

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20240202

热力学远平衡条件下制备金属新材料

李松, 于艺弘, 秦高梧

(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 传统金属材料的制备大都在近热力学平衡条件下进行, 制备过程存在多个耦合的子过程限制了结构调控的空间. 在时空维度上精确调控系统热力学参量, 使材料体系处于远平衡区, 有望通过动力学解耦子过程获得超越平衡相图预测范围的独特成分和微观结构, 开辟材料制备的新路径. 基于这一原理, 研究者已成功开发了超快热处理、焦耳热制备、碳热冲击等远平衡制备技术, 借此发现了多种具有优异性能的新型金属结构材料或功能材料. 围绕远平衡金属材料制备的原理和策略, 重点阐述从时间和空间上控制热力学条件的方法, 深入探讨其在新材料开发中的应用前景, 不仅深化了对非平衡过程本质的认识, 也为突破传统材料性能极限提供了创新性的设计思路.

关键词: 非平衡态; 热力学远平衡; 动力学路径; 超快速合成; 新材料

中图分类号: TB 31 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)08-0057-20

Fabricating Novel Metallic Materials Under Thermodynamic Far-from-Equilibrium Conditions

LI Song, YU Yi-hong, QIN Gao-wu

(School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Song, E-mail: lis@neu.edu.cn)

Abstract: The preparation of traditional metallic materials is mostly carried out under near-thermodynamic equilibrium conditions, where the interplay of multiple coupled sub-processes within the material limits the formation of ideal microstructures. By precisely regulating the rapid evolution of system thermodynamic parameters across the spatiotemporal dimensions, the material systems can be driven far from thermodynamic equilibrium. This dynamic decoupling of sub-processes enables novel pathways for the evolution of material composition and structure, facilitating the realization of unique microstructures and compositions that transcend the predictions of equilibrium phase diagrams. Guided by this principle, researchers have successfully developed far-from-equilibrium preparation techniques, such as ultrafast heat treatment, Joule heating preparation, and carbothermal shock. These methods have led to the discovery of various novel metallic materials with excellent properties. Principles and strategies for far-from-equilibrium metal material fabrication, focusing on the methods of controlling thermodynamic conditions in spatiotemporal dimensions. Furthermore, it delves into the application prospects of these techniques in the development of new materials, not only deepening the understanding of the nature of non-equilibrium processes but also providing innovative design paradigms for surpassing the performance boundaries of conventional materials.

Key words: non-equilibrium state; thermodynamic far-from-equilibrium; dynamic pathway; ultra-fast synthesis; new materials

材料合成和制备策略的开发是材料科学领域的重要研究方向之一. 通过精确操控原子运动

收稿日期: 2024-11-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3812903); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2202012).

作者简介: 李松(1979—), 男, 山东济宁人, 东北大学教授, 博士生导师; 秦高梧(1970—), 男, 江苏盐城人, 东北大学教授, 博士生导师.

构筑特定结构,可赋予材料满足多样化应用需求的功能特性.例如:在纳米催化领域,调控催化剂颗粒尺寸、原子排序、暴露晶面指数等结构参数以优化反应分子和活性中心的相互作用,已成为提升电能与化学能转化效率的热点研究主题^[1-3];在合金结构材料体系中,发展微纳尺度异构化策略可同步提升强度与韧性^[4].为满足材料功能多样性的需求,学术界发展出包括自上而下和自下而上的多种制备方法,在结构材料和功能材料领域构建了具有丰富组成、形貌、尺寸和微观结构的材料体系,为推动现代技术进步提供了重要的物质基础^[5-6].然而值得注意的是,现有材料体系大多在近平衡的热力学条件下制备,一定程度上限制了对材料新型结构和成分的探索空间^[7].

近年来,科研工作者们通过将制备条件推向更加远离平衡态的热力学区间,开创了极端条件下结构演化的新路径^[8].超快合成^[9]、焦耳脉冲速热^[10]、碳热冲击^[11]、极端温度梯度^[12]和快速凝固^[13]等多种极端条件制备新策略的提出,不仅成功获得了具有非平衡态结构特征的新材料体系,更深化了对远平衡过程基础科学理解.远平衡材料制备策略通过创造极端条件突破材料制备过程的热力学限制,为制备传统方法难以得到的新型材料提供了可能,标志着材料制备科学进入了新的范式发展阶段.

材料制备过程往往涉及多个相互影响的子过程,这些子过程间的竞争与协同决定了材料的最终结构与性能特征^[14].远离平衡态的热力学条件有望解耦相互纠缠的子过程,促进材料结构朝获得期待性能的方向演化^[8].Yao等^[7]通过调控温度这一关键热力学参数,成功实现了合金化与颗粒生长这两个子过程的解耦.通过亚秒内快速加热至1500 K以上的高温,制备出成分均匀的纳米合金颗粒,有效解决了传统近平衡条件下合金化和纳米化难以兼容的难题.值得注意的是,该方法甚至可突破热力学平衡固溶度的限制,实现互不固溶金属组元的合金化制备^[7].Zhu等^[15]发明“双冷场”凝固技术,在凝固热顶部浸入同成分合金线材,利用溶解吸热效应耗散锭坯中心的凝固潜热,成功制备出初生相细小、成分偏析显著降低的铝合金铸锭,提供了协同控制大尺寸铝合金铸锭晶粒尺寸与成分均匀性的新途径^[16].尽管上述研究的温控方向不同(升温或降温),但其在解耦关键子过程上异曲同工,所构筑的远平衡条件在促进有利过程的同时抑制不利因素,最终实

现非平衡微观结构的动力学捕获.远平衡(far-from-equilibrium, FFE)制备技术展现出的独特优势,显著拓展了材料设计和功能创新的空间与机遇^[17].

本文系统梳理金属材料远平衡制备领域中的最新研究进展,旨在为材料设计与制备新方法的开发提供理论参考,推动材料科学领域的创新发展.需要指出的是,尽管相关研究已取得显著进展,远平衡材料制备的理论体系尚未建立.本文尝试以金属材料体系吉布斯自由能变化调控为核心,探讨通过温度变化(ΔT)、偏置电势差(ΔU)等热力学参数构建远平衡热力学条件的技术原理,为面向功能需求的材料制备方法设计提供可借鉴的理论框架.同时,本文也从挑战与机遇等多个维度分析了FFE材料的应用前景.

1 远平衡(FFE)过程的基本原理

材料在其功能使役周期的时间尺度上处于相对平衡态,即占据自由能图中的局部或全局最小值的亚稳态或稳定态^[7].因此,材料制备的本质,可以看作是施加非平衡热力学条件驱动原子系统向这些平衡态(或亚稳态)动态演化过程的基本原理,如图1所示.其中: $\Delta G, \Delta G'$ 分别为远平衡和近平衡过程的吉布斯自由能变化; E_a, E'_a 分别为远平衡和近平衡过程的活化能; n 为参与反应的电子数; F 为法拉第常数; ΔH 为焓变; U 为电压; T 为温度.该演化过程往往包括多个相互纠缠的原子运动子过程^[18-20].无论是前驱体向产物的转变还是相变过程,系统的吉布斯自由能(G)始终是决定其最终状态的核心参量,受温度、压力和电势等热力学参数的显著影响.值得注意的是,材料体系在制备过程中通常会经历一系列的亚稳态演化,其最终结构取决于各子过程动力学的竞争机制.在传统的材料制备过程中,系统多数时间处于接近平衡态的近平衡区,系统对环境热力学的响应可以用线性不可逆热力学理论描述,即热流、原子扩散流等系统中各种热力学通量与引起它们的热力学驱动力(如温度梯度、化学势梯度)之间存在线性关系.

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (1)$$

式中: L_{ik} 为表征热力学驱动力 X_k 对热力学通量 J_i 影响程度的唯象系数; i, k 下标序号用于区分参量.

在线性响应的近平衡区,系数 L_{ik} 遵循昂萨格

倒易关系,即 $L_{ik}=L_{ki}$,意味着不同子过程之间存在固有耦合.以纳米合金催化剂为例,其性能优化要突破比表面积最大化与合金组分均匀化的相互制约矛盾,比表面积最大化要求抑制颗粒生长以暴露更多活性位点,合金组分均匀化则需促进元素扩散实现均匀合金化以利用电子效应和几何效应提升本征活性.传统自下而上的溶液法合成主要在近平衡条件下进行,金属盐前驱体的还原、合金化以及纳米颗粒的生长等子过程的动力学行为受温度条件的影响,难以实现独立调控^[21-23].高温处理虽有利于元素均匀分布的合金化,但会加速热流驱动的 Ostwald 熟化(奥斯特瓦尔德熟化,即大颗粒通过溶解小颗粒生长变大的一种热力学驱动过程),从而降低比表面积^[24-25].在耦合机制的约束下,一个子过程的优化往往以牺牲另一子过程为代价,导致材料科学中存在大量的性能指标间的倒置关系,严重制约了材料性能的优化.究其原因,在于材料制备并非简单的混合与加热过程,而是受热力学支配的复杂动力学系统.因此,解耦相互纠缠的子过程并选择性地控制材料结构演化路径,成为获得特定结构和功能特性的关键^[17].

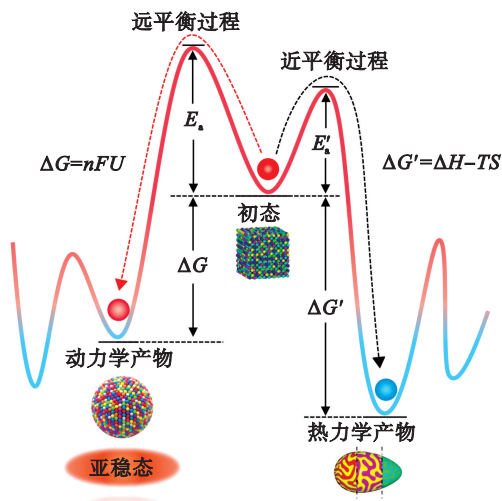


图1 材料结构演化过程的能量变化

Fig. 1 Energy evolution during the structural transformation of materials

远平衡过程特指系统在持续能量输入驱动下,跨越近平衡线性响应区进入非线性动力学主导的非平衡态演变过程.这一概念与近平衡态过程形成对照,在自然界和材料体系中普遍存在^[26].提出耗散结构理论的著名物理学家普利高津(I. Prigogine)曾指出“远平衡乃有序之源^[27]”.当制备材料的系统处于远离平衡的热力学条件时,

热力学驱动力与通量之间的线性关系被打破,昂萨格倒易关系不再成立, J_i 变为 X_k 的复杂非线性函数.这种对称性的破缺从根本上为解耦相互纠缠的子过程提供了可能.

从热力学角度分析,材料系统的热力学状态由吉布斯自由能(G)决定:即 $G=H-TS$ (H, S, T 分别为体系的焓、熵和温度).当施加偏置电势差(ΔU)时, G 可以表示为 $G=H-TS+nF\Delta U$.通过在时间或空间维度上构建热力学参数梯度,可有效调控系统至远平衡态,从而显著提升特定子过程的动力学速率.为定量描述上述材料制备过程中的远平衡状态,引入无量纲参数.以材料内部存在的扩散过程为例,将外部驱动过程的速率与内部扩散速率之比定义为佩克莱数(Peclet number).

$$Pe = \frac{Lv}{D} \quad (2)$$

式中: L 为特征长度; v 为外部过程的特征速率, D 为扩散系数.

当 $Pe \ll 1$ 时,材料系统有足够的时间通过扩散响应外部变化,处于近平衡区;当 $Pe \gg 1$ 时,外部驱动的过程远快于材料内部扩散的弛豫过程,系统处于远平衡区.以热脉冲的超快热处理为例,通过创造温度的时间梯度在毫秒级脉冲中合成高熵合金纳米颗粒.可以定义2个独立的佩克莱数,一个是与原子扩散及颗粒粗化相关的原子佩克莱数(Pe_M),另一个是与热量传递相关的热佩克莱数(Pe_T).通过极高的升温速率使 $Pe_T \gg 1$,从而在极短时间内将原子激活形成合金;然而,由于作用时间极短,不足以让原子通过长程扩散实现颗粒长大,相当于有效控制了原子扩散相关的动力学过程,实现了合金化与颗粒生长两个子过程的解耦.Yao等^[7]发展的碳热冲击法即为典型案例,通过毫秒级高温脉冲($T > 1500$ K)成功合成高熵合金纳米颗粒.高温环境理论上会促进颗粒粗化,但极短的作用时间有效抑制了纳米颗粒熟化长大过程,足够使5~8种元素以等摩尔比合金化,最终实现纳米尺寸与高熵合金化的协同控制^[14].需要强调的是,远平衡过程的判定不应局限于极端条件的简单经历,而应基于两项关键标准:①过程是否表现出非线性动力学响应特征,由外部施加的极端条件(如超高升降温速率、极大温度梯度等)所主导的动力学过程,其特征时间远小于材料内部的本征弛豫时间;②材料性能或微观结构是否源于远平衡条件的独特作用机制.只有当材料特征与远平衡过程存在明确的因

果关联时,方可将其归入远平衡制备的范畴.通过在时间或空间维度上构建巨大的热力学参数梯度,可以将系统驱动至远平衡态,选择性地加速或抑制特定子过程,从而在动力学上实现传统方法难以获得的非平衡微观结构,为材料设计和功能创新提供了前所未有的机遇.

