metal, ETM)族金属体系^[14, 35-39],以CaSrYbMgZn为主要组成元素的生物医用材料体系^[40],以镧系为代表的多组元稀土金属(RE)体系以及贵金属/难熔金属及其化合物体系^[8, 41-43]。本课题组也面向应用,开发出了针对轻质应用的AlNiYCo(Zr/Ce/La)^[27-29],以及高熔点高热稳定性的耐腐蚀体系TiZrHfNiTa^[10]。

2 制备方式

2.1 真空电弧熔炼

目前块体的高熵非晶合金一般采用真空电弧熔炼(vacuum arc melting, VAM)和铜模铸造(copper mold casting, CMC)制备合金母锭,但非晶合金的玻璃形成能力有限,难以突破较大的尺寸限制。Xu等^[32]采用铜模铸造制备了一系列Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P_{0.3-0.5}C_{0.1-0.3}B_{0.2-0.3}Si_{0.1-0.3})₂₅高熵非晶合金,合金具有最大的临界直径仅为2.0 mm。

该合金具有良好的软磁性和力学性能,饱和磁化强度为0.80~0.86 T,抗压屈服强度为2970~3076 MPa。采用同样的方式制备的Zr₃₁Ti₂₇Be₂₆Cu₁₀M₆(M=Ag, Al, Ni, V, Cr和Fe)和Zr₂₈Ti₂₄Be₂₃Cu₉Ni₁₀N₆(N=V, Cr, Fe, Ag和Al)两类全玻璃棒样品高熵非晶合金直径能够达到6~15 mm。其中,Zr₂₈Ti₂₄Be₂₃Cu₉Ni₁₀Cr₆合金的屈服强度最高,为2038 MPa,而Zr₃₁Ti₂₇Be₂₆Cu₁₀V₆合金的压缩塑性为4%,表现出较好的压缩性能^[7]。TiZr系的高熵非晶合金非晶形成能力明显强于FeNi系,尤其是Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀(Cu_{7.5}Ni_{12.5})高熵非晶合金具有较高的GFA,约化玻璃温度 T_{rg} 为0.608,并且该合金的临界尺寸达到了30 mm,为目前已知最大的块体高熵非晶合金。研究还发现随着Ni含量的增加,合金抗结晶性和热稳定性随之提高^[37]。在后续的研究中,科研人员尝试用Li替代Sr₂₀Ca₂₀Yb₂₀Mg₂₀Zn₂₀合金中部分Mg,采用真空电弧熔炼和铜模冷却制备FeNiCrMo(PCB)块状金属玻璃等体系,目前块体尺寸均未超过30 mm^[18, 44]。

为了创造极冷的环境,促进非晶相的形成,在制备高熵非晶合金时也会采用“真空电弧熔炼+熔体旋淬法(melt-extracted method, ME)”来制备条带,便于对合金性能进行检测。Panahi等^[45]采用熔体旋淬法制备薄带研究B和Si在(FeCoCrNi)-(B, Si)高熵非晶合金中的影响,发现B和Si原子分数分别为10%~20%和5%~15%,能够形成完全非晶结构。Wu等^[46]在高纯度氩气中熔炼AlCeLaNiY合金锭并且重新熔化至少4次,以确保其成分的化学均匀性,甩带获得了厚10 μm,宽0.8 mm的非晶薄带。Luo等^[47]采用Gd-Tb-Er-Fe-Al元素按一定比例制备的高熵非晶合金薄带具有良好的磁热效应,在高温磁性制冷材料领域展现出较大的应用潜力。

2.2 磁控溅射技术

由于制备大尺寸的高熵非晶合金块体十分困难,目前所能达到的最大尺寸仅为厘米级别,因此将该合金制备成薄膜或涂层可拓宽其应用场景。磁控溅射技术(magnetron sputtering, MS)是利用具有一定能量的高能粒子轰击特定物质的表面,使表面原子或者粒子从物质表面分离并产生定向移动,最终在衬底上沉积形成薄膜。根据功率类型可分为直流电(DC)、射频(RF)和高功率脉冲(HiPI)3种常见的类别^[48]。目前3种方式均可成功制备出非晶态高熵薄膜。Hsu等^[49]采用射频磁控溅射制备了CoCrFeMnNiTi_{0.4}非晶薄膜,其屈服强度为2.82 GPa,断裂强度为4.44 GPa,断裂应变达到12.4%,具有良好的力学性能。Fritze等^[50]采用直流电磁控溅射制备了HfNbTiVZr薄膜,该薄膜

在室温下呈现完全非晶结构,硬度达到 6.5 GPa。Xu 等^[51]采用高功率脉冲磁控溅射制备了 AlCrTiVZr 高熵非晶薄膜,沉积速率达到 67.8 nm/min,薄膜硬度达到 13.3 GPa。

除了纯金属元素制备的高熵非晶薄膜,也可通过添加间隙原子 C, N, O 制备高熵非晶化合物膜,以获得高强度、高硬度、出色的耐磨性与耐腐蚀性等优良性能^[52]。通过在 AlCrTiZrHf 合金薄膜中添加 N 元素使合金薄膜的硬度达到 33.1 GPa,摩擦因数接近 0.5,表明该薄膜具有较好的耐磨性能^[53]。通过添加 C 原子,在碳/金属比约为 1.3 时,制备的 (CuSiTiYzr)C 薄膜具有完全非晶结构,且同样具有良好的耐腐蚀性和耐磨性能^[53]。

2.3 激光熔覆

激光熔覆 (laser cladding, LC) 是一种使金属快速熔凝形成涂层的制备方式,将所需的材料通过提前铺放或同轴送粉的方式与基体表面接触,高能量的激光束从预设的路径扫过形成冶金结合的金属涂层^[54]。该方式有利于基材的表面改性和修复,使其具有耐磨、耐腐蚀及抗高温等性能,可以满足不同工况的应用。与薄膜不同,涂层厚度通常在 100 μm 以上,在磨损、腐蚀等环境下其阻隔作用更加有效,且不易剥落,非常适合工程装备表面应用。但与非晶合金熔覆层类似,采用激光熔覆制备的 FeCoNiBSiNb 合金涂层由非晶相、FCC 相和 (Fe, Co, Ni)₂B 相组成,虽然仅有上层存在非晶相,但足以使其硬度达到 11.9 GPa,具有良好的耐磨性^[55]。同样的,具有较好高温耐磨性的 FeCrCoNiSiB 高熵非晶态复合涂层由上层体积分数约 49% 的非晶相和 FCC 相与底层含有碳化物和硼化物沉淀的 BCC 相共同组成非晶相是耐磨的主要原因^[47]。在腐蚀方面,激光熔覆造成的低非晶含量与裂纹会对耐腐蚀性产生影响,但通过在 3.5% NaCl 溶液中添加钝化元素仍具有较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度^[56]。迄今为止,通过调控工艺和成分优化,已有研究能够制备出高非晶含量的熔覆层,例如, Li 等^[24]通过激光熔覆制备了非晶体积分数达到 97% 的 TiNiSiCrCoAl 高熵非晶涂层,其抗氧化性相较于 Ti-6Al-4V 基体提高了 65.1 倍。

尽管激光熔覆技术具有稀释率小和结合强度高的优点,但由于其在涂层尺寸和成本方面的限制,它并不适合用于大面积涂层的制备。因此,当前高熵非晶涂层的研究开始逐渐转向喷涂法。Chen 等^[57]通过等离子喷涂结合激光重熔制备了含有非晶纳米晶相的 (FeCoCrNi)₇₅Nb₁₀B₈Si₇ 涂层,涂层中的纳米 FCC 相和非晶相提高了涂层硬度。

