

# 高熵非晶合金成分体系特点及其综合性能研究进展

张舒研<sup>1,2</sup>, 张志彬<sup>1</sup>, 高洋洋<sup>2</sup>, 梁秀兵<sup>1,2</sup>, 王立忠<sup>2</sup>

(1. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021)

**摘要:** 为了解决严苛环境下长期服役的重型装备敏感损伤失效等问题, 开发新型性能优异的工程材料已迫在眉睫。高熵非晶合金是近年来备受学者关注的一种新兴的结构和功能材料, 以其特殊的成分设计理念, 兼顾了传统非晶合金的结构优势与高熵合金优异的综合性能。尽管其诞生至今仅十余年, 但其相关研究工作已取得了长足进步。鉴于此, 本文简述了高熵非晶合金的概念与历史, 归纳了影响高熵合金相稳定性的因素及其相形成规律, 总结了现有高熵非晶合金成分体系及其主要特点, 重点阐述高熵非晶合金的室温力学性能、锯齿流变行为和耐摩擦磨损性能的最新研究成果, 并对高熵非晶合金的热稳定性研究进展进行概述, 最后对其未来研究趋势与应用前景进行了展望。

**关键词:** 高熵非晶合金; 相形成; 成分体系; 力学性能; 耐摩擦磨损性能; 热稳定性

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)06-2215-14

美国的 Duwez 教授<sup>[1]</sup>在 20 世纪 60 年代, 率先利用急冷技术将  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  合金涂覆在光滑的金属铜板上, 并在其中发现了非晶结构。非晶合金 (metallic glasses, MGs) 具有特殊的长程无序的原子结构堆垛特性和短程有序的晶格结构。因此, 具有高强度、高硬度等突出的力学性能以及优异的耐磨损与抗腐蚀性能, 使其拥有良好的应用前景。2002 年, 日本东北大学的 Inoue 教授课题组<sup>[2]</sup>采用熔体快淬与铜模铸造的方法获得了玻璃形成能力 (glass forming ability, GFA) 为 1.5 mm 的 Ti-Zr-Hf-Cu-M ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 多组元非晶合金。2004 年台湾学者 Ye<sup>[3]</sup>基于合金的“多主元”设计思想并引入“化学无序”概念, 提出了高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 的定义: 合金中含有 5 种以上主要元素按等摩尔比或近等摩尔比构成的固溶体合金, 各元素含量在 5%~35% (原子分数) 之间。因为高熵合金拥有紧密的拓扑结构, 使其兼具诸多性能优势, 所以在高温服役环境、变压器与半导体等工业领域均具有极大的应用前景和发展潜力。

起初, 为了开发具有更大 GFA 的块体非晶合金体系, 人们通常基于 Greer 提出的“混乱原理”与井上明久的 3 个经验判据<sup>[4]</sup>, 采用添加多种组成元素的方式, 增加合金中原子排列的混乱度, 使 Gibbs 自由能随温度降低而降低并减少晶相的析出率, 有利于非晶组织的形成。2011 年, 中科院物理所汪卫华与白海洋

课题组<sup>[5,6]</sup>首次发现了室温环境下表现出均匀流变行为、具有更为优异的抗腐蚀性良好生物相容性的  $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$  与  $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}$  高熵非晶合金, 并率先提出了高熵非晶合金的概念。一般来说, 将这类由 5 种及 5 种以上元素原子等 (近) 比组成, 符合无序致密堆积排列的结构特点, 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称为高熵非晶合金<sup>[7,8]</sup>。因为高熵非晶合金兼具多主元效应与单一的非晶态结构, 加之其综合性能突出且成分设计上有别于传统非晶合金, 所以仍有许多未知领域需要探索, 可以预见该材料在未来将会展现出较高的学术研究价值与产业发展潜力<sup>[9-11]</sup>。

本文首先对高熵合金的成相规律、影响相稳定性因素与高熵非晶合金的成分体系进行梳理总结, 然后对高熵非晶合金的力学性能、耐摩擦磨损性能以及热稳定性的最新研究成果进行介绍, 最后对该类材料的发展前景与前沿研究方向进行展望。

## 1 高熵合金的成相规律及其影响因素

材料的组成成分与组织结构决定了材料的性能特点, 为了寻找具有预期理想性能的高熵合金, 研究人员在预测高熵合金相的形成及探寻相关规律方面做了大量工作。Hume-Rothery 准则是最早被用于预测高熵

收稿日期: 2020-06-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1902400); 国家自然科学基金 (51975582)

作者简介: 张舒研, 男, 1993 年生, 博士生, 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021, E-mail: zsy19930524@sina.com

合金相组成与指导组元选择的依据，它与井上三原则都是从拓扑结构、化学序与合金组元的复杂程度来探究合金相的形成问题。近年来又有众多学者<sup>[12-16]</sup>从热力学角度推导出高熵合金相的形成规律，总结了多个影响合金相形成与相稳定性的主要因素，如混合熵 ( $\Delta S_{\text{mix}}$ )与混合焓 ( $\Delta H_{\text{mix}}$ )、原子尺寸差 ( $\delta$ )、残余应变的均方根 ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ )、Pauling 电负性差 ( $\Delta e$ )、价电子浓度 (valence electron concentration, VEC) 以及描述固溶体的热力学稳定性的综合判别数  $\Omega(T)$  等。

Guo 等<sup>[17]</sup>最先揭示了高熵合金的成相机理，提出了一种双参数物理判据：原子尺寸差 ( $\delta$ ) 是决定固溶体相或非晶结构产生的最重要因素，且  $\delta=6.5\%$  是区别 2 种结构形态的临界值；混合焓 ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) 是另一决定性因素，其大小对于高熵合金体系中是否形成固溶体相有重要影响，即当  $\Delta H_{\text{mix}} < -12.2 \text{ kJ/mol}$  时有利于非晶结构形成，而当  $-11.6 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 3.2 \text{ kJ/mol}$  时有利于固溶体相形成。尽管如此， $\delta-\Delta H_{\text{mix}}$  的关系仅能反映高熵合金形成非晶结构或固溶体相的必要条件，而只有当合金中不存在金属间化合物与非晶结构或固溶体相产生竞争时，该条件才会成为充分必要条件。Wang 等<sup>[14]</sup>进一步绘制了高熵合金的晶体结构同合金体系的混合焓与原子尺寸差的关系 (见图 1)。从图中可以看出，当  $\delta \leq 6.6\%$  且  $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$  时，合金易呈现固溶体相；当  $\delta \geq 6.6\%$  和  $\Delta H_{\text{mix}} \leq -15 \text{ kJ/mol}$  时，合金倾向于产生金属间化合物或非晶结构。

### 1.1 无序固溶体相与非晶结构的形成

由于高熵合金的各组成元素没有明确的溶剂与溶质之分，其不同原子将随机占据晶格位置，并导致晶格畸变效应发生；而溶质原子的固溶度对合金成分的设计有很大影响，进一步分析发现，组元原子半径大小

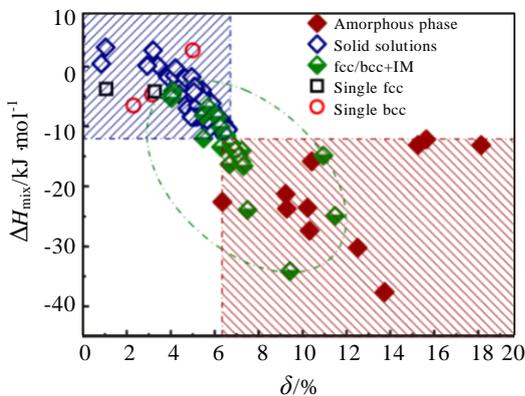


图 1 不同 HEAs 中的晶体结构与混合焓 ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) 和原子尺寸差 ( $\delta$ ) 的关系

Fig.1 Crystal structures and their correlation with the enthalpy of mixing ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) and the atomic-size difference ( $\delta$ ) in various HEAs<sup>[14]</sup>

的差异直接影响原子结合时的拓扑结构的不稳定性和高熵合金的固溶度。Wang 等<sup>[18]</sup>通过原子对之间的无因次位移定义了一个新的拓扑参数  $\alpha_2$ ，并以此来解释多组元合金体系的晶格失稳、本征应变能以及过剩熵的概念。香港城市大学刘锦川课题组<sup>[19]</sup>提出了一个新的能够反映原子尺寸差对合金固溶度影响的归一化参数  $\gamma$ ，当  $\gamma < 1.175$  时，高熵合金倾向于呈现固溶体相，同时该条件实际应用过程中仍需综合考虑电负性、混合焓等因素对合金固溶度的影响。