2 远平衡(FFE)制备和加工技术在结构材料中的应用

2.1 时间维度(超短时)的温度控制

作为热力学系统的核心控制参数,温度通过两种基本路径主导材料结构演化,既可以通过吉布斯自由能方程直接决定系统的相平衡状态,又能通过 Arrhenius 关系式调控原子扩散动力学过程,从而深刻影响材料的平衡态结构及制备过程.在传统金属材料加工过程中,通过淬火、回火等常规热处理工艺调节温度-时间历程,已成为控制材料宏观性能的成熟手段.随着极端制造技术的发展,人们有能力对更高时空精度的温度场进行调控,将系统不断推向远平衡态.温度场的时空分布特征显著影响材料最终结构,在空间维度上,温度梯度可诱导元素偏析、相变梯度等非均匀结构^[28];在时间维度上,快速升降温过程通过动力学冻结效应可获得亚稳态结构^[29].因此,合理设计时间和空间温度梯度对于精确调控材料结构至关重要.

从温度控制的时间维度考虑,传统近平衡方法无论加热还是冷却均以较低速率进行,说明时间梯度较小^[30].在时间维度上增加温度梯度或制造热脉冲能够创造远平衡所需的热力学条件,有可能实现对材料微观结构的精确调控.脉冲加热通过构建陡峭的时间温度梯度调控材料结构演化过程,高温提供强大的热力学驱动力,瞬时限制原子扩散,实现对固体纳米材料生长过程的动力学控制.原子扩散速率受温度的影响可用 Arrhenius 方程描述.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

式中: D 是扩散系数; D_0 是指前因子; ΔE 是扩散活化能; k_B 是玻尔兹曼常数.

当施加瞬时高温脉冲时,原子获得短暂的高扩散能力窗口,此时体系快速趋向亚稳态结构;在随后的温度骤降过程中,因原子扩散速率显著减慢使高温结构得以保留,因而实现了对固体纳

米材料的动力学控制.实现上述过程的关键是实现脉冲加热,主要的技术包括电磁感应、高能脉冲电流、激光加热等,能够轻易实现超过 $100\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的快速加热^[31-32].近年来,脉冲加热技术的快速进步不但推动了远平衡材料的基础科研,大幅开拓了材料结构调控的空间,在形成析出物、晶界、高熵相、亚稳相、单原子或超小结构等方面具备独特优势,而且还通过与智能制造、精确控制等技术融合,更广泛地应用于高端制造领域.

在金属结构材料领域,由于传统强化和应变硬化微观机制均与位错有关,金属结构材料强度提升的同时往往伴随着拉伸塑性/韧性的降低.同步提升强度与塑性/韧性成为金属材料研究的一项永恒主题,学术界为此发展了大量的有效策略^[4,33].得益于调控微观结构的独特优势,远平衡材料制备/处理技术为金属材料获得突破性力学性能提供了新的途径^[34-36].近年来,高熵合金(HEAs)的研究受到强烈关注,为协同优化其强度-延展性,Wang等^[37]对 $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{15})_{95}\text{Al}_5$ 高熵合金施加 0.1 s 的脉冲电压($125\sim 150\text{ V}$)进行闪速退火处理,其结果如图 2a~图 2e 所示.应力-应变曲线显示,经 130 V 处理的样品展现出 0.96 GPa 抗拉强度与 16.5% 伸长率,而经 150 V 处理的样品则获得 49.2% 的超高伸长率,与传统方式 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 样品的力学性能接近.微观结构分析表明,在 130 V 条件下处理的样品形成平均粒径为 $0.56\text{ }\mu\text{m}$ 的细晶组织,其高 Hall-Petch 系数($k_p = 410.51\text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{0.5}$)贡献强度提升; 150 V 处理则促进材料生成更多堆垛层错(SFs)和变形孪晶(间距 $< 50\text{ nm}$),在变形过程中产生动态 Hall-Petch 效应,通过孪晶界阻碍位错运动的同时,层错与孪晶协同容纳塑性变形,使应变硬化率在 35% 真应变时仍保持稳定.Liu等^[38]利用闪速加热的非平衡动力学调控 $\text{Ni}_{35}(\text{CoCrFe})_{55}\text{Al}_{5.5}\text{Ti}_{4.5}$ 高熵合金的沉淀强化效果,通过 $100\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的超高升温速率将材料加热至 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$,使合金中的初始纳米析出物迅速溶解.受限于超短加热时间(仅为 5 s),溶解的原子无法完成长程扩散,在基体中形成亚稳态的化学过饱和和微区;并在随后的快速冷却过程中驱动形成尺寸更小的高密度纳米析出物.由于 Ostwald 熟化机制被抑制,析出物密度较传统近平衡热处理提高了 2 个数量级,达到 $5.0\times 10^{24}\text{ m}^{-3}$.如图 2f 所示,高密度纳米沉淀合金在保持优异强度的同时实现了延展性突破,其屈服强度为 953 MPa ,与低密度纳米沉淀物强化的

高熵合金相当,但断裂伸长率从 28.7% 提升至 42.4%,增幅达 48%.值得注意的是,其应变硬化率在真应变为 15% 时仍保持在 3.5 GPa 以上,显示出持续加工硬化的能力.图 2g~图 2i 显示了通过几何相位分析获得的应力分布演变,高密度纳米析出物体系能显著优化应力分配,在降低应力

集中系数的同时增强相邻析出物协同分担载荷的能力,有效缓解了传统沉淀强化材料中常见的塑性变形不相容问题.分子动力学模拟进一步验证,高密度纳米析出物之间的较小间距(<50 nm)激活多重位错的钉扎机制,通过促进位错滑移、抑制局部应力集中,使应变硬化能力得到充分释放.

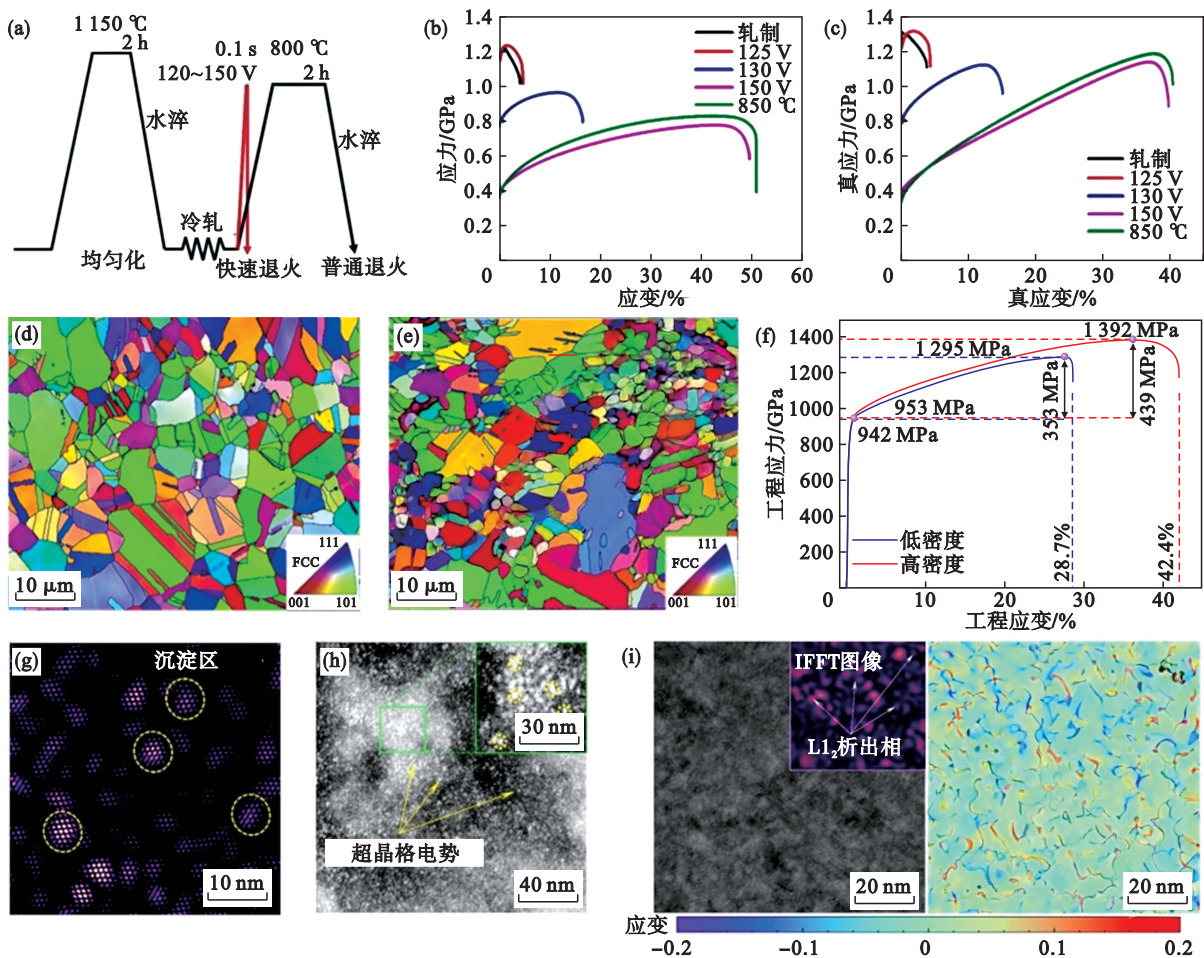


图 2 高熵合金闪热处理实现高密度纳米沉淀强化提升材料塑性^[37-38]

Fig. 2 Flash heat treatment of high-entropy alloys achieves high-density nanoprecipitation strengthening, enhancing the material's ductility and toughness^[37-38]

(a) 闪热处理与传统炉式退火处理的示意图^[37]; (b) 工程应力-应变曲线^[37]; (c) 冷轧后在 125, 130, 150 V 条件下脉冲退火的 $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{15})_{95}\text{Al}_5$ 高熵合金的真实应力-应变曲线^[37]; (d, e) $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{15})_{95}\text{Al}_5$ 高熵合金沿轧制方向在不同条件下处理后的顶部表面电子背散射衍射相图像与晶体取向图: 150 V 脉冲退火样品 (d), 850 °C 炉式退火样品 (e); (f) 低密度纳米析出相和高密度纳米析出相高熵合金的代表性工程应力-应变曲线^[38]; (g) 通过额外衍射斑点反射获得的纳米析出相区域的反傅里叶变换图像; (h) 利用额外衍射斑点拍摄的暗场图像, 插图为纳米析出相区域的放大视图^[38]; (i) 变形后的高密度纳米析出相高熵合金的高分辨透射电子显微镜图像及应变分布, 插图为反傅里叶变换 (IFFT) 图像^[38].

淬火配分 (Q&P) 工艺通过淬火形成马氏体基体, 并利用碳分配过程精确调控残余奥氏体含量, 从而高效协同优化钢铁材料强度与塑性^[39]. 该工艺涉及马氏体相变与碳扩散 2 个子过程, 前者依赖于快速淬火以固定碳原子, 后者则需在特定温度下维持碳的迁移能力以稳定奥氏体^[40]. 在传统 Q&P 工艺中, 这 2 个子过程往往因热力学条

件的耦合而相互制约, 导致残余奥氏体稳定性不足或碳分配效率低下. 为突破这一困境, 研究者们设计远平衡的热力学条件, 旨在解耦相变和碳扩散 2 个关键子过程, 从而摆脱传统工艺中二者同步受温度支配的矛盾^[41]. 以闪热处理 Q&P 钢为例, 超高加热速率通过延迟冷轧基体的再结晶过程迫使奥氏体相变在未再结晶、富含位错的基体

中形核,不仅大幅提升了形核密度,还通过位错的钉扎效应有效抑制了晶界的迁移,实现了奥氏体晶粒的显著细化.同时,极短的奥氏体化时间抑制了碳化物的完全溶解,形成纳米级未溶碳化物作为局部碳源参与后续配分过程^[42-43].de Knijf等^[44]采用 Gleeble 热模拟试验机对不同加热速率(10~1 000 °C/s)的冷轧0.25C-1.5Si-3Mn钢进行了淬火配分处理,发现当加热速率提升至500~1 000 °C/s时, $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变在未再结晶的变形基体中发生,奥氏体晶粒得到了显著细化,如图3a所示.特别是在1 000 °C/s的加热条件下,奥氏体晶粒细化程度超过55%,达到了最小的平均尺寸1.7 μm .相比之下,传统慢速加热条件下再结晶过程优先完成,形成

较大的奥氏体晶粒.此外,淬火配分处理后的各相体积分数也受到了加热速率的显著影响.随着加热速率的增加,新生成马氏体的体积分数显著降低,而残余奥氏体的体积分数则维持在约9%的水平.特别是在1 000 °C/s的超快加热条件下,铁素体(F)占比显著上升至25%(图3b),表明超快速退火促进铁素体形成的同时抑制马氏体的生成,对材料力学性能产生积极影响.与常规Q&P处理相比,超快速退火后的样品表现出更高的强度和更好的延展性.归因于超快速退火诱导的晶粒细化、碳化物调控以及多相协同强韧化效应,当加热速率为500 °C/s和1 000 °C/s时,在不降低强度的情况下,韧性分别提高了67%和134%.