2.4 其他制备方式

电化学沉积 (electrochemical deposition, ED) 是制备高熵非晶合金薄膜的另一种方式。Soare 等^[58]采用电化学沉积法制备了 AlCrFeMnNi 和 AlCrCuFeMnNi 两种非晶薄膜。制备过程中发现,虽然该方式能够用于制备高熵非晶薄膜,但在电解液中溶解多种离子需要合适的络合剂,并且由于还原电位差异,难以制备出均匀的非晶薄膜,因此限制了电化学沉积法的广泛应用。

机械合金化 (mechanical alloying, MA) 是制备非平衡态合成细晶合金粉末的一种方式,是指粉末颗粒在球磨过程中不断发生冷焊、断裂,并发生原子扩散或固态反应,达到合金化的目的。随着 Si 和 Mn 的添加,通过机械合金化技术合成的 FeCoNiSiMn 高熵非晶合金粉末由固溶体转变为固溶体+非晶相^[59]。Sang 等^[60]采用机械合金化研究了 Zr 对 Zr_xFeNiSi_{0.4}B_{0.6} 体系组织与性能的影响。结果发现随着 Zr 的添加,非晶含量有所提升,并且粉末 Zr_{2.5}FeNiSi_{0.4}B_{0.6} 在研磨 180 h 后获得了完整的非晶态结构,晶化温度在 689 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

以上制备方式优缺点列于表 2^[7,18,32,37,45-47,50-52,55,58,60-62]。总的来说,高熵非晶合金可以根据不同需求制备为块体、薄膜、涂层和粉末等形式,其中块体的高熵非晶合金受到现有制备工艺与非晶本身的局限性影响,难以获得大块尺寸的合金;薄膜形式的高熵非晶合金非晶含量高,较为致密,但其厚度较小,难以在复杂的环境中使用,应用场景较为局限;而涂层虽然结合紧密,厚度足以应对一些极端摩擦和腐蚀环境,但是激光熔覆的制备方式难以获得致密且非晶含量高的高熵非晶合金涂层,需要开发新的制备方式;粉末、条带等形式一般在体系开发阶段采用较多,不如块体、薄膜和涂层使用广泛。

3 高熵非晶合金性能

当前针对高熵非晶合金性能的研究与传统的非晶合金方向相近,主要集中在力学性能、磁性、热稳定性以及耐腐蚀性等。其中高熵非晶合金的力学性能以及热稳定性相较于传统的非晶合金更加优异,而 Fe-Co-Ni 基高熵非晶合金与传统 Fe 基非晶合金仍是磁性材料研究的重点。

3.1 力学性能

与传统非晶合金类似,高熵非晶合金具有优异的力学性能,如高硬度、高强度和良好的弹性等。对于硬度而言,在涂层和薄膜方面研究较多。例如, W_{15.39}Ta_{38.81}Cr_{14.58}Fe_{15.45}Ni_{15.77} 合金薄膜的最大硬度为

表 2 高熵非晶合金制备方式的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of preparation methods for HEMGs

Method	Composition	D_c or phase	Advantage	Defect	Ref.
VAM+	$Zr_{28}Ti_{24}Be_{23}Cu_9Ni_{10}Cr_6$	6 mm	Achieving high-throughput preparation	Not suitable for low	[7]
CMC	$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{7.5}Ni_{12.5}$	30 mm	of alloys and facilitating exploration of	melting point and volatile	[37]
	$SrCaYbMgZn$	≥ 2 mm	material systems	elements; limited in size	[18]
	$Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.6}Si_{0.4})_{25}$	1 mm			[32]
ME	$AlCeLaNiY$	Ribbon	Prepared alloy is easy to characterize	Not suitable for most	[46]
	$Gd_{19}Tb_{19}Er_{18}Fe_{19}Al_{25}$	Ribbon	its performance	application scenarios	[47]
	$(FeCoCrNi)_{80}B_{10}Si_{10}$	Ribbon			[45]
MS	$(AlCrTiZrV)N$	FCC+AM	Composition and properties of thin	Low target utilization;	[52]
	$(CuSiTiYZr)C$	FCC+AM	films can be flexibly controlled by	limited film thickness	[61]
	$AlCrTiVZr$	FCC+AM	changing the process parameters and		[51]
	$HfNbTiVZr$	AM	target composition		[50]
LC	$CoCrBFeNiSi$	BCC+AM	Rapid heating and solidification; high	Poor forming; difficult to	[62]
	$Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.7}Si_{0.3})_{25}$	BCC+FCC+Laves + AM	bonding strength and good performance	control matrix dilution rate	[55]
	$(FeCoCrNi)_{75}Nb_{10}B_8Si_7$	BCC+FCC+AM			[55]
ED	$AlCrCuFeMnNi$	FCC+AM	Process is simple and easily operated	Difficult to find the ideal	[58]
			with low economic cost	electrolyte composed of	
				many kinds of ions	
MA	$Zr_{2.5}FeNiSi_{0.4}B_{0.6}$	AM	Skiping the mixing of liquid	Range of selected elements	[60]
			components makes alloy composition	is limited, and the powder	
			design more flexible	morphology is poor	

20.6 GPa,其高硬度归功于薄膜中BCC相、纳米晶和非晶相的共同强化作用^[63]。一些类金属元素的含量对高熵非晶合金的硬度也会产生影响,有研究探讨了B含量对 $(Fe,Co,Ni,Cr)_{100-x}B_x$ ($x=18\sim 26$)高熵非晶合金的影响,发现当B原子分数在21%时硬度最高,达到1130HV,但超过该含量时,会析出 Cr_5B_3 沉淀,降低非晶含量和B,Cr元素在非晶相中的浓度,导致合金硬度下降^[64]。

目前,高熵非晶合金力学性能的研究主要集中在Ti-Zr体系与Fe-Co-Ni体系,一些典型合金体系的力学性能参数列于表3^[14-15,18,31-32,35,37,53]中。Ding等^[35]制备了TiZrNbCuNiBe高熵非晶合金块体,其弹性模量超过120 GPa,断裂强度为2064 MPa。Cui等^[53]采用磁控溅射制备了AlCrTiZrHf薄膜,硬度相对较高,达到11.9 GPa,并且具有262.3 GPa的高弹性模量。 $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.7}Si_{0.3})_{25}$ 高熵非晶合金具有优异的抗压屈服强度,达到3624 MPa,但塑性不佳,塑性应变仅为1.7%^[65]。此外,通过重新调控元素含量与成分后获得的 $(Fe_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})_{80}(P_{1/2}B_{1/2})_{20}$ 块体合金屈服强度达到3000 MPa,塑性应变为4%,兼具高强度与高塑性的优点^[31]。由表3可知,高熵非晶合金虽然强度高,但塑性不佳,大多塑性应变低于2%,少数能达到4%,这是该合金研究中亟须解决的一大难点,尚需科研工作

者们进行深入研究。

3.2 热稳定性

根据以往的研究,稳定性高的非晶合金一般具有较高的晶化温度和较宽的过冷液相区,而高熵非晶合金相对于单一主元的非晶合金,其晶化温度更高,且过冷液相区更宽,因此,高熵非晶合金具有良好的热稳定性。 $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.125})_{100-x}B_x$ ($x=16\sim 31$,原子分数/%)高熵非晶合金具有较高的晶化温度,以其第一晶化温度进行退火处理,发现B原子分数为20%和25%时只形成了衍射峰不强的FCC相,而B原子分数为25%的高熵非晶合金形成了晶粒尺寸仅为5~10 nm的 $M_{23}B_6$ 相,说明该体系具有良好的热稳定性^[66]。NbTiAlSiN高熵薄膜表现出非晶结构和良好的热稳定性,即使在700℃的高温下经过24 h仍保持稳定的非晶结构^[67]。此外,FeCrMoNbB和Fe-CrMoNiB两种新型的高熵非晶合金在600℃退火后,仍然保持高非晶含量,相稳定性较高^[68]。