因为合金体系中的原子尺寸差异会导致合金的内在残余应变产生同时引起晶格的不稳定，并进一步诱发合金产生相变。Ye 等<sup>[20]</sup>开发了一个独立的几何模型并通过计算发现：当合金内在残余应变的均方根 ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) 超过 10% 时，合金易于出现非晶组织； $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  小于 5% 时，合金会呈现单相固溶体结构； $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  介于二者之间时，合金会形成混合相。Zhang 等<sup>[21,22]</sup>基于大数据分析从混合焓与原子尺寸差的角度，利用 Adam-Gibbs 方程对合金 GFA 加以解释，发现适量添加小原子半径元素 (如：C、B、P、Si 等) 可以形成随机密堆垛结构，降低结晶的驱动力，提升合金 GFA；同时研究发现，冷却速率越大，越能拓宽其他参数的非晶形成范围，并促进非晶结构的形成，抑制金属间化合物的产生。Jiang<sup>[23]</sup>通过电弧熔炼的方法制备了多种以 Fe、Co、Ni、Al、Ti、V、Cr、Nb、Ta 为主元的高熵合金，验证了高熵合金中出现完全的单一固溶体规律：当  $\delta < 4.27\%$ ， $-7.27 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 4 \text{ kJ/mol}$  且  $\text{VEC} > 8$  或  $\text{VEC} < 6.87$  时，高熵合金相呈现 fcc 结构或 bcc 结构；同时该规律对  $\Delta S_{\text{mix}} > 12.47 \text{ J} (\text{mol K})^{-1}$  的高熵合金具有很好的适用性。Kube 等<sup>[24]</sup>通过搭配组合的方式，结合高通量表征技术制备出 2478 种以铝元素与过渡族金属元素为组元的高熵合金；之后利用数据挖掘与数据分析发现，随着原子尺寸差的增大，高熵合金更倾向于呈现 bcc 结构而非 fcc 结构，而这一规律并未在 Hume-Rothery 规则中体现的原因是：相比于 fcc 结构，形成 bcc 结构所需要的条件更宽松，所以能够以更小的应变能损失来适应不同原子间的尺寸差异。

因为非晶合金具有优异的抗腐蚀能力与高强度、耐磨损性能等，而高熵效应可以在某些条件下进一步提升合金的玻璃形成能力，最终形成高熵非晶合金<sup>[11]</sup>。根据玻尔兹曼提出的从微观角度理解熵的概念可以发现：原子尺寸差的大小将直接影响高熵合金相的形成类别。李蕊轩<sup>[25]</sup>和 Samaei 等<sup>[26]</sup>通过梳理大量多组元合金体系的相形成规律，进一步总结出了非晶结构的形成区域： $9\% \leq \delta \leq 18.5\%$ ， $-49 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -8 \text{ kJ/mol}$ ， $7 \text{ J} (\text{mol K})^{-1} \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J} (\text{mol K})^{-1}$ 。Tong 等<sup>[27]</sup>研究

了 TiZrHfCuNiBe 高熵非晶合金在过冷液相区的粘度和脆性，发现高熵非晶合金的粘度与缺陷浓度比传统非晶材料更小；同时指出混合焓和错配熵越高，材料脆性越小，过冷液体越稳定。Yang 等<sup>[28]</sup>通过研究一系列低密度多主元高熵合金发现  $\Omega \geq 1.1$  和更小的电负性差 ( $\Delta e \leq 0.175$ ) 有利于固溶体相的形成与稳定存在。Hu 等<sup>[29]</sup>通过电弧熔炼和甩带法制备了 92 个 TiZrHf 系高熵合金薄带，其中一半以上的合金呈现非晶结构，并以此构建了一个合金成分变化较窄但足够数量的高熵合金数据库，进而提出了一种考虑局域电子环境变化的合金组元原子半径的修正值，最终实现了有效区分该体系下的晶态和非晶态合金。不仅如此，该课题组还通过分析元素间的混合焓发现：hcp 和 fcc 元素之间的混合焓比 hcp 和 bcc 元素之间的混合焓更负，所以由其组成的高熵合金更容易形成非晶结构。

Ji<sup>[30]</sup>采用电弧熔炼的工艺制备了 FeCoCuNiAgGe、FeCoCuNiAgAl、FeCoCuNiCrAl 以及 FeCoCuNiCrAlAg 4 种高熵合金，通过研究  $\delta$ - $\Delta e$  的关系发现：合金元素间的电负性差与原子尺寸差越小则越有利于多主元固溶体的形成。Guo 等<sup>[31,32]</sup>通过对近 20 个多组元高熵合金成分体系的研究(如：MoNbTaVW、CoCrFeMnNi 等)，提出将 VEC 作为合金制备后分析形成 bcc 相或 fcc 相稳定性的依据。Tian 等<sup>[33]</sup>通过总结近 100 种单一 fcc 结构或 bcc 结构高熵合金的基本性能发现，当  $7.8 < \text{VEC} < 9.5$  时高熵合金呈现 fcc 结构；当  $4.33 < \text{VEC} < 7.55$  时高熵合金呈现 bcc 结构。另外，研究还观察到当  $6.5 < \text{VEC} < 7.0$  且原子尺寸差  $\delta \approx 6\%$  时，合金的强度最大。此外，印度学者 Anandh 的课题组<sup>[34]</sup>也提出用一个新的几何参数  $A$  来预测合金固溶体相的形成：

$$A = \Delta S_{\text{mix}} / \delta^2 \quad (1)$$

研究发现当高熵合金体系的  $A > 0.96$  时会呈现单相无序固溶体；当  $A < 0.24$  时，合金倾向于产生金属间化合物；当  $0.24 < A < 0.96$  时会呈现两相混合组织。需要指出的是，在实际预测高熵合金相结构的时候往往需要多个判据结合使用。

## 1.2 第二相的形成机理

因为第二相对脆化或强化传统合金有很大影响，所以从力学性能角度来看应该控制其形成。Dong 等<sup>[35]</sup>研究发现对大部分高熵合金(除含有大量 Al 元素)而言，当  $\Delta e > 0.133$  时，高熵合金具有稳定的拓扑密堆相(tcp)存在；而当  $\Delta e < 0.117$  时，高熵合金会呈现单一固溶体相。进一步地，Tsai 等<sup>[36]</sup>通过对众多含有 V 与 Cr 元素的高熵合金(如  $\text{Al}_{0.4}\text{CoCrFeMnNiV}$ 、 $\text{AlCo}_{1.5}\text{Cr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_2\text{NiV}$  等)的 VEC 进行研究发现，当  $6.88 \leq \text{VEC}$

$\leq 7.84$  时，无论是处于铸态或在适当的退火状态下，合金都倾向于产生  $\sigma$  相。Firstov 等<sup>[37]</sup>通过研究一系列等原子比高熵合金发现：导致合金相结构不同的关键因素是平均电子密度 (mean electron density,  $e/a$ )，当  $6 < e/a < 7$ 、最大原子半径差 (maximum difference in atomic radii) 大于 12%、合金体系中不同元素间的最负形成焓  $\Delta H_{\text{mix}}^{(AB)} < -30$  kJ/mol 且体系中混合焓  $\Delta H_{\text{mix}} < -7$  kJ/mol 时会形成 Laves 相。

此外，Tang 等<sup>[38]</sup>采用分子动力学方法发现冷却速率的大小也影响着高熵合金纳米颗粒的微观结构与相稳定性，同时对其力学性能与电学性能等起重要作用。Ma 等<sup>[39]</sup>研究了冷却速率对  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金微观结构与力学性能的影响，发现在 3 种不同冷却速率下合金均呈现单一的 fcc 结构，且随冷却速率的提升合金微观结构愈加细化、元素分布愈加均匀；同时合金的硬度与屈服强度会因细晶强化的作用有一定的提高。

