

高熵合金的高通量制备与机器学习驱动高熵合金

High-Throughput Preparation of High Entropy Alloys and Machine Learning Driven High Entropy Alloys

供稿|张红敏, 陈淑英 / ZHANG Hongmin, CHEN Shuying

内容导读

高熵合金是近十几年发展起来的新型合金, 其独特的设计理念和组织结构使之具有一系列优异的性能。而如何快速有效地进行核心成分的高效设计和筛选是研究高性能高熵合金面临的关键问题。目前高通量的设计、制备和表征技术, 可促进材料的研究从传统的试错模式向低成本、高效快速响应模式的转变, 从而实现新材料的筛选与研发的快速发展。通过机器学习对高通量实验获得的海量数据进行训练学习, 可挖掘隐含在合金中的内在规律及优异性能, 实现对具有目标性能的合金成分快速精准的预测。

金属材料有着非常悠久的历史, 同时在人们的生活中有着非常广泛的应用, 传统的金属材料通常是由 1 种或 2 种金属元素为主元, 通过添加少量的合金化元素来获得良好的结构与性能。高熵合金 (HEAs) 是根据近年来提出的一种新型的合金设计理念^[1]、以多主元等原子比或近等原子比混合形成具有独特原子结构的固溶体合金。高熵合金通常呈现面心立方结构 (FCC)、体心立方结构 (BCC) 或密排六方结构 (HCP) 等单相晶体结构, 而不是复杂的金属间化合物^[2-3]。高熵合金的特殊成分组成引起了高熵效应、晶格畸变效应、慢扩散效应以及鸡尾酒效应, 使得高熵合金在高强度、高硬度、高韧性以及抗高温软化等方面展现了优异的力学性能。高熵合金的多主元设计理念使得科研工作者对金属

材料的选择从相图的边角区域转移到了相图的中心区域, 对于合金相变、强塑性以及变形机制需要进行更深入的探索, 同时其新颖的合金设计理念, 巨大的成分空间、独特的性能以及优异的性能调控自由度, 对于合金优化设计的难度也大大增加; 因此确定和开发高通量筛选方法对合金的设计是至关重要的。目前主要采用第一性原理计算、相图计算和热力学模拟等^[4-5], 此外, 机器学习也在高熵合金的设计中有着越来越重要的作用, 通过机器学习技术挖掘隐含在合金中的规律以及优异性能, 实现对目标合金的快速精准预测, 进而进一步指导高熵合金的设计。通过实验设计和反馈相结合, 可以寻找具有更优异力学性能的高熵合金, 而通过计算所得出的结果加以实验进行佐证的过程是至关重要的。采

取高通量制备的方法节约了合金筛选的成本和时间。本文主要介绍并讨论 4 种不同组合试验方法,以及近几年高熵合金采用高通量制备方式取得的成果,同时介绍了近几年利用机器学习辅助合金设计的典型研究结果。

高熵合金的发展历程以及简述

高熵合金是由 5 种或 5 种以上的元素组成的多组分金属材料,通常是等摩尔或近等摩尔比。台湾学者叶均蔚^[6]于 1995 年提出多主元合金的概念,并在 2004 年定义了高熵合金。高熵合金以其优异的抗辐照、高强度、高韧性等性能受到科研从业者的广泛关注。一开始大家对于高熵合金的研究停留在多相合金,而不是单相固溶体。随着近年来对高熵合金研究的不断深入,以 Cantor 合金为代表的 FCC 单相固溶体成为主要研究对象,其中以 CoCrFeNi 系研究最为广泛。

