



连续多形性转变对高熵非晶合金性能的影响

曹一欢¹, 王瑾玥¹, 王先珍², 蒋敏强^{3,4}, 吴渊¹, 王辉¹, 蒋虽合¹, 张晓宾¹, 刘雄军^{1*}, 吕昭平^{1*}

1. 北京科技大学, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

2. 北京科技大学, 新材料技术研究院, 北京 100083

3. 中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190

4. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049

*联系人, 刘雄军, E-mail: xjliu@ustb.edu.cn; 吕昭平, E-mail: luzp@ustb.edu.cn

收稿日期: 2024-09-06; 接受日期: 2024-11-04; 网络出版日期: 2025-03-10

国家自然科学基金(编号: 52071024, 52225103)、国家自然科学基金创新研究群体项目(编号: 51921001)、国家自然科学基金委国际合作与交流项目(编号: 51961160729, 52061135207)、“111”计划(编号: BP0719004)、长江学者和高校创新研究团队计划(编号: IRT_14R05)资助

摘要 多形性转变允许材料在化学成分恒定的条件下实现结构的多样性, 从而调节其性能. 与传统非晶合金在过冷液相区内经历的一阶多形性转变不同, 高熵非晶合金中的连续多形性转变涉及密度和结构参数的连续变化, 这一过程促进了多种玻璃态产物的形成. 本文选取具有等原子比例的TiZrHfCuNi高熵非晶合金作为研究模型, 分析其在经历连续多形性转变前后的热稳定性、玻色峰特征、变形行为及力学性能的变化, 以探讨这一转变对合金性能的影响. 研究表明, 通过改变高熵非晶合金中连续多形性转变的程度, 可以实现其热力学性质和变形行为的精细调控, 挖掘连续多形性转变在高熵非晶合金性能连续调控方面的巨大潜力.

关键词 高熵非晶合金, 连续多形性转变, 热力学性质, 变形行为, 力学性能

PACS: 81.05.Kf, 65.60.+a, 64.70.Pf, 87.15.La

1 引言

多形态性是指材料在不同条件(如温度和压力)下能够呈现不同结构的特性. 这一特性使得物质在化学成分不变的情况下, 通过改变结构来达到不同的物理性能. 不同形态之间的转变称为多形性转变, 是自然界中普遍存在的现象, 对于揭示材料结构与性能之间的关联具有重要的科学意义. 晶体材料中的多形性转

变(Polymorphic Transition)以碳的多种同素异构体为例, 包括石墨、金刚石、石墨烯和富勒烯等. 在特定条件下, 金刚石和石墨可以通过共格界面发生结构转变^[1], 这些转变通常具有一阶性质, 伴随着密度和结构的突变. 非晶态材料, 尽管缺乏晶体的长程有序结构, 也能经历多形性转变(Polyamorphic Transition). 以冰为例, 存在多种无定形结构, 如低密度无定形冰、中等密度无定形冰、高密度无定形冰以及更高密度的非

引用格式: 曹一欢, 王瑾玥, 王先珍, 等. 连续多形性转变对高熵非晶合金性能的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 286116
Cao Y H, Wang J Y, Wang X Z, et al. Effect of continuous polyamorphic transition on the properties of high-entropy metallic glasses (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 286116, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0382

晶冰结构^[2-5]. 这些形态在不同温度和压力下可发生转变, 并表现出体积的突变, 显示出典型的一阶转变特征^[6]. 无定形冰的发现对于理解水的玻璃态结构和宇宙中水的存在形式具有重要的启示作用. 此外, 压力也能诱导单质磷液体发生一阶液-液相变, 伴随着从一种液体到另一种液体的结构突变. 中间态可视为初始和终态两种液体结构的简单叠加^[7].

非晶合金领域已报道多种合金体系存在多形性转变现象. 例如, 在高压条件下, 一些稀土基金属玻璃^[8,9]、Ca-Al^[10]或Pd基^[11]非晶合金会发生电子结构的转变, 进而引起密度的增加. 然而, 由高压引起的相变通常是可逆的, 在压力释放后高密度态结构难以维持. 此外, 某些Pd基^[12-14]、稀土基^[15]和Zr基^[16,17]非晶合金在温度诱导下也会在过冷液相区内发生多形性转变. 这类转变过程中通常发生了热力学性能的突变, 并表现为一阶相变特征^[15], 同时伴随着短程到中程尺度的结构改变^[14]. 然而有研究表明, 高熵非晶合金(High-Entropy Metallic Glasses, HEMGs)所具有的高构型熵可使其在加热过程中可能经历连续的多形性转变^[18-20], 具体表现在: 结构演变被限制在短程尺度, 密度的改变呈现连续特征, 玻璃转变温度连续变化, 由此产生了多种成分相同而结构不同的非晶态. 因此, 这一特性为研究玻璃态材料的结构-性能关系提供了新的视角和实验途径.

本研究选取TiZrHfCuNi高熵非晶合金作为研究对象, 前期研究工作已表明TiZrHfCuNi高熵非晶合金中存在连续多形性转变现象^[20]. 本文通过系统对比该合金在不同状态下的热稳定性、玻色峰特征以及变形行为, 旨在揭示连续多形性转变对高熵非晶合金性能的具体影响规律, 并为合金的结构设计和性能优化提供实验依据和理论指导.

