

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202304054

www.dxhx.pku.edu.cn

## 高熵合金成人礼

陈颂阳<sup>2</sup>, 王璐<sup>2</sup>, 邱晓清<sup>1</sup>, 李文章<sup>1</sup>, 程新园<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>中南大学化学化工学院, 长沙 410083<sup>2</sup>中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410083

**摘要:** 20世纪90年代, 针对与传统合金设计理念大相径庭的多主元合金的研究悄然展开。2004年, 高熵合金的概念正式被提出, 这类合金所具备的耐高温、耐磨、耐腐蚀、抗辐照等性能远非传统合金体系可比。目前, 高熵合金的研究已经成为合金领域的研究热点, 研究过程中应用到溶液热力学理论、相平衡理论等物理化学知识。本文对多种应用材料拟人化, 以成人礼的形式, 呈现四类高熵合金的研究近况。

**关键词:** 物理化学; 高熵合金; 混合熵

**中图分类号:** G64; O6

## High Entropy Alloy: An Enthralling Journey of Maturation

Songyang Chen<sup>2</sup>, Lu Wang<sup>2</sup>, Xiaoqing Qiu<sup>1</sup>, Wenzhang Li<sup>1</sup>, Xinyuan Cheng<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China.<sup>2</sup> Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China.

**Abstract:** In the 1990s, a revolutionary approach to alloy design emerged, diverging from traditional methods, known as multi-principal alloys. A decade later, the concept of high entropy alloys (HEAs) took center stage, showcasing properties such as exceptional high temperature resistance, wear resistance, corrosion resistance, and radiation resistance that far surpassed those of conventional alloys. Today, HEA research has become a focal point in the field of alloys. This paper presents the research status of various materials through a captivating coming-of-age ceremony, personifying different application materials. Moreover, it delves into the physical and chemical knowledge underpinning the research process, including solution thermodynamics theory and phase equilibrium theory. Through the lens of a coming-of-age ceremony, the paper highlights the distinctive characteristics and research progress of four intriguing types of high entropy alloys.

**Key Words:** Physical chemistry; High entropy alloys; Mixed entropy

自青铜铁器时代以来, 合金家族已有几千年的历史。大多数合金家族的成员都是以一种或两种主要元素作为基因, 例如合金钢是Fe元素和C元素的结合, 并在此基础上使用合金特有的基因编辑技术, 加入其他元素基因, 以提高合金的性能。但近年来, 合金家族的成员们都逐渐遇到了自己难以突破的瓶颈。20世纪90年代, 得益于热力学上的高熵效应<sup>[1]</sup>, 高熵合金(HEAs)应运而生。溶液体系热力学理论的知识告诉我们, 理想溶液混合过程, 熵值增加,  $\Delta_{\text{mix}}S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + \cdots)$ , 混

收稿日期: 2023-04-18, 录用日期: 2023-07-07; 网络发表: 2023-08-18

\*通讯作者, Email: xycheng@csu.edu.cn

基金资助: 中南大学本科生教育改革实践类项目(2021KCSZ051); 中南大学教育教学改革研究项目(2021jy069); 2021年度中南大学金课建设项目

合吉布斯自由能会相应降低,  $\Delta_{\text{mix}}G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + \dots)$  [2]。高混合熵会降低 $\Delta_{\text{mix}}G$ , 在所有可能形成的相中, 固溶相的 $\Delta_{\text{mix}}G$ 是最低的。因此高混合熵会促进合金的无序化, 由多主元合金形成的简单固溶体结构, 成员之间相容性更高, 结构往往更稳定[3]。

但根据传统合金的经验, 在多主元合金体系中将会形成大量的金属间化合物或其他复杂相[4]。高熵合金的提出被认为是离经叛道而备受质疑。

然而就在2004年的一个晚上, 体内蕴含着五种等比例金属基因的多主元合金——高熵合金(HEC)[3]在熔炼炉里发出了第一声啼哭, 叶均蔚教授充满了期待和好奇, 眼神中还带有一丝不确定, 但更多的是兴奋和激动!