为了进一步提升高熵非晶合金的热稳定性,使其可以应用于耐高温装备,在耐热材料中添加Ta,Hf,Zr等高熔点元素,能使材料的熔点提高,使其在高温下不会发生相变从而影响其性能。通过在Ti-Zr系中添加高熔点Hf,Ta元素制备的 $Zr_{22.5}Ti_{22.5}Ni_{22.5}Hf_{22.5}Ta_{10}$ 合金具有完全非晶结构,同时表现出745 K的高玻璃

表 3 室温下高熵非晶合金的弹性模量(E)、屈服强度(σ_y)和塑性(ϵ_p)

Table 3 Elastic modulus (E), yield strength (σ_y) and plasticity (ϵ_p) of HEMGs at room temperature

Composition	E/GPa	σ_y/MPa	$\epsilon_p/\%$	Ref.
$\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$	22.8		0	[18]
$\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$	24.3		0	[18]
$\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Zn}_{20}$	16.1	383	25	[18]
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.2})_{25}$		2970	2.1	[32]
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.2})_{25}$		3076	1.9	[32]
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.4}\text{B}_{0.2})_{25}$		2817	1.1	[15]
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.5}\text{C}_{0.3}\text{B}_{0.2})_{25}$		2850	1.2	[15]
$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.3}\text{C}_{0.3}\text{B}_{0.4})_{25}$		3210	0.3	[15]
$(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{80}(\text{P}_{1/2}\text{B}_{1/2})_{20}$		3000	4	[31]
$\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Nb}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$		2330	0.5	[14]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{12.5}$	101.3	1943	0.7	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_5$	102.8	1992	0.6	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{7.5}$	106.3	2005	1.6	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$	104.6	2019	1.5	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{12.5}$	104.9	2067	0.3	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_5\text{Ni}_{15}$	104.0	2088	1.7	[37]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{2.5}\text{Ni}_{17.5}$	104.0	2094	2.7	[37]
$\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}$	124.02	1943	0.6	[35]
$\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}$	262.3			[53]

转变温度和 67 K 的宽过冷液相区间,是一种潜在的热防护材料^[10]。等原子比 GeNbTaTiZr 非晶材料在 700 °C 和 750 °C 进行真空退火 1 h 后,仍然能够保持其非晶结构^[69]。同样的,由于熔点较高的 Nb, Ta 等难熔元素扩散率较低,使得 BNbTaTiZr 合金在 800 °C 下真空退火 1 h 后仍可以保持完全非晶结构^[70]。

在微电子集成电路中, Cu 和 Si 之间的反应会形成硅化物,从而降低两者的互连性,而薄膜类的高熵非晶材料能够凭借其高热稳定性作为扩散屏障材料阻止 Cu 元素的扩散。Tsai 等^[71]将 AlMoNbSiTaTiVZr 合金层和 Cu 层通过直流磁控溅射依次沉积在 Si 衬底上,获得的非晶薄膜可以在 700 °C 条件下防止铜-硅化物的形成。而 Liang 等^[72]通过添加 N 原子增大体系的原子尺寸,并且进一步填补了晶格间隙,减少了可用于扩散的自由体积,获得的 (TiVCrZrHf)N 薄膜在 800 °C 下阻止了 Cu 与 Si 的反应。

3.3 磁性

磁制冷技术是在外加磁场作用下通过磁制冷工质材料的励磁、退磁实现制冷,相较于传统制冷方式,磁制冷效率高、噪声低、环保且利于推广^[73]。高熵非晶材料作为一种良好的磁制冷工质受到研究者的

广泛关注,并针对其进行了大量的开发利用。 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ 非晶块体作为常用的磁性材料,居里温度为 560 K,且在 5 T 的最大外加磁场下,最大磁熵变为 $1.88 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,计算可知制冷能力(RC)为 $310.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[30]。研究发现,稀土基非晶材料不仅具有无序的非晶结构,使磁熵变峰变宽,提高其制冷效率,并且在冻结温度附近有较大的磁熵变和较小的温度磁滞,因此,稀土基非晶材料在较宽的温区内拥有较好的制冷能力,在磁制冷应用领域具有独特的优势^[74]。用 Ho 取代 Dy 能够使 $\text{Gd}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}\text{Y}_{15}\text{Ho}_{10}$ 的磁熵变峰值从 $6.76 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高到 $7.35 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,并且 RC 值从 $424 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提高到 $488 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[8]。而 $\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}\text{Gd}_{20}$ 块状非晶合金的磁熵变最高为 $11.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, RC 为 $619 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$,该合金有望成为优异的低温磁制冷工质^[42]。

非晶合金没有晶体材料的结构缺陷和磁晶各向异性,因此具有良好的软磁性能,特别是 Fe 基非晶合金,这一特性同样延续至 Fe-Co-Ni 系高熵非晶合金的研究中^[31,65]。例如, $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.4}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.2})_{25}$ 和 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}_{0.5}\text{C}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.2})_{25}$ 块状高熵非晶合金具有 $0.8\sim 2.1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ 的低矫顽力和 $0.80\sim 0.86 \text{ T}$ 的高饱和磁化强度,表现出良好的软磁性^[15]。通过快速熔凝可以提高合金成分均匀性,降低矫顽力,采用该方法优化后 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{27.5}\text{Ni}_{27.5}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金条带具有良好的软磁性能,矫顽力仅为 $1.42 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$,磁饱和强度达到 1 T ^[75]。

3.4 耐腐蚀性

高熵非晶材料成分均匀,不存在晶界、位错等缺陷,且不同区域的电势差异小,不易发生点蚀,因此具有优异的耐腐蚀性。在海洋这种高盐雾、高湿度的环境中,研究者们对轻质高熵非晶合金以及成本较低、综合性能优异的 Fe-Co-Ni 系高熵非晶合金进行了较多的研究。一些高熵非晶材料和钢铁、铝合金的电化学参数如表 4 所示^[27-28,64,76-77]。高熵非晶合金在 3.5%NaCl 溶液中表现出较好的耐腐蚀性,相较于一般的钢铁材料,其自腐蚀电流密度要低 1~4 个数量级。非晶相的存在促进高熵非晶合金耐腐蚀性的提高,例如 $\text{Cu}_{40.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ 高熵合金在 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中自腐蚀电流密度为 $10.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,而 FeMnCoCrNi 合金的非晶含量较高,在 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中形成了约 40 nm 厚的保护膜,腐蚀电流密度约为 $0.147 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,远低于类似体系的高熵合金^[78-79]。

针对不同环境下的腐蚀问题,研究人员已经开展了一系列相应的研究工作。面对油气开采的含硫元素环境下, Medina 等^[80]以 CoCrFeMnNi 合金作为起

表4 高熵非晶合金的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of HEMGs

Material	3.5%NaCl solution		Ref.
	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	
(Fe,Co,Ni,Cr) ₈₀ B ₂₀	-0.153	0.366	[64]
FeSiBAlNiCo _{0.2}	-1.370	0.104	[76]
(FeCoNi) ₂₅ (AlTiZr) ₇₅	-0.260	0.062	[77]
(Al _{1/3} Ni _{1/3} Y _{1/3}) ₈₈ Co ₁₂	-0.380	0.699	[28]
Al ₃₀ Ni ₃₀ Co ₈ Y ₂₉ Ce ₃	-0.615	0.653	[27]
2024 Al alloy	-0.735	2.230	[27]
45 steel	-0.781	7.506	[77]
34CrMo1A	-0.665	10.750	[77]

点,开发了具有高硬度、高耐裂性的(CoCrFeMnNi)C非晶薄膜,且在0.05 mol/L的H₂SO₄中其腐蚀电流密度仅为0.08 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,表现出良好的耐腐蚀性。以真实的海洋环境为背景,Zheng等^[9]研究开发出VAITi-CrSi高熵非晶材料,这种材料在该环境中能够形成一层大约10 nm厚的钝化膜。极端环境下电子元器件的使用需要耐高温、稳定且耐腐蚀的材料,而WNBMo-TaV非晶材料凭借其高电阻率、高热稳定性以及仅为0.088 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的低腐蚀电流密度,成为电阻率传感器的潜在应用材料^[81]。