2 材料和研究方法

首先, 根据合金成分比例, 精确称量各元素原料的质量. 然后在高真空电弧炉中进行熔炼, 利用水冷铜模吸铸法制备直径为1.5 mm的非晶合金棒材. 制备完成后, 对棒材的上下端面进行精细打磨, 以备性能测试. 为获得不同状态的样品, 将铸态合金棒材加热至多形性转变区域的不同温度, 并快速冷却. 样品的命名根据退火温度的不同, 依次用 G_{mi} ($i = 1-4$)及转变末态

G_n 表示^[20]. 退火温度分别为713, 726, 740, 753和771 K. 为消除铸态合金内部的自由体积对性能测试的影响, 本研究中用于性能测试的 G_0 样品是在升温超过玻璃化转变温度后快速冷却得到的.

低温比热测试采用美国Quantum Design公司生产的综合物理性能测量系统(PPMS), 测试温度范围设定为5–42 K. 在5–22 K温度范围内, 每隔1 K进行一次数据采集; 在22–42 K范围内, 每隔2 K进行一次数据采集. 在每个数据点的测试前, 确保样品在相应温度下达到等温平衡状态. 每个温度点的测试重复三次, 最终结果取平均值, 以提高数据的可靠性.

纳米压痕测试在MTS DCM型设备上, 采用Berkovich三棱锥压头进行蠕变测试. 加载过程中, 加载速率设置为5 mN/s, 达到恒定力70 mN后保载200 s, 随后以5 mN/s的卸载速率进行卸载.

本研究采用美国TA公司生产的Q800型动态热机械分析仪进行高温拉伸实验. 根据样品形状, 采用Tension Film的夹具进行了质量校准、位置校准和柔量校准, 然后对装载样品进行测试, 测试采用Strain Rate模式. 先以10°C/min的升温速率升温到所需温度, 保温3 min以确保温度的稳定均匀, 再以一定加载速率进行拉伸, 直至样品断裂或达到所需应变.

为了揭示玻璃对温度的热力学响应, 本研究中的差示扫描量热测试(Differential Scanning Calorimetry, DSC)采用的是Netzsch公司生产的DSC 404 F1设备, 升温速率为10°C/min. 本研究中样品的结构特征采用本实验室的TECNAI F30型高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)获取, 样品采用聚焦离子束方法制备.

3 结果与讨论

3.1 连续多形性转变对高熵非晶合金热力学性质的影响

热稳定性是玻璃材料在应用过程中的关键因素, 它反映了玻璃在服役条件下抵抗晶化的能力. 目前, 制备超稳玻璃的方法主要包括: (1) 通过将材料制成二维薄膜形态, 并优化制备工艺参数, 如调整加热基板温度^[21]、降低沉积速率^[22]等, 以促进原子在冷却过程中的充分扩散和重排, 实现更稳定的结构和动力学特性^[23]; (2) 采用后期热处理手段, 通过结构有序化来提

高玻璃转变温度^[14,15].

图1^[14,15,21,24-27]汇总了现有文献中关于超稳非晶合金的玻璃转变温度(T_g)和放热峰起始温度(T_{ex})相较于传统制备方法的提升情况. $(T_g - T_{g0})/T_{g0}$ 表示玻璃转变温度的相对增加率, $(T_{ex} - T_{ex0})/T_{ex0}$ 表示放热峰起始温度的相对增加率, 其中下标0表示经常规方法制备的相应成分铸态非晶合金. 例如, Pd-Ni-P非晶合金在经历多形性转变后, T_g 和 T_{ex} 分别提高了8.8%和约12.0%, 显示出显著增强的热稳定性^[14]. 对于TiZrHfCuNi高熵非晶合金, 在加热过程中发生的连续多形性转变导致玻璃结构不断演化和调整, 使得 T_g 和 T_{ex} 逐渐升高, 实现了热力学特征温度的有效调控, 如图1中的红色五角星标记所示.

在低温条件下, 玻璃材料常展现出额外的比热峰值, 即玻色峰, 这一现象通常由局域振动激发引起. 图2(a)展示了不同热处理状态下高熵非晶合金的低温比热测试结果. 图2(b)中的 $C_p/T-T^2$ 曲线符合 $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ 关系^[28], 其中 γ 代表电子比热系数, β 代表声子比热系数. 在此关系中, γ 表示电子对比热的贡献, 而 β 表示声子对比热的贡献. 通过线性拟合, 能够获得这2个参数的数值. 由于低温下电子对比热的贡献不容忽视, 可能对玻色峰的准确识别造成影响, 因此从总的比热贡献

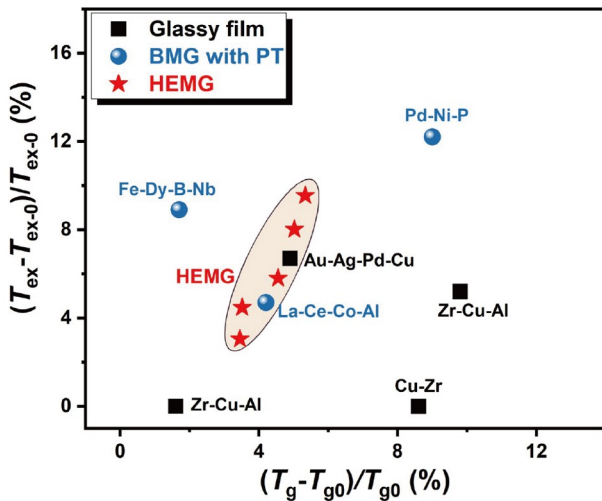


图1 (网络版彩图) Fe-Dy-B-Nb^[24], Au-Ag-Pd-Cu^[25], Pd-Ni-P^[14], La-Ce-Co-Al^[15], Zr-Cu-Al^[21,26]和Cu-Zr^[27]非晶合金与TiZrHfCuNi高熵非晶合金的超稳能力

Figure 1 (Color online) Ultrastable capability of Fe-Dy-B-Nb [24], Au-Ag-Pd-Cu [25], Pd-Ni-P [14], La-Ce-Co-Al [15], Zr-Cu-Al [21,26], and Cu-Zr [27] metallic glasses and TiZrHfCuNi high-entropy metallic glass.