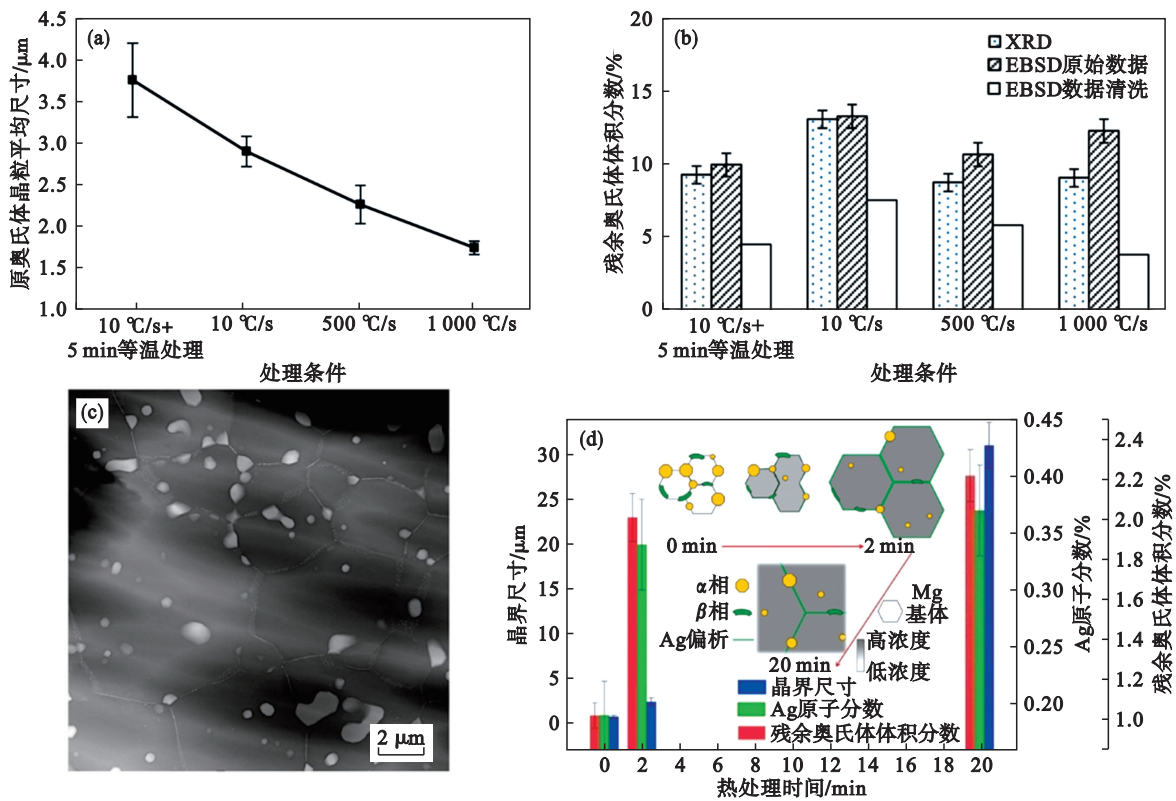


图3 加热速率与Q&P钢组织特征的关系^[44-45]

Fig. 3 Relationship between heating rate and microstructural characteristics of Q&P steel^[44-45]

(a)—不同Q&P工艺循环及热轧材料的原奥氏体晶粒(PAG)平均尺寸^[44]; (b)—在不同热处理条件下,通过XRD,电子背散射衍射(EBSD)原始数据和EBSD清洗数据获得的残余奥氏体(RA)体积分数^[44]; (c)—样品的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像^[45]; (d)—晶粒尺寸和基体中溶质元素浓度随热处理时间演变的柱状图,以及热处理过程中微观结构演变的示意图^[45].

闪速加热在多种类型的钢铁材料中表现出强烈的晶粒细化效果^[45-46].Yuan等^[47]发现随着低碳微合金钢热处理加热速率由5 °C/s提高至120 °C/s,奥氏体晶粒的尺寸减小约50%,同时更多的纳米级(Nb, Ti, V)C碳化物得以保留.Wen等^[48]采用高达300 °C/s的超快加热退火工艺在冷轧质量分数为7% Mn的钢中成功实现了具有双峰尺寸分布特

征的奥氏体晶粒组织,并保留了高密度位错结构,通过相变诱导塑性(TRIP)效应增强材料的塑性与韧性.研究表明,冷轧过程中形成的严重变形应变诱导马氏体(SIM)与轻微变形热马氏体(TM)在超快加热条件下分别转化为细小和粗大的奥氏体晶粒,形成双峰晶粒分布.同时,纳米级未溶碳化物作为局部碳源参与后续碳配分过程,通过调控奥

氏体局部碳浓度提高残余奥氏体的热力学稳定性.这种双峰分布的组织呈现分阶段转变特征,粗大奥氏体优先发生马氏体相变提升加工硬化率,而细小奥氏体延迟转变维持塑性储备,两者协同作用产生连续的TRIP效应.与传统长时间退火工艺相比,快速热处理工艺使材料抗拉强度提升约220 MPa,同时伸长率仍保持在40%以上,实现了强度与拉伸塑性的协同优化.

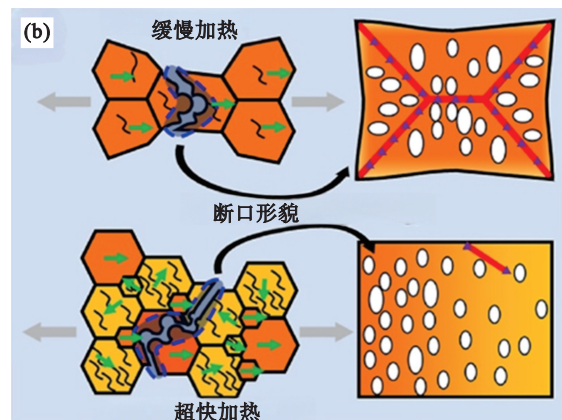
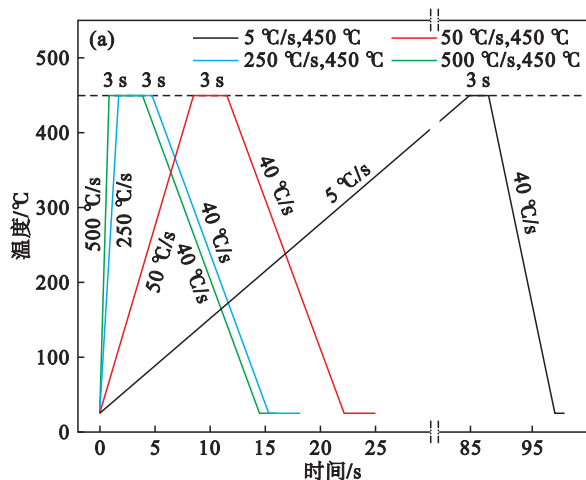
在金属材料热处理过程中,动态再结晶与动态析出过程的协同控制是一个关键科学问题.以热变形镁合金为例,通常完全动态再结晶能够获得细晶组织和弱结构,但伴随发生的动态析出会显著消耗基体中的溶质原子,导致后续时效处理时溶质浓度不足,进而抑制纳米沉淀相的析出.为解决这一矛盾, Li等^[49]对热挤压Mg-RE-Ag合金采用了极短时间热处理(480 °C, 2 min)结合峰值时效处理.如图3c所示,纳米沉淀相在基体中均匀分布,仅在晶界和相界附近形成少量无沉淀区(PFZs).图3d的数据分析显示,短时热处理使合金基体中RE和Ag的溶质的原子分数分别提升至2.01%和0.34%,为后续时效过程中纳米沉淀相的析出提供了充足的驱动力.同时,该工艺有效抑制了晶粒长大,平均晶粒尺寸仅从初始热挤压态的0.7 μm增加至2.4 μm,远低于传统长时间热处理后的晶粒尺寸.这种优化的微观组织结构显著提升了镁合金的力学性能.

超快速热处理技术可在铝合金中诱导形成具有“软-硬”特性的混合微观结构.如图4所示,对80%冷轧变形的5052铝合金进行450 °C热处理,当加热速率高达500 °C/s时,微观结构由高几何必要位错密度($4.12 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)的亚结构晶粒和低几何必要位错密度($0.78 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)的再结晶晶粒混合组成,两者比例约为1:1.此时平均晶粒尺寸从10.5 μm降至7.6 μm,且晶粒尺寸分布呈现明显的双峰特征.

这种特殊结构的形成机制主要源于超快加热过程中回复与再结晶过程的相互重叠^[50].此外,材料织构特征也发生显著变化, Cube织构减弱, Brass, Z, R-GossND和Goss等过渡织构组分增强,整体结构强度降低.力学性能测试显示,提高加热速率不仅提升了屈服强度和抗拉强度,同时保持了均匀伸长率,且不同取向的性能差异显著减小.图4c显示了元胞自动机模拟在5 °C/s和500 °C/s两种加热速率时的形核和晶粒长大过程,可以看出,在5 °C/s加热速率下,再结晶过程充分进行,晶粒内部位错密度较低;当加热速率提升至500 °C/s时,由于加热时间极短(仅0.9 s),晶粒形核过程受限,大量变形储能得以保留,最终形成了由再结晶晶粒和亚结构晶粒共同组成的“软-硬”混合微观组织.

2.2 空间维度(温差场)的极端温度条件

材料加工或制备过程中对材料体系进行加热或冷却的关键是精准控温,以精准调控热量的输入或输出.热量的传递通常通过辐射、对流或传导等方式实现,但由于热源与目标区域的空间不匹配性,不可避免会产生空间温度梯度^[51],使材料不同区域处于差异化的热力学状态:高温区域通过增强原子局部扩散能力驱动相变或再结晶,而低温区域则凭借高冷却速率抑制原子迁移而冻结结构,进而在凝固界面、晶界或异质相界面等关键区域形成陡峭的化学势梯度与动力学竞争.当空间温度梯度(∇T)与材料特征尺寸(如晶粒、析出相)动态匹配时,可精准调控元素扩散路径及相关过程(如晶粒生长和元素合金化)的相对动力学,最终诱导定向偏析、梯度相变或界面重构等非平衡态组织演变.由此,空间维度的远平衡调控突破传统均匀热处理的局限性,通过热-力-化学多场耦合作用在介观纳米尺度构筑异质结构、梯度界面或功能基元,为实现材料高强度-高韧性协同和开发智能响应功能开辟了新途径.