3.5 其他性能

Motallebzadeh等^[11]利用磁控溅射技术制备了Ti-TaHfNbZr非晶薄膜,具有与NiTi相似的力学性能,能够相互兼容,其较好的生物相容性使该薄膜可以有效阻止NiTi植入物释放镍离子。Gueye等^[82]对HfNbTaTiZr高熵合金进行表面处理后,合金能经受1个月的生物溶液浸泡而保持其化学稳定性,其间没有释放金属离子。

高熵非晶合金具有高强度和高硬度,因此其摩擦行为更接近脆性的非晶合金,分为弹性和塑性两个区域,在弹性区域其摩擦因数随法向力的增大而显著减小,而在塑性区域则随之增大^[83]。Shu等^[84]在低碳钢表面制备了Co₃₄Cr₂₉B₁₄Fe₈Ni₈Si₇非晶复合涂层,上层非晶体积分数达到85%,下层主要以固溶体相为主,非晶相的磨损质量较晶化相低10%。

高熵非晶合金能够减少辐照条件下晶体缺陷诱导的辐射损伤,具有良好的抗辐照性能,结合其高温稳定性,是一种极具潜力的抗辐照材料。ZrTiHfCuBeNi高熵非晶合金在室温100 keV He⁺照射下,没有发生锯齿状的流动,仍然保持非晶结构^[85]。

4 讨论

在高熵条件下形成非晶结构需要平衡合金的熵

值和焓值,且需要较高的冷却速率。高熵非晶合金具有高熵效应以及迟滞扩散效应,这使得其区别于传统的非晶合金,主要体现在非晶形成能力、力学性能以及热稳定性等方面,以下着重对非晶相的形成以及优异性能的机理进行分析。

4.1 非晶相形成的原因

高熵非晶合金首先需要满足高混合熵(ΔS_{mix})的条件,其定义见式(1)。为了保证合金的熵值能够达到1.5R以上,原子组元数一般在5~13之间^[86]。熵值代表的是一个系统的混乱程度,在高熵非晶合金中混合熵越大,该合金的原子混乱程度越大^[87]。结合非晶形成的混合原则,合金中元素种类越多,系统的混乱程度越大,形成有序晶态相的可能性越低^[2]。这可以解释近等原子比的多组元合金在极冷条件下形成非晶的原因。但是许多高熵合金并不是以非晶相为主,而是固溶体相占多数。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (1)$$

式中: R 为气体摩尔常数; C 为元素的原子分数; n 为元素组元数。

在上述基础上,研究者们对高熵合金成相机理进行探讨。众多物理学参数中被学术界广泛认可且使用的是原子错配度(δ)、混合焓(ΔH_{mix})和混合熵(ΔS_{mix}), δ 和 ΔH_{mix} 公式如下:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i r_i \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4H_{ij} C_i C_j \quad (4)$$

式中: $\bar{r}$ 为平均原子半径; H_{ij} 为两种元素的二元混合焓; C_i, C_j 为两种元素的原子分数。

Guo等^[88]研究认为当合金混合熵在高熵条件范围内时,原子尺寸差和混合焓是影响高熵合金相形成的两大主要因素,当 $\delta > 6.5\%$, $\Delta H_{\text{mix}} < -12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,更倾向于形成非晶相。而Wang等^[89]对合金相结构与混合焓、原子尺寸的关系进行研究,统计结果如图2(a)所示,当 $\delta \leq 6.6\%$ 且 $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,合金易呈现固溶体相;当 $\delta > 6.6\%$ 且 $\Delta H_{\text{mix}} < -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,合金倾向于产生金属间化合物或非晶结构。而当合金中出现金属间化合物时会导致 δ - ΔH_{mix} 的关系图出现一定的预测偏差。根据非晶形成的经验原则^[1],合金的原子尺寸差越大,并且拥有较大负混合焓,越容易形成非晶。但同时也要考虑体系熵的大小,较大的熵对于较低的物质黏度,不利于对晶化的抑制。Guo等^[90]和Samaei等^[91]总结了高熵非晶合金中非晶相形成条件为: $9\% \leq \delta \leq 18.5\%$,

$-49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Zhang 等^[92]研究认为合金最终的相形成与混合熵和混合焓竞争的结果有关,焓变的减小和熵变的增加都有益于非晶的形成,由此提出了熵焓比值参数 Ω ,

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (5)$$

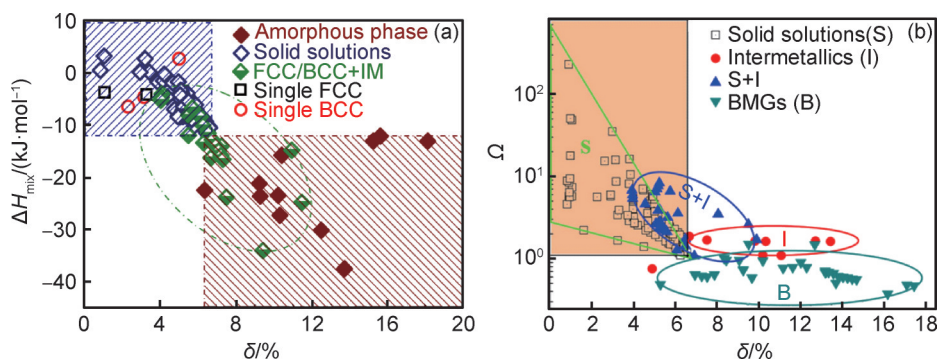


图2 高熵合金铸造状态下的相选择 δ - ΔH_{mix} 关系(a)^[89]及多组分合金参数 δ 和 Ω 之间的关系(b)^[92]

Fig. 2 δ - ΔH_{mix} plot delineating the phase selection in high-entropy alloys in the as-cast state(a)^[89] and relationship between parameters δ and Ω for multi-component alloys(b)^[92]

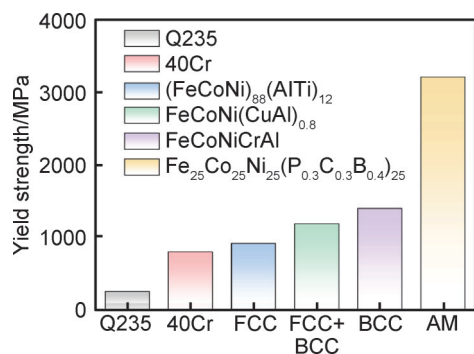
与传统非晶合金相比,“高熵”对于非晶的形成具有积极作用。首先,高熵合金的晶格畸变严重,当畸变达到一定程度时会发生坍塌,从而形成非晶结构。这种晶格畸变是由于高熵合金中多种元素的存在和相互作用所引起的,使得原子间的排列不再遵循传统的晶体结构规律;其次,根据高熵非晶合金的缓慢扩散效应,具有近等摩尔组分和高构型熵的合金,可以通过降低吉布斯自由能抑制过冷液体的动态不均匀性,相对均匀结构抑制了 α 弛豫过程中的大规模原子迁移,导致 α 弛豫转变延迟,活化能升高,表现出明显的结晶阻力^[93]。因此,高熵非晶合金相较于传统非晶合金,具有非晶形成能力好以及成分更加均匀的优点。