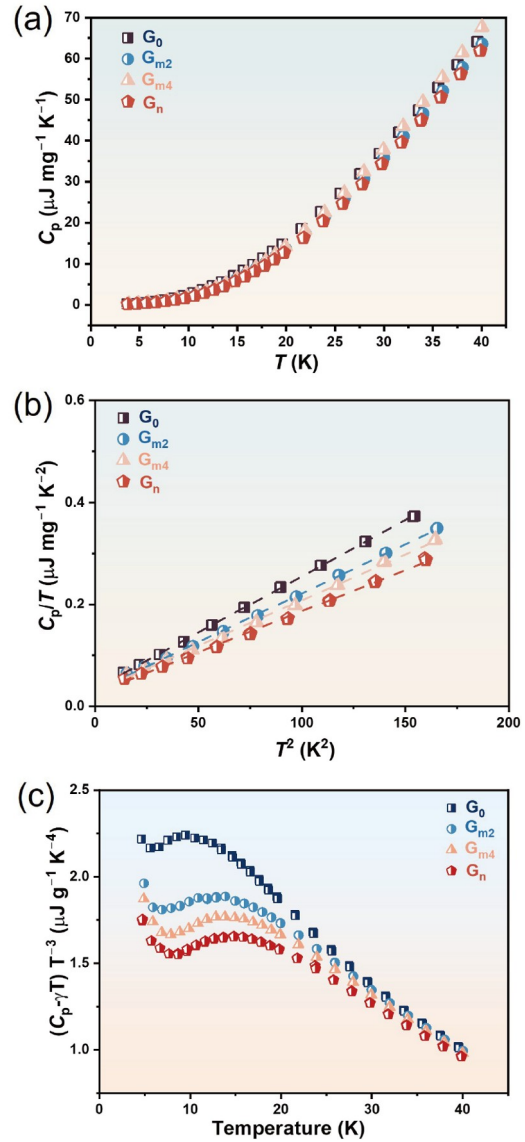


图2 (网络版彩图)不同状态高熵非晶合金的玻色峰特征. (a) 低温下的比热测量值; (b) $C_p/T-T^2$ 关系; (c) 玻色峰

Figure 2 (Color online) Boson peak characteristics of high-entropy metallic glasses in different states. (a) Specific heat measurements at low temperatures; (b) $C_p/T-T^2$ relationship; (c) Boson peak.

中减去电子比热贡献之后, 得到了图2(c)所示的结果. 在所有合金样品中, 均可观察到1个明显的玻色峰, 并且随着退火温度的升高(从 G_0 至 G_n), 玻色峰的强度逐渐减弱, 峰位向更高的温度方向移动. 一般而言, 玻色峰的强度与材料中间隙型缺陷的浓度成正比^[29], 并且其特征温度随强度的降低而升高^[30]. 因此, 上述结果表明, 多形性转变可能导致高熵非晶合金中降低的缺陷浓度

和更强的结构稳定性. 这可能是由于高熵非晶合金在连续多形性转变过程中涉及的连续致密化和短程至中程尺度的结构有序化, 导致玻璃中“软模”或类液区的含量持续降低, 最终导致了玻色峰强度的降低.

3.2 连续多形性转变对高熵非晶合金抗蠕变性能的影响

为了探究连续多形性转变对高熵非晶合金抗蠕变性能的影响, 本研究记录了几个样品在 70 mN 恒定载荷下压头压入深度随时间的变化情况. 图 3(a) 展示了加载与卸载曲线, 观察到随着退火温度的升高, 载荷-深度 (P - H) 曲线的斜率逐渐增大, 同时最大压入深度呈现减小趋势. 图 3(b) 描绘了压入深度与保载时间 (t) 的关系曲线. 在此基础上, 图 3(c) 进一步展示了不同样品以保载阶段初始压入深度 H_0 归一化后的压入深度随保载时间的变化. 结果表明, 随着退火温度的增加, 样品在相同保载时间内的压入深度逐渐减少, 表明合金抗蠕变性能提升.

通过纳米压痕蠕变实验, 非晶合金的结构响应可以由柔量谱和蠕变延迟谱推断出来. 蠕变阶段的位移可以由下式表示:

$$h(t) = h_e + \sum_{i=1}^n h_i (1 - e^{-t/\tau_i}) + t/\mu_0, \quad (1)$$

其中, h_e 为初始位置的压入深度, h_i 为第 i 个 Kelvin 元素的压入深度, μ_0 为与黏性系数有关的常数, τ_i 为第 i 个 Kelvin 元素的延迟时间.

在本研究中, 最简单的包含二项指数的 Kelvin 模型可以有效描述高熵非晶合金的蠕变行为, 如图 3(b) 所示.

