

# 多主元合金的应力致固态非晶化

温文馨,<sup>\*</sup>任帅,<sup>\*</sup>马将<sup>\*</sup>

深圳大学机电与控制工程学院, 深圳 518060

\*联系人, 任帅, E-mail: [shuai.ren@szu.edu.cn](mailto:shuai.ren@szu.edu.cn); 马将, E-mail: [majiang@suzu.edu.cn](mailto:majiang@suzu.edu.cn)

收稿日期: 2022-05-23; 接受日期: 2022-06-27; 网络出版日期: 2022-09-15

广东省基础与应用基础研究重大项目(编号: 2019B030302010)、国家自然科学基金(编号: 52122105, 51871157, 51971150)和国家重点研发计划(编号: 2018YFA0703605)资助

**摘要** 近十年来, 多主元合金由于独特的结构及优异的性能引起了广泛的研究兴趣。随着对合金性能要求不断提升, 在多主元合金中引入非晶相成为合金设计的一种新途径。由于应力加载能产生特定应变, 从而显著地改变合金微观组织以及性能, 因此应力加载成为了近年来获得非晶态结构和合金优化设计的一种简单有效的策略。这种固态非晶化的实现形式主要有球磨法、高压扭转、挤压压、拉伸、冲击压缩等。通过实验观察和数值模拟, 可以对非晶化的机制、实现非晶化的微观组织演化和非晶化对材料性能的影响进行进一步研究。本文对应力致非晶化这一研究方向的最新研究成果进行了总结和展望, 可为进一步理解多主元合金中的非晶化转变, 以及新型合金的设计及性能优化提供新的思路与方案。

**关键词** 金属和合金, 有序-无序转变, 无序结构

**PACS:** 64.70.kd, 64.60.Cn, 71.55.Jv

不同于传统合金存在单一主元素的设计理念, 多主元合金作为一种新型结构材料, 往往包含多种占比接近等权重的组成元素<sup>[1-3]</sup>。非晶合金, 又称金属玻璃, 是一种原子排列缺乏长程有序的新型合金。由于其拥有优异的物理、力学和化学性能<sup>[4,5]</sup>, 非晶合金近年来成为凝聚态物理和材料领域的研究热点。人们认为, 只要冷却速率足够高, 任何金属液体都能被制备成为玻璃态<sup>[6,7]</sup>。因此, 在制备非晶合金的历史进程中, 提高冷却速率成为了一种常见的提高玻璃形成能力的思路。近年来, 研究人员发现, 在多主元合金中, 通过不同技术手段诱发固态反应, 能不经过熔体阶段直接引入化

学无序或者结构无序, 这称之为固态非晶化。

与现代快速凝固技术可以阻止金属熔体凝固过程中晶体相的形核和长大有所不同, 应力作用于晶体材料体系时, 容易在晶体内部引入大量位错, 使得体系能量增加, 原子处于更加活跃的状态而离开原来的位置。对于在多主元合金中产生固态非晶化的现象, 研究人员开展了一系列研究<sup>[3,8-13]</sup>。结果表明, 多种方法可以通过施加应力在晶态的多主元合金中产生非晶相, 例如球磨<sup>[8,9]</sup>、高压扭转<sup>[10]</sup>、拉伸<sup>[11,12]</sup>、挤压压<sup>[13]</sup>、冲击<sup>[3]</sup>等。通过这些方法, 研究人员在多主元合金中引入了非晶态组织, 并且对固态非晶化转变的过

**引用格式:** 温文馨, 任帅, 马将. 多主元合金的应力致固态非晶化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 114631  
Wen W X, Ren S, Ma J. Stress-induced solid-state amorphization in multi-principal-element alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 114631, doi: [10.1360/SSPMA-2022-0201](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0201)

程和机理进行了微观组织演化和数值模拟的研究.