合金相的形成不仅受成分设计的影响,制备过程中采用的工艺同样对非晶相的形成具有重要作用。而非晶相的形成是由于熔融状态下的金属原子在急速冷却的条件下来不及按一定顺序排列,从而凝固形成非晶。因此,无论是何种形式的高熵非晶合金,在制备过程中都需要调控其冷却速率以确保非晶相的形成。采用不同轮毂速度制备高熵合金非晶条带时,研究发现轮速越高,冷却速率越高,非晶态形成的可能性就越大^[29]。对于激光熔覆制备涂层而言,激光功率与扫描速度是主要影响因素,二者协同调节热输入,当激光功率升高时,熔覆层上层会出现非晶相含量减少,晶粒长大的现象,这是由于功率增大导致热输入增加,降低了涂层冷却速率^[62]。当扫描速度提高时,熔池停留的时间较短,熔覆层的冷却速率较高,表

面非晶相的含量会明显提高^[94]。与熔池的热输入影响类似,薄膜制备时也主要受到温度影响,采用磁控溅射技术制备HfNbTiVZr薄膜时发现,提高沉积温度会减缓冷却速率,并且加快原子的扩散运动,使薄膜从非晶结构转变为BCC结构^[50]。

4.2 力学性能优势与不足

高熵非晶合金与传统非晶合金类似,其弹性模量可以根据组成元素的弹性模量进行预测^[95],元素组成一般与晶态材料差别不大,但非晶态材料的强度却比晶态材料高很多。首先,高熵非晶合金之所以具有强化作用,是因为它们并非完全由非晶相构成,而是包含了一些固溶体相。此外,类金属元素B, P, C, Si等元素的添加,也会增大类金属元素与过渡金属元素的相互作用,进一步提高合金强度。 $(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{80}(\text{P}_{1/2}\text{B}_{1/2})_{20}$ 高熵非晶合金的断裂强度为3000 MPa^[31],通过提高体系中的类金属元素含量制备了 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_{25}$ 合金,虽然合金中部分非晶相被固溶体结构取代,但其断裂强度达到3600 MPa左右^[65]。Nb-TiAlSi体系中由于Si的存在,该体系错配度达到24%,硬度达到18 GPa^[67]。其次,高熵合金的高熵效应和晶格畸变效应使得形成的非晶相具有稳定结构,并且非晶相和纳米晶相对合金硬度与强度的提升有较大的积极作用。图3为不同相结构合金的屈服强度比较^[15,96-98]。如图3所示,对于传统钢材料来说,其屈服强度一般不超过1000 MPa,而高熵合金的固溶强化作用使其高于一般的钢材。其中BCC结构的高熵合金屈服强度要高于类似体系FCC结构的高熵合金。

图3 不同相结构合金的屈服强度比较^[15,96-98]Fig. 3 Comparison of yield strength of alloys with different phase structures^[15,96-98]

而高熵非晶合金的屈服强度也高于高熵合金,是传统材料的数倍以上。此外,添加一些间隙原子(C,N,O)能够与金属元素形成强共价键,提高合金强度,该方式一般应用于高熵非晶复合薄膜中^[61,67,99]。

此外,相较于传统非晶合金,高熵非晶合金的力学性能更加优异。一方面,高熵非晶合金的微观结构均匀,这意味着其内部原子或分子排列较为规则,没有明显的晶界和晶体缺陷。在高温流变过程中,这种均匀的微观结构使得高熵非晶合金的激活体积较小,即在受到外部应力作用时,需要移动的原子或分子数量较少。由此降低了材料的变形难度,使其在高温下仍然能保持良好的力学性能。另一方面,高熵非晶合金的自由体积湮灭速率较低,内部结构更有利于保持稳定性,从而降低了材料的变形风险^[100]。高熵效应可以动态地将非晶合金提升到高能量玻璃态,并在加热过程中使玻璃态从高能量玻璃态向低能量玻璃态转变。通过这种简单而无破坏性的热处理过程,这种玻璃到玻璃的转变比热循环或机械变形更能显著地改变合金模量和硬度^[101]。

对于塑性变形,晶态的金属一般是以位错来进行的,位错可以在较低能量或应力状态下进行。而非晶态的金属不存在长程有序的排列,因此不能通过位错的滑移进行塑性变形。如图4(a)所示,“自由体积”模型认为非晶合金的塑性变形是通过原子的跃迁来实现,在外加应力的作用下,原子沿应力方向的跃迁所需能量会小于其他方向,因此沿应力方向的原子跃迁概率高于其他方向,从而在应力方向上发生一定的变形^[102]。在此基础上,“剪切转变区(shear transformation zone, STZ)”模型将单个原子跃迁更改为多个原子协同做剪切运动,如图4(b)所示。以上两个模型常用于解释非晶合金塑性变形机理。不同于单一主元的非晶合金,多主元的高熵非晶合金成分更加均匀,原子大小的差异显著,由此导致长程扩散的缓慢性和动态非均匀性的降低,从而使其结构 α 弛豫下降,提高其剪切带阻力,因此,其塑性比传统非晶合金更好^[103]。与一般非晶合金相比,高熵非晶合金也表现出强液体属性。这意味着在受到外部应力作用时,高熵非晶合金中的原子或分子能够更快地从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置,并且能够更迅速地调整其内部结构,使其更好地抵抗形变,从而材料表现出更高的弹性和塑性^[104]。目前针对高熵非晶合金塑性不足的问题,也已开展了大量的相关研究。在柱状Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀Cu₂₀高熵非晶合金表面镀上一层10 mm厚的Ni-P涂层,该涂层能够分散集中应力,并且阻止剪切带快速传播塑性。带有涂层的柱体应变增加到5.7%,为裸柱(1.8%)的3.2倍^[105]。深低温循环处理(deep cryogenic cycle treatment, DCT)后,TiZrHfBeCu高熵块体金属玻璃的完全非晶结构和屈服强度均未发生变化,而合金的内应力会提高,引起能态提高,室温可塑性从0.62%显著提高到5.38%^[106]。

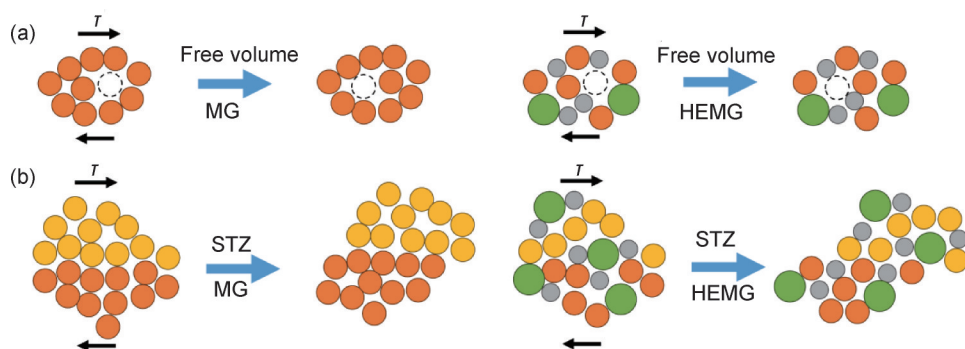


图4 自由体积模型(a)和剪切转变区模型(b)示意图

Fig. 4 Diagrams of free volume model(a) and shear transition zone model(b)

4.3 良好热稳定性的原因

高熵非晶合金具有良好热稳定性的原因如下:第

一,高熵效应可以使合金形成较为稳定的非晶结构,并且使其保持一个较高的能态,在一定条件下可以完

成玻璃至玻璃的转变^[101]。第二,非晶结构没有晶界、位错等晶体缺陷,并且非晶结构是由不同大小的原子形成,其填充较为致密,缩短了原子扩散的路径^[69-70]。第三,高熵非晶合金具有缓慢扩散效应,这降低了原子迁移率,使得原子难以重新分配^[107]。第四,非晶相在结构不稳定时大多发生结晶,研究发现高熵非晶合金相较于传统的非晶合金其结晶过程更加缓慢^[16]。例如,相较于传统的 Fe 基非晶合金,FeNiCrMo(P, C, B)高熵非晶合金具有更大的过冷液体区(≈ 69 K),较高的结晶起始温度(≈ 852 K),比传统金属玻璃加热结晶过程更加缓慢^[44]。此外,如前文所述,合金中 Ta, Hf, Zr 等高熔点元素的添加也是一些体系热稳定性高的原因。