高熵合金具有广阔的成分空间,如何进行核心成分的高效筛选及设计,并通过计算与实验探究和验证是研究高熵合金面临的首要问题。传统的研究方式是基于试错法筛选并通过电弧熔炼制备单个的块状样品,这种方法从最初的制备到之后的表征和力学性能的测试都需要花费大量的时间和资源,很难找到性能优异的目标合金,对于合金的成分设计、筛选和组织-性能模型的建立及优化是非常不利的。材料基因工程这一理念的提出与发展则给材料的开发与研究带来了新的机遇与挑战。材料基因工程是依托大数据,采用高通量的设计、制备和表征技术,促进材料的研究从传统的试错模式向低成本、高效快速响应模式的转变,从而实现新材料的筛选与研发的快速发展。高通量实验一方面可有效地提供必要的研究结果,加速材料的筛选和优化;另一方面还可为材料模拟计算提供大量基础数据,为计算结果提供实验验证,促进模型的优化与完善,并可快速建立成分-组织-性能之间的关系以加速新材料的开发和研究。常用高通量制备技术包括薄膜沉积工艺、多元体材扩散法、“喷印”合成法和激光增材法等。高通量表征技术则可快速确定材料的微区成分、晶体结构、微观组织和相关力学性能等。已经有课题组在大数据的计算、机器学习、高

通量制备及表征等方面对高熵合金成分的筛选研究有了初步进展。本文介绍几种高熵合金的高通量制备技术,包含大块组合冶金筛选方法、激光增材制造技术、组合薄膜技术、扩散偶法以及热等静压微合成技术,同时总结了机器学习在高通量数据处理工作中的应用。