本文主要概括了应力致多主元合金固态非晶化的实验和数值模拟的研究现状, 分析了在多主元合金中引入非晶相对材料性能的影响. 对多主元合金施加应力能显著改变材料内部结构, 诱发晶态向非晶态的转变, 使得材料性能随之改变, 显示出与原材料不同的性能. 因此, 研究应力致多主元合金固态非晶化对理解晶体材料发生非晶化转变的内在机理、探讨材料属性和非晶化的内在关联有重大意义. 应力致多主元合金非晶化也为晶体材料的优化设计提供了极大的参考价值和有效途径.

球磨法, 又称为机械合金化法, 被广泛应用于制备非晶金属粉末. 由于球磨过程中, 金属粉末受到磨球和球磨罐壁连续不断的冲击应力, 粉末颗粒产生晶格畸变、晶粒细化和元素扩散等现象, 最终实现金属粉末的非晶化. 随着多主元合金的发展, 球磨法也被尝试应用至多主元合金的固态非晶化研究中. Chen 等人<sup>[8]</sup>通过机械合金化的方法制备了 BeCoMgTi 和 BeCoMg-TiZn 两种多主元非晶合金. 在研磨过程中, BeCoMgTi 和 BeCoMgTiZn 内部没有形成结晶固溶体和化合物, 而是逐渐产生非晶相, 直至完全非晶化. 通过对样品球磨 144 h 过程中的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD) 谱发现, 具有晶体特征的强衍射峰信号逐渐减弱, 而非晶态的弥散衍射峰特征增加. 不仅如此, 通过透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM) 可以进一步表征非晶环的特征, 这进一步证明了球磨法制备的多主元非晶合金颗粒具有均匀的非晶结构, 并且颗粒中的短程有序团簇小于 1 nm. 研究人员认为这种非晶化可归因于晶体结构、原子尺寸、键能和熔点的影响.

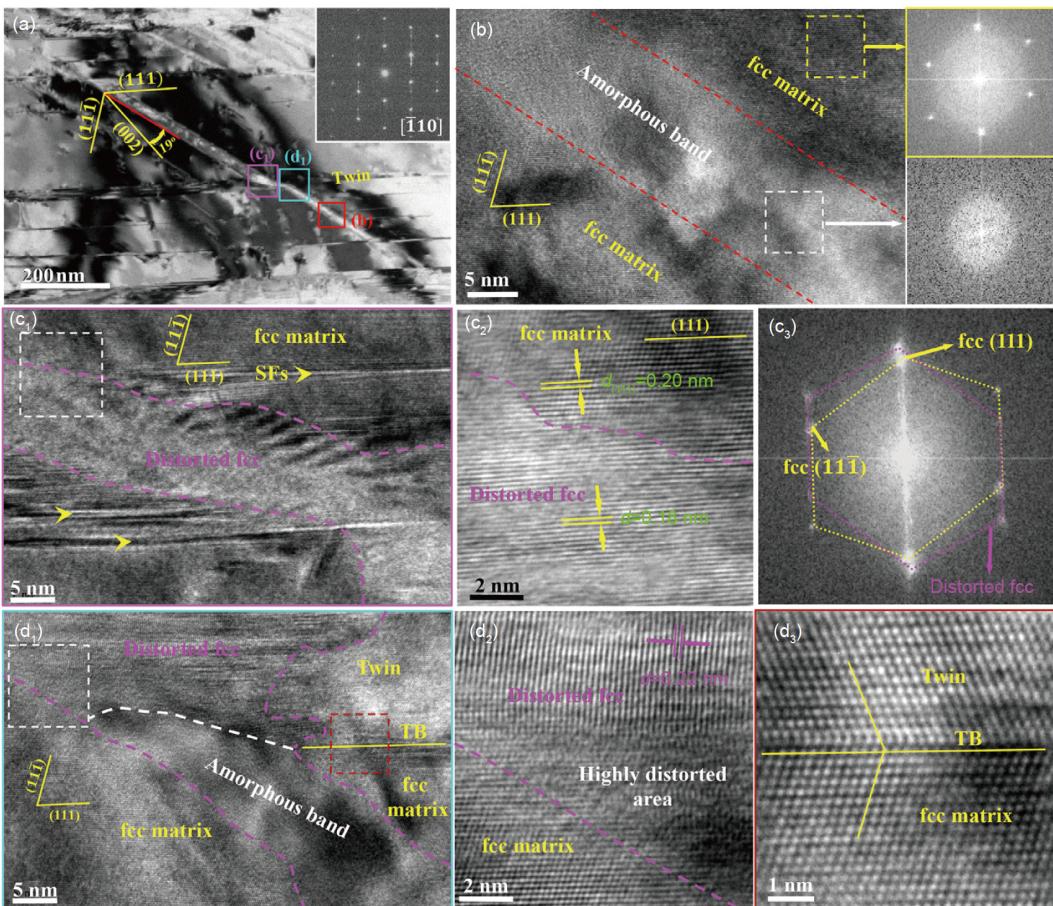
近些年来, 对于多主元合金的非晶化, 研究人员也使用了更多新兴的技术手段进行了更多尝试. Wu 等人<sup>[10]</sup>通过高压扭转对 FeCoCrNi 高熵合金进行处理, 在 TEM 下观察到孪晶相交区域产生非晶相, 而非晶相的扩展受到了相交的孪晶界的限制. 高压扭转的 FeCoCr-Ni 高熵合金的非晶化是通过机械加载时的高压和剪切应力引入的大量缺陷积累驱动的, 孪晶界相交处的位错用于释放孪晶相交处引起的局部应力集中. 随着连续变形位错的进一步积累, 非晶相将逐步扩张.