4.4 耐腐蚀性能优异的因素

高熵非晶合金耐腐蚀性能好的原因主要可以归功于以下两方面。首先,非晶含量对于耐腐蚀性能具有较大影响。众所周知,非晶相无晶界,且成分均匀,结构简单,在腐蚀液中能够降低腐蚀速率,减少点蚀的发生,因此,高非晶含量对于耐腐蚀性能的提升具有积极作用。TiAlCrSiV 合金薄膜在添加 N 元素后得到了氮化物复合薄膜,薄膜结构从非晶结构转变为晶体结构,合金薄膜的自腐蚀电流密度($6.14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)远低于氮化物薄膜($19.40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$),这主要是由于非晶相的高耐腐蚀性所导致^[108]。Shu 等^[62]通过不同激光功率制备出不同非晶含量的高熵非晶合金涂层,研究发现无论在 HCl 溶液还是 NaCl 溶液中,涂层的非晶含量越高,其耐腐蚀性能表现越好。其次,强耐腐蚀性且易钝化的 Al, Cr, Ni, Zr 等元素的添加能够通过形成钝化膜来提高合金的耐腐蚀性。 $\text{Fe}_{20-35}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20-30}\text{Mo}_{5-15}(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$ 合金在酸和 NaCl 溶液中均形成了具有保护性的富 Cr 和 Mo 的钝化膜,对合金本身起到良好的腐蚀防护作用^[44]。 $\text{Zr}_{22.5}\text{Ti}_{22.5}\text{Ni}_{22.5}\text{Hf}_{22.5}\text{Ta}_{10}$ 在 NaCl 溶液中表现出比 316 L 不锈钢更优异的耐腐蚀性,钝化膜主要由 ZrO_2 和 TiO_2 组成,具有良好的抵抗 Cl^- 的能力^[10]。

5 结束语

本文对高熵非晶合金的材料体系、制备方式、性能和机理进行了总结分析。尽管已经开展了大量的相关研究,但在这一领域仍存在许多需要进一步探索和突破的地方。基于此,提出以下建议以推动未来的研究工作:

(1) 新的高 GFA 的材料体系。目前对于材料体系的开发虽然逐步从原来的试错法转变为材料计算实

现高通量的体系筛选,但块体的临界尺寸始终未超过 30 mm,这极大地限制了高熵非晶合金的应用。因此,可以尝试开发新的体系,例如增加元素种类或适当降低熵值限制等,以获得高非晶形成能力的体系。

(2) 研究高熵非晶合金的组合性能。与传统非晶合金不同,高熵非晶合金的热稳定性更强,特别是添加高熔点元素的体系,因此可以在相对高温环境下进行开发应用,例如对其中温腐蚀或高温腐蚀进行研究,以便与传统非晶合金在腐蚀等一些相似性能方面做出区分。

(3) 开发新的制备方式。目前开发高熵非晶合金一般是制备块体或条带,更加方便对其性能研究,而在应用层面,涂层形式的高熵非晶合金在很多方面具有良好的应用前景,但就目前的研究来看,激光熔覆制备涂层非晶含量并不高,因此可以尝试采用热喷涂法制备涂层,尤其是超音速火焰喷涂法鲜有报道,该技术在传统非晶涂层中使用较多,对于涂层的开发是一种极具潜力的技术。此外,探究高熵非晶合金的 3D 打印成形也是值得研究的方向,在牺牲一定非晶含量的基础上保证成形,适用于一些小型件的开发。对于涂层的结构、性能与原设计偏离的问题也亟待解决,喷涂形成孔隙与氧化对高熵非晶合金有较大的影响,例如腐蚀、磨损以及热稳定性等性能机理均与块体、条带有较大区别。因此,开发新型高熵非晶涂层并研究其性能对于推动该材料在工程领域的应用具有重要意义。

(4) 存在科学问题。高熵非晶合金仍然具有较大的发展潜力,对于这些材料的基础理论研究并没有解决突破,例如:熵序调控是高熵非晶合金研究中的关键问题之一,通过调控材料的熵值,可以实现对材料性能的优化。因此,研究如何通过改变合金成分、热处理工艺等方法来实现熵序调控,将有助于提高高熵非晶合金的性能和应用范围。此外,相结构对高熵非晶合金耐腐蚀性能的影响机理有待深入解析。目前的研究显示,高熵非晶合金中不仅存在非晶相结构,还可能包含晶化和氧化等不希望存在的缺陷,这些缺陷同样对合金的耐腐蚀性能具有显著影响,相结构中的电势不平衡可能会加速非晶相的腐蚀,对该方面的机理解析仍需进一步的研究和探索。

参考文献

- [1] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279-306.
- [2] GREER A L. Confusion by design [J]. Nature, 1993, 366 (6453): 303-304.

- [3] CANTOR B, CHANG I, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213-218.
- [4] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [5] YE Y, GUO Z, ZHOU Z, et al. Improved corrosion and corrosion-wear properties of Fe-based high-entropy amorphous coatings by modulating heat input of HVAF [J]. *Corrosion Science*, 2024, 232: 112049.
- [6] ZHAO K, XIA X, BAI H, et al. Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(14): 141913.
- [7] BIZHANOVA G, LI F, MA Y, et al. Development and crystallization kinetics of novel near-equiatomic high-entropy bulk metallic glasses [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 474-486.
- [8] PANG C, CHEN L, XU H, et al. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Y high entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154101.
- [9] ZHENG S, CAI Z, PU J, et al. Passivation behavior of VAlTi-CrSi amorphous high-entropy alloy film with a high corrosion-resistance in artificial sea water [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 542: 148520.
- [10] CHONG K, GAO Y, ZHANG Z, et al. Thermal stability and corrosion behavior of a novel $Zr_{22.5}Ti_{22.5}Hf_{22.5}Ni_{22.5}Ta_{10}$ high-entropy amorphous alloy [J]. *Corrosion Science*, 2023, 213: 110979.
- [11] MOTALLEBZADEH A, YAGCI M B, BEDIR E, et al. Mechanical properties of TiTaHfNbZr high-entropy alloy coatings deposited on NiTi shape memory alloy substrates[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(6): 1992-1997.
- [12] TAKEUCHI A, INOUE A. Development of metallic glasses by semi-empirical calculation method[J]. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2005, 24: 283-286.
- [13] MA L, WANG L, ZHANG T, et al. Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M ($M = Fe, Co, Ni$) alloys[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(2): 277-280.
- [14] DING H, LUAN H, BU H, et al. Designing high entropy bulk metallic glass (HE-BMG) by similar element substitution/addition[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1669.
- [15] LI Y, ZHANG W, QI T. New soft magnetic $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(P, C, B)_{25}$ high entropy bulk metallic glasses with large super-cooled liquid region [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 25-31.
- [16] 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 [J]. *Acta Materialia*, 2018, 155: 350-361.
- [17] TAKEUCHI A, CHEN N, WADA T, et al. $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(10): 1546-1554.
- [18] GAO X, ZHAO K, KE H, et al. High mixing entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(21): 3557-3560.
- [19] JALALI A, MALEKAN M, PARK E S, et al. Thermal behavior of newly developed $Zr_{33}Hf_6Ti_6Cu_{32}Ni_{10}Co_5Al_6$ high-entropy bulk metallic glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 892: 162220.
- [20] JIANG W, ZHANG B. Strong beta relaxation in high entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(11): 115104.
- [21] 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[J]. *Materialia*, 2019, 7: 100372.
- [22] 李子兴, 朱言言, 程序, 等. Al 和 Ti 含量对激光熔炼 Al_xNbTi_yV 轻质高熵合金组织与性能的影响[J]. *材料工程*, 2024, 52(1): 137-145.
- LI Z X, ZHU Y Y, CHENG X, et al. Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_xNbTi_yV lightweight high entropy alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(1): 137-145.
- [23] JIANG J, SUN W, LUO N. Molecular dynamics study of microscopic deformation mechanism and tensile properties in $Al_xCoCrFeNi$ amorphous high-entropy alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103861.
- [24] LI S, YAMAGUCHI T. High-temperature oxidation performance of laser-cladded amorphous $TiNiSiCrCoAl$ high-entropy alloy coating on Ti-6Al-4V surface [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 433: 128123.
- [25] HUNG S B, WANG C J, CHEN Y Y, et al. Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 802-809.
- [26] LI H, XIE X, ZHAO K, et al. *In vitro* and *in vivo* studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(10): 8561-8573.
- [27] ZHANG S, ZHANG Z, LI X, et al. An experimental study on the role of partial replacement of Y with Ce in a novel quinary Al-NiCoYCe_x high entropy metallic glasses [J]. *JOM*, 2022, 74(11): 4215-4225.
- [28] 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]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 576: 121268.
- [29] ZHANG S, ZHANG Z, CHEN C, et al. Relation between quenching wheel speed and microstructure, thermal stability and corrosion resistance of quinary Al-Ni-Y-Co-Si high entropy metallic glass ribbons prepared by melt spinning[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 601: 122049.
- [30] WU K, LIU C, LI Q, et al. Magnetocaloric effect of $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}Mo_5P_{10}B_{10}$ high-entropy bulk metallic glass[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 489: 165404.
- [31] LI C, LI Q, LI M, et al. New ferromagnetic $(Fe_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})_{80}(P_{1/2}B_{1/2})_{20}$ high entropy bulk metallic glass with superior mag-