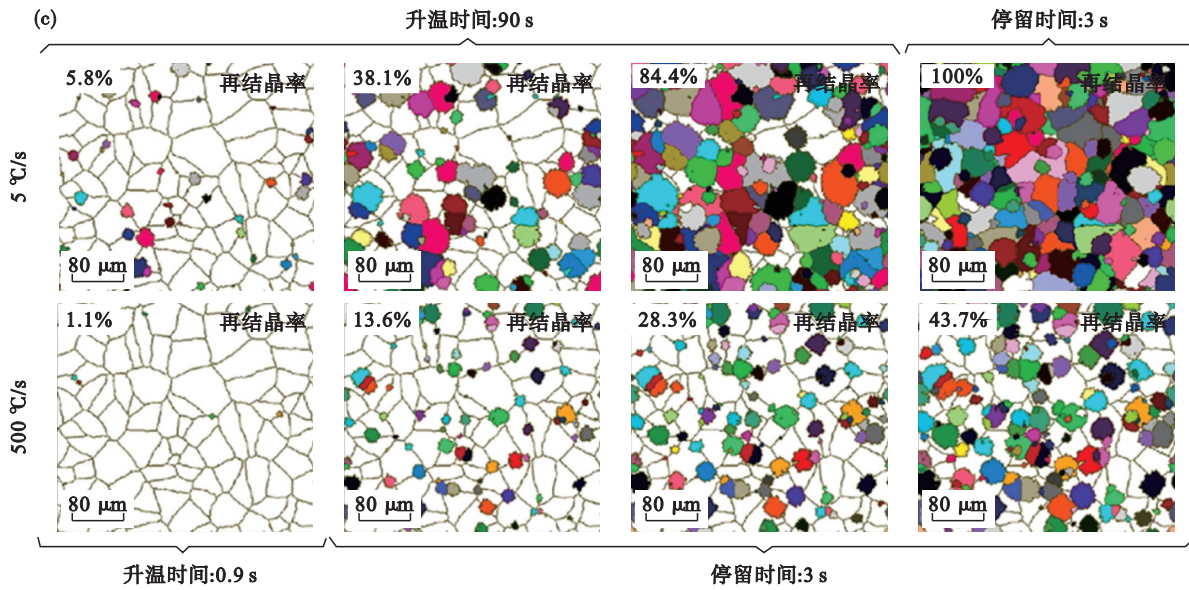


图 4 5052 铝合金在不同加热速率退火后组织演变及机制模型^[50]

Fig. 4 Tensile fracture morphology and evolution of 5052 aluminum alloy annealed with different heating rates^[50]

(a)—超快速退火工艺; (b) —在慢速与超快速加热条件下退火试样的断裂模型;

(c) —采用元胞自动机模拟 5052 合金在分别以 5 °C/s 和 500 °C/s 加热至 450 °C 条件下的形核与晶粒生长过程.

增材制造^[51]和表面强化处理^[52]是金属结构材料领域中空间梯度温度场调控微观结构和力学性能的 2 个典型应用. 以激光粉末床熔融(L-PBF)技术为例, 通过逐层铺粉和高能束(激光/电子束)局部熔化策略^[53], 在固态基体与液态熔池界面处形成高达 10^6 K/m 的极端温度梯度, 熔池中心温度可超过 2 000 K^[54]. 相场模型作为揭示合金凝固机制和理解凝固过程中微观结构形成与演变的核心工具^[55-57], 难以同时满足近平衡和远平衡条件下的 Gibbs-Thomson (G-T) 关系(热力学界面曲率对化学势的影响关系), 制约了其在复杂凝固场景(如增材制造)中的应用^[56-58]. 此前, Kim-Kim-Suzuki (KKS) 模型虽被广泛应用, 但在近平衡和远平衡凝固条件下无法同时准确满足 G-T 条件^[56]. 有限界面耗散(FID)模型虽有改进, 但缺乏薄界面解析能力导致关键参数定量标定困难, 且存在热力学自洽性缺陷, 因此在实际应用中受限. Li 等^[59]提出的新型相场模型通过重构界面浓度场为保守项(长程扩散)和非保守项(短程再分布), 构建了具有完全变分特性的热力学框架, 如图 5 所示, 其中: V 为固-液界面前沿的推进速度; m 为合金的凝固线斜率或热力学偏析系数的相关参数; M_c 为成分扩散的动能系数或迁移率; c 为系统中局部成分; c_s^* 为界面处固相的实际浓度; c_s^e 为固相在平衡状态下的组分浓度; c_l^e 为液相在平衡状态下的组分浓度; c_∞ 为远离界面或远场区域的组分浓度; c_i^* 为液相在界面处的实

际浓度; P 为相场模型中与界面能相关的归一化系数; ϕ_s 为固相中自由能密度函数的梯度能系数; ϕ_l 为液相中自由能密度函数的梯度能系数; $\nabla \hat{c}_s$ 为固相中成分的空间梯度; $\nabla \hat{c}_l$ 为液相中成分的空间梯度; f_s^* 为界面处固相的自由能密度; f_l^* 为界面处液相的自由能密度; $\tilde{\mu}_l^*$ 为液相的化学势; η 为物理量(如位移、厚度、间距、界面位置等)的总宽度或总范围. 该模型创新性地引入自由能耗散项, 实现了近/远平衡区域 G-T 条件的统一描述, 成功模拟了快速凝固过程中的带状组织演化, 为揭示凝固界面动力学与微观组织形成机制提供了有力工具^[60-61].

激光粉末床熔融(L-PBF)技术增材制造过程中, 材料晶粒 $10^5 \sim 10^7$ K/m 的极端温度梯度, 使局部熔池内的凝固模式偏离传统平衡路径. Ren 等^[51]利用 L-PBF 的这种特性制备了双相纳米层状高熵合金 AlCoCrFeNi_{2.1}, 并系统分析了极端温度梯度对形成远平衡微观组织的影响. 如图 6 所示, 图 6a 中透射电子显微镜观察显示, 非平衡凝固驱动材料内部形成面心立方(FCC)和体心立方(BCC)纳米层两相交错排列的组织, 其中 B 表示电子束方向. 图 6b 统计分析表明 BCC 层平均厚度约为 64 nm, FCC 层约为 151 nm, 远小于平衡凝固条件下的微层尺寸, 这是因为非平衡凝固强烈抑制了成分扩散, 使相界面处元素分布均匀, 减弱了传统合金中的析出. 图 6c 的高角度环形暗场扫描透射电子显微(HAADF-STEM)图像揭示

了BCC层内部的纳米尺度成分调制,原子探针断层扫描(APT)进一步确认了FCC/BCC界面处的元素分布特征,表明非平衡凝固过程中化学调制现象的存在(图6d)是由于非平衡凝固过程中高密度位错的诱导及纳米层状结构的强化效应,尤

其是BCC层展现出更高的加工硬化速率,该高熵合金展现出约1.3 GPa的屈服强度及14%的均匀伸长率,远超传统铸造工艺制备的同类材料(图6e和图6f).其中:图6e中的 σ_u 为抗拉强度; $\sigma_{0.2}$ 为采用0.2%偏移法定义的屈服强度.

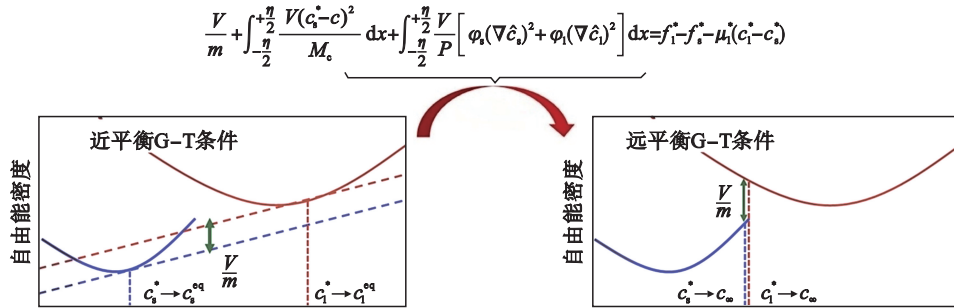
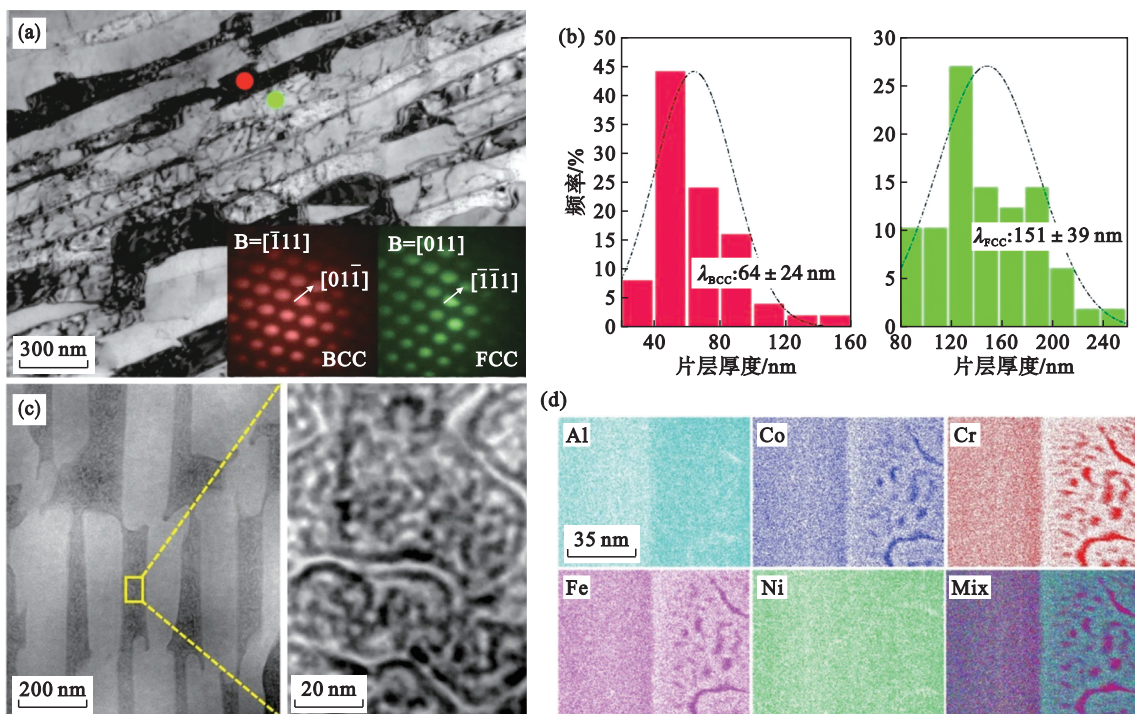


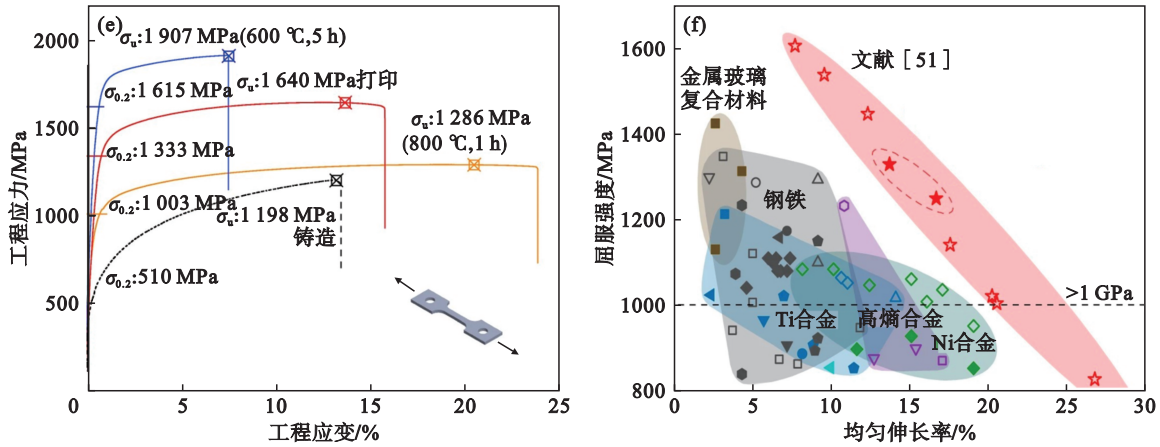
图5 近平衡和远平衡固-液界面的Gibbs-Thomson条件^[59]

Fig. 5 Gibbs-Thomson conditions for near-equilibrium and far-from-equilibrium solid-liquid interfaces^[59]

值得注意的是,较大的温度梯度在材料加工过程中可能诱发对力学性能不利的微观组织^[62].在铸造合金中,这种温度梯度效应主要表现为粗大枝晶和负偏析现象,从而降低材料的最终使用性能^[63],其根本机制在于材料热导率的限制导致冷却速率不足,无法快速耗散凝固潜热,使得熔体在高温区停留时间过长^[64].针对这一技术难题,Zhu等^[15]提出了双冷场铸造的概念,其核心原理是在热顶浸入与铸锭成分相同的合金棒作为“第二冷源”,通过有效耗散铸锭中心的凝固潜热,打破了传统凝固过程中的热力学平衡条件,从而抑制了粗大枝晶的形成.实验结果显示(图7),引入冷棒后液-固界面的曲率半径显著减小,这为晶粒细化创造了有利条件.对

比传统直接铸造工艺(图7b)与双冷场改进工艺(图7c)可以发现,传统工艺铸锭中心存在一个半径约为70 mm的粗大等轴晶区域;在熔体引入2024铝合金棒后,粗大等轴晶区域被细小等轴晶区域取代,沿径向的晶粒尺寸均匀性显著改善.表明2024铝合金棒对铸锭中心区域具有显著的晶粒细化效果.此外,引入2024铝合金棒后,铸锭中心的晶粒显著细化,平均晶粒尺寸从1 204 μm 降至721 μm ,中心与边缘的晶粒尺寸差异从773 μm 减小至303 μm ,显著改善了晶粒均匀性.值得注意的是,即使在改进工艺条件下,铸锭中心区域仍可观察到少量浮动晶粒的存在(图7d),这为进一步优化工艺提供了研究方向.