高熵合金, 在这一天, 成功问世, 在质疑中开始成长!

.....

一晃十八年过去了, 高熵合金的小辈们在2023年迎来了他们的成人礼。

这一天, 锣鼓喧天, 鞭炮齐鸣, 各家各系, 西装长裙。

镁铝合金作为合金家族最靓丽的风景线, 身着银白色礼裙, 站上了舞台, 卓越的身姿引得不少人尖叫欢呼。她走到舞台中央站定, 先向台前鞠了一躬, 不紧不慢地开始了今天的主持: “星辰不问赶路人, 时光不负追梦人。高熵合金的孩子们, 很荣幸能作为你们成年这一天的引路人。你们每一位成员都是我们合金家族的骄傲, 希望你们能汲取九万里风鹏正举的力量, 在未来的每一天都能取得进步, 也预祝各位今天能赢得更多的掌声!” 现场热烈的掌声如浪涛般经久不息。

“让我们有请今天第一位少年——耐磨高熵合金。”耐磨高熵合金整了整领带, 一遍又一遍地梳理自己的大背头, 满意地对着镜子里的自己打了个响指, 大步流星跨上舞台, 向大家挥手道: “大家好, 我是耐磨高熵合金, 我拜于钛合金和铁合金[5,6]老先生门下, 学习了多年的金属切割本领, 练就了一身耐磨耐高温的硬本领。不仅如此, 仰仗于高熵效应, 在切割过程中, 温度上升带来的互溶性提高还能让我的肌肉更有型和有力!”

说着, 他脱下外面的氧化西装, 开始展现自己的绝活, 对一块硬质合金就开始了雕刻。随着刀头的极速旋转, 场上的温度越来越高, 耐磨高熵合金的身体也微微发红, 但他八块腹肌和肱二头肌周围的线条肉眼可见地清晰了, 吸引了一众姐妹们的尖叫与欢呼。

“高温难熔合金始终是航空航天的一块心病, 钨合金和钼合金两位前辈一直在默默探索[7]。但是两位先生虽然身形略显瘦削, 重量却一点不轻, 这也限制了他们在航空航天领域的发展。高熵合金在兼顾两位优点的同时通过替换部分基因, 实现减肥的功效。让我们有请难熔高熵合金闪亮登场。”

突闻入场口一声响亮的大喊: “耐磨大哥身材还是那么健硕!” 但见一人, 面庞黧黑, 一双炯炯有神的眼睛里闪烁着严肃而坚毅的目光, 身着军绿色军装, 身型挺拔, 迈着矫健的步伐走上了舞台, 在耐磨合金身边站定, 好似一块磐石。耐磨高熵合金略微有些惊讶地说道: “难熔合金兄弟, 真是稀客啊, 我还以为你赶不回来了。”

难熔高熵合金依然保持着英姿飒爽的立正姿势, 略表歉意: “平日里工作繁忙, 确实回来得少, 但成人礼还是一定要回来的! 大家好, 我是难熔高熵合金[8], 在国家航空航天基地工作, 所以不常回家。如大家所知, 火箭发射升空过程中, 发动机转得非常快, 这导致不少前辈承受不了工作环境而被迫退出。为了帮助发动机兄弟可以成功完成任务, 我应征入伍, 加入航空航天基地。自2006年参军以来, 我在钨合金、钼合金等多位前辈的指导下, 已经学习锻炼16年。在1500 K温度以上的环境中, 我依然能坚毅不倒, 甚至充满活力圆满完成任务。”难熔高熵合金对着几位长辈行了举手礼, 几位长辈也笑着点了点头。他继续说道: “2022年11月, 由航天科技集团一院研制的长征二号F运载火箭成功将神舟十五号载人飞船送入太空(见图1), 圆满完成了中国空间站在轨建造阶段的最后一次发射任务[9]。这其中, 有铝合金、镁合金等前辈的卓越贡献。目前我也跟着铝合金、镁合金两位前辈学习新的减重技能, 希望能借助两位前辈的经验, 成为新一代航空航天材料的主力军! 也为钨合金和钼合金前辈实现太空梦!”