- netic and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 947-951.
- [32] XU Y, LI Y, ZHU Z, et al. Formation and properties of $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}, \text{C}, \text{B}, \text{Si})_{25}$ high-entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 487: 60-64.
- [33] 范世超, 廖振龙, 李柔珊, 等. Mo 元素对 $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNiMo}_x$ 高熵合金组织结构、力学性能和腐蚀行为的影响[J]. *材料工程*, 2024, 52(1): 118-127.
- FAN S C, LIAO Z L, LI R S, et al. Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of $\text{Al}_{0.3}\text{CrFeCoNiMo}_x$ high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(1): 118-127.
- [34] CHEN C, WONG K, KRISHNAN R P, et al. Highly collective atomic transport mechanism in high-entropy glass-forming metallic liquids[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(1): 44-47.
- [35] DING H Y, SHAO Y, GONG P, et al. A senary TiZrHfCu-NiBe high entropy bulk metallic glass with large glass-forming ability[J]. *Materials Letters*, 2014, 125: 151-153.
- [36] DING H Y, YAO K F. High entropy $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ bulk metallic glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 364: 9-12.
- [37] ZHAO S F, SHAO Y, LIU X, et al. Pseudo-quinary $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ high entropy bulk metallic glasses with large glass forming ability[J]. *Materials & Design*, 2015, 87: 625-631.
- [38] 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[J]. *Intermetallics*, 2015, 61: 47-50.
- [39] GONG P, WANG D, ZHANG C, et al. Corrosion behavior of $\text{TiZrHfBeCu}(\text{Ni})$ high-entropy bulk metallic glasses in 3.5 wt. % NaCl [J]. *npj Materials Degradation*, 2022, 6(1): 77.
- [40] ZHAO K, JIAO W, MA J, et al. Formation and properties of strontium-based bulk metallic glasses with ultralow glass transition temperature [J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(20): 2593-2600.
- [41] SHAO L, WANG Q, XUE L, et al. Effects of minor Si addition on structural heterogeneity and glass formation of GdDyEr-CoAl high-entropy bulk metallic glass [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 378-391.
- [42] LI J, XUE L, YANG W, et al. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in $\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}\text{RE}_{20}$ ($\text{RE}=\text{Gd}, \text{Tb}$ and Tm) high-entropy bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 90-93.
- [43] HUO J, HUO L, LI J, et al. High-entropy bulk metallic glasses as promising magnetic refrigerants[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(7): 073902.
- [44] LI Y, WANG S, WANG X, et al. New $\text{FeNiCrMo}(\text{P}, \text{C}, \text{B})$ high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 32-39.
- [45] PANAHI S L, GARCIA-RAMÓN M, PINEDA E, et al. New $(\text{FeCoCrNi})-(\text{B}, \text{Si})$ high-entropy metallic glasses, study of the crystallization processes by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 547: 120301.
- [46] WU J, ZHOU Z, YANG H, et al. Structure related potential-upsurge during tensile creep of high entropy $\text{Al}_{20}\text{Ce}_{20}\text{La}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{20}$ metallic glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154298.
- [47] LUO L, SHEN H, BAO Y, et al. Magnetocaloric effect of melt-extracted high-entropy $\text{Gd}_{19}\text{Tb}_{19}\text{Er}_{18}\text{Fe}_{19}\text{Al}_{25}$ amorphous microwires [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 507: 166856.
- [48] MA Q, LI L, XU Y, et al. Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 826-833.
- [49] HSU Y C, LI C L, HSUEH C H. Modifications of microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy films by adding Ti element[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 399: 126149.
- [50] FRITZE S, KOLLER C M, VON FIEANDT L, et al. Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNb-TiVZr high-entropy thin films[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 587.
- [51] XU Y, LI G, XIA Y. Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr high-entropy alloy nitride films deposited by HiPIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 523: 146529.
- [52] CHEN L, LI W, LIU P, et al. Microstructure and mechanical properties of $(\text{AlCrTiZrV})\text{N}_x$ high-entropy alloy nitride films by reactive magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2020, 181: 109706.
- [53] CUI P, LI W, LIU P, et al. Effects of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of $(\text{AlCrTiZrHf})\text{N}$ high-entropy alloy nitride films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155063.
- [54] 张国会, 秦仁耀, 周标, 等. 钨极氩弧焊与激光熔覆修复的 K403 镍基高温合金导向器叶片组织与性能[J]. *航空材料学报*, 2024, 44(1): 121-132.
- ZHANG G H, QIN R Y, ZHOU B, et al. Microstructure and properties of K403 nickel-base superalloy guide vane repaired by tungsten inert gas welding and laser cladding process[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2024, 44(1): 121-132.
- [55] CHENG J, SUN B, GE Y, et al. Nb doping in laser-cladded $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_{25}$ high entropy alloy coatings: microstructure evolution and wear behavior[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 402: 126321.
- [56] ZHANG H, LI W, XU H, et al. Microstructure and corrosion behavior of laser cladding FeCoNiCrBSi based high-entropy alloy coatings[J]. *Coatings*, 2022, 12(5): 628.
- [57] CHEN H, CUI H, JIANG D, et al. Formation and beneficial effects of the amorphous/nanocrystalline phase in laser remelted $(\text{FeCoCrNi})_{75}\text{Nb}_{10}\text{B}_8\text{Si}_7$ high-entropy alloy coatings fabricated by plasma cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899: 163277.
- [58] SOARE V, BURADA M, CONSTANTIN I, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films