不同时间下的延迟谱反映了纳米压痕加载过程中的结构响应^[31]. 根据蠕变拟合曲线的拟合参数, 可以算出蠕变柔量 $J(t)$ ^[32]:

$$J(t) = \frac{A_0}{P_0 h_{in}} h(t), \quad (2)$$

其中, A_0 和 P_0 分别为接触面积和相应于真实长度的施加载荷, h_{in} 为最大压入深度. 根据蠕变柔量, 又可以算

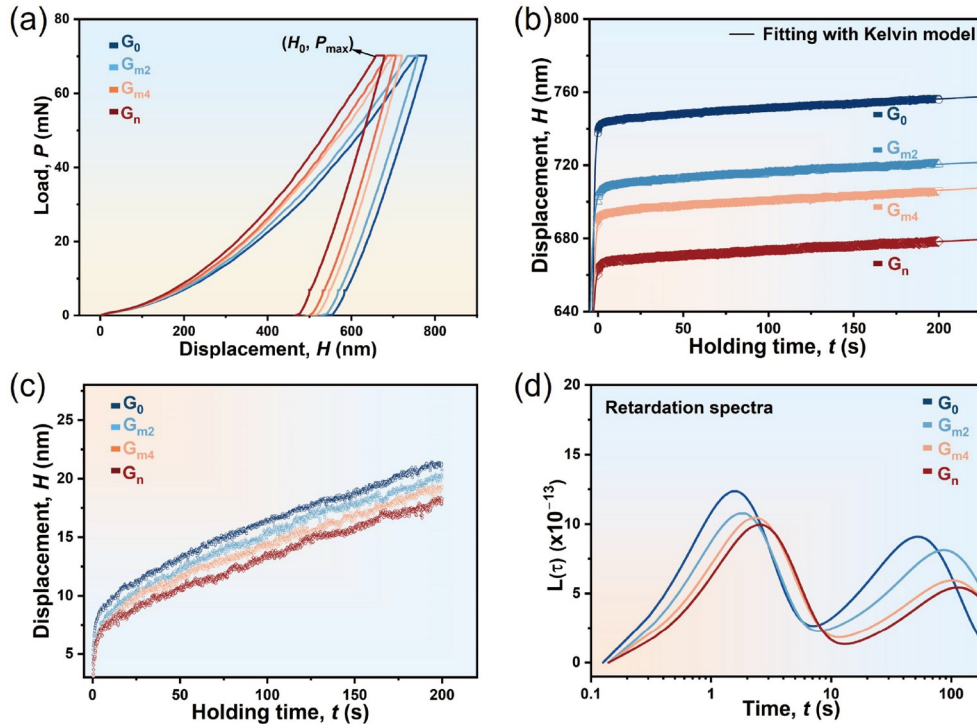


图 3 (网络版彩图) 不同状态合金的纳米压痕蠕变实验结果. (a) 载荷-压入深度曲线; (b) 压入深度-保载时间曲线(实验和 Kelvin model 拟合结果); (c) 归一化压入深度-保载时间曲线; (d) 延迟谱

Figure 3 (Color online) Experimental results of nanoindentation creep of alloys in different states. (a) Load-indentation depth curves; (b) indentation depth-holding time curves (experimental and Kelvin model fitting results); (c) normalized indentation depth-holding time curves; (d) retardation spectra.

出延迟谱:

$$L(t) = dJ(t) / d \ln t - d^2 J(t) / d (\ln t)^2 \Big|_{t=2\tau} \quad (3)$$

将以上3个公式结合起来, 就可以得到用具体拟合参数表示的非晶合金延迟谱:

$$L(t) = \left[\left(1 + \frac{t}{\tau_1} \right) \frac{h_1}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} + \left(1 + \frac{t}{\tau_2} \right) \frac{h_2}{\tau_2} e^{-t/\tau_2} \right] \frac{A_0}{P_0 h_{in}} t \Big|_{t=2\tau} \quad (4)$$

根据式(4), 图3(d)列出了几个样品的延迟谱曲线, 每个谱都包含2个峰, 代表2组弛豫时间. 具体而言, 包含1个发生在几秒内的尖锐峰和1个分布在长时间范围的宽峰. 随着退火温度的升高, 2个峰都向右移动, 并且伴随着逐渐降低的延迟谱强度. 这表明, 相比于铸态 G_0 样品, 多形性转变发生后的合金中包含更少的流变单元, 这导致了更慢的结构响应和更久的弛豫时间.

3.3 连续多形性转变对高熵非晶合金过冷液相区变形行为的影响

在过冷液相区, 非晶合金的变形通常表现出软化特性^[33–35], 这一现象与在持续高温作用下结构无序化程度增加有关. 一般认为, 稳态流变应力是形变诱导

的无序化过程与扩散控制的有序化过程(即结构弛豫)之间的动态平衡结果. 这一平衡与自由体积的湮灭和生成紧密相关, 当自由体积达到动态平衡状态时, 应力相应地趋于稳定. 高熵非晶合金在连续多形性转变过程中展现出的有序化行为, 其结构变化的尺度远超过由结构弛豫引起的变化. 因此, 本课题接下来旨在阐明连续多形性转变导致的结构有序化与形变诱导的无序化之间的相互作用机制, 并揭示其如何影响高熵非晶合金在过冷液相区的变形行为.