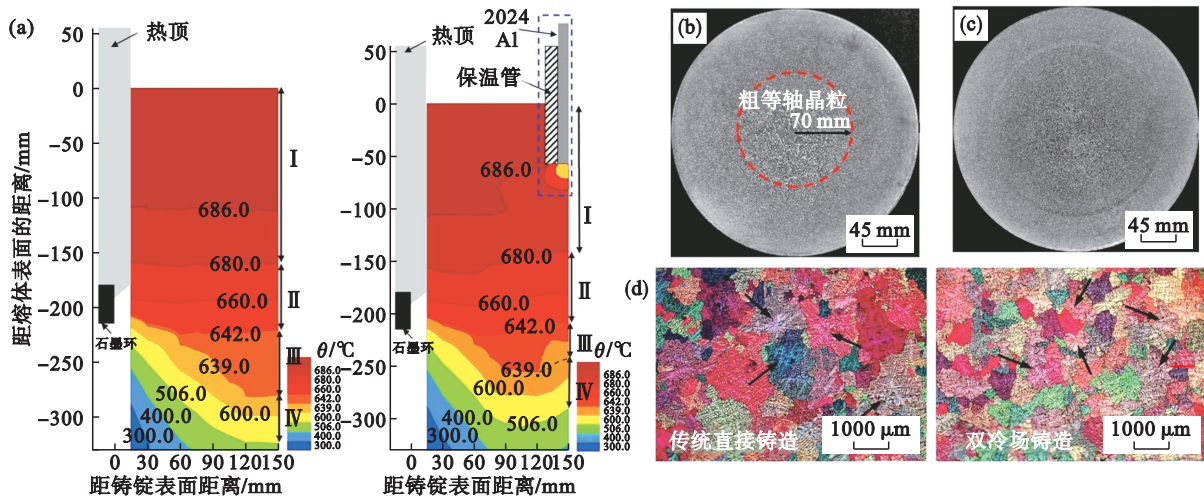


注: Mix 为所有元素叠加的图。

图 6 激光粉末床熔融(L-PBF)技术打印的双相纳米层状高熵合金(HEAs)AlCoCrFeNi_{2.1}的结构及性能^[51]

Fig. 6 The structure and properties of dual phase nano layered high entropy alloy (HEAs) AlCoCrFeNi_{2.1} printed by laser powder bed melting (L-PBF) technology^[51]

(a)—BCC和FCC纳米层的明场透射电子显微镜图;(b)—打印态AlCoCrFeNi_{2.1}EHEAs中BCC(左)和FCC(右)层厚度的分布图;(c)—高角环形暗场扫描透射电子显微图(HAADF-STEM),显示BCC层中的调制纳米结构;(d)—带有FCC/BCC界面区域的原子探针(APT)元素分布图;(e)—打印态与退火态AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金(EHEAs)的拉伸应力-应变变曲线;(f)—增材制造(AM)AlCoCrFeNi_{2.1}EHEAs的拉伸屈服强度与均匀伸长率的对比图,与文献中高强度高性能AM金属合金的性能对比。



注:I为高温熔体区;II为液相冷却区;III为浆料区;IV为糊状区。

图 7 热顶双冷场辅助直接冷却铸造大尺寸 2024 铝合金锭坯^[15]

Fig. 7 Hot-top direct chill casting of large-size 2024 aluminum alloy ingots assisted by a twin-cooling field^[15]

(a)—无(左图)和有(右图)2024铝插块的直浇铸造工艺的温度分布;(b)—未加入2024铝插块的锭坯宏观组织;(c)—加入2024铝插块的锭坯宏观组织;(d)—未加入(左图)和加入(右图)2024铝插块的锭坯显微组织对比。

3 远平衡(FFE)制备和加工技术在功能材料中的应用

3.1 时间维度(超短时)的极端温度条件

远平衡(FFE)制备不仅影响材料的尺寸和形貌,更重要的是能够精确调控其化学成分和电子结构,对获得高性能功能材料尤为重要^[65]。2018年,Yao等^[14]提出了碳热冲击(CTS)技术的概念,

作为将多种元素合金化为高熵合金(HEAs)纳米颗粒的通用方法。简而言之,首先将盐类前驱体 MCl_xH_y ($M=Pt, Pd, Ni, Fe, Co, Au, Cu, Sn$ 等)的混合物加载到碳纳米纤维(CNFs)上。如图8所示,通过电脉冲将CNFs基底快速加热(约 $105\text{ }^\circ\text{C/s}$)至约 $2\text{ }000\text{ K}$,持续 55 ms ,然后迅速冷却(约 $105\text{ }^\circ\text{C/s}$)。该方法利用高温和快速冷却,驱动多种通常不可混溶的金属元素快速混合和凝固,形成具有均匀分布的多达8种元素的HEAs纳米颗

粒,如图 8 所示.

近年来,以碳热冲击技术为代表的焦耳高温热冲击技术以其独特优势在材料科学领域备受关注^[28].该技术能够在极短的时间内将材料加热到极高温,突破了传统加热方法的限制,在功能材料制备中应用前景广阔,涵盖石墨烯的生产、固体废物处理、贵金属蒸发、陶瓷烧结和亚稳纳米材料等多个领域^[66-67].Chen 等^[68]的研究表明,利用焦耳高温热冲击技术,可以在短短 10 ms 内实现纳米颗粒在还原氧化石墨烯基质中的自组装,如图 9 所示.微米级颗粒在焦耳加热下达到高温(约 1 700 K),并迅速淬火以保持所得纳米结构.这种超快的 FFE 制造纳米材料的方法可以应用于包括铝、硅、锡等在内的多种材料.例如,双金属合金纳米材料因其优异的

电化学性能而备受关注,被认为是钾离子电池(KIBs)的理想负极材料.传统管式炉退火(TFA)方法在制备这类材料时,往往难以平衡颗粒尺寸、分散性和晶粒粗化.而焦耳高温热辐射(HTR)这种 FFE 方法能够在极短时间内制备出粒径分布窄(约 10~20 nm)、分散均匀、高负载量的超细双金属合金纳米颗粒^[69].FFE 方法不仅能快速将多种不相容元素结合成单一晶体或无定形纳米颗粒,还能实现对材料的动态控制,同时达到高金属负载和超小尺寸.这种独特的结构特征赋予了 BiSb-HTR 负极极高的稳定性,即使经过 800 次循环后性能也几乎没有衰减.因此,远平衡方法为大规模制备高质量双金属合金纳米材料提供了新的途径,有望在能量存储、能量转换和电催化等领域得到广泛应用.

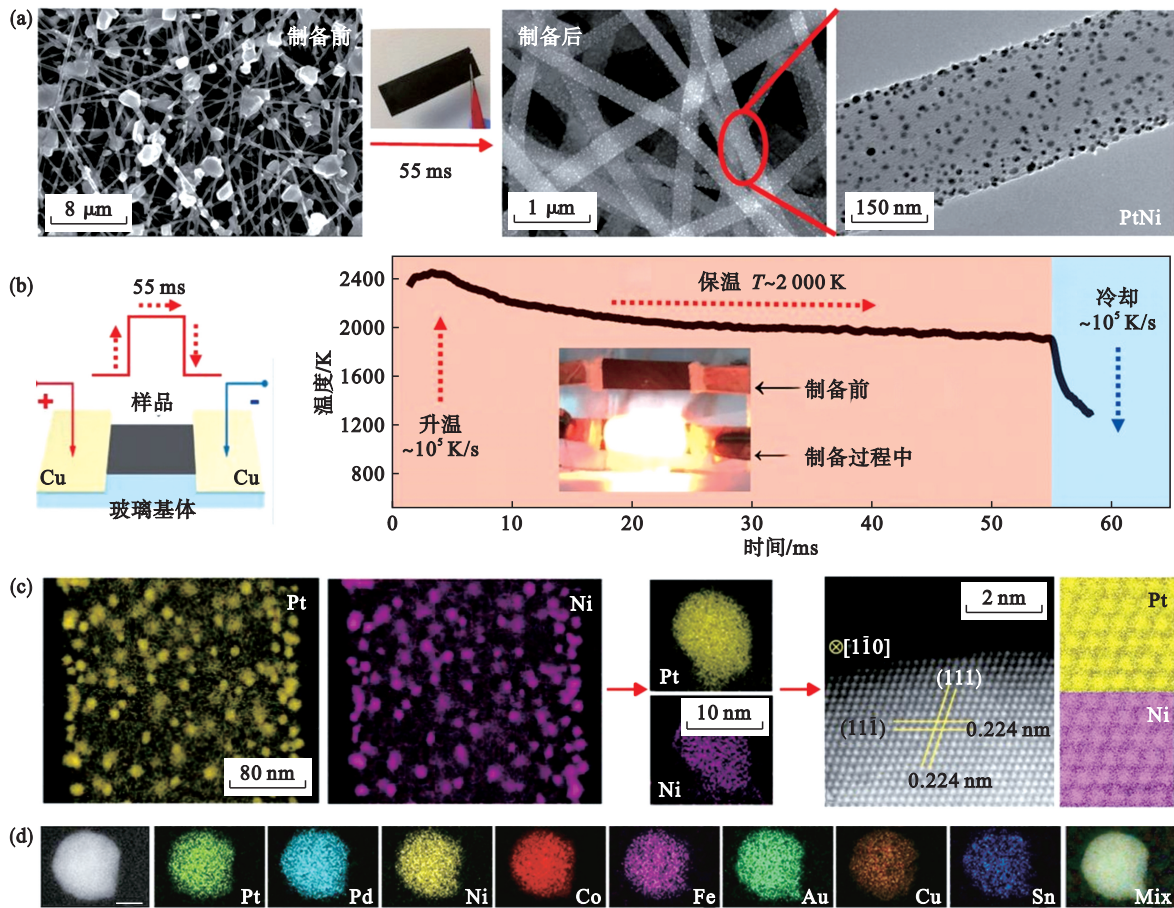


图 8 高熵合金纳米颗粒(HEAs-NPs)在碳载体上的碳热冲击(CTS)合成过程^[14]

Fig. 8 Carbon thermal shock (CTS) synthesis process of HEA-NPs on carbon supports^[14]

(a)—热冲击前碳纳米纤维(CNF)载体上微米级前驱盐颗粒的显微图像,以及 CTS 后合成的高度分散的(PtNi)纳米颗粒;(b)—样品制备过程及 55 ms 热冲击期间温度的时间演变;(c)—二元 PtNi 合金的低倍显微图、单颗粒元素分布图、HAADF 图像及相应的原子分布图;(d)—由 8 种不同元素(Pt, Pd, Ni, Co, Fe, Au, Cu 和 Sn)组成的 HEAs-NP 的元素分布图,比例尺:10 nm.

此外,FFE 过程也可用于制备具有独特晶界结构的纳米材料.例如,研究人员采用非平衡铵盐合法,将不同金属氯化物组成的均匀前驱体迅速引

入硝酸钠熔体(350 °C),随后迅速水淬,成功合成了五元高熵钨-铌基氧化物(M-RuIrFeCoNiO₂),其内部含有丰富的晶界(GB)(图 10)^[70].这种非

平衡合成方法克服了不同金属元素之间热力学溶解度的限制,通过快速将均匀前驱体引入高温熔体并迅速淬冷,促进了结构取向差异的结合,形成了由富晶界纳米片组成的纳米级晶粒.与传统的近平衡缓慢冷却过程相比,FFE 快速淬火过程中,自由能和反应动力学的相互作用加速了晶界的形成.电化学性能测试表明,该五元高熵氧化物在酸性条件下表现出优异的析氧反应(OER)活性,在电流密度为 10 mA/cm^2 时的过电位仅为 189 mV .这些优异的电催化性能与材料内部丰富的晶界密切相关.晶界作为活性位点,在增强 OER 反应的活

性和稳定性方面发挥了关键作用.为了深入理解 FFE 过程对材料微观结构的影响,Hu 等^[70]建立了晶粒尺寸与热处理时间之间的关系模型.

$$d^m - d_0^m = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t. \quad (4)$$

式中: d 是晶粒尺寸; t 是热处理时间; m 是晶粒生长指数; d_0 是初始晶粒尺寸; k_0 是常数; E_a 是活化能; R 是气体常数.该模型表明,通过控制热处理时间和温度,可以有效调控材料的晶粒尺寸和微观结构,为通过控制热处理过程中的升降温速率来调控晶粒生长提供了理论指导.