## 2 高熵非晶合金成分体系及主要特点

一般认为高熵非晶合金仍归属于传统非晶合金这一大类合金体系，而伴随非晶合金的不断开发与制备工艺的进步，众多学者从不同角度对非晶合金的形成机理与影响因素做出解释，同时也提出了很多重要的合金设计经验原则与评价非晶合金形成能力的判据<sup>[40,41]</sup>。通常依据 Inoue 提出的金属玻璃成分设计三原则，在传统三元或四元非晶合金研究的基础上通过添加或替换化学性质相似的其他元素(如同周期元素或同主族元素)<sup>[42,43]</sup>，或从合金体系中某一组元含量角度对合金的组织结构与性能进行调控，该方法可有效降低合金玻璃转变温度，提升其非晶形成能力。特别地，对于非晶玻璃态物质而言，一般采用约化的方法将“玻璃的脆性”作为衡量不同液体动力学的重要参数，以此来描述玻璃转变温度随加热速率发生的动力学变化，并在宏观物理性质与微观结构性质、动力学性质和热力学性质之间搭建了桥梁<sup>[44,45]</sup>。当玻璃转变温度随加热速率发生明显改变时，认为玻璃拥有“脆性”液体行为<sup>[46]</sup>。

高熵非晶合金作为一种新型非晶材料，其成分体系按组元元素不同可以分为 2 大类：其一是(近)等原子比的纯金属成分体系，另一类是含有：“过渡族金属—类金属元素(如 C、B、Si、P 等)”的成分体系。而按照组成高熵非晶合金主要元素的不同，又可将其细分为：轻质金属及其化合物体系、以 FeCoNi 为代表的 LTM 族金属体系、以 TiZr/TiZrHf 为代表的 ETM 族金属体系、以 CaSrYbMgZn 为主要组成元素的

生物医用材料体系、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。尽管高熵非晶合金具有性能上的“鸡尾酒”效应<sup>[47]</sup>, 且“高熵效应”可以促进共晶结构的相均匀稳定存在<sup>[48]</sup>,

在工程应用方面具有较大潜力, 但因其 GFA 受其制备工艺影响较大, 而且生产成本较高, 导致其现有合金体系较少。表 1 为目前已报道的高熵非晶合金成分体系及其主要特点<sup>[49-168]</sup>。

表 1 高熵非晶合金成分体系及其主要特点

Table 1 Types and main characteristics of high-entropy metallic glasses<sup>[2,5,6,49-168]</sup>

Types of HE-HGs	Constituent elements & composition	Properties & characteristics	Reference
Rare earth based HE-MGs	Er <sub>20</sub> Tb <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Al <sub>20</sub>	Distinct spin glass behavior;	[5]
	Er <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> RE <sub>20</sub> (RE=Gd, Tb, Tm)	Excellent room-temperature	[49]
	Gd <sub>20</sub> Tb <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> M <sub>20</sub> (M=Fe, Co, Ni)	tunable magnetocaloric properties;	[50]
	Gd <sub>20</sub> Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> TM <sub>20</sub> (TM=Fe, Co, Ni)	Good glass forming ability;	[51]
	Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> RE <sub>20</sub> (RE=Gd, Dy, Tm)	A potential magnetic refrigerant	[52]
	Gd <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>25</sub> Y <sub>15</sub> RE <sub>10</sub> (RE=Dy, Ho, Er)	material;	[53]
	(La, Ce) <sub>60</sub> (Ni, Cu) <sub>20</sub> Al <sub>20</sub>	Large magnetic entropy change	[54]
	La-Ce-(Nd, Tb, Gd, Dy)-Cu-Co-Al	and refrigeration capacity	[55]
	Er <sub>18</sub> Gd <sub>18</sub> Y <sub>20</sub> Al <sub>24</sub> Co <sub>20</sub>		[56]
	Er <sub>a</sub> Dy <sub>a</sub> Co <sub>a</sub> Al <sub>a</sub> M <sub>a</sub> Si <sub>b</sub> (M=Gd, Tb, Tm; 19.2 ≤ a ≤ 19.8, 1 ≤ b ≤ 4)		[57]
	Er <sub>a</sub> Dy <sub>a</sub> Co <sub>a</sub> Al <sub>a</sub> M <sub>a</sub> Si <sub>b</sub> Fe <sub>c</sub> (M=Gd, Tb, Tm; 19.2 ≤ a < 19.8, 1 ≤ b < 4, 0 < c ≤ 3)		[57]
	Gd <sub>27.5</sub> La <sub>27.5</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Fe <sub>5</sub>		[58]
	(Gd <sub>0.2</sub> Dy <sub>0.2</sub> Er <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Al <sub>0.2</sub> ) <sub>100-x</sub> Si <sub>x</sub> (x=0.5~4)		[59]
	Al <sub>20</sub> Ce <sub>20</sub> La <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Y <sub>20</sub>		[60]
	Gd <sub>19</sub> Tb <sub>19</sub> Er <sub>18</sub> Fe <sub>19</sub> Al <sub>25</sub>		[61]
	La <sub>30</sub> Ce <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>10</sub> Al <sub>20</sub>		[62]
	La <sub>30</sub> Ce <sub>25</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>15</sub> Al <sub>20</sub>		[62]
	La <sub>25</sub> Ce <sub>25</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub>		[62]
	Gd <sub>10</sub> Tb <sub>10</sub> Dy <sub>10</sub> Ho <sub>10</sub> Er <sub>10</sub> R <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Co <sub>10</sub> T <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> (T=Fe, Cu, Ag; R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tm, Yb, Y)		[63]
	Gd <sub>20</sub> Tm <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub>		[64]
TiZr-based & TiZrHf-based HE-MGs	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub>	High thermal stability and GFA;	[2]
	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub> Nb <sub>16.7</sub>	High yield strength and low	[65]
	Ti <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	modulus of elasticity;	[65]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	Good wear resistance and low COF;	[66]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> M <sub>20</sub> (M=Nd, Ag, La)	Thermoplastic micro-formability;	[67]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	Extraordinary energy-storage	[68]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	behavior;	[68]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Be <sub>20</sub>	Compressive plastic strain	[68]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub>	(0.3%~4.1%);	[69]
	Ti <sub>16.7</sub> Zr <sub>16.7</sub> Hf <sub>16.7</sub> Cu <sub>16.7</sub> Ni <sub>16.7</sub> Be <sub>16.7</sub>	Excellent irradiation tolerance;	[70]
	Zr <sub>30</sub> Hf <sub>25</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>5</sub>	Anomalous low-temperature	[71]
	Zr <sub>35</sub> Hf <sub>17.5</sub> Ti <sub>5.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Co <sub>7.5</sub> Ni <sub>12</sub> Cu <sub>10</sub>	transport property	[71]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub>		[72]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> (Cu <sub>20-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) (x=2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, at%)		[72]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>5</sub>		[73]
Zr <sub>40</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>4</sub> Y <sub>1</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>25</sub> Ni <sub>7</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub>		[74]	
Zr <sub>31</sub> Ti <sub>27</sub> Be <sub>26</sub> Cu <sub>10</sub> M <sub>6</sub> (M = Ag, Al, Ni, V, Cr, Fe)		[75]	
Zr <sub>28</sub> Ti <sub>24</sub> Be <sub>23</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>10</sub> M <sub>6</sub> (M = V, Cr, Fe, Ag, Al)		[75]	