对铸态TiZrHfCuNi高熵非晶合金(G_0)在673 K(过冷液相区内)下进行了不同应变速率的变形, 相应的真应力-真应变曲线列于图4(a)中. 当应变速率大于 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时, 合金表现为脆性断裂特征, 在较小应变时发生突然的断裂. 当应变速率降低到 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时, 合金开始表现出一定的塑性. 应力首先显著增加, 并在达到应力过冲后逐渐降低, 直到稳态, 此过程与系统内自由体积的生成与湮灭有关. 这种在高温下表现为较大塑性的变形, 称为均匀流变, 特征是持续软化. 在 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率下, 合金的应力首先快速增加到第一个应力峰值, 在应力过冲之后, 应力却又反常地逐

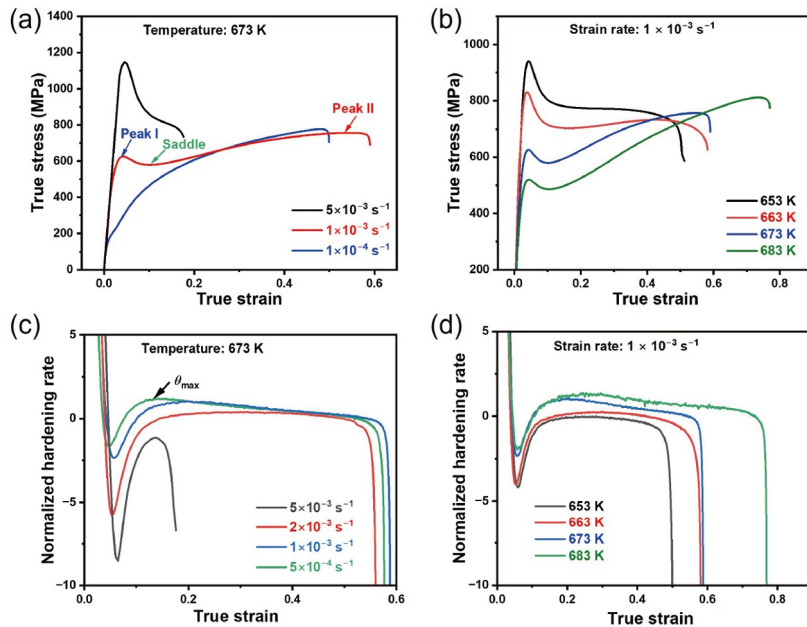


图4 (网络版彩图)铸态TiZrHfCuNi高熵非晶合金在不同温度和应变速率下的变形曲线. 673 K下不同应变速率下的应力-应变曲线(a)和归一硬化速率随应变的关系(c); 在不同温度下的应力-应变曲线(b)和归一硬化速率随应变的关系(d)

Figure 4 (Color online) Deformation curves of as-cast TiZrHfCuNi high-entropy metallic glasses at different temperatures and strain rates. Stress-strain curves (a) and normalized hardening rate versus strain (c) at 673 K and different strain rates; stress-strain curves (b) and normalized hardening rate versus strain (d) at different temperatures.

渐增大到第二个应力峰值, 从而形成了“马鞍”型特征(Saddle), 而后合金出现颈缩, 可承载的应力减小, 最后材料发生断裂. 该现象还可以在更低的应变速率(例如 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)下观察到, 因此并非偶然或实验误差导致. 此外, 在一定应变速率下, 提高变形温度也使得上述反常强化行为逐渐显现(如图4(b)所示).

为了更直接和具体地描述和评价这种强化现象, 标准硬化率被定义为

$$\theta = (d\sigma/d\varepsilon) / \sigma, \quad (5)$$

其中, σ 是应力, $d\sigma/d\varepsilon$ 是应变强化速率. 将不同应变速率下的标准硬化率随应变的变化趋势列于图4(c)中. 可以清晰地看出, 在 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率下, θ 在应力过冲之后保持负值或者接近0, 这是持续软化的特征. 而对于其他的应变速率, θ 值在应力过冲之后先逐渐增加至最大值, 而后逐渐降低, 直至接近0, 总体呈现火山状(Volcano-Type)特征. 这表明在低于 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的应变速率下, 强化现象可以被观测到. 更进一步地, 通过对比不同应变速率下的最大标准硬化率 $\theta_{\max}$ 值, 发现应变速率越低, $\theta_{\max}$ 越大, 相对应的应变越小, 这说明在低应变速率下, 这种强化现象更加显著. 此外, 根据图4(d)所示的结果, 随着温度的升高, $\theta_{\max}$ 逐渐增大, 这一现象与降低应变速率所产生的效果相似.

为了探究高熵非晶合金中强化行为的原子机制, 本课题对在 673 K , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 变形后的断裂样品进行了显微组织表征, 样品通过液氮快速冷却得到. 此外, 考虑到断口位置是样品承受应力和应变最大的区域, 也是最容易发生结构改变的区域, 因此在样品断口位置定位选取了1个微区, 进行了透射电镜的观察, 并与变形前的样品结构进行了对比, 结果如图5所示.