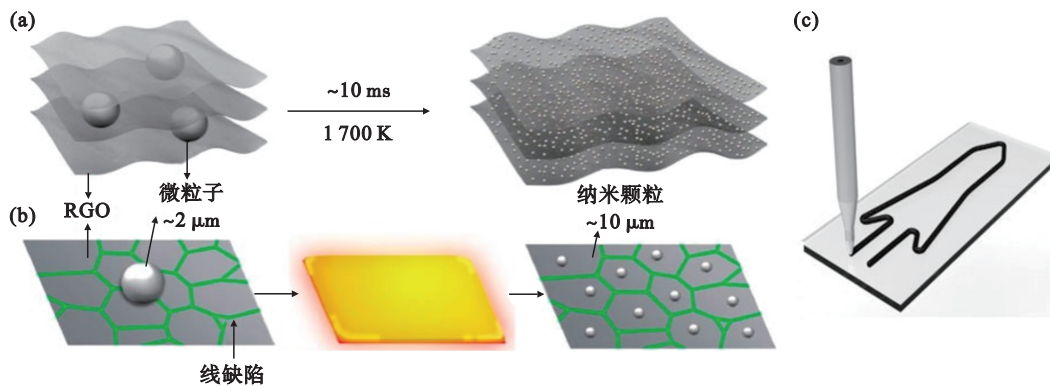


图 9 原位铝纳米颗粒自组装过程示意图^[68]

Fig. 9 Schematic diagram of the in situ self-assembly process of aluminum nanoparticles^[68]

- (a)—导电还原氧化石墨烯(RGO)网络基质中的微米级颗粒(左)通过直接焦耳加热(约 10 ms)自组装成纳米颗粒(右);
(b)—提出的纳米颗粒形成机制:微米级颗粒在加热时熔化,并由于 RGO 片层缺陷的限制作用自组装成纳米颗粒;
(c)—原材料可用于 3D 打印,在导电的 RGO 基质中形成纳米颗粒.

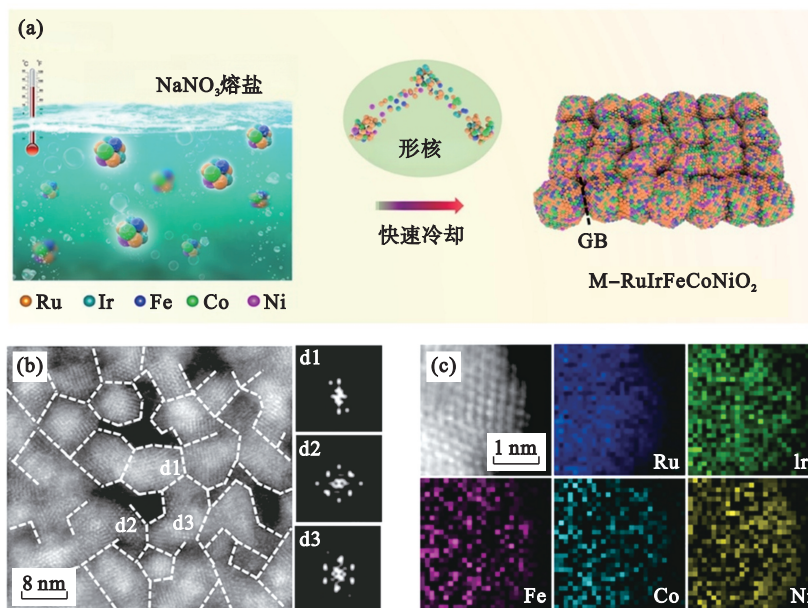


图 10 高熵 $M\text{-RuIrFeCoNiO}_2$ 的合成与表征^[70]

Fig. 10 Synthesis and characterization of high-entropy $M\text{-RuIrFeCoNiO}_2$ ^[70]

- (a)—快速非平衡合成 $M\text{-RuIrFeCoNiO}_2$ 的示意图,展示了晶界(GB)的生成;(b)—经像差校正的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像,左图中用白色虚线标记了丰富的晶界(GB),快速傅里叶变换(FFT)图案显示了纳米颗粒的不同取向(右图);(c)—HAADF-STEM 图像及 $M\text{-RuIrFeCoNiO}_2$ 的元素分布图.

远平衡的焦耳热技术在功能材料领域展现了对材料相变的显著调控能力^[71-73].Liu等^[74]通过一种基于瞬态烧结的动力学控制合成策略,成功制备了具有精确可调碳相和低放电/充电电压平台的硬碳(HC)材料用于钠离子电池.通过优化热脉冲的温度和宽度,能够精确调控硬碳的局部石墨化程度以及内部封闭纳米孔的生长^[75-76].这种调控显著延长了电池在0.1 V以下的低电压平台,从而使硬碳作为负极材料的钠离子电池能量密度提升了20.7%.这种快速加热与冷却的远平衡技术同样在其他领域展现了广泛的应用潜力^[77].图11展示了毫秒级热解技术在解决金属有机框架(MOFs)衍生金属纳米颗粒(NPs)中实现超小尺寸与高负载量兼得的难题方面所取得的重要突破^[78].Han等^[78]通过在约1 000 °C下进行0.3 s的快速热解,成功合成了热力学亚稳态的超小非

贵金属纳米颗粒(图11c).在FFE条件下的快速热解过程仅引发初始成核,有效抑制了Ostwald熟化和颗粒聚结,从而实现了高金属负载与超小尺寸的兼顾.将这种超短脉冲FFE方法应用于金属有机框架材料,成功制备了具有高金属负载和超小尺寸的催化剂,并在高效氮气电还原(NRR)反应中表现出优异的活性与稳定性.除了直接制备小尺寸纳米材料外,FFE技术还可用于将大尺寸聚集体转化为纳米级材料.Xie等^[79]利用碳纳米纤维膜作为加热器,通过快速升温(约1 500~2 000 K)并迅速淬冷的过程,成功将大尺寸金属氧化物颗粒分散为均匀分布的金属纳米颗粒.与传统的近平衡再分散方法相比,这种FFE技术能够制备出分散性更优、尺寸更小且效率更高的纳米颗粒.

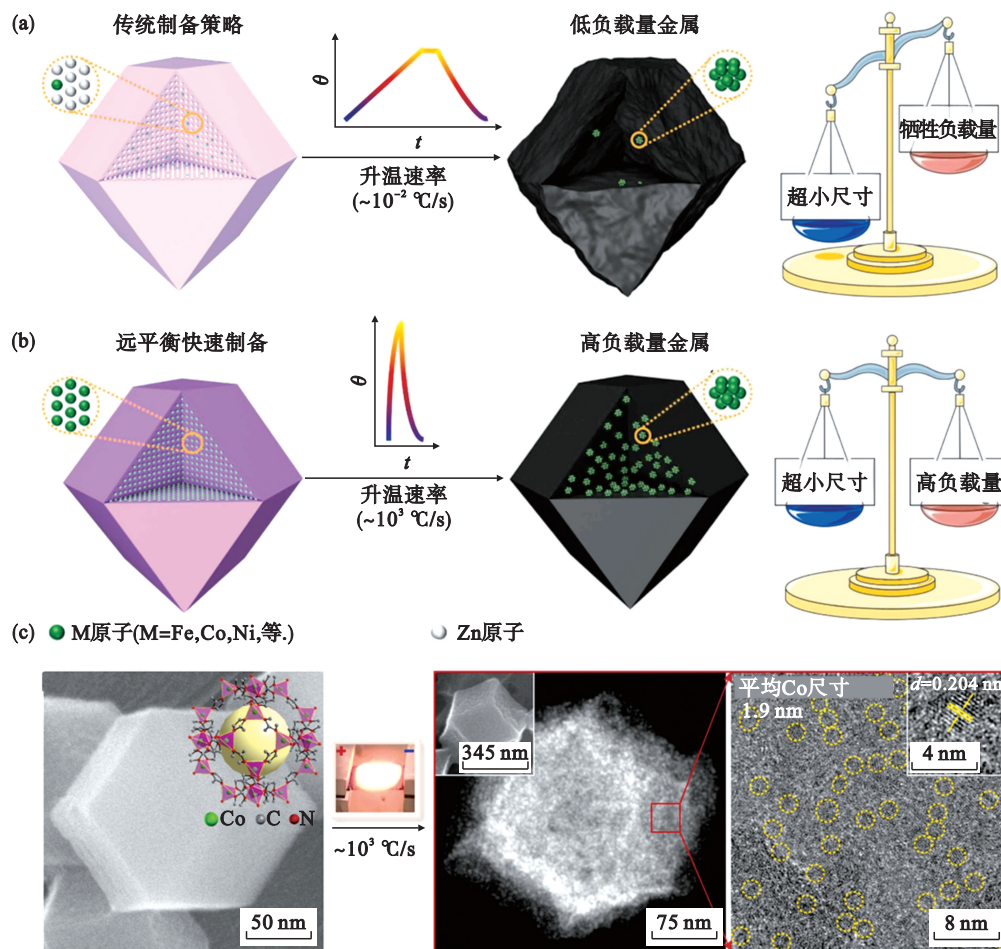


图 11 MOF 衍生超小金属纳米颗粒合成策略^[78]

Fig. 11 Strategy comparison for synthesizing MOF-derived ultrasmall metal NPs^[78]

(a)—近平衡制备:通过降低MOF中金属节点(M=Fe,Co,Ni等)的密度来合成超小金属纳米颗粒,其衍生物通常表现出较MOF前驱体更为塌陷或收缩的形貌,金属纳米颗粒的负载量质量分数通常低于10%;(b)—远平衡制备:通过毫秒(ms)的高温脉冲合成高金属负载量(质量分数高达41%)的超小金属纳米颗粒(<3 nm);(c)—ZIF-67的扫描电子显微镜(SEM)图像及结构示意图,右侧为碳布支撑ZIF-67在脉冲焦耳加热处理过程中的图像.

3.2 空间维度(热梯度)的极端温度条件

通过施加大电压(通常超过 100 V)引发放电,尤其在 Mg, Al 和 Ti 等活泼金属表面,可以在固-液界面处建立陡峭的温度梯度^[80]. 基于这种放电现象的等离子体电解氧化(PEO)技术广泛用于在这些金属表面制备无机保护层. 近年来,文献[81-83]发展了高温等离子体电解氧化(IHTPEO)技术,在镁基底上建立了局部显著的温度梯度,成功制备了 Ru/MgO, Au/MgO 等结构功能一体化的催化材料(图 12a 和图 12b). 该技术通过快速电弧和淬火,促使 Ru 纳米颗粒均匀分散并形成极小的尺寸. 这种独特的涂层结构催化剂具有可切换特性,并可高效催化硼氢化钠(NaBH_4)水解反应. 其高活性主要归因于 FFE 过程形成的多孔 MgO 框架和单分散的超小粒径 Ru 结构,为反应物提供了充足的反应空间,并有效防止了催化剂

中毒. 值得一提的是,该方法制备的多孔氧化物因与强还原性金属冶金结合而存在高密度氧空位缺陷,为表面负载纳米金属提供了丰富的锚定位点^[82],从而使催化材料表现出极高的热稳定性.

Li 等^[84-85]利用电弧放电技术在气-固界面构建材料制备的远平衡环境. 如图 12c 所示,通过精细调控蒸发温度、冷却速率和蒸汽压力等参数,成功合成了由 21 种元素组成的复合超高熵纳米颗粒. 高熵合金材料 FeCoNiTiVCrCu 表现出卓越的光热转换性能,其在整个太阳光谱范围内(波长范围:250~2 500 nm)的平均吸收率超过 96%. 这主要得益于其独特的电子结构,即费米能级附近的能级被 3d 过渡金属完全占据. 基于这种高熵合金纳米颗粒的太阳能蒸汽发生器具有极高的效率,在标准太阳光照强度($1\ 000\ \text{W}/\text{m}^2$)条件下可实现超过 98% 的效率,并达到 $2.26\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的高蒸发率.