图1 神州十五号发射<sup>[10]</sup>

铝合金赞许地点点头，镁合金也露出了微笑，虽然他曾竭力反对高熵合金的诞生，认为那是过去几千年合金发展经验的亵渎，但难熔高熵合金的表现在过去18年里一步一步地征服了他。目前镁合金、铝合金和高熵合金的后辈们在各个领域都有不同程度的合作、交流和沟通，未来，他们也将带领着合金家族重整旗鼓，走向下一个顶峰。

“接下来要上场的，是我们的化妆师，他就是高熵合金涂层。”

高熵合金涂层刚刚还躺在椅子上打盹，听到自己的名字，立刻收起困倦，带着瓶瓶罐罐走上台。他整理了身上的装备，鞠了一躬，热情地说道：“各位爷爷奶奶叔叔阿姨哥哥姐姐们，大家上午好！我叫高熵合金涂层，今天工作比较多，忘记卸下了身上的化妆品。我这些装备的发展大多都建立在同胞们的基础上，更离不开大家的鼎力相助。别看我身材这么瘦小，我的本领可大着呢！我化的妆可以让兄弟们更加好看、能力更强，更兼顾其他意想不到的能力。我和耐磨高熵合金哥哥很早就有合作，在我的帮助下，合金刀头可比原来厉害多了<sup>[11]</sup>，而且就像耐磨高熵合金哥哥所说的，温度越高我的结构就越稳定，也能提供更优异的性能。虽然我还没有实现全面应用，但我可是极限雕刻切割条件下的不二之选。”台下渐渐地赞叹纷纷。

高熵合金涂层的脸上充满了藏不住的神气：“不仅如此，我们还可以作为核燃料和高压容器的熔覆材料、硬质合金等材料的焊接钎料、铜与硅介质材料的扩散阻挡层等。我们未来的市场可大了！”说着，还比了个夸张的手势。

这时主持人镁铝合金感叹道：“再多的石油也会有燃烧殆尽的一天，再多的煤炭终有用完的一天，新能源始终是当今能源领域的研究前沿，而可控核聚变正是无尽能源的一大重点研究方向。实现可控核聚变的条件十分苛刻，硬件要求极高，这一点我们的钒合金<sup>[12]</sup>先生深有体会，我们的抗辐照高熵合金朋友也正在这一领域进行探索。”

抗辐照高熵合金环顾四周，转了一圈，左手撑起了腰杆，徐徐道：“核聚变不仅属于清洁能源，污染小，而且每千克原料放出的能量是核裂变的四倍。这么庞大的能量没有一个能装的容器那可怎么行？我荣幸被赋予这一难题的攻克<sup>[13]</sup>！身为高熵合金系的我，在高温下的稳定性已经由前几位哥哥介绍过了，而最近我可是经历了高剂量金离子辐照，不仅没有高强度损伤，还能优秀地完成任务。”

台下掌声雷动，几位德高望重的家族长老眼里也闪着金光，可控核聚变的意义是不言而喻的，而这一技术的突破也必将使得合金家族一举站上材料领域金字塔塔尖的位置。

“不过，”一声转折，让会场瞬间安静了下来，“核聚变产生的辐射多为中子辐射，当前我们还是以离子和电子辐照为主进行测试<sup>[14]</sup>，中子辐照的实验我还没尝试过，但我一定会努力达到能承载核聚变反应的要求。在成人礼之后，我也会肩负起我的使命，有一分光发一分热！”

.....