Ming 等人<sup>[11]</sup>在低温下对非等原子比 Cr<sub>26</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>-Co<sub>20</sub>Ni<sub>14</sub> 多主元合金进行单轴拉伸, 发现了层错带、孪

晶、密排六方晶格片层、剪切带和非晶带, 如图 1 所示. 其中非晶带的形成或许是由于剪切带内显著的位错积累诱导的. 研究人员同时研究了非晶带的引入对材料性能的影响. 首先, 晶态-非晶的界面为位错运动提供了强大的屏障, 从而实现材料的强化; 其次, 非晶带破坏和释放晶态-非晶界面处的应力集中, 使得晶态-非晶界面的断裂延迟; 再次, 实验证明了非晶带在 650°C 以上的热稳定性, 使得材料可以在不牺牲屈服强度的情况下, 通过回火来增加应变硬化能力. 这也为开发高强度和高延展性的多主元合金开创了新的思路和途径. 同时, Wang 等人<sup>[12]</sup>报道了一种在室温和低应变速率条件下进行的原位拉伸应变诱导 Cantor 合金 CrMnFeCoNi 高熵合金晶态-非晶转变的现象. 通过 TEM 实时观测, 揭示了裂纹尖端的晶态-非晶相变的微观组织演化的实施过程, 证实了非晶化现象的出现. 同时, 与粗晶 Cantor 合金的原位拉伸过程中产生的裂纹尾部出现面心立方晶格(Face-Centered Cubic, FCC) 结构纳米桥不同, 超细晶 Cantor 合金原位拉伸过程中产生的裂纹尾部出现了非晶纳米桥, 并且在裂纹尖端发现了大量位错. 不仅如此, 研究人员进一步使用分子动力学(Molecular Dynamics, MD) 模拟来探讨晶态-非晶转变中的变形机制, 通过构建 FCC 随机固溶体模型, 研究了高熵合金中位错的局部钉扎对裂纹尖端的影响和进一步影响非晶化的机制. 结合模拟和实验结果, 证实了密集的位错缠结引发了位错的相互作用, 在裂纹尖端产生了晶态-非晶转变. 另外, 在原位 TEM 观察中, 非晶态纳米桥失效之前通常表现出了非常大的拉伸变形, 因此可以推测非晶桥在这个过程中经历了韧性变形, 即非晶相的存在对超细晶 Cantor 合金的韧性没有产生不利影响. 这对其他超细晶高熵合金也提供了一种潜在有效的增韧机制.