对于断裂的样品而言(图5(c)), 其选区电子衍射图呈现漫散射的光晕环特征, 并且高分辨电子显微图呈现迷宫状特征, 这表明其结构依旧保持纯非晶状态, 原子排列呈现无序分布特征, 与变形前保持一致(图5(a)). 该结果表明前述的反常强化行为并不是由晶化导致的. 此外, 通过对样品的高分辨图进行分割, 每个图被分为 10×10 个小区域, 每个小区域的尺寸是 $1.668 \text{ nm} \times 1.668 \text{ nm}$. 为了评价局域平移对称性, 对每个小区域的高分辨图像进行了自相关分析(Auto-Correlation Function, ACF)^[36-38], 结果对应图5(b)和(d). 经过统计, 铸态和断裂后样品的有序度分别为14%和

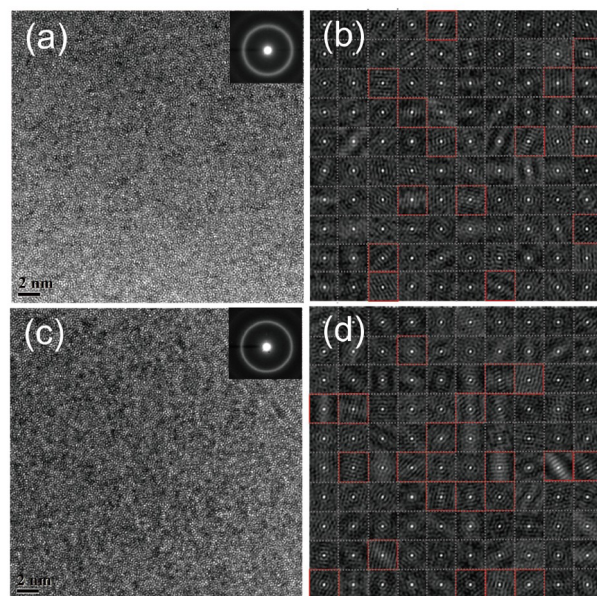


图5 (网络版彩图) HEMG在变形前后的HRTEM结果. (a)铸态和(c)断裂样品的高分辨原子图像, 插图为选区电子衍射图; (b)铸态和(d)断裂样品的ACF图谱. 变形条件: 673 K , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Figure 5 (Color online) HRTEM results before and after HEMG deformation. (a) HRTEM images of the as-prepared and (c) fractured samples, with insets showing selected electron diffraction patterns; (b) ACF patterns of the as-prepared and (d) fractured samples. Deformation condition: 673 K , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

20%, 这证明了变形中的强化现象很有可能来自合金的有序化过程. 此外, 图6列出了经过不同预变形量后样品的DSC曲线, 以理解变形过程中的结构演变, 预变形条件为 673 K 和 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 随着预应变的增加, 位于 700 K 左右的放热峰逐渐衰减, 表明变形过程中发生了连续多形性转变.

为了理解并厘清有序化对强化现象的作用, 将经过预热处理后具有不同状态的合金进行了变形, 变形曲线如图7所示. 预退火后, 高熵非晶合金在 673 K 和 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 下呈现脆性断裂特征, 这可能是由于玻璃转变温度的升高及结构的有序化所致. 因此, 为了对比不同状态非晶合金的变形特征区别, 图7中各样品的变形条件为 673 K 和 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. G_{m2} 合金的应力在达到过冲后减小, 并在后期发生小幅度上升, 表明变形过程中结构有序化导致的强化效应仍然占据主导, 从而克服变形软化. 而在 G_{m4} 合金中, 由于热处理使得玻璃先发生一定程度的多形性转变, 变形过程中结构有序化带来的强化效果无法抵抗变形软化, 因此合金整体呈现软

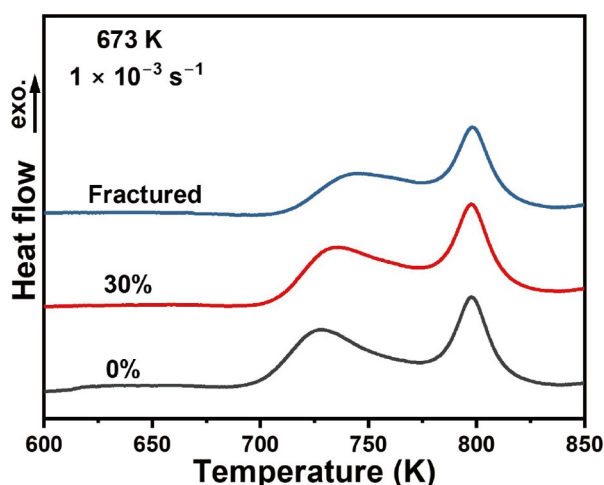


图 6 (网络版彩图)经不同预变形成后高熵非晶合金样品的 DSC 曲线

Figure 6 (Color online) DSC curves of high-entropy metallic glasses after different pre-strains.

化特征, 不会发生宏观上的硬化现象. 最后, 由于较高的玻璃转变温度和结构有序化程度, G_n 合金在此条件下表现为脆性断裂特征.

Pd-Ni-P 非晶合金中也存在类似的过冷液相区强化现象^[39], 表现为应力过冲之后的反常应力增加和非脆性断裂行为, 这源自于原子结构的有序化, 而不是由热和应力引起的纳米晶化或不可逆结构弛豫. 因此, 无论是高熵非晶合金, 还是传统非晶合金, 多形性转变生成的有序结构会在变形时产生硬化作用, 当其足以克服传统的应变软化作用时, 合金表现为强化现象, 并具有更强的塑性稳定性和良好的拉伸延展性.