越来越多高熵合金的成员们上台介绍了自己的发展和目标，也宣誓了自己成年后的志向与目标。今日他们相聚于此，明天他们就将各奔东西，去美国橡树岭国家实验室、劳伦斯伯克利实验室、麻省理工学院，去日本东北大学，去中国中南大学继续学习深造。未来他们或许都要面对着形成机理的未知而导致的无法确切定义与分类、性能的不可预测导致的计算模拟难、成本超出预期导致的工业应用难、超高温(1800 K以上)导致的高熵合金开发难、高熵效应导致的热力学相分解计算难等一系列难题<sup>[15]</sup>，但今天的他们是十八岁意气风发的小伙子，是合金家族走出开发瓶颈的一大希冀。

最后，高强钢前辈上台做了结束语：“今天很高兴看到这么多年纪轻轻能力不凡的高熵合金年轻一辈，真是‘长江后浪推前浪’。我学习了他们的高熵设计理念，也做了一些工作新尝试，发现用新的思路设计我们这些老骨头<sup>[16]</sup>，也有新发现。我们合金家族的成员要相互学习，共同进步。祝今天成年的高熵合金年轻一代，春风得意马蹄疾，一日看尽长安花！”顿时会场响起一阵热烈而持久的掌声，如一团熊熊燃烧的火焰，照亮每一位合金家族成员的心灵。

年轻的高熵合金，不一定是未来合金家族的唯一出路，但如白春礼教授<sup>[17]</sup>在21世纪元年所展望的那样：“国民生活质量的提高将得益于化学的发展，在化学的支撑下，我国的国民经济将更上一个新的台阶！”高熵合金的发展也必将为化学材料领域提供新的成果，助力材料在机械制造、海洋工业、核能发电、航空航天、轨道交通等行业大放异彩！

## 参 考 文 献

- [1] 季承维, 马爱斌, 江静华. 材料导报, **2020**, 34 (19), 19094.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 259–260.
- [3] Yeh, J. W.; Chen, S. K.; Lin, S. J.; Gan, J. Y.; Chin, T. S.; Shun, T. T.; Tsau, C. H.; Chang, S. Y. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6 (5), 299.
- [4] Greer, A. L. *Nature* **1993**, 366.
- [5] 杨晓江, 白敏, 张大勇, 李杨, 吕耀强, 刘志卫. 热加工工艺, **2021**, 50 (21), 7.
- [6] 张新, 林小辉, 高选乔, 薛建嵘, 杨毅超, 常恬. 粉末冶金工业, **2022**, 32 (3), 18.
- [7] Chuang, M. H.; Tsai, M. H.; Wang, W. R.; Lin, S. J.; Yeh, J. W. *Acta Mater.* **2011**, 59 (16), 6308.
- [8] Senkova, O. N.; Wilks, G. B.; Miracle, D. B.; Chuang, C. P.; Liaw, P. K. *Intermetallics* **2010**, 18 (9), 1758.
- [9] 胡蓝月. 建造天宫, “神箭”的终极一战. 中国航天报, 2022-11-30 (002).
- [10] 付毅飞. 神舟十五号载人飞船发射取得圆满成功 空间站关键技术验证和建造阶段12次发射任务全部完成. 科技日报, 2022-11-30 (5).
- [11] Han, X.; Niu, M.; Yang, Y.; Zhang, C.; Meng, X.; Li, Z.; Wang, T. *Nucl. Fusion* **2022**, 62 (12), 126010.
- [12] Pogrebnjak, A. D.; Yakushchenko, I. V.; Bagdasaryan, A. A.; Bondar, O. V.; Rehberg, R. K.; Abadías, G.; Chartier, P.; Oyoshi, K.; Takeda, Y.; Beresnev, V. M.; et al. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 147 (3), 1079.
- [13] 夏松钦, 杨潇, 张勇. 新型抗辐照多基元合金的研究展望//中国核学会2015年学术年会论文集第5册. 中国核学会2015年学术年会, 绵阳, 2015年9月21日. 绵阳, 2015: 8.
- [14] 靳柯, 卢晨阳, 豆艳坤, 贺新福, 杨文. 材料导报, **2020**, 34 (17), 17018.
- [15] 梁秀兵, 万义兴, 莫金勇, 张志彬, 胡振峰, 陈永雄. 科技导报, **2021**, 39 (11), 96.
- [16] Wang, Z. W.; Lu, W. J.; An, F. C.; Song, M.; Dirk, P.; Dierk, R.; Li, Z. M. *Nature Commun.* **2022**, 3598.
- [17] 白春礼. 大学化学, **2000**, 15 (2), 1.