Zhao 等人<sup>[13]</sup>通过对多主元合金 CoCrFeNiMn 在极端条件下进行严重塑性变形, 观察到了一种包含层错、孪晶、面心立方到密排六方的相变和非晶相的致密结构, 并且提出了等原子 CrCoNi 基高熵合金的分层变形机制的猜想, 即随着变形程度不断增加, 依次出现弹性变形、位错诱导塑性、孪晶诱导塑性、相变诱导塑性, 最后出现非晶化的机制, 如图 2 所示. 每触发下一个机制都需要额外的缺陷驱动, 而多种机制可以协同作用, 从而形成高度复杂的微观结构.

关于多主元合金的应力致非晶化, Jian 等人<sup>[3]</sup>也通



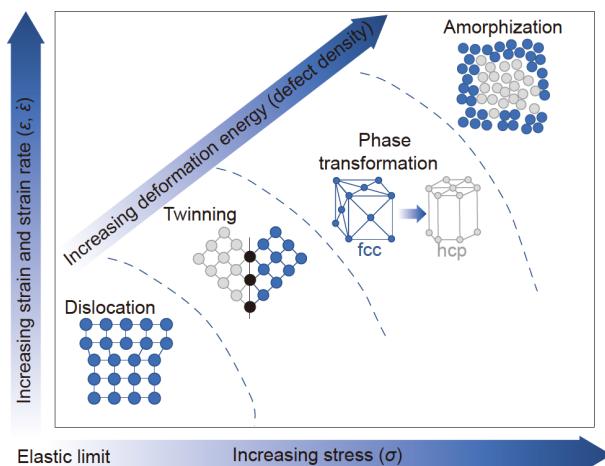
**图1** (网络版彩图)非晶化机理. (a) 部分非晶化剪切带与多个层错(SFs)和纳米孪晶相交的TEM亮场(TEM-BF)图像, 图片右上角为选区电子衍射(SAED)图案. (b) 图(a)中红色矩形区域的放大图像, FCC矩阵的傅里叶变换图像(右上插图)显示明显的衍射斑点特征, 非晶带的傅里叶变换图像(右下插图)显示漫反射的特征. (c<sub>1</sub>)和(d<sub>1</sub>)分别对应于(a)中洋红和青色矩形区域的高分辨率TEM(HRTEM)图像. (c<sub>2</sub>)和(c<sub>3</sub>)为由(c<sub>1</sub>)中的白色方块绘制的轮廓区域的HRTEM图像和相应傅里叶变换图像, 显示了扭曲的FCC相位. (d<sub>2</sub>)和(d<sub>3</sub>)为对应(d<sub>1</sub>)中白色和红色矩形区域的HRTEM图像, 分别显示非晶带和纳米孪晶附近的高度扭曲区域. 图片来自文献[11], Copyright©2020 Elsevier

**Figure 1** (Color online) Amorphization mechanism. (a) TEM-BF image of a partially amorphized shear band intersected with several SFs and nano-twins, with the SAED pattern inset. (b) The zoomed-in image of red rectangle region in (a), with the FFT image of the FCC matrix (upper right inset) showing the pronounced spots pattern, and FFT image of the amorphous band (lower right inset) showing the diffuse pattern. (c<sub>1</sub>) and (d<sub>1</sub>) the HRTEM images corresponding to the magenta and cyan rectangle areas in (a), respectively. (c<sub>2</sub>) HRTEM image and (c<sub>3</sub>) corresponding FFT image of the outlined area by white square in (c<sub>1</sub>), showing the distorted FCC phase. (d<sub>2</sub>) and (d<sub>3</sub>) HRTEM images of white and red rectangle regions in (d<sub>1</sub>), showing the highly distorted area near the amorphous bands and nano-twins, respectively. Reproduced with permission of ref. [11], Copyright©2020 Elsevier.