Types of HE-HGs	Constituent elements & composition	Properties & characteristics	Reference
	$(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{100-x-y}(\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50})_x\text{Al}_y$ ( $x=20\sim 70$ , $y=10\sim 30$ , at%)		[76]
	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}$		[77]
	$\text{Ti}_{16.6}\text{Zr}_{16.6}\text{Hf}_{16.6}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$		[78]
	$\text{Zr}_{33}\text{Ti}_9\text{Cu}_{34}\text{Ni}_9\text{Al}_{15}$		[79]
	$\text{Zr}_{28.3}\text{Ti}_{8.5}\text{Cu}_{33.8}\text{Ni}_{9.4}\text{Al}_{20}$		[80]
	$\text{Zr}_{32}\text{Ti}_{15}\text{Cu}_{29}\text{Ni}_{19}\text{Al}_5$		[80]
	$\text{Zr}_x\text{Ti}_{50-x}\text{Fe}_{12.5}\text{Co}_{12.5}\text{Ni}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ ( $x=12.5\sim 50$ , at%)		[81]
TiZr-based & TiZrHf-based HE-MGs	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{M}_{20}$ ( $M=\text{Fe}, \text{Co}$ )		[2]
	$\text{TiZrNbTaFe}$		[82]
	$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}$		[83]
	$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}\text{Be}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Co}_5$		[83]
	$\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{20}\text{Be}_{25}\text{Fe}_5\text{Cu}_{15}$		[83]
	$(\text{TiZrHfNbCu})\text{Be}_x$ ( $x=27.5, 30, 35$ , at%)		[84]
	$(\text{TiZrNbCu})_{1-x}\text{Ni}_x$ ( $x=0.125, 0.15, 0.2, 0.25$ )		[85]
	$\text{Ge}_x\text{NbTaTiZr}$ ( $x=0.5, 1$ )		[86]
	$\text{Zr}_{17}\text{Ta}_{16}\text{Ti}_{19}\text{Nb}_{22}\text{Si}_{26}$		[87]
	$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{20}$		[88]
	$\text{Al}_{0.5}\text{CuNiPdTiZr}$		[88]
	$\text{Al}_{0.5}\text{CuNiHfTiZr}$		[88]
	$\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{15}(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$	Great soft magnetic properties;	[89]
	$\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$	Low coercivity, high permeability	[89]
	$\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_5(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$	and low hysteresis loss;	[89]
	$\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_5(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$	Para-magnetic performance;	[89]
	$\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_5(\text{P}_{0.6}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2})_{20}$	High temperature erosion resistance;	[89]
	$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{B}_{10}$	Exceptional thermal stability;	[90]
	$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Cr}_5\text{P}_{10}\text{B}_{10}$	Much larger glass-forming ability;	[91]
	$(\text{CoFeNi})_{50}(\text{CrMo})_{50-x}(\text{CB})_x$ ( $x=20, 25, 30$ , at%)	Good bending ductility and bending plasticity;	[92]
	$(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{80}(\text{P}_{1/2}\text{B}_{1/2})_{20}$	Oxidation resistance	[93]
(Fe, Co, Ni)	$(\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{80-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y(\text{P}_{1/2}\text{B}_{1/2})_{20}$ ( $x=5, 10$ , at%; $y=5, 8$ , at%)		[94]
-metalloid elements	$\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Al}_2\text{CuNi}_4\text{Si}_5$		[95]
HE-MGs &	$\text{FeSiBAlNiCo}_x$ ( $x=0, 0.2, 0.8, 1$ )		[96]
(Fe, Co, Ni)-based	$\text{FeSiBAlNi}$		[97]
HE-MGs	$(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr})_{100-x}\text{B}_x$ ( $x=18\sim 22$ , at%)		[98]
	$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ ( $x=11\sim 31$ , at%)		[99]
	$(\text{FeCoCrNi})_{80}\text{B}_{15}\text{Si}_5$		[100]
	$(\text{FeCoCrNi})_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$		[100]
	$(\text{FeCoCrNi})_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$		[100]
	$\text{Fe}_{25+2x}\text{Co}_{27.5-x}\text{Ni}_{27.5-x}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ( $x=0, 2.5, 5, 7.5, 9$ , at%)		[101]
	$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ ( $x=9\sim 13$ , at%)		[102]
	$\text{CoCrFeMnNiN}_{(0.35\sim 0.75)}$		[103]
	$\text{AlFeCoNiCrMoSi}$		[104]
	$\text{FeSiBAlNi}(\text{C}, \text{Ce})$		[105]

Types of HE-HGs	Constituent elements & composition	Properties & characteristics	Reference
	$\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P, C, B, Si})_{25}$		[106]
	$(\text{FeCoNi})_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$		[107]
	$\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{28.5}\text{Ni}_{28.5}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{8.7}\text{P}_3$		[108]
	$\text{Al}_x\text{CuCrFeNi}$ ( $x = 0, 0.3, 0.5, 1$ )		[109]
	$\text{FeSiBAlNiNb}$		[110]
	$\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_9\text{B}_{11}$		[111]
	$\text{Fe}_{24}\text{Co}_{24}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{M}_6$ ( $M = \text{Cr, Mo, Nb, V}$ )		[112]
(Fe, Co, Ni)	$\text{Fe}_{27}\text{Co}_{27}\text{Ni}_{27}\text{Si}_9\text{B}_9\text{RE}_1$ ( $\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ )		[112]
-metalloid elements	$\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$		[113]
HE-MGs &	$\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCr}$		[114]
(Fe, Co, Ni)-based	$\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFe}$		[114]
HE-MGs	$\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTi}$		[114]
	$\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTiMo}$		[114]
	$(\text{FeCoNiCuVZrAl})\text{N}$		[115]
	$\text{Fe}_{26.7}\text{M}_{26.7}\text{Ga}_{15.6}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{11}$ ( $M = \text{Co, Ni}$ )		[116]
	$\text{FeCoNiCrAl}_{0.8}$		[117]
	$\text{CoCrCuFeNi}$		[118]
	$\text{Fe}_{36}\text{Co}_{22}\text{Cr}_{17}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_{10}$		[119]
	$\text{FeNiCrZrBSi}$		[120]
	$\text{FeCrMnNiC}$		[121]
		In vitro and in vivo anti-corrosion properties, biocompatibility and biodegradability;	
	$\text{Zn}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}$	Good conductivity, ultralow elastic modulus and polymerlike	[6]
SrCaYbMgZn HE-MGs	$\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$	thermoplastic manufacturability;	[122]
	$\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$	Homogeneous rheological deformation;	[5]
	$\text{Sr}_{22}\text{Ca}_{26}\text{Mg}_{16}\text{Zn}_{20}\text{La}_8\text{Cu}_6\text{B}_2$	Degradation performance of azo dye wastewater	[123]
	$\text{NiCrSiAlTa}$	Anti-corrosion property;	[124]
	$\text{AlCrMoNbZr}$	Outstanding tribological property;	[125]
	$\text{VAITiCrSi}$	High electrical resistivity;	[126]
	$\text{AlCrMoSiTi}$	Superior tensile properties;	[127]
Light-mass metals	$\text{BeCoMgTi}$	A candidate material for accident-tolerant fuel (ATF) coatings	[128]
(LMM) based HE-MGs	$\text{BeCoMgTiZn}$		[128]
&	$\text{AlCrNbSiTiV}$		[129]
(LMM, Si) HE-MGs &	$(\text{Fe-Co-Ni})_{15}(\text{Al-Ti-Zr})_{85}$		[130]
(TM, Si)N high entropy	$(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$		[131]
amorphous films and	$(\text{AlCrSiTiZr})_{77.6}\text{N}_{22.4}$		[132]
coatings	$(\text{AlBCrSiTi})\text{N}$		[133]
	$(\text{NbTiAlSi})\text{N}$		[134]
	$(\text{NbTiAlSiW})\text{N}$		[135]
	$(\text{NbTiAlSiZr})\text{N}$		[136]
	$(\text{AlSiTiCrNbV})\text{N}$		[137]
	$\text{TiCrZrNbN}_x$		[138]

Types of HE-HGs	Constituent elements & composition	Properties & characteristics	Reference
Refractory metals or precious metals based high-entropy amorphous materials (films, bulks, etc.) and the others	AlCrMoTiTaZr	Excellent thermal stability;	[139]
	AlMoNbSiTaTiVZr	High resistivity;	[140]
	AlCrTaTiZr	Biomedical performance;	[141]
	AlSiTaTiZr	Anti-oxidation property;	[142]
	AlCrTiZrHf	High temperature anti-corrosion;	[143]
	TiVCrZrHf	Low hardness and modulus	[144]
	NbSiTaTiZr		[145]
	AlCrRuTaTiZr		[146]
	(AlCrRuTaTiZr) $N_{0.5}$		[146]
	BNbTaTiZr		[147]
	HfNbTaTiZr		[148]
	Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Si <sub>20</sub>		[149]
	Ti <sub>30</sub> Zr <sub>25</sub> Nb <sub>25</sub> Si <sub>15</sub> Ga <sub>3</sub> B <sub>2</sub>		[149]
	V <sub>10.4</sub> Nb <sub>10.5</sub> Mo <sub>10.5</sub> Ta <sub>11.2</sub> W <sub>10.5</sub> Cr <sub>16.3</sub> B <sub>28.6</sub>		[150]
	(AlCrTaTiZr)O		[151]
	AlCrSiTiMoO		[152]
	Zr <sub>2.5</sub> FeNiSi <sub>0.4</sub> B <sub>0.6</sub>		[153]
	Zr <sub>a</sub> Fe <sub>b</sub> Ni <sub>c</sub> Cu <sub>d</sub> Al <sub>e</sub> ( $a = 0.2 \sim 0.4$ , $b \sim e = 0.1 \sim 0.3$ , $a + b + c + d + e = 1$ )		[154]
	WTaCrVTiZrAl		[155]
	Co <sub>34</sub> Cr <sub>29</sub> B <sub>14</sub> Fe <sub>8</sub> Ni <sub>8</sub> Si <sub>7</sub>		[156]
	Al <sub>x</sub> CrCoFeCuNi ( $0 \leq x \leq 3$ )		[157]
	AlCoCrCuFeNi		[158]
	CuZrAlTiNi		[159]
	CuZrAlTiNiSi		[160]
	CuMnTiMoCrFe		[161]
	(AlMoNbSiTaTiVZr) <sub>50</sub> N <sub>50</sub>		[162]
	(AlCrMnMoNiZr)N		[163]
	( $R_N = 0$ and $0.2$ , which is N <sub>2</sub> -to-Ar flow ratios)		
	In <sub>x</sub> CoCrCuFeNi ( $x=8.6, 11.9, 14.2, 18.2$ , at%)		[164]
	Ge <sub>x</sub> CoCrCuFeNi ( $x=23.8, 25.7, 29.1, 31.9$ , at%)		[164]
Nb <sub>23</sub> Co <sub>15.4</sub> Cr <sub>15.4</sub> Cu <sub>15.4</sub> Fe <sub>15.4</sub> Ni <sub>15.4</sub>		[165]	
AlCrFeMnNi		[166]	
AlCrCuFeMnNi		[166]	
(TaNbSiZrCr)N		[167]	
( $R_N = 0 \sim 0.5$ , which is N <sub>2</sub> -to-Ar flow ratios)			
PdPtCuNiP		A potential catalysts in organic synthesis and outstanding GFA	[168]