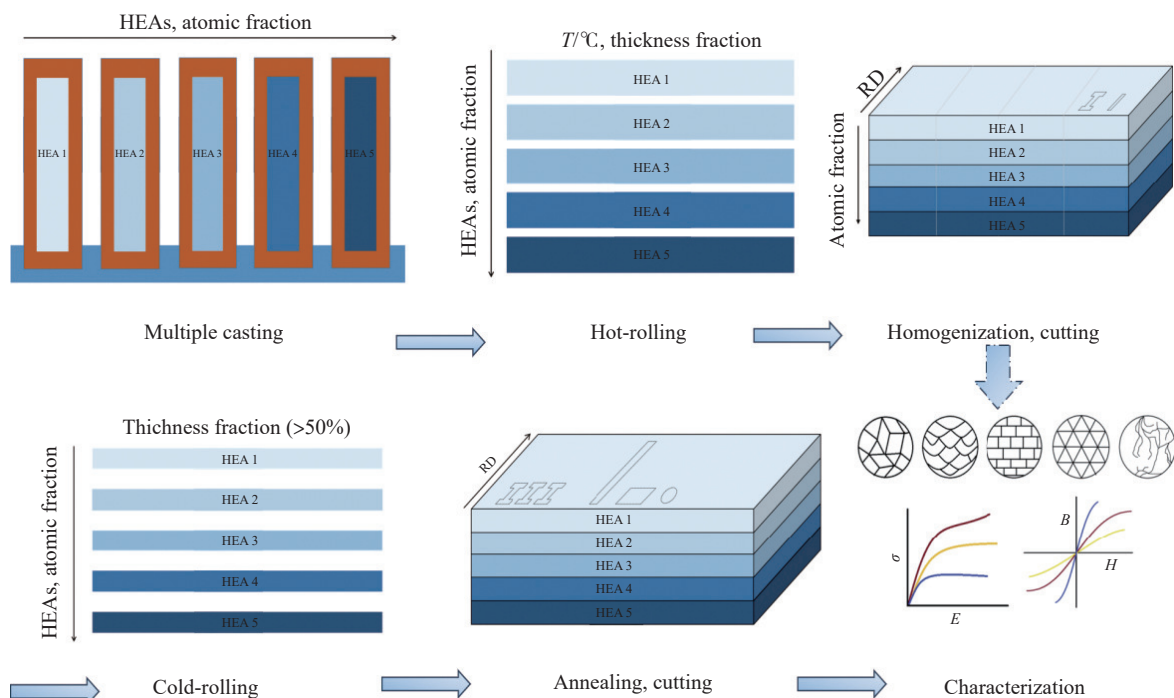
高熵合金高通量制备方式

大块组合冶金筛选方法

大块组合冶金筛选方法,简称 RAP,是一种半连续的高通量大块样品铸造、轧制、热处理和制备的方法,广泛应用于筛选合成特定目标的大块样品,对于筛选结构合金是较为适用的^[7]。RAP 技术可以一次性制作出几种不同的合金,并能针对性的调整每一种合金的成分,但是最终的合金成分数量是有限的,通常为 5 种(图 1)。为了避免在 RAP 铸造过程中的宏观偏析,提高凝固速率。样品浇铸后,在空气中进行热轧,以消除铸件气孔,下轧量约为 50%,随后在充满氩气气氛下高温(1200 °C)均匀化 2 h(均匀化的时间、温度主要是依据合金的大小以及薄厚程度决定)。均匀化后的样品进行电火花切割,通常将 5 个合金样品相互叠加夹紧同时进行加工,实现高效切割。在均质化后的样品通常具有很大的晶粒,所以一般继续采用冷轧工艺细化微观组织,冷轧时下轧量大于 50%,达到一定的变形量,获得足够的变形组织。热轧和冷轧后的样品均可以切小块进行微观组织的表征,可同时表征这几种成分与组织和性能之间的关系。例如 Pradeep 等^[8]使用快速合金成型技术成功的制备了 $\text{Fe}_{(64-x)}\text{Mn}_x\text{Ni}_{27.7\pm 1.3}\text{Co}_{5.6\pm 0.3}\text{Cr}_{2.3\pm 0.1}$ 等轴晶组织的合金,研究了合金成分对该系统相形成、微观组织演变以及力学性能的影响;同时表明不需要严格遵守等原子比的准则,就可以形成单相固溶体。

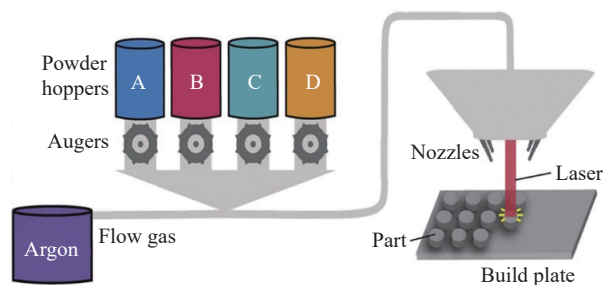
激光增材制造技术

激光增材制造技术(LENS)利用快速凝固技术来合成块状的高熵合金。将所需高纯度单一元素的粉末混合后,由计算机辅助设计(CAD)确定沉积合金的形状,随后将粉末原料通过多喷嘴组件注入到熔池中,最终得到如图所示的网格状的合金块

图1 高熵合金组合合成和处理的RAP方法^[7]

(图2)^[9]。LENS将高通量材料合成扩展到了大块合金材料,实现了现有高通量表征以及建模技术的结合,LENS技术的发展使得在单个构建板上打印阵列式HEA成分成为可能。Borkar等^[10]选用CrCuFeNi₂作为基底,Al的原子分数由0加到25%,分10步进行,渐变目标为2.5%。发现在Al含量不断增加时,材料由FCC基体组织逐渐转变为BCC基体组织,硬度也随之升高。这种方法可以观察沿着相同合金梯度的微观结构的转变,同时这种梯度合金是研究系统成分变化对高熵合金的显微组织变化以及力学性能影响的极具吸引力候选者。Moorehead等^[11]使用单一元素粉末打印MoNbTaW体系高熵合金阵列,在没有打印之前将元素粉末保持分离的状态,将粉末依次装入4个送粉筒,可以让这4种元素进行任意的线性组合,进而得到不同梯度的高通量合金;通过3次迭代,目标合金Mo和W的打印精度为±5%(原子分数),Nb和Ta的打印精度为±10%(原子分数),后续表征均表现为单一的BCC晶体结构;此外,高通量合成和表征技术与高通量建模的耦合证明可以使用热力学计算来预测300℃下的平衡相;在300℃下,预测为单一无序的BCC晶体结构,但是富Ta的组合物会形成第二