4 结论

不同于氧化物或网状玻璃, 非晶合金的组元和结构丰富, 因此构型熵对非晶合金的结构和性能具有重要影响. 近期已经证明, 高构型熵导致了连续的多形性转变特征, 而其导致的多个玻璃态产物也为结构和性能的调

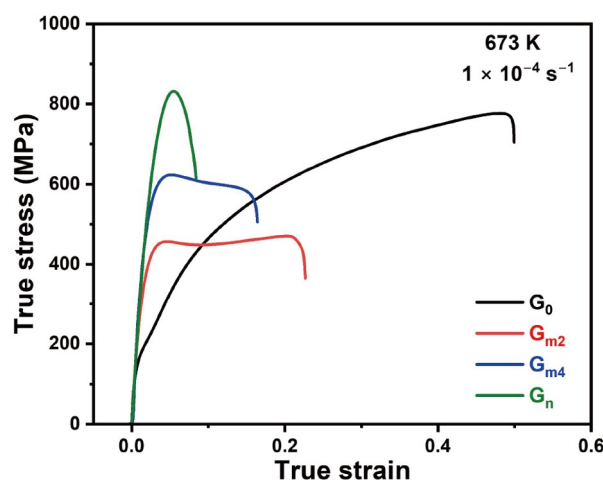


图 7 (网络版彩图)不同状态高熵非晶合金在 673 K 和 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 下的应力-应变曲线

Figure 7 (Color online) Stress-strain curves of high-entropy metallic glasses in different states at 673 K and $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

控提供了新的模型. 通过精确调控多形性转变过程, 可以对结构进行调控, 从而得到具有不同热力学性质及力学性能的高熵非晶合金. 本研究的具体结论如下.

(1) 连续多形性转变显著改变了高熵非晶合金的热力学性质. 随着多形性转变的进行, 合金的玻璃转变温度逐步升高, 显示出更高的热力学稳定性. 此外, 随着连续多形性转变的进行, 玻色峰的峰强逐渐降低, 表明玻璃的缺陷浓度逐渐降低.

(2) 高熵非晶合金在发生连续多形性转变之后, 抵抗蠕变的能力逐渐提高. 这是由于在多形性转变之后, 合金中形成了更多高致密度的中短程有序结构, 因此体系抵抗变形的能力增加, 从而改变了合金对应力的响应. 此外, 转变发生后玻璃转变温度的提高也是室温下抗蠕变性能提高的原因之一.

(3) 在高熵非晶合金中, 连续多形性转变导致了一种反常的过冷液相区强化行为, 表现为应力过冲之后的反常应力增加和非脆性断裂行为, 并且强化效果与温度和应变速率相关.

参考文献

- 1 Luo K, Liu B, Hu W, et al. Coherent interfaces govern direct transformation from graphite to diamond. *Nature*, 2022, 607: 486–491
- 2 Burton E F, Oliver W F. X-ray diffraction patterns of ice. *Nature*, 1935, 135: 505–506
- 3 Rosu-Finsen A, Davies M B, Amon A, et al. Medium-density amorphous ice. *Science*, 2023, 379: 474–478
- 4 Mishima O, Calvert L D, Whalley E. “Melting ice” I at 77 K and 10 kbar: A new method of making amorphous solids. *Nature*, 1984, 310: 393–