### 3 高熵非晶合金的力学性能

#### 3.1 室温力学行为

合金的微观结构直接决定了其力学特性。Zhao 等<sup>[48]</sup>使用直流磁控溅射法制备了 TiZrHfCuNi 高熵非晶薄膜，经纳米压痕实验发现在应变速率为  $0.5 \text{ s}^{-1}$  时，薄膜的硬度可达  $(10.4 \pm 0.6) \text{ GPa}$ ，弹性模量为  $(131 \pm 11) \text{ GPa}$ 。之后他又对一种伪五元  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{-(Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$  ( $x=0, 12.5, 20$ ) 高熵非晶合金进行纳米压痕

试验，发现因为高熵效应增强了非晶结构的均匀稳定性，使 3 种含有不同铜镍含量的 HE-MGs 具有较高的应变速率敏感性，其值分别为 0.035、0.040 和 0.056<sup>[169]</sup>。Bizhanova 等<sup>[75]</sup>设计开发了一系列  $\text{Zr}_{31}\text{Ti}_{27}\text{Be}_{26}\text{Cu}_{10}\text{M}_6$  ( $M=\text{Ag, Al, Ni, V, Cr, Fe}$ ) 和  $\text{Zr}_{28}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{23}\text{Cu}_9\text{Ni}_{10}\text{N}_6$  ( $N=\text{V, Cr, Fe, Ag, Al}$ ) 高熵非晶合金，研究发现由于合金组成元素数量的增加导致其原子排列更加紧密，所以与五元合金相比，六元合金具有更高的抗压强度和更低的塑性。其中  $\text{Zr}_{28}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{23}\text{Cu}_9\text{Ni}_{10}\text{Cr}_6$  合金的屈服强度值

最高, 可达 2038 MPa; 而  $Zr_{31}Ti_{27}Be_{26}Cu_{10}V_6$  的塑性应变在合金体系中最大, 其值可达为 4%。添加适量的非金属元素能够提升高熵非晶合金的硬度与延展性。Ding 等<sup>[98]</sup>研究发现, 当  $B=20at\%$  时,  $(Fe, Co, Cr, Ni)_{80}B_{20}$  高熵非晶合金呈现完全的非晶结构特征, 经测试可得合金的结晶温度与显微硬度(HV)值分别为 803 K 与 11300 MPa, 同时兼具优异的热稳定性和耐腐蚀性能。

### 3.2 锯齿流变行为与蠕变行为

锯齿流变行为是指材料在塑性变形过程中产生的应力/应变曲线发生起伏变化的力学行为, 同时也是变形过程中材料局部失稳的外在表现<sup>[170]</sup>。通常在高温合金、铝镁合金、非晶合金等先进材料中普遍存在。Tong 等<sup>[171]</sup>研究了室温下长宽比范围从 1.5:3 至 7:3 的  $TiZrHfCuNiBe$  高熵非晶合金的锯齿流变行为(见图 2), 发现合金塑性与锯齿状尺寸之间并非单调相关。当试样具有较好的塑性和较低的长宽比时, 塑性变形表现为自组织临界状态 (self-organized critical, SOC); 但随着长宽比的增加, SOC 状态会向高熵混沌状态过渡。Zhou 等<sup>[172]</sup>采用高温纳米压痕法研究了  $TiZrNiCuBe$  与  $TiZrHfCuBe$  高熵非晶合金的锯齿流变现象, 指出合金中的高熵效应对其微观组织复杂性和结构稳定性有一定影响, 强调了高熵非晶材料的 Lyapunov 指数变化不明显与迟滞扩散有关, 指出了可通过调节合金设计过程中的熵值大小得到具有良好抗外部机械和热冲击性能的非晶合金。Wu 等<sup>[60]</sup>研究发现由于微小缺陷的扩展和延迟,  $Al_{20}Ce_{20}La_{20}Ni_{20}Y_{20}$  高熵非晶合金拉伸蠕变过程中表现活化能显著增高; 在 110 °C 以下时的表现活化能为 3.9 kJ/mol, 而在 110 °C 以上的表现活化能急剧增大至 35.4 kJ/mol。

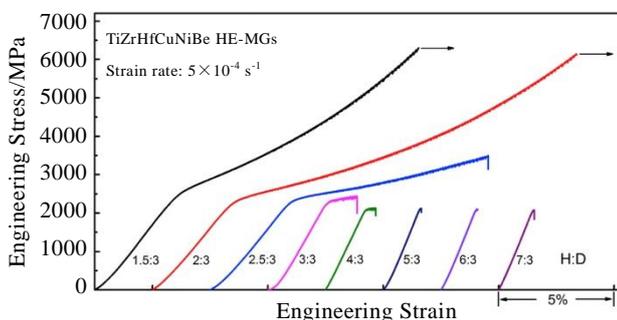


图 2 不同长宽比的  $TiZrHfCuNiBe$  HE-MGs 在  $5 \times 10^{-4} s^{-1}$  应变率下的工程应力-应变曲线

Fig.2 Engineering stress-strain curves of  $TiZrHfCuNiBe$  HE-MGs with different aspect ratios (height/diameter) at a strain rate of  $5 \times 10^{-4} s^{-1}$ <sup>[171]</sup>

## 4 高熵非晶合金的耐摩擦磨损性能

在非晶合金领域中, Fe 基非晶合金具有长程无序结构, 其断裂强度是一般结构钢的数倍; 而 Co 基非晶合金的强度是已报道金属材料中最高的<sup>[173]</sup>。通常, 材料越硬则耐磨性越好。而合金成分是影响 3d 过渡族金属基 (Sc~Zn) 高熵非晶合金强度与硬度等力学性能指标的重要因素。一般认为, 导致合金高耐磨性的主要原因是其具有优良的抗高温软化性和抗氧化性能。Shu 等<sup>[174]</sup>采用激光熔覆技术在低碳钢上制备了一种新型  $Co_{34}Cr_{29}B_{14}Fe_8Ni_8Si_7$  高熵非晶覆层, 经研究发现涂层上表面的非晶体积分数为 85.1%, 其余为 fcc 结构的  $\beta-Co$  相; 涂层具有优异耐高温磨损性能, 其高温磨损机制主要是磨粒磨损和粘着磨损。此外, 该课题组<sup>[175]</sup>制备了一种新型  $Fe_{36}Cr_{32}Co_{14.5}Ni_{10}Si_{4.25}B_{3.25}$  高熵自熔性合金粉末, 通过激光熔覆技术并在低碳钢上制备了非晶复合覆层, 并发现覆层中非晶体积分数约为 49%; 由于非晶结构的形成, 显著提高了覆层的耐磨损性能, 其磨损机制主要是磨粒磨损和氧化磨损; 而且当增大 Fe-Co 比率时, 将削弱合金的 GFA, 降低涂层的显微硬度, 提高涂层的氧化磨损率, 增加涂层磨损量。