相,在实践中难熔金属的缓慢扩散会抑制其形成。激光增材制造让更多的合金呈现了不同的几何形状,但是激光增材制造最终所得到合金的成分数量以及块体大小也是有限的。同时合金在制备过程中会出现成分偏析现象及产生微裂纹,不利于合金性能的评估。

图2 增材制造系统示意图^[11]

组合薄膜技术

组合薄膜技术是采用磁控溅射系统在单晶硅片上制备梯度薄膜,以有效的探索特殊成分范围^[12]。由于库中所有的成分都是在相同的条件下形成的,并且保持了实验条件的统一性,可以消除样品中因为实验条件的不同所带来的误差,因此在保证相同的环境下,可以产生直接比较、组合和存档的数据

库^[7] (图 3)。Akbari 等^[12] 采用组合薄膜法, 成功研究了具有非等原子组成的单相 FCC 高熵合金, 通过对 MnFeCoNiCu 系筛选薄膜成分和晶体结构发现 $\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{22}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{15}$ 为候选单相 FCC 合金, 随后制备块体材料证实其为具有等轴晶粒组织的单相合金。由于组合薄膜技术最终制备的样品厚度在纳米到微米之间, 因此, 在更大的块体材料中较大的柱状析出相 ($>2\text{ }\mu\text{m}$) 所表现出的形态在薄膜制备的样品中无法呈现。

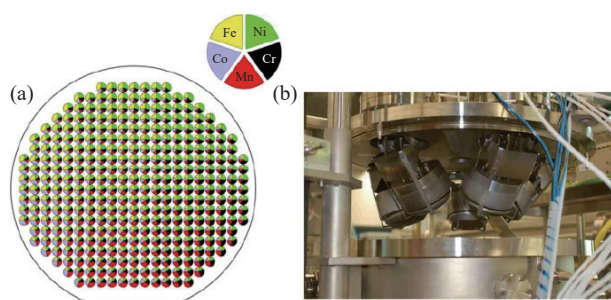


图 3 单个元素靶材共溅射的 Cr-Mn-Fe-Co-Ni 示例性薄膜库^[7]: (a) Cr-Mn-Fe-Co-Ni 各元素浓度薄膜库; (b) 五个共聚焦的溅射源

扩散偶法

扩散偶高通量制备方法允许同时将 3 个或更多的金属进行扩散接触, 让高阶的合金系统探测成为了可能。为了保证在实验过程中样品不受污染, 要对样品进行真空处理并进行电子束焊接, 然后将整个样品在高温下进行热等静压处理数小时, 随后在高温下进行长时间热处理, 样品受热扩散后, 最终形成连续成分梯度的固溶体或者金属间化合物 (图 4)。Shang 等^[13] 利用扩散偶法制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金, 将其进行退火处理, 得到 B2-A2-FCC 的夹层组织, 具有成为一定延展性高强度合金的潜力。这一

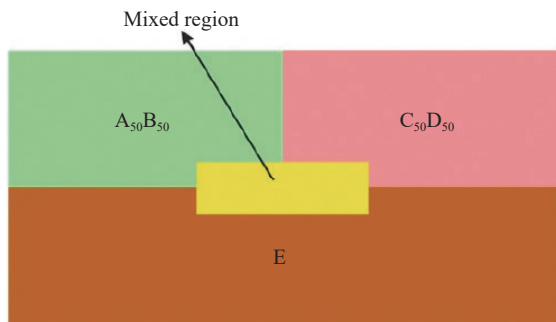


图 4 扩散偶示意图^[7]