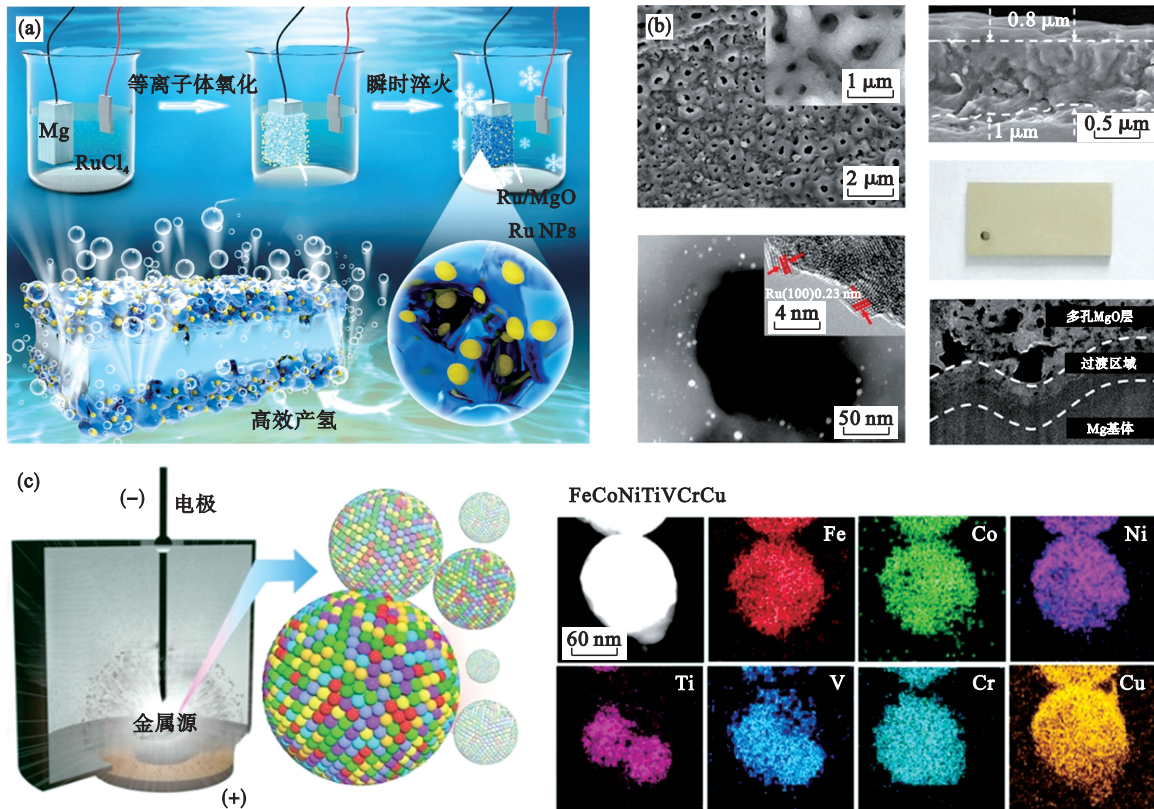


图 12 通过高温等离子体电解氧化^[81]和电弧放电^[85]的方法制备远平衡功能材料

Fig. 12 Preparation of far-from-equilibrium functional materials via high-temperature plasma electrolytic oxidation^[81] and arc discharge^[85] methods

(a) 通过瞬时高温界面等离子体电解氧化过程原位制备镁基底上具有分级结构的 Ru/MgO 催化剂及其在硼氢化钠水解高效制氢中的应用示意图^[81]; (b) 通过 IHTPEO 工艺在 180 V 下 3 s 制备的 Ru/MgO 催化剂^[81], Ru/MgO 催化剂 SEM 图、制备的带有 Mg 基底的 Ru/MgO 催化剂的光学照片以及 Ru 纳米颗粒与 MgO 边界区域的 HAADF-STEM 图像^[81]; (c) 用于制备 HEAs NPs 的超快速冷却电弧放电方法以及七元(FeCoNiTiVCrCu)纳米颗粒的 STEM 图像和 EDS 元素分布图^[85].

3.3 极端电压条件

除了通过控制热化学(ΔT)调节吉布斯自由能(ΔG)外,电化学(电压 ΔU)同样也可以实现对材

料制备体系的调控. 与热化学方法相比,电化学方法具有更快的响应速度,能够更迅速地改变系统条件. 此外,电化学方法在操控体系时具有更高的

适应性,可以更方便地进行调整.相比之下,热化学方法,尤其是高温脉冲技术,涉及复杂的能量转换、传递和耗散过程.温度的时空维度梯度调控受到材料热物性以及反应器设计等因素的显著影响,对实验设备的要求较高.从能源效率的角度考虑,电化学方法比热化学方法更具优势.诱导电压变化所需的装置通常比温度控制装置更简单且成本更低.更为重要的是,电化学方法创造的独特热力学条件有利于生成特殊的材料结构演化路径,促进形成传统热化学手段难以制备的新型亚稳态材料.从物理机制上分析,电能对动力学过程的影响更为显著.根据阿伦尼乌斯方程,反应速率常数 k 与活化能 E_a 呈指数关系.改变电位比较容易在 eV 量级上改变自由能,远超温度通过 $k_B T$ 的作用.

图 13a 展示了通过电化学方法制备亚稳态远平衡 (FFE) 材料的一般原理.如 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + nF\Delta\psi$, 其中: n 是参与反应的电子数; F 是法拉第常数; $\Delta\psi$ 是电势差.另外,图中 $\Delta\psi_0$ 是近平衡时的电势差; $\Delta\psi_a$ 是外加电势下的电位差; M^0 与 N^0 表

示金属元素 M 和 N 的零价金属态; M^{a+} 与 N^{b+} 表示金属元素 M 和 N 在溶液中的离子态.由图 13 可见,施加电压可以显著且快速地改变系统的热力学条件,从而创造远平衡状态.这一过程类似于热激活过程中的温度变化,但电压对体系的影响更加直接且高效.基于上述原理,电化学方法在制备高熵合金 (HEAs) 方面具有广阔前景.通过调节电势,可以精确控制沉积物的构型熵 (ΔS_{mix}), 从而实现对材料微观结构的精确调控.大过电位条件下,多种阳离子能够同时还原,形成单相合金,进而实现自支撑多孔 HEAs 电极^[86].如图 13b 所示,远平衡电沉积制备的高熵合金电极中元素均匀分布,由于电沉积过程中生成的 H_2 作为模板产生了多孔结构,有利于电催化过程中的传质.更为重要的是,固溶体 HEAs 为多种金属形成高效催化活性位点提供了可能,有望发展为全新的催化剂设计理念,克服传统简单组分催化剂的局限性.研究表明,上述方法制备的纳米结构材料在碱性介质中表现出优异的析氢 (HER) 催化活性.

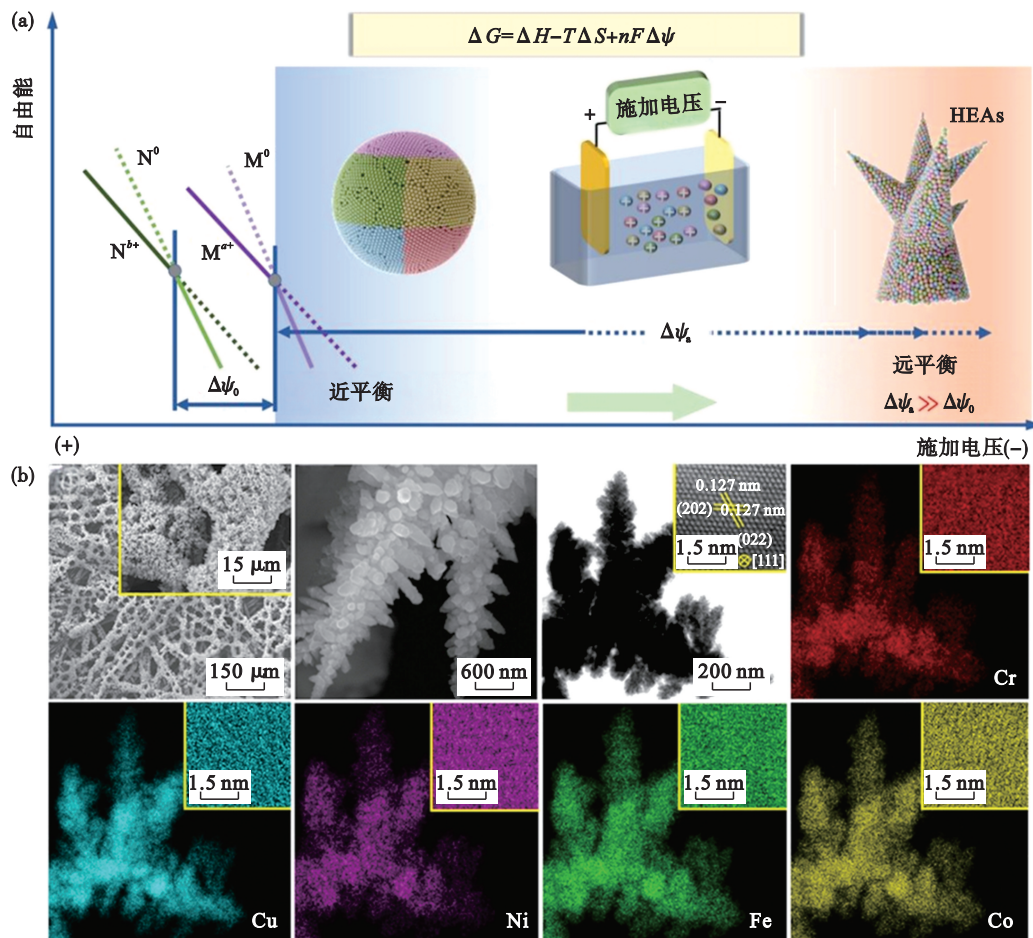
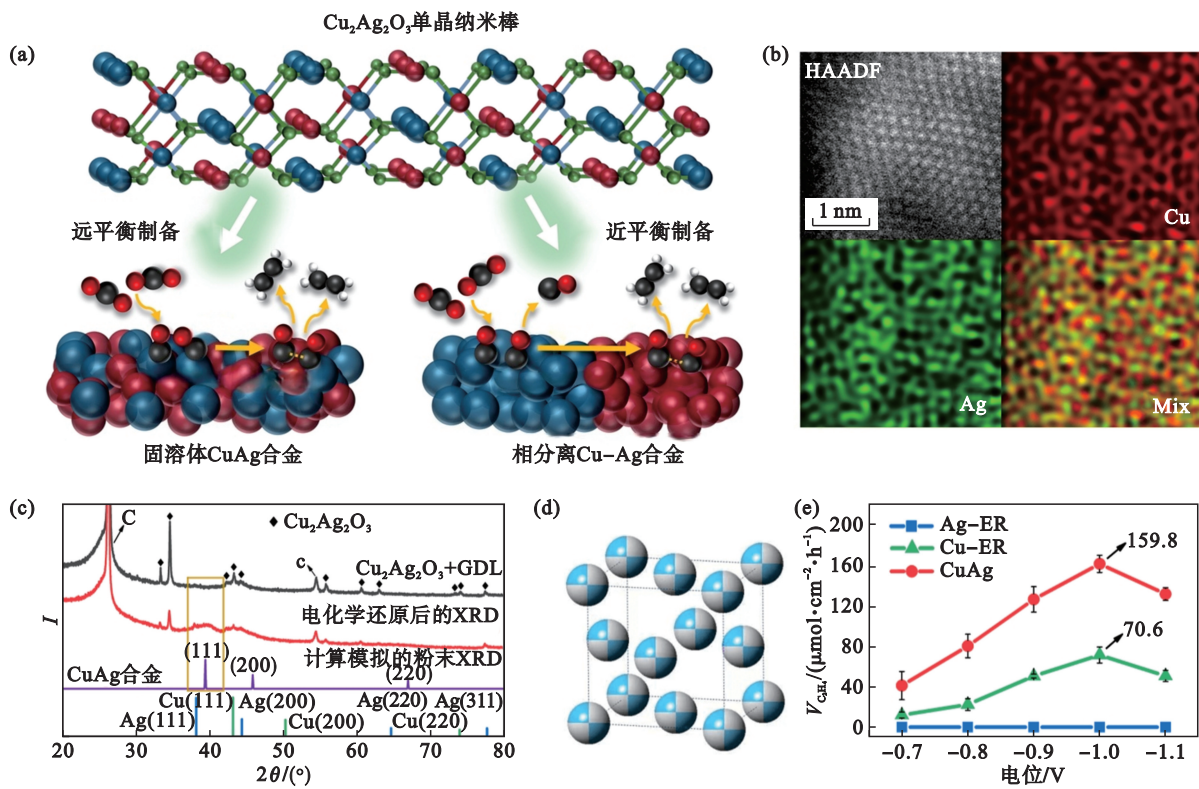


图 13 通过超大过电势的电化学方法制备纳米多孔分级高熵合金^[86]

Fig. 13 Nanoporous hierarchical high-entropy alloys via an electrochemical method with ultrahigh overpotential^[86]
 (a) 远平衡电化学方法合成 HEAs 机理图; (b) 电沉积分级结构 FeCoNiCrCu 高熵合金形貌的 SEM 图和 HAADF-STEM 图像对应的 EDS 元素分布.