过MD模拟提出了一种冲击致多主元合金非晶化的模型. 他们研究CoCrNi中熵合金在不同速度下的冲击响应及相应的材料内部产生的缺陷. 研究发现, 在冲击诱导非晶化的过程中, 低的冲击速度下, CoCrNi中熵合金的变形模式主要是位错和孪晶介导变形, 材料响应呈现高度的各向异性. 随着冲击速度的增加, 变形模式逐渐转移向非晶化, 在压缩阶段结束时, 材料超过30%呈现非晶态. 在非晶化的过程中, 晶格畸变被证实

有着重要的促进作用.

以上的实验和数值模拟都证实了应力致多主元合金非晶化的可行性. 不同应力施加对材料的非晶化作用形式或许有差异, 但是可以推测非晶化是应力作用于多主元合金的一种典型变形模式. 首先, 由于多主元合金原子尺寸大小不一, 容易形成很严重的晶格畸变, 当晶格畸变能太大时, 畸变的晶格容易促进非晶相的形成. 从动力学角度来看, 应力的施加在多主元



**图2** (网络版彩图)非晶化机制的猜测. 随着变形程度不断增加, 弹性变形、位错诱导塑性、孪晶诱导塑性、相变诱导塑性, 最后是固态非晶化发生. 这个过程中, 下一阶段机制的触发需要额外的缺陷

**Figure 2** (Color online) Hypothesis of the mechanism of amorphization. As the degree of deformation increases, after the elastic deformation, dislocation induced plasticity, twin induced plasticity, phase transformation induced plasticity, and finally solid-state amorphization occurs. In this process, the triggering of the next stage of the mechanism requires additional defects.

合金内部引入大量缺陷, 使得其先产生常见的几种变形机制, 随着变形的进行, 位错和孪晶等缺陷不足以协调变形, 使得材料内部结构需要寻找一种新的机制来取代之前的变形机制, 非晶化作为新的变形机制便应运而生. 从热力学角度来看, 应力作用于多主元合金时, 使得材料内部产生位错分割、孪生或者动态再结晶, 在这过程中使得晶粒细化, 晶界能提升; 另外过程中随着温度提升, 原子也更容易离开原来的平衡位置, 当整个体系中的非体积自由能逐渐累积直至超过

产生非晶相的能量时, 非晶相作为一种热力学亚稳相随之产生<sup>[14]</sup>.

通过实验手段获得的固态非晶化受到许多外界因素的影响, 实验条件和样品内部结构对非晶化程度的控制很难量化, 并且多数情况下难以实时观测材料内部微观组织结构的演化, 所以非晶化的机制是建立在前人的研究基础和实验现象结合之上的一种可靠推测. 数值模拟方法基于分子的排列和运动的模拟结果直接计算求和来实现宏观现象中很难实现的数值估算, 同时还能提供微观结构运动和对应体系宏观性质之间关系的可视化图像, 也能实现在实验过程中因为条件的限制暂时不能实现的一些实验目标和现象. 尽管MD模拟等数值模拟方法已经广泛应用于材料科学领域, 由于多主元合金的系统可能存在大量的原子构型, 开发准确的经验原子间势也是一大挑战<sup>[15]</sup>, 数值模拟方法也常出现与实验现象无法匹配的情况. 也就是说, 对于应力致多主元合金固态非晶化的研究, 需要多角度结合, 不仅要通过具体实验来获得应力施加过程中产生的形貌和微观组织等信息, 还要结合数值模拟方法分析非晶化过程中临界能量或者临界应力, 更要根据多主元合金独特的性能有的放矢, 全面深入地对应力致多主元合金的固态非晶化进行研究. 随着科学技术的发展, 多主元合金的固态非晶化技术将朝着扩展非晶化程度、拓宽材料体系适用度、深入理解非晶化机制、实现合金设计及优化等方向进一步推进, 同时更多新的固态非晶化技术将应运而生, 高频动态加载、更极端的应力加载等新技术或能实现更高效的固态非晶化<sup>[16,17]</sup>.