制备方法为获得合金组织与性能之间以及性能和成分之间的关系提供了快速经济的实验途径, 但此制备方式最终所研究的样品数量与梯度扩散距离是有限的。

热等静压高通量微合成技术

为了克服当前用于研究高熵合金高通量合成方法的一些缺点, 例如所制备的合金的成分的数量以及块体大小有限, 耗时久等, 不能更好的对合金进行性能的评估。采用热等静压 (HIP) 高通量微合成方法^[14], 不仅提高了粉末利用自由度, 而且保证了各个实验条件的统一性、完整性以及准确性, 最终有利于对样品的制备及性能的评估。Zhao 等^[14] 通过热等静压法将机械研磨的不同粉末混合物装入借助激光增材技术制造的蜂窝结构阵列 (图 5) 中, 实现高通量制备、表征和有效筛选合金; 合金以 CoCrNiFe 为基体, 研究第五种元素的添加对合金组织与力学性能的影响, 通过计算与实验对合金的组织-结构-性能建立关系。

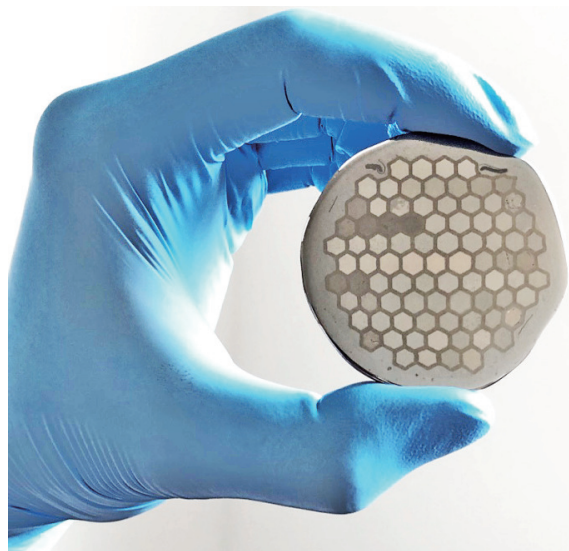


图 5 蜂窝阵列结构示意图^[14]

集成机器学习与实验

随着材料基因工程的发展和高熵合金概念的提出, 极大增加了合金成分探索的范围, 为了获得具有特定相结构以及特定性能的目标高熵合金, 选择合适的合金主元以及元素的配比显得尤为重要^[15]。高熵合金广阔的成分以及微观空间结构不仅为实验

探索带来了一定的难度,同时对计算也提出了新的要求,这为机器学习的应用带来了一定的机遇^[16]。

合金设计和实验是一个耗时耗力的过程,借助计算工具可以将合金的设计周期大大缩短,根据目标合金的不同,选择一系列的计算方法来辅助高熵合金的设计^[9]。相在高熵合金的设计中一直有着较为关键的作用,相的结构以及相的稳定性是设计时重点考虑的问题,基于相图计算(Calculation of Phase Diagram, CALPHAD)方法,借助高熵合金数据库,预测并筛选出所需微观结构和性能的潜在合金,大大缩短设计周期。Senkov等^[17]通过将计算的相图与基于存在相的转变温度以及显微组织的转变规则相结合来快速预测评估合金结构,评估了超过130000种合金体系,确定了优异的成分,获得了更多

的时间用于实验的研究与验证。但由于这种计算方法仍然具有很大的局限性,其准确度以及模拟的精确度更大地依赖于数据库,并且无法同实验相结合。

机器学习的应用解决了相图算法及传统试错法等手段无法满足加速筛选高熵合金成分的问题,其高熵合金材料的应用不断增多,能够挖掘在材料数据中隐含的知识、规律,对于材料的性能和行为实现精准的预测,进而指导材料基础问题的研究以及相关性能的设计与优化^[18]。机器学习在分类、回归等方面表现出良好的适用性。起初机器学习主要应用于预测陶瓷基复合材料中的纤维、基体界面的腐蚀行为以及拉伸和抗压强度,此后被应用于解决材料科学中各种难题,如新材料的发现以及材料性能预测(图6)^[19]。