Cheng 等<sup>[176]</sup>采用宽带激光熔覆工艺制备了无裂纹的  $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_xSi_{1-x})_{25}$  ( $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ) 高熵非晶合金涂层。研究发现: 涂层力学性能与涂层的微观组织紧密相关。平均晶粒尺寸和枝间晶区的体积分数取决于 B 的含量。当  $x=0.7-0.8$  时, 会促进(Fe, Co, Ni)<sub>3</sub>B 相的析出, 而涂层的硬度随 B 元素含量的增加从  $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.5}Si_{0.5})_{25}$  的 5.24 GPa 最大提升至  $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.8}Si_{0.2})_{25}$  的 8.39 GPa。进一步地, Cheng 等<sup>[177]</sup>通过在  $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.7}Si_{0.3})_{25}$  高熵合金涂层中添加微量 Nb 元素, 发现涂层的平均晶粒尺寸从 3.5  $\mu m$  细化到 1.3  $\mu m$ 。其硬度和耐磨性随 Nb 含量的增加先升高后降低。其中  $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}(B_{0.7}Si_{0.3})_{0.25})_{98}Nb_2$  涂层的非晶组织含量最多, 耐磨性最好且硬度最高可达 11.9 GPa。Zhao 等<sup>[178]</sup>在变载和恒载条件下采用纳米划痕技术测量了  $Zr_{20}Ti_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金的摩擦系数。研究发现, 高熵非晶合金的摩擦行为可分在弹性和塑性 2 个区域。其中, 在弹性区其摩擦系数 (coefficient of friction, COF) 随法向力的增大而显著减小; 在塑性区其 COF 随法向力的增大而逐渐增大。由于高熵非晶合金具有硬度高、弹性恢复性好的特点, 所以 COF 值更小, 耐磨性更好, 因此与非晶合金的性能更为类似。Gong 等<sup>[179]</sup>通过纳米划痕实验发现划痕速度对纳米划痕行为的影响不明显, 而 Ni 元素

的添加可以明显改善 TiZrHfBeCuNi 高熵非晶合金的耐摩擦磨损性能, 但却并不因此改变其划痕机理。

## 5 高熵非晶合金的热稳定性

非晶材料的所有金属原子都维持无序状态且具有宏观各向同性的特点, 因此其体系内部化学成分相对均匀, 不存在晶态合金的晶界及位错与层错等缺陷, 可以避免晶界腐蚀和点蚀的发生。高熵合金中的高混合熵可以阻碍原子的晶格扩散, 延缓晶化动力学过程, 有效抑制纳米晶的长大, 同时能够避免产生金属间化合物并发生原电池反应。此外, 高混合熵还可以导致合金的高温熔体热力学不稳定, 使其在冷却过程中原子易于扩散和重排, 促进晶体的形核与长大, 降低合金体系的 GFA。当高熵合金通过非晶化后, 不但可以消除材料不同区域电势差异, 而且非晶结构还可促进合金强度的提升, 同时使热稳定性进一步加强。Cheng 等<sup>[147]</sup>采用磁控溅射工艺制备了一种具有优异热稳定性的 BNbTaTiZr 高熵非晶薄膜材料, 通过同步辐射 XRD 与 SEM 等技术发现薄膜在 800 °C 退火 1 h 后仍保持非晶结构。Zhang 等<sup>[180]</sup>研究发现 Ti<sub>16.7</sub>Zr<sub>16.7</sub>Hf<sub>16.7</sub>Cu<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Be<sub>16.7</sub> 高熵非晶合金在 440 °C 的温度下氧化 120 min 后, 仍维持均匀稳定的非晶态结构特征, 是一种潜在的具有热塑性成形性质的功能材料。

目前, 通过调整优化合金的组成成分是提高材料热稳定性的主要方式。Xu 等<sup>[181]</sup>通过在 FeSiBAlNi 高熵合金中添加 Co 与 Cu 元素发现, 适量的 Co 和 Cu 可以明显缩短球磨法制备高熵非晶合金时非晶相的形成时间, 而且 Co 元素可以明显改善合金的热稳定性。此外, 研究还发现在合金中添加适量的 Ag 元素会导致非晶相与 fcc 相同时产生。Zhao 等<sup>[72]</sup>研究发现, 由于高熵合金中的原子存在缓慢扩散效应, 所以在 TiZrHfBeCu 高熵非晶合金中添加一定量的 Ni 元素, 可以进一步延缓合金的结晶过程并提升其热稳定性。Xu 等<sup>[182]</sup>研究发现在 FeSiBAlNi 高熵合金中添加一定量的 C 和 Ce 元素, 可以显著提升合金的热稳定性; 且 Ce 元素可以明显缩短球磨过程中非晶结构的形成时间并提升合金的非晶形成能力。

## 6 总结与展望

高熵非晶合金因其独特的设计理念极大开拓了工程材料领域的研究与应用范围。由于相的稳定性受 Gibbs 自由能的影响, 而高熵效应可以大幅降低 Gibbs 自由能, 所以发掘多场耦合作用下的微观结构转变规律与力学服役行为的内在关联, 同时提出有效的高熵

非晶材料的成分设计准则; 探究多主元成分对高熵非晶合金微观结构的影响, 理清高熵非晶微观结构与非晶成形的关联性, 不断优化合金组分与微观结构设计, 完善合金的成分体系框架构建, 提升对高熵非晶合金性能特点的认识与理解。

在产业应用方面, 近年来 3D 打印方兴未艾, 如何将新兴的增材制造技术与高熵非晶合金相结合还需很多尝试。另外, 通过调整优化高熵非晶合金的制备工艺参数, 提高合金中的非晶含量, 确定出最佳制备工艺, 最终可以构建起一套基于产学研协同创新的“成分设计—微观组织—性能机制—宏量制备—产业应用”完整的、多角度、多层次的科技范式也是未来高熵非晶合金的发展目标。

近年来, 作为 21 世纪三大尖端技术之一的人工智能 (artificial intelligence, AI) 技术得到了迅猛发展。国内外学者<sup>[183-186]</sup>尝试将 AI 技术的核心——机器学习 (machine learning, ML) 结合特征工程 (feature engineering, FE) 应用于预测高熵合金的相结构、工艺控制以及性能调控等方面, 以减少合金研发的时间和成本, 进而按需开发出预想中的合金材料。相信高熵非晶合金将会在未来的产业应用中大放异彩。

## 参考文献 References

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*[J], 1960, 187 (4740): 869
- [2] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
- [3] Ye J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [4] Ma L, Wang L, Zhang T *et al.* *Materials Transactions*[J], 2002, 43: 277
- [5] Gao X Q, Zhao K, Ke H B *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2011, 357(21): 3557
- [6] Zhao K, Xia X X, Bai H Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2011, 98: 141 913
- [7] Yang M, Liu X J, Ruan H H *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2016, 119: 245 112
- [8] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [9] Shen Lihua(沈利华), Yang Xiaofang(杨晓芳). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(11): 11 171
- [10] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [11] Wang W H. *JOM*[J], 2014, 66(10): 2067
- [12] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G *et al.* *MRS Communications*[J], 2014, 4(2): 57