电化学远平衡方法在合成亚稳态合金方面具有独特的优势,为开发高性能催化剂提供了新的途径^[87-88].例如,通过电化学方法可以合成一系列二元合金材料,扩展了电催化反应的应用范围.将Cu和Ag组合成合金作为电催化二氧化碳还原(CO₂RR)的串联催化剂具有广阔前景,但由于平衡状态下Cu和Ag不固溶,传统方法难以制备这种合金.Yu等^[89]提出了一种新颖的电化学合成方法,成功制备了大块CuAg固溶体合金催化剂,如图14所示.通过电化学还原母体氧化物,实现了Cu和Ag在阳离子状态下的均匀混合.电化学过程中的巨大热力学驱动力与较低温度下受限的原子扩散相结合,促进了Cu和Ag的合金化(图14b和图14c).实验结果表明,CuAg的合金状态促进了C₂₊分子的形成,C₂H₄的生成

速率 $v_{C_2H_4}$ 是Cu的2.3倍(图14e).尽管亚稳态合金已成为高性能催化剂,但合成纳米结构的亚稳有序金属间化合物仍然是一大挑战.通过在室温下采用脉冲电化学沉积的FFE方法,能够在高表面积碳载体上一步合成亚稳有序金属间化合物Pd₃₁Bi₁₂纳米颗粒,尺寸小于15 nm^[90].脉冲电化学沉积能够进入非平衡合成环境,从而增强亚稳有序金属间化合物纳米颗粒的合成.所得Pd₃₁Bi₁₂纳米颗粒的表面积约为37 m²/g,几乎是传统电沉积过程产生的低孔隙率薄膜形态比表面积的40倍.通过脉冲电化学沉积,悬浮在碳载体上的亚稳有序金属间化合物Pd₃₁Bi₁₂纳米颗粒在氧还原反应(ORR)和氧还原中的甲醇耐受性方面表现出卓越的性能.



注:ER表示电化学还原.

图14 通过超大过电势的电化学方法制备固溶体CuAg纳米合金^[89]

Fig. 14 Preparation of solid solution CuAg nanoalloys via an electrochemical method with ultrahigh overpotential^[89]

(a)—远平衡电化学方法制备固溶体CuAg合金示意图;(b)—原子级分辨下的HAADF-STEM的EDS元素分布;
(c)—XRD谱;(d)—CuAg固溶体FCC晶胞示意图;(e)—CuAg固溶体的二氧化碳还原(CO₂RR)性能.

为提升不同远平衡技术路径间的横向可比性,本文采用统一的性能评价指标体系加以归纳分析.如表1所示,对于结构材料可采用强度与塑性积(UTS×EL)、高密度析出物数密度等;对于功能材料和催化材料,可通过法拉第效

率、电流密度、金属负载量、位错密度等多维参数进行归一化比较.这些统一评价框架有助于量化不同远平衡调控路径的作用效果,并为其在实际工程场景中的选型与优化提供参考依据.

表 1 不同远平衡技术路径的典型材料类型与可比性能指标
Table 1 Representative material types and unified performance metrics across various far-from-equilibrium processing techniques

技术类型	材料类型	性能指标类别	代表性评价指标
超快热处理(FJH, CTS等)	高熵合金、钢铁	力学性能	屈服强度(σ)、抗拉强度(UTS)、断后伸长率(EL)、强度与塑性积(UTS \times EL)
		显微结构参数	晶粒尺寸分布、位错密度、析出物密度(/ m^3)、平均粒径、孪晶密度
空间温差调控(增材制造等)	铝合金、HEAs	组织均匀性	晶粒尺寸梯度、组织双峰程度、元素偏析因子、冷却速率、热流密度
焦耳热/放电等极端加热	功能氧化物、MOFs	电催化性能	起始过电位、Tafel斜率、电化学活性表面积(ECSA)、金属负载量、粒径分布
电化学合成(电沉积、脉冲)	HER/ORR/CO ₂ RR	催化效率	法拉第效率、电流密度(mA/cm ²)、生成速率(μ mol/cm ² ·s)

4 结论与展望

远平衡(FFE)材料独特的非平衡态特性为材料科学带来了革命性的机遇,有望催生出传统近平衡态材料难以实现的结构和功能.尽管该领域研究已取得显著进展,但仍处于发展初期阶段,存在诸多亟待解决的科学问题和技术挑战.近年来,随着FFE制备技术的不断发展,高性能结构材料和功能材料的研究迎来了新的机遇.尽管FFE方法展现出优越性能,但仍存在适用范围和技术瓶颈.例如,大多数FFE技术需要高能量输入设备,不适合大尺寸工件或低导电性材料;且亚稳态结构在长期服役过程中易发生相变或析出,限制其在高温或腐蚀环境下的应用.此外,不同制备路径对结构演化过程缺乏统一调控准则,需结合多尺度模拟与原位表征手段,进一步揭示其动力学机制与构效关系.未来研究的关键内容包括:

1) 多重极端环境耦合调控:现有FFE材料研究主要依赖单一极端条件(如温度变化 ΔT)的调控.未来研究应重点关注多重环境参数(如 $\Delta T + \Delta U$)的协同作用机制.这种复合调控策略不仅能拓展材料设计空间,更有望实现传统方法难以获得的特殊结构和多功能特性.此外,相较于传统热化学方法,电化学调控(偏置电势差 ΔU)具有更高的精确性和可控性.通过引入电化学参数,不但有利于材料热力学和动力学行为的精准调控,而且便于深入理解非平衡态过程的物理本质.

2) 亚稳态稳定性机制研究:FFE材料通常可以在特定条件下保持稳定,但在外界扰动或工作

服役状态下可能发生相变或分解,因而其亚稳特性既是其性能优势的来源,也是实际应用的挑战.需系统研究外界扰动(如温度、应力等)对材料稳定性的影响机制,建立稳定性预测模型,为高性能新材料设计提供理论指导.

3) 采用加速材料研发的新范式:为实现对固体材料的精准调控,结合高通量计算模拟与自动化实验技术、人工智能驱动的机器学习等方法,系统研究FFE制备工艺参数与材料微观结构、宏观性能之间的构效关系,建立高精度的结构-性能预测模型,实现材料的智能化筛选,构建“计算指导-实验验证”的闭环研究模式,可显著提升新材料开发效率.

4) 加强应用研究:FFE材料在能源、催化和信息技术等领域展现出独特优势.未来研究应加强构效关系解析,推动其在高效能量转换、新型催化剂开发和量子计算等前沿领域的应用.

总之,远平衡材料研究将深入探究其内在的复杂机制,并通过与先进的计算模拟相结合,加速新材料的发现与优化.电化学方法的引入为FFE材料的合成提供了前所未有的精确性和灵活性,极大地拓展了材料设计的自由度.通过精确调控电化学参数,研究人员可以制备出具有独特性能的FFE材料,突破传统合成制备方法的局限.随着研究的深入,有理由相信,FFE材料将在未来材料科学中扮演越来越重要的角色,推动材料科学向更深层次发展.

参考文献:

- [1] Li Z W, Gan M Y, Wang Y, et al. Superior activity and durability of Co₃Mo correlated with interfacial microenvironment for hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, 2024, 358:

- 124395.
- [2] Yu Z R, Zhu L, Xu H X, et al. Selective enhancement of ethylene epoxidation via directing reaction pathways over Ag single-atom catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(7): 3044–3056.
- [3] Dai Y Z, Li H, Wang C H, et al. Manipulating local coordination of copper single atom catalyst enables efficient CO₂-to-CH₄ conversion [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3382.
- [4] 武晓雷,朱运田. 异构金属材料及其塑性变形与应变硬化[J]. *金属学报*, 2022, 58(11): 1349–1359. (Wu Xiao-lei, Zhu Yun-tian. Heterostructured metallic materials: plastic deformation and strain hardening[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(11): 1349–1359.)
- [5] Zhu W, Gao X, Yao Y Y, et al. Nanostructured high entropy alloys as structural and functional materials[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(20): 12672–12706.
- [6] Mishra R S, Gupta S. Microstructural engineering through high enthalpy states: implications for far-from-equilibrium processing of structural alloys[J]. *Frontiers in Metals and Alloys*, 2023(2): 1135481.
- [7] Yao G Y, Dong Q, Brozena A, et al. High-entropy nanoparticles: synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery[J]. *Science*, 2022, 376(6589): eabn3103.
- [8] Yu Y H, Qin Z P, Zhang X F, et al. Far-from-equilibrium processing opens kinetic paths for engineering novel materials by breaking thermodynamic limits [J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 7(1): 319–332.
- [9] Jiang R, Da Y M, Han X P, et al. Ultrafast synthesis for functional nanomaterials[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(1): 100302.
- [10] Eddy L, Xu S C, Liu C H, et al. Electric field effects in flash joule heating synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(23): 16010–16019.
- [11] Skrabalak S E. Mashing up metals with carbothermal shock [J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1467.
- [12] Liang Z, Sasikumar K, Koblinski P. Liquid phase stability under an extreme temperature gradient[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(22): 225701.
- [13] Ramirez-Ledesma A L, Luna-Manuel J C, Lopez H F, et al. Defects induced through rapid solidification in a Co–20 Cr alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 844: 143161.
- [14] Yao Y G, Huang Z N, Xie P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1489–1494.
- [15] Zhu C, Zhao Z H, Zhu Q F, et al. Hot-top direct chill casting assisted by a twin-cooling field: improving the ingot quality of a large-size 2024 Al alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112: 114–122.
- [16] Yang C, Ko B H, Hwang S, et al. Overcoming immiscibility toward bimetallic catalyst library[J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): eaz6844.
- [17] Silvestroni L, Rueschhoff L M, Acord K A, et al. Synthesis of far-from-equilibrium materials for extreme environments [J]. *MRS Bulletin*, 2022, 47(11): 1143–1153.
- [18] Jung C, Ihm Y, Cho D H, et al. Inducing thermodynamically blocked atomic ordering via strongly driven nonequilibrium kinetics [J]. *Science Advances*, 2021, 7(52): eabj8552.
- [19] Düvel M, Merboldt M, Bange J P, et al. Far-from-equilibrium electron-phonon interactions in optically excited graphene[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(12): 4897–4904.
- [20] Zhang Z M, Lu Z Y. Nonequilibrium theoretical framework and universal design principles of oscillation-driven catalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(33): 7541–7548.
- [21] Bianchini M, Wang J, Clément R J, et al. The interplay between thermodynamics and kinetics in the solid-state synthesis of layered oxides[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(10): 1088–1095.
- [22] Haugerud I S, Jaiswal P, Weber C A. Nonequilibrium wet-dry cycling acts as a catalyst for chemical reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2024, 128(7): 1724–1736.
- [23] Tong X, Zhang Y E, Shang B S, et al. Breaking the vitrification limitation of monatomic metals [J]. *Nature Materials*, 2024, 23(9): 1193–1199.
- [24] Min Y, Kwak J, Soon A, et al. Nonstoichiometric nucleation and growth of multicomponent nanocrystals in solution [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(10): 2887–2893.
- [25] Xing Z Y, Lu J, Ji X L. A brief review of metallothermic reduction reactions for materials preparation [J]. *Small Methods*, 2018, 2(12): 1800062.
- [26] Maklar J, Windsor Y W, Nicholson C W, et al. Nonequilibrium charge-density-wave order beyond the thermal limit[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 2499.
- [27] Prigogine I, Stengers I. Order out of chaos: man's new dialogue with nature [M]. New York: Bantam Books, 1984.
- [28] Dong Q, Lele A D, Zhao X P, et al. Depolymerization of plastics by means of electrified spatiotemporal heating [J]. *Nature*, 2023, 616(7957): 488–494.
- [29] Han Y C, Cao P Y, Tian Z Q. Controllable synthesis of solid catalysts by high-temperature pulse [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(8): 648–654.
- [30] Goldstein R, Eddir T, Buchner E, et al. Modeling of temperature gradients during short time dilatometry testing [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(6): 3638–3660.
- [31] Chen A N, Wang W Y, Mao Z Y, et al. Multimaterial 3D and 4D bioprinting of heterogenous constructs for tissue engineering [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(34): 2307686.
- [32] Zhu C, Gameda H B, Duoss E B, et al. Toward multiscale, multimaterial 3D printing[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(34): 2314204.
- [33] 马恩,刘畅. 如何使合金兼具高强度与高塑性[J]. *金属学报*, 2025, 61(5): 665–673. (Ma En, Liu Chang. Achieving alloys with concurrent high strength and high ductility [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2025, 61(5): 665–673.)
- [34] Li W D, Xie D, Li D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100777.
- [35] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.
- [36] Wu Q F, He F, Li J J, et al. Phase-selective recrystallization makes eutectic high-entropy alloys ultra-ductile[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4697.
- [37] Wang N, Nutor R K, Li Y X, et al. Tuning mechanical properties of high entropy alloys by electro-pulsing method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 902: 163684.
- [38] Liu L Y, Zhang Y, Rogozhkin S, et al. Enhanced ductility

- via high-density nanoprecipitates driven by chemical supersaturation in a flash-heated precipitation-strengthened high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2024, 281: 120434.
- [39] Mishnev R, Borisova Y, Kniaziuk T, et al. Phase transformations during partitioning in a Q&P steel with blocky retained austenite