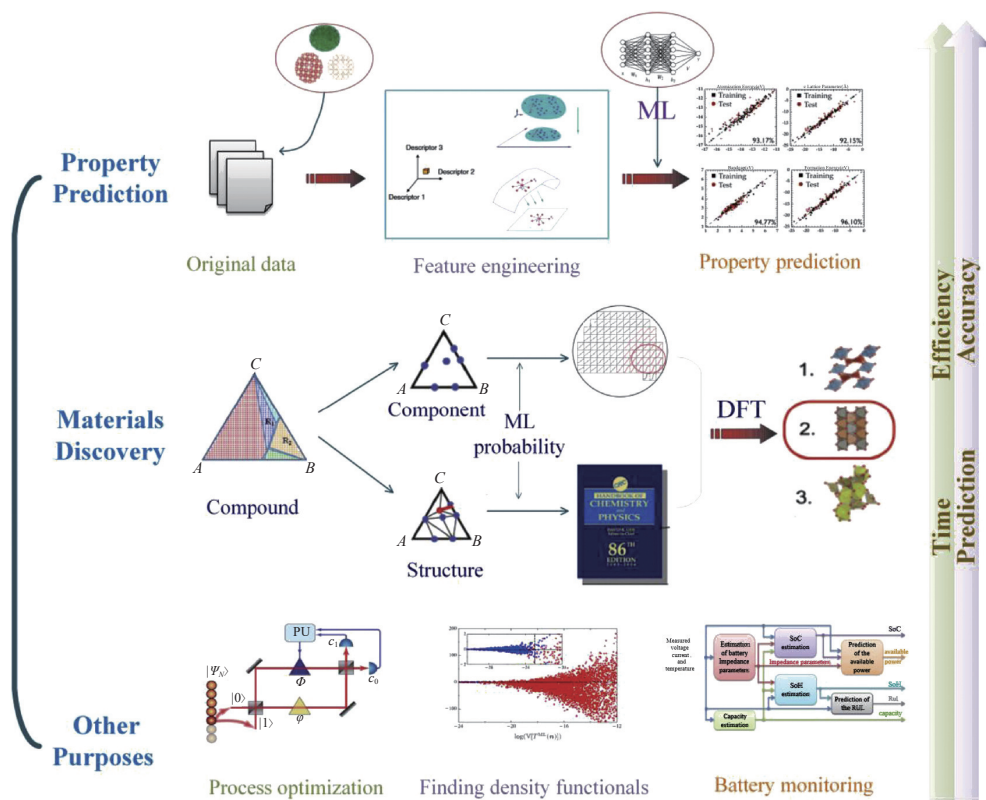


图6 机器学习方法在材料科学中的应用^[19]

机器学习系统构建分为3个步骤:样本构建、模型构建和模型评估。样本构建时,原始数据由计算模拟和实验测试获得,所以选择合适的特征进行机器学习是非常重要的。好的特征应该是能够允许不同的模

型提取其中的关键信息进行结构特征的描述。同时选择合适的机器学习算法也是构建机器学习的关键步骤,因为不同的机器学习算法会采用不同的规则来处理输入和输出的关系,对最终所确定的共同特征以及

重要特征需要多个模型进行训练以提高最终所得特征的准确性,排除某个模型对于具体特征的偏好^[20]。常用的几种机器学习算法分为概率估计、回归、聚类和分类。概率估计主要适用于新材料的发现,而回归、聚类和分类应用于微观和宏观上的材料性能预测^[19]。Xue 等^[21]提出了将机器学习、实验设计以及实验反馈结合的方法,以便加速发现目标合金。如图 7 所示,为寻找极低热滞特性的新型组分镍钛基形状记忆合金,选择 22 个初始样本数据进行机器模型的训练,对 80 多万种成分合金预测其转变迟滞温度,通过使用全局优化和推理进行开发和探索之间的平衡,最终在 9 个反馈回路的执行后,合金的转变迟滞温度性能提升了 40%。整个过程加速了寻找具有所需性能材料的过程,从而显著减少昂贵和耗时的实验次数。