- [13] Cheng X J, Zeng M Q, Liu K L *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(14): 1 907 226
- [14] Wang Z J, Guo S, Liu C T. *JOM*[J], 2014, 66(10): 1966
- [15] Xing Qiuwei(邢秋玮), Zhang Yong(张 勇). *Chinese Physics B*(中国物理 B)[J], 2017, 26(1): 65
- [16] Wang Z, Huang Y, Wang J *et al.* *Philosophical Magazine Letters*[J], 2015, 95(1): 1
- [17] Guo S, Hu Q, Ng C *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 41: 96
- [18] Wang Z J, Qiu W F, Yang Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 64: 63
- [19] Wang Z J, Huang Y H, Yang Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 28
- [20] Ye Y F, Liu C T, Yang Y. *Acta Materialia*[J], 2015, 94: 152
- [21] Zhang Y, Zhou Y J. *Materials Science Forum*[J], 2007, (561-565): 1337
- [22] Zhao W L, Miao D H, Zhang Y *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2017, 24(4): 4
- [23] Jiang L. *JOM*[J], 2020, 72(8): 2949
- [24] Kube S A, Sohn S, Uhl D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 166(3): 677
- [25] Li Ruixuan(李蕊轩), Zhang Yong(张 勇). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(17): 350
- [26] Samaei A T, Mirsayar M M, Aliha M R M. *Engineering Solid Mechanics*[J], 2015, 3(1): 1
- [27] Tong Y, Qiao J C, Pelletier J M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 119
- [28] Yang X, Chen X Y, Cotton J D *et al.* *JOM*[J], 2014, 66: 2009
- [29] Hu Q, Guo S, Wang J M *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 39 917
- [30] Ji X. *International Journal of Cast Metals Research*[J], 2015, 28(4): 229
- [31] Guo S, Ng C, Lu J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [32] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(6): 433
- [33] Tian F Y, Varga L K, Chen N X *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 58: 1
- [34] Anil K S, Nitesh K, Akanksha D *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 53: 112
- [35] Dong Y, Lu Y P, Jiang L *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 52: 105
- [36] Tsai M H, Tsai K Y, Tsai C W *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2013, 1(4): 207
- [37] Firstov S A, Gorban V F, Krapivka N A *et al.* *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*[J], 2016, 54(9-10): 607
- [38] Tang C M, Ren P Y, Chen X X. *Physics Letters A*[J], 2019, 383(19): 2290
- [39] Ma L L, Gao Z J, Hu S H *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(5): 056 540
- [40] Guo S, Lu Z P, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2010, 18(5): 883
- [41] Wang Weihua(汪卫华). *Progress in Physics*(物理学进展)[J], 2013, 33(5): 177
- [42] Li Xuan(李 轩), Zhang Tao(张 涛). *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*(中国科学: 物理学 力学 天文学)[J], 2020, 50(6): 41
- [43] Li R, Pang S J, Ma C L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(11): 3719
- [44] Zhao Y, Bian X F, Qin X B *et al.* *Physics Letters A*[J], 2007, 367(4-5): 364
- [45] Hu Lina(胡丽娜), Bian Xiufang(边秀房). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2003(23): 2393
- [46] Busch R, Liu W, Johnson W L. *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 83(8): 4134
- [47] Ranganathan S. *Current Science*[J], 2003, 85(10): 1404
- [48] Zhao S F, Wang H B, Xiao L *et al.* *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2017, 94: 100
- [49] Li J, Xue L, Yang W M *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 96: 90
- [50] Huo J T, Huo L S, Men H *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 58: 31
- [51] Sheng W, Wang J Q, Wang G *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 96(5): 79
- [52] Huo J T, Huo L S, Li J W *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 117(7): 073 902
- [53] Pang C M, Chen L, Xu H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154 101
- [54] Wu L, Zhao Y, Li J J *et al.* *Journal of Iron & Steel Research International*[J], 2018, 25(6): 658
- [55] Lu Zhaoping(吕昭平), Yang Ming(杨 铭), Liu Xiongjun(刘雄军) *et al.* *Chinese Patent* (中国专利), 10310429[P]. 2017
- [56] Kim J, Oh H S, Kim J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 155(8): 350
- [57] Shen Baolong(沈宝龙), Li Jun(李 俊), Xue Lin(薛琳) *et al.* *Chinese Patent* (中国专利), 10186427[P]. 2017
- [58] Yang Y, Chen Y, Yu P *et al.* *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*[J], 2015, 15(4): 3295
- [59] Shao L L, Wang Q Q, Xue L *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 11: 378
- [60] Wu J L, Zhou Z Y, Yang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154 298
- [61] Luo L, Shen H X, Bao Y *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 507(8): 166 856

- [62] Jiang W, Zhang B. *Journal of Applied Physics*[J], 2020, 127(11): 115 104
- [63] Huo Juntao(霍军涛), Wang Junqiang(王军强), Li Runwei(李润伟). *Chinese Patent* (中国专利), 11227003[P]. 2018
- [64] Cai M J, Luo Q, Zeng Q S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 528: 167 817
- [65] Yao Kefu(姚可夫), Ding Hongyu(丁红瑜). *Chinese Patent* (中国专利), 10224674[P]. 2013
- [66] Ding H Y, Yao K F. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 364: 9
- [67] Huang Zhenghua(黄正华), Zhao Hu(赵虎), Chen Feng(陈锋) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 112553544 [P]. 2021
- [68] Zong H T, Geng C C, Kang C Y *et al. Results in Physics*[J], 2018, 8: 253
- [69] Zhao S F, Yang G N, Ding H Y *et al. Intermetallics*[J], 2015, 61: 47
- [70] Gong P, Yao K F, Ding H Y. *Materials Letters*[J], 2015, 156: 146
- [71] Wada T, Jiang J, Yubuta K *et al. Materialia*[J], 2019, 7: 100 372
- [72] Zhao S F, Shao Y, Liu X *et al. Materials & Design*[J], 2015, 87(12): 625
- [73] Surendar A, Lucas A, Abbas M *et al. Welding in the World*[J], 2019, 63: 1025
- [74] Chen C, Pang S J, Cheng Y Y *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2015, 410: 39
- [75] Bizhanova G, Li F W, Ma Y F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 779(3): 474
- [76] Kim K B, Warren P J, Cantor B. *Materials Science & Engineering A*[J], 2004, (375-377): 317
- [77] Jin J S, Li F W, Yin G *et al. Thermochimica Acta*[J], 2020, 690(8): 178 650
- [78] Kim K B, Zhang Y, Warren P J *et al. Philosophical Magazine*[J], 2003, 83(20): 2371
- [79] Satish I K S N, Murty B S, Bhatt J. *Intermetallics*[J], 2015, 65: 42
- [80] Pi J H, He X C, Wang Z Z. *Rare Metal Materials & Engineering*[J], 2017, 46(7): 1810
- [81] Ding Jing(丁静), Zhu Shengli(朱胜利), Inoue A(井上明久) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 11133173[P]. 2020
- [82] Bachani S K, Wang C J, Lou B S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 873: 159 605
- [83] Ding Hongyu(丁红瑜), Wang Ranbin(王冉宾), Luan Hengwei(栾亨伟) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 112466409[P]. 2021
- [84] Wang Yongsheng(王永胜), Wu Rongfeng(武荣风), Linghu Rongkai (令狐嵘凯) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 11107234[P]. 2016
- [85] Cunliffe A, Plummer J, Figueroa I *et al. Intermetallics*[J], 2012, 23: 204
- [86] Cheng C Y, Yeh J W. *Materials Letters*[J], 2016, 181: 223
- [87] Yang T H, Huang R T, Wu C A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 95: 241 905
- [88] Takeuchi A, Wang J Q, Chen N *et al. Materials Transactions*[J], 2013, 54(5): 776
- [89] Li Y H, Wang S W, Wang X W *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 42: 32
- [90] Wu K N, Liu C, Li Q *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 489: 165 404
- [91] Wu Kenan(吴克楠), Liu Cong(刘丛), Li Qiang(李强) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2019, 50(5): 5095
- [92] Kim J T, Hong S H, Park J M *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 43: 135
- [93] Li C Z, Li Q, Li M C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791: 947
- [94] Li Chunze(李春泽). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2019
- [95] Yang X G, Zhou Y, Zhu R H *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2020, 33(8): 1057
- [96] Wang W, Li B Y, Zhai S C *et al. Metals and Materials International*[J], 2018, 24(5): 1112
- [97] Wang H L, Gao T X, Niu Z J *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2016, 23: 77
- [98] Ding J, Inoue A, Han Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 345
- [99] Wang F, Inoue A, Kong F L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 732: 637
- [100] Panahi S L, Maria G R, Eloi P *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 547: 120 301
- [101] Zhang H, Chen C, Fan Y Z *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 509: 166 875
- [102] Zhao C C, Inoue A, Kong F L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 843: 155 917
- [103] Wang Ze(王泽), Lei Weining(雷卫宁), Sun Zhijuan(孙志娟) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 210429354[P]. 2019
- [104] Zhu Sheng(朱胜), Du Wenbo(杜文博), Wang Xiaoming(王晓明) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 10161152[P]. 2013
- [105] Xu J, Axinte E, Zhao Z F *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 414: 59