- [J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 533-539.
- [59] SAHU P, SAMAL S, KUMAR V. Microstructure, non-isothermal crystallization kinetics and magnetic behaviour study of $[\text{FeCoNi}_{100-x}(\text{SiMn})_x]$ high entropy amorphous alloys synthesized by mechanical alloying[J]. Metals and Materials International, 2023, 29: 2684-2709.
- [60] SANG L, XU Y. Amorphous behavior of $\text{Zr}_x\text{FeNiSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 530: 119854.
- [61] BRAIC M, BALACEANU M, VLADESCU A, et al. Deposition and characterization of multi-principal-element (CuSiTiYZr) C coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 671-678.
- [62] SHU F, ZHANG B, LIU T, et al. Effects of laser power on microstructure and properties of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 667-675.
- [63] LI Y, MA J, LIAW P K, et al. Exploring the amorphous phase formation and properties of W-Ta-(Cr, Fe, Ni) high-entropy alloy gradient films *via* a high-throughput technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 913: 165294.
- [64] DING J, INOUE A, HAN Y, et al. High entropy effect on structure and properties of (Fe, Co, Ni, Cr)-B amorphous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 345-352.
- [65] QI T, LI Y, TAKEUCHI A, et al. Soft magnetic $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B, Si})_{25}$ high entropy bulk metallic glasses[J]. Intermetallics, 2015, 66: 8-12.
- [66] WANG F, INOUE A, KONG F L, et al. Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe, Co, Ni, Cr, Mo)-B amorphous alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 732: 637-645.
- [67] SHENG W J, YANG X, ZHU J, et al. Amorphous phase stability of NbTiAlSiN_x high-entropy films[J]. Rare Metals, 2017, 37 (8): 682-689.
- [68] BATALHA W C, ROCHE V, CHAMPION Y, et al. Newly-developed pseudo-high entropy amorphous alloys: structure/microstructure evolution, mechanical and corrosion properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 613: 122369.
- [69] CHENG C Y, YE H J W. High thermal stability of the amorphous structure of $\text{Ge}_x\text{NbTaTiZr}$ ($x=0.5, 1$) high-entropy alloys[J]. Materials Letters, 2016, 181: 223-226.
- [70] CHENG C Y, YE H J W. High-entropy BNbTaTiZr thin film with excellent thermal stability of amorphous structure and its electrical properties[J]. Materials Letters, 2016, 185: 456-459.
- [71] TSAI M H, YE H J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5527-5530.
- [72] LIANG S C, TSAI D C, CHANG Z C, et al. Thermally stable TiVCrZrHf nitride films as diffusion barriers in copper metallization[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2012, 15 (1): H5.
- [73] TEGUS O, BRÜCK E, BUSCHOW K, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. Nature, 2002, 415(6868): 150-152.
- [74] HUO J T, BAI H Y, LI L F, et al. Er-based glassy composites as potential regenerator material for low-temperature cryocooler[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(3): 637-640.
- [75] ZHANG H, CHEN C, FAN Y, et al. Phase formation and magnetic properties of high-entropy metallic glasses in (Fe, Co, Ni)-P-B alloy system with non-equiatomic ratio[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 509: 166875.
- [76] WANG W, LI B, ZHAI S, et al. Alloying behavior and properties of FeSiBAlNiCo_x high entropy alloys fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Metals and Materials International, 2018, 24(5): 1112-1119.
- [77] LIU J N, XING Z G, WANG H D, et al. Microstructure and fatigue damage mechanism of Fe-Co-Ni-Al-Ti-Zr high-entropy alloy film by nanoscale dynamic mechanical analysis[J]. Vacuum, 2019, 159: 516-523.
- [78] XIAO L, ZHENG Z, HUANG P, et al. Superior anticorrosion performance of crystal-amorphous FeMnCoCrNi high-entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 210: 114454.
- [79] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [80] MEDINA L Z, DA COSTA M V T, PASCHALIDOU E M, et al. Enhancing corrosion resistance, hardness, and crack resistance in magnetron sputtered high entropy CoCrFeMnNi coatings by adding carbon[J]. Materials & Design, 2021, 205: 109711.
- [81] FENG C S, LU T W, WANG T L, et al. A novel high-entropy amorphous thin film with high electrical resistivity and outstanding corrosion resistance[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(11): 1537-1545.
- [82] GUEYE M, AMMAR-MERAH S, NOWAK S, et al. Study of the stability under *in vitro* physiological conditions of surface silanized equimolar HfNbTaTiZr high-entropy alloy: a first step toward bio-implant applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125374.
- [83] ZHAO Y Y, YE Y X, LIU C Z, et al. Tribological behavior of an amorphous $\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Be}_{20}$ high-entropy alloy studied using a nanoscratch technique[J]. Intermetallics, 2019, 113: 106561.
- [84] SHU F Y, WU L, ZHAO H Y, et al. Microstructure and high-temperature wear mechanism of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coating[J]. Materials Letters, 2018, 211: 235-238.
- [85] WANG Y, ZHANG K, FENG Y, et al. Excellent irradiation tolerance and mechanical behaviors in high-entropy metallic glasses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 527: 151785.
- [86] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [87] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [88] GUO S, HU Q, NG C, et al. More than entropy in high-entropy alloys: forming solid solutions or amorphous phase[J].

- Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [89] WANG Z, GUO S, LIU C T. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium[J]. JOM, 2014, 66(10): 1966-1972.
- [90] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 433-446.
- [91] SAMAEI A, MIRSAYAR M, ALIHA M. The microstructure and mechanical behavior of modern high temperature alloys[J]. Engineering Solid Mechanics, 2015, 3(1): 1-20.
- [92] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 233-238.
- [93] JIANG J, LU Z, SHEN J, et al. Decoupling between calorimetric and dynamical glass transitions in high-entropy metallic glasses[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3843.
- [94] SANCHEZ J M, VICARIO I, ALBIZURI J, et al. Phase prediction, microstructure and high hardness of novel light-weight high entropy alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(1): 795-803.
- [95] WANG W H. Correlations between elastic moduli and properties in bulk metallic glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(9): 093506.
- [96] LIANG C, WANG C, ZHANG K, et al. Mechanical and tribological properties of $(\text{FeCoNi})_{88-x}(\text{AlTi})_{12}\text{Mo}_x$ high-entropy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 105: 105845.
- [97] LI Z, XU H, GU Y, et al. Correlation between the magnetic properties and phase constitution of $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Ga}_x(0 \leq x \leq 0.08)$ high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 746: 285-291.
- [98] DONG Y, ZHOU K, LU Y, et al. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials & Design, 2014, 57: 67-72.
- [99] LIU L, ZHU J B, HOU C, et al. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering[J]. Materials & Design, 2013, 46: 675-679.
- [100] ZHANG L T, WANG Y J, PINEDA E, et al. Sluggish dynamics of homogeneous flow in high-entropy metallic glasses[J]. Scripta Materialia, 2022, 214: 114673.
- [101] LUAN H, ZHANG X, DING H, et al. High-entropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2183.
- [102] SPAEPEN F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses[J]. Acta Metallurgica, 1977, 25(4): 407-415.
- [103] LI T, ZONG H, ZHAO F, et al. Effects of atomic size mismatch on glass transition decoupling in high-entropy metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2023, 257: 119196.
- [104] DUAN Y J, ZHANG L T, QIAO J C, et al. Intrinsic correlation between the fraction of liquidlike zones and the β relaxation in high-entropy metallic glasses[J]. Physical Review Letters, 2022, 129(17): 175501.
- [105] 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[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 673: 141-147.
- [106] 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[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 140078.
- [107] DOLIQUE V, THOMANN A L, BRAULT P, et al. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by *in-situ* XRD analysis[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(12/13): 1989-1992.
- [108] LIN C H, DUH J G. Corrosion behavior of $(\text{Ti-Al-Cr-Si-V})_x\text{N}_y$ coatings on mild steels derived from RF magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5/7): 558-561.

基金项目:国家自然科学基金项目(52275225);北京市自然科学基金项目(2212055)

收稿日期:2023-12-26;修订日期:2024-06-07

通讯作者:王香(1972—),女,教授,博士,研究方向为新型高性能金属材料 and 金属基复合材料,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院(150001),E-mail:wangxiang@hrbeu.edu.cn;张志彬(1982—),男,副研究员,博士,研究方向为高熵与非晶材料设计与表征,联系地址:北京市丰台区东大街53号院(100071),E-mail:eacbia@163.com

(本文责编:寇凤梅)