Ren 等^[22]将机器学习与高通量实验相结合,增

加数据样本,进一步指导材料的研发设计。研究人员利用 5000 多条非晶合金的相关数据,训练了随机森林模型,进而指导 Co-V-Zr 体系的设计。利用高通量实验方法观测的结果与预测的结果非常吻合,仅在预测的精确成分存在一定的差异,再利用这些差异重新训练机器学习模型,进而大大提高了预测的准确性,然后进一步指导 Co-V-Zr 体系的优化。Wen 等^[23]对 Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni 系统采用机器学习、实验设计和实验验证相结合的策略,最终确定硬度最高的高熵合金成分。通过机器学习建立目标属性与描述符的映射关系,新合成的 42 种合金中,有 35 种合金的硬度值要大于所训练得到的硬度值,同时有 17 种合金实验所获得的硬度要比训练所得到的硬度值提高 10% 以上。这种方法对于金属玻璃和高温合金有比较大的适用性。

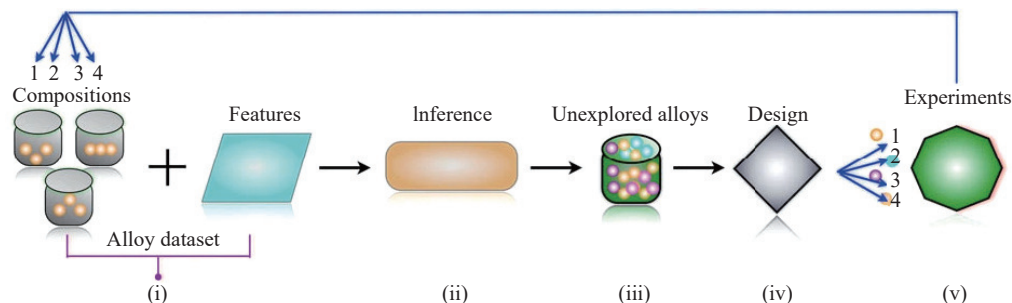


图 7 镍钛基记忆合金的设计流程图^[21]

结束语

对于庞大的高熵合金成分体系,在无限的组合空间中开发高性能新型高熵合金是非常有必要的,结合特定的目标和理论计算是筛选新型、多功能高熵合金的重要方法。高通量制备技术在很大程度上加速合金成分的筛选,缩短了试验周期,节省了成本。而机器学习不仅可以挖掘之前已经存在的数据价值,还能有效地指导实验,进而预测出更准确的目标合金。随着计算与实验数据的不断增多,机器学习预测的准确性也在不断提高。在未来高熵合金的研究中,机器学习将会逐渐向深度学习发展。因此,对于未来高熵合金的发展,我们期望能够将更广阔的组合实验方法与机器学习及计算结合起来,更有效地研究和发现具有优异性能的目标合金。

参考文献

- [1] Cantor B, Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Prog Mater Sci*, 2021, 120: Art No. 100754
- [2] 张勇. 高熵合金的发现和发展. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 45(6): 711
- [3] George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 515
- [4] Zhang C, Zhang F, Chen S L, et al. Computational thermodynamics aided high-Entropy alloy design. *JOM*, 2012, 64(7): 839
- [5] Zhang F, Zhang C, Chen S L, et al. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*, 2014, 45: 1
- [6] Yeh J W, Chen S K, Lin S. J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [7] Li Z M, Ludwig A, Savan A, et al. Combinational metallurgical synthesis and processing of high-entropy alloys. *J Mater Res*, 2018, 33(19): 3156
- [8] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M J, et al. Non-equiatom high