- [106] Xu Y Q, Li Y H, Zhu Z W *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 487: 60
- [107] Ji L, Peng S Y, Zheng Z G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 815: 152 347
- [108] Wei R, Sun H, Chen C *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 435: 184
- [109] Huang J C, Chang S H, Chen H P. *Advanced Materials Research*[J], 2012, 579: 398
- [110] Wang J, Zheng Z, Xu J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 355(4): 58
- [111] Wei R, Tao J, Sun H *et al. Materials Letters*[J], 2017, 197(6): 87
- [112] Zuo Jianliang(左建亮). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019
- [113] Chen Y Y, Duval T, Hong U T *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61(13): 2692
- [114] Chen Y L, Hu Y H, Tsai C W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(1-2): 696
- [115] Liu L, Zhu J B, Hou C *et al. Materials & Design*[J], 2013, 46: 675
- [116] Haciismailoglu M C, Sarlar K, Tekgul A *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 539: 120063
- [117] Yang P P, Liu Y, Zhao X C *et al. Journal of Materials Research*[J], 2016, 31(16): 2398
- [118] Mao Aiqin(冒爱琴), Quan Feng(权峰), Ran Xueqin(冉雪芹) *et al. Chinese Patent (中国专利)*, 11126629[P]. 2017
- [119] Xie C X, Li W, Zheng D H *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 514: 20
- [120] Zhai Qiuya(翟秋亚), Xu Jinfeng(徐锦锋), Ji Tengfei(纪腾飞). *Chinese Patent (中国专利)*, 11015051[P]. 2018
- [121] Muftah M, Patmore N, Vishnyakov V. *Materials Science and Technology*[J], 2020, 36(12): 1301
- [122] Li H F, Xie X H, Zhao K *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(10): 8561
- [123] Wang Wenjiao(王文姣). *Chinese Patent (中国专利)*, 10802743[P]. 2015
- [124] Lin R C, Lee T K, Wu D H *et al. Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2015(2): 1
- [125] Zhang W, Tang R, Yang Z B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 347(8): 13
- [126] Zheng S J, Cai Z B, Pu J B *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 483: 870
- [127] Chang H W, Huang P K, Davison A *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516(18): 6402
- [128] Chen Y L, Tsai C W, Juan C C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 210
- [129] Huang P K, Yeh J W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(13): 1891
- [130] Wang H D, Liu J N, Xing Z G *et al. Surface Engineering*[J], 2020, 36(1): 78
- [131] Braic M, Braic V, Balaceanu M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(12-13): 2010
- [132] Hsueh H T, Shen W J, Tsai M H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 4106
- [133] Tsai C W, Lai S W, Cheng K H *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 520(7): 2613
- [134] Sheng W J, Yang X, Zhu J *et al. Rare Metals*[J], 2018, 37(8): 682
- [135] Sheng W J, Yang X, Wang C *et al. Entropy*[J], 2016, 18(6): 226
- [136] Xing Q W, Wang H J, Chen M B *et al. Entropy*[J], 2019, 21(4): 396
- [137] Liu Xiaopeng(刘晓鹏). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019
- [138] Tsau C H, Chang Y H. *Entropy*[J], 2013, 15(11): 5012
- [139] Cheng K H, Lai C H, Lin S J *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 519(10): 3185
- [140] Tsai M H, Yeh J W, Gan J Y. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(16): 5527
- [141] Lai C H, Lin S J, Yeh J W *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2006, 39: 4628
- [142] Cemin F, Jimenez M J M, Leidens L M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 838(10): 155 580
- [143] Cui P P, Li W, Liu P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 834(9): 155 063
- [144] Peng X W, Chen L. *Materials Letters*[J], 2018, 230: 5
- [145] Tsai M H, Wang C W, Tsai C W *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(11): 1161
- [146] Chang S Y, Li C E, Chiang S C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 515: 4
- [147] Cheng C Y, Yeh J W. *Materials Letters*[J], 2016, 185: 456
- [148] Hruška P, Lukáč F, Cichoň S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 869: 157 978
- [149] Calin M, Vishnu J, Thirathipviwat P *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2020, 121: 111 733
- [150] Hung S B, Wang C J, Chen Y Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 375: 802
- [151] Lin M, Tsai M H, Shen W J *et al. Thin Solid Films*[J], 2010, 518(10): 2732
- [152] Behravan N, Farhadizadeh A, Ghasemi S *et al. Journal of*

- Alloys and Compounds*[J], 2021, 852(1): 156 421
- [153] Sang L M, Xu Y. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 530: 119 854
- [154] Zhu Shengli(朱胜利), Ding Jing(丁 静), Inoue A(井上明久) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 11096946[P]. 2018
- [155] Wang Zhe(王 喆), Shen Qi(沈 琦), Wang Bo(王 波) *et al. Chinese Patent* (中国专利), 10009169[P]. 2020
- [156] Shu F Y, Zhang B L, Liu T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 667
- [157] Afkham Y, Bahramyan M, Taherzadeh M R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 698: 143
- [158] Dolique V, Thomann A L, Brault P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(12): 1989
- [159] Ge W J, Wang Y Z, Shang C Y *et al. Journal of Materials Science*[J], 2017, 52(10): 5726
- [160] Han Z H, Wang D Z, Chen X H *et al. JOM*[J], 2020, 72: 1254
- [161] Xu Yi(徐 轶), Chen Ya(陈 亚). *Chinese Patent* (中国专利), 10090111[P]. 2016
- [162] Tsai M H, Wang C W, Lai C H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 98: 052 109
- [163] Ren B, Shen Z G, Liu Z X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 560: 171
- [167] Braeckman B R, Misják F, Radnóczy G *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 616: 703
- [165] Braeckman B R, Depla D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 810
- [166] Soare V, Burada M, Constantin I *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 358: 533
- [167] Kao W H, Su Y L, Horng J H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 405: 126 539
- [168] Takeuchi A, Chen N, Wada T *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(10): 1546
- [169] Zhao S F, Wang H B, Gu J L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 742: 312
- [170] Zhang Y, Liu J P, Chen S Y *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 90(10): 358
- [171] Tong Y, Qiao J C, Pelletier J M *et al. Intermetallics*[J], 2020, 119: 106 726
- [172] Zhou Q, Du Y, Han W C *et al. Materials & Design*[J], 2020, 189: 108 500
- [173] Inoue A, Shen B L, Koshiba H *et al. Nature Materials*[J], 2003, 2(10): 661
- [174] Shu F Y, Wu L, Zhao H Y *et al. Materials Letters*[J], 2018, 211: 235
- [175] Shu F Y, Liu S, Zhao H Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 662
- [176] Cheng J B, Sun B, Ge Y Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 320
- [177] Cheng J B, Sun B, Ge Y Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 321
- [178] Zhao Y Y, Ye Y X, Liu C Z *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106561
- [179] Gong P, Li F W, Deng L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 153 240
- [180] Zhang M, Gong P, Li N *et al. Materials Letters*[J], 2019, 236: 135
- [181] Xu J, Shang C Y, Ge W J *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2016, 27: 1418
- [182] Xu J, Eugen A, Zhao Z F *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 414: 59
- [183] Roy A, Babuska T, Krick B *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 185: 152
- [184] Pei Z R, Yin J Q, Hawk J A *et al. npj Computational Materials*[J], 2020, 6: 50
- [185] Wen C, Zhang Y, Wang C X *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 170: 109
- [186] Huang W J, Martin P, Zhuang H L. *Acta Materialia*[J], 2019, 169: 225

## Research Progress in High-entropy Metallic Glasses: Comprehensive Properties and Composition Patterns Characteristics

Zhang Shuyan<sup>1,2</sup>, Zhang Zhibin<sup>1</sup>, Gao Yangyang<sup>2</sup>, Liang Xiubing<sup>1,2</sup>, Wang Lizhong<sup>2</sup>

(1. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, China)

(2. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

**Abstract:** In order to deal with the sensitive damage failure of heavy equipment in severe service environment for a long time, it is urgent to develop new engineering materials with outstanding performance. High-entropy metallic glasses (denoted as HE-MGs) is a new type of structural and functional material that has attracted much attention from scholars in recent years. With the special composition design concept, it takes into account the structural advantages of traditional amorphous alloys and the excellent comprehensive performance of high-entropy alloys. Although HE-MGs has been barely 10 years old, its related research and exploration have made considerable headway. In view of the above-mentioned facts, the related concepts and evolution process were recapitulated. Herein, the factors affecting the phase stabilities of high entropy alloys and the rules of phase selection were summarized. In the meantime, the existing HE-MGs composition patterns and main characteristics and properties were concluded. The latest research progress on the room-temperature mechanical properties, serrated flow behavior, friction and wear properties as well as thermal stability were summarized. In the end, the research trend and application prospect of HE-MGs were put forward.

**Key words:** high-entropy metallic glasses; phase formation; composition patterns; mechanical properties; friction and wear properties; thermal stability

---

Corresponding author: Liang Xiubing, Ph. D., Professor, National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, P. R. China, E-mail: liangxb\_d@163.com