## 参考文献

- Zhang Y. High-Entropy Materials, A Brief Introduction. Singapore: Springer, 2019
- Li Z, Li X, Huang Z, et al. Ultrasonic-vibration-enhanced plasticity of an entropic alloy at room temperature. *Acta Mater.*, 2022, 225: 117569
- Jian W R, Xie Z, Xu S, et al. Shock-induced amorphization in medium entropy alloy CoCrNi. *Scripta Mater.*, 2022, 209: 114379
- Wang W H. The nature and properties of amorphous matter (in Chinese). *Prog Phys*, 2013, 33: 177–351 [汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展, 2013, 33: 177–351]
- Li G, Huang L, Dong Y G, et al. Corrosion behavior of bulk metallic glasses in different aqueous solutions. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2010, 53: 435–439
- Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp Phys*, 1969, 10: 473–488
- Greer A L. Metallic glasses. *Science*, 1995, 267: 1947–1953
- Chen Y L, Tsai C W, Juan C C, et al. Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying. *J Alloys Compd*, 2010, 506: 210–215

- 9 Vaidya M, Armugam S, Kashyap S, et al. Amorphization in equiatomic high entropy alloys. *J Non-Crystalline Solids*, 2015, 413: 8–14
- 10 Wu W, Ni S, Liu Y, et al. Amorphization at twin-twin intersected region in FeCoCrNi high-entropy alloy subjected to high-pressure torsion. *Mater Charact*, 2017, 127: 111–115
- 11 Ming K, Lu W, Li Z, et al. Amorphous bands induced by low temperature tension in a non-equiatomic CrMnFeCoNi alloy. *Acta Mater*, 2020, 188: 354–365
- 12 Wang H, Chen D, An X, et al. Deformation-induced crystalline-to-amorphous phase transformation in a CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Sci Adv*, 2021, 7: eabe3105
- 13 Zhao S, Li Z, Zhu C, et al. Amorphization in extreme deformation of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Sci Adv*, 2021, 7: 3108–3137
- 14 Xi W, Chen Z, Hu S. Research progress of deformation induced localized solid-state amorphization in nanocrystalline materials (in Chinese). *Mater Rep*, 2018, 32: 116–121 [席文, 陈铮, 胡石. 形变诱发纳米晶局域固态非晶化的研究进展. 材料导报, 2018, 32: 116–121]
- 15 Farkas D, Caro A. Model interatomic potentials and lattice strain in a high-entropy alloy. *J Mater Res*, 2018, 33: 3218–3225
- 16 Li X, Wei D, Zhang J Y, et al. Ultrasonic plasticity of metallic glass near room temperature. *Appl Mater Today*, 2020, 21: 100866
- 17 Liang X, Zhu X L, Li X, et al. High-entropy alloy and amorphous alloy composites fabricated by ultrasonic vibrations. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 116111

## Stress-induced solid-state amorphization in multi-principal-element alloys

WEN WenXin, REN Shuai<sup>\*</sup> & MA Jiang<sup>\*</sup>

College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

In the past ten years, multi-principal-element alloys (MPEA) have attracted extensive research interest due to their unique structure and excellent properties. With the increasing demand on the properties of alloys, the introduction of amorphous phase into MPEA has become a new way of alloy design. On the other hand, stress loading has become a simple and effective strategy for obtaining amorphous structure and optimal design of alloys in recent years because of its ability to produce specific strains, which can significantly change the microstructure and properties of alloys. The realization forms mainly include ball milling, high-pressure torsion, swaging, stretching, shock compression and so on. Through experimental observation and numerical simulation, the mechanism of amorphization, microstructure evolution and the effect of amorphization on material properties can be further studied. In this paper, the latest research results of stress-induced amorphization are summarized and prospected, which can provide a new idea and scheme for further understanding of the amorphous transition in MPEA, as well as the design and performance optimization of new alloys.

**metals and alloys, order-disorder transformations, disordered structures**

**PACS:** 64.70.kd, 64.60.Cn, 71.55.Jv

**doi:** [10.1360/SSPMA-2022-0201](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0201)