- 5 Loerting T, Salzmann C, Kohl I, et al. A second distinct structural “state” of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 5355–5357
- 6 Loerting T, Winkel K, Seidl M, et al. How many amorphous ices are there? *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 8783
- 7 Katayama Y, Mizutani T, Utsumi W, et al. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. *Nature*, 2000, 403: 170–173
- 8 Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, et al. Polyamorphism in a metallic glass. *Nat Mater*, 2007, 6: 192–197
- 9 Zeng Q, Ding Y, Mao W L, et al. Origin of pressure-induced polyamorphism in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 105702
- 10 Lou H B, Fang Y K, Zeng Q S, et al. Pressure-induced amorphous-to-amorphous configuration change in Ca-Al metallic glasses. *Sci Rep*, 2012, 2: 376
- 11 Du Q, Liu X J, Zeng Q, et al. Polyamorphic transition in a transition metal based metallic glass under high pressure. *Phys Rev B*, 2019, 99: 014208
- 12 Lan S, Ren Y, Wei X Y, et al. Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd-Ni-P metallic glasses. *Nat Commun*, 2017, 8: 14679
- 13 Shen J, Zhang H P, Chen Z Q, et al. The kinetics of reentrant glass transition in metallic liquids. *Acta Mater*, 2023, 244: 118554
- 14 Du Q, Liu X, Fan H, et al. Reentrant glass transition leading to ultrastable metallic glass. *Mater Today*, 2020, 34: 66–77
- 15 Shen J, Lu Z, Wang J Q, et al. Metallic glacial glass formation by a first-order liquid-liquid transition. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 6718–6723
- 16 Dong W, Wu Z, Ge J, et al. *In situ* neutron scattering studies of a liquid-liquid phase transition in the supercooled liquid of a Zr-Cu-Al-Ag glass-forming alloy. *Appl Phys Lett*, 2021, 118: 191901
- 17 Kumar G, Nagahama D, Ohnuma M, et al. Structural evolution in the supercooled liquid of $\text{Zr}_{36}\text{Ti}_{24}\text{Be}_{40}$ metallic glass. *Scr Mater*, 2006, 54: 801–805
- 18 Luan H, Zhang X, Ding H, et al. High-entropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass. *Nat Commun*, 2022, 13: 2183
- 19 Yang Q, Yang X M, Zhang T, et al. Structure and entropy control of polyamorphous transition in high-entropy metallic glasses. *Acta Mater*, 2024, 266: 119701
- 20 Cao Y H, Yang M, Du Q, et al. Continuous polyamorphic transition in high-entropy metallic glass. *Nat Commun*, 2024, 15: 6702
- 21 Yu H, Luo Y, Samwer K. Ultrastable metallic glass. *Adv Mater*, 2013, 25: 5904–5908
- 22 Luo P, Cao C R, Zhu F, et al. Ultrastable metallic glasses formed on cold substrates. *Nat Commun*, 2018, 9: 1389
- 23 Yu H B, Tylinski M, Guiseppe-Elie A, et al. Suppression of β relaxation in vapor-deposited ultrastable glasses. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 185501
- 24 Yang W, Li J, Liu H, et al. Origin of abnormal glass transition behavior in metallic glasses. *Intermetallics*, 2014, 49: 52–56
- 25 Wang J Q, Chen N, Liu P, et al. The ultrastable kinetic behavior of an Au-based nanoglass. *Acta Mater*, 2014, 79: 30–36
- 26 Sun Q, Miskovic D M, Laws K, et al. Transition towards ultrastable metallic glasses in Zr-based thin films. *Appl Surf Sci*, 2020, 533: 147453
- 27 Bi Q L, Lü Y J, Wang W H. Multiscale relaxation dynamics in ultrathin metallic glass-forming films. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 155501
- 28 Li Y, Bai H Y, Wang W H, et al. Low-temperature specific-heat anomalies associated with the boson peak in CuZr-based bulk metallic glasses. *Phys Rev B*, 2006, 74: 052201
- 29 Makarov A, Afonin G, Zakharov K, et al. Boson heat capacity peak and its evolution with the enthalpy state and defect concentration in a high entropy bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2022, 141: 107422
- 30 Jiang M Q, Peterlechner M, Wang Y J, et al. Universal structural softening in metallic glasses indicated by boson heat capacity peak. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 261901
- 31 Li W H, Shin K, Lee C G, et al. The characterization of creep and time-dependent properties of bulk metallic glasses using nanoindentation. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 478: 371–375
- 32 Yang S, Zhang Y W, Zeng K. Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials. *J Appl Phys*, 2004, 95: 3655–3666
- 33 Wang X, Dai W, Zhang M, et al. Thermoplastic micro-formability of TiZrHfNiCuBe high entropy metallic glass. *J Mater Sci Tech*, 2018, 34: 2006–2013
- 34 Martinez R, Kumar G, Schroers J. Hot rolling of bulk metallic glass in its supercooled liquid region. *Scr Mater*, 2008, 59: 187–190
- 35 Li N, Chen Y, Jiang M Q, et al. A thermoplastic forming map of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Mater*, 2013, 61: 1921–1931
- 36 Liu X J, Chen G L, Hou H Y, et al. Atomistic mechanism for nanocrystallization of metallic glasses. *Acta Mater*, 2008, 56: 2760–2769
- 37 Wang Q, Liu C T, Yang Y, et al. The atomic-scale mechanism for the enhanced glass-forming-ability of a Cu-Zr based bulk metallic glass with

minor element additions. [Sci Rep](#), 2014, 4: 4648

- 38 Cao D, Wu Y, Li H X, et al. Beneficial effects of oxygen addition on glass formation in a high-entropy bulk metallic glass. [Intermetallics](#), 2018, 99: 44–50
- 39 Cao Y H, Du Q, Liu X J, et al. Unravel unusual hardening behavior of a Pd-Ni-P metallic glass in its supercooled liquid region. [Appl Phys Lett](#), 2021, 118: 121902

Effect of continuous polyamorphic transition on the properties of high-entropy metallic glasses

CAO YiHuan¹, WANG JinYue¹, WANG XianZhen², JIANG MinQiang^{3,4}, WU Yuan¹,
WANG Hui¹, JIANG SuiHe¹, ZHANG XiaoBin¹, LIU XiongJun^{1*} & LU ZhaoPing^{1*}

¹ State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

³ The State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

⁴ School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (LIU XiongJun, email: xjliu@ustb.edu.cn; LU ZhaoPing, email: luzp@ustb.edu.cn)

The polyamorphic transition enables materials to achieve structural diversity without altering their chemical composition, thus allowing for the modulation of their properties. In contrast to conventional metallic glasses (MGs) that undergo first-order polyamorphic transitions within the supercooled liquid region, high-entropy metallic glasses (HEMGs) experience a continuous polyamorphic transition (CPT). This CPT in HEMGs involves a succession of changes in density and structural parameters, which facilitates the generation of a diverse array of glassy states. This study utilizes a TiZrHfCuNi HEMG as a model system to investigate the alterations in thermal stability, characteristics of the boson peak, and mechanical properties associated with the CPT. The study aims to elucidate the impact of CPT on the thermodynamic properties, structural evolution, and mechanical responses of HEMGs. The findings indicate that by adjusting the extent of CPT in HEMGs, it is possible to finely tune their thermodynamic and mechanical attributes, highlighting the significant potential of CPT in the continuous property tuning of HEMGs.

high-entropy metallic glasses, continuous polyamorphic transition, thermodynamical behavior, deformation behavior, mechanical property

PACS: 81.05.Kf, 65.60.+a, 64.70.Pf, 87.15.La

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0382](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0382)