- entropy alloys: approach towards rapid alloy screening and property-oriented design. *Mat Sci Eng A*, 2015, 648: 183
- [9] Li W D, Xie D, Li D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2021, 118: Art No. 1000777
- [10] Borkar T, Gwalani B, Choudhuri D, et al. A combinatorial assessment of $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ ($0 < x < 1.5$) complex concentrated alloys: microstructure, microhardness, and magnetic properties. *Acta Mater*, 2016, 116: 63
- [11] Moorehead M, Bertsch K, Niezgoda M, et al. High-throughput synthesis of Mo–Nb–Ta–W high-entropy alloys via additive manufacturing. *Mater Design*, 2020, 187: Art No. 108358
- [12] Akbari A, Balk T J. Combinatorial thin film screening to identify single-phase, non-equiatomic high entropy alloys in the MnFeCoNiCu system. *MRS Commun*, 2019, 9(2): 750
- [13] Shang G F, Jiang L, Liu Z Z, et al. High-throughput experimental study on the microstructural and compositional variations of mechanical properties for AlCoCrFeNi high entropy alloys. *J Alloy Compd*, 2022, 917: 1
- [14] Zhao L, Zhou Y X, Wang H, et al. High-throughput synthesis and characterization of a combinatorial materials library in bulk alloys. *Metall Mater Trans A*, 2021, 52(4): 1159
- [15] 赵鼎祺, 乔珺威, 吴玉程. 机器学习辅助高熵合金设计的研究进展. *中国材料进展*, 2021, 40(7): 508
- [16] 文成. 基于机器学习的高熵合金成分设计与性能优化[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2022
- [17] Senkov O N, Miller J D, Miracle D B, et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nat Commun*, 2015, 6: 6529
- [18] Wu Q F, Wang Z J, Hu X B, et al. Uncovering the eutectics design by machine learning in the Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy system. *Acta Mater*, 2020, 182: 278
- [19] Liu Y, Zhao T L, Ju W W, et al. Materials discovery and design using machine learning. *J Materiomics*, 2017, 3(3): 159
- [20] Zhang Y, Wen C, Wang C X, et al. Phase prediction in high entropy alloys with a rational selection of materials descriptors and machine learning models. *Acta Mater*, 2020, 185: 528
- [21] Xue D Z, Balachandran P V, Hogden J, et al. Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design. *Nat Commun*, 2016, 7: Art No. 11241
- [22] Ren F, Ward L, Williams T, et al. Accelerated discovery of metallic glasses through iteration of machine learning and high-throughput experiments. *Sci Adv*, 2018, 4(4): 1566
- [23] Wen C, Zhang Y, Wang C X, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property. *Acta Mater*, 2019, 170: 109
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52001271)
- 作者简介: 张红敏 (1998—), 女, 2020 年本科毕业于烟台大学, 现为烟台大学精准材料高等研究院硕士研究生, 主要研究方向是 NiCoCrFe 系高熵合金的高通量制备与性能研究。通信地址: 山东省烟台市莱山区烟台大学精准材料高等研究院; E-mail: zhanghongmin@s.ytu.edu.cn。
- 陈淑英 (1988—), 女, 烟台大学精准材料高等研究院副教授、硕士研究生导师, 2011 年本科毕业于济南大学, 2014 年硕士毕业于北京科技大学, 2019 年博士毕业于美国田纳西大学, 后赴美国匹兹堡大学进行博士后研究工作。主要从事高性能金属材料的高通量设计与研发, 金属材料的成分设计、微观组织与力学性能优化, 金属材料的蠕变与疲劳性能等研究。发表论文 40 余篇, 包括 *Acta Materialia*、*Scripta Materialia*、*Journal of Materials Research and Technology*、*Journal of Materials Science & Technology* 等。通信地址: 山东省烟台市莱山区烟台大学精准材料高等研究院; E-mail: sychen2014@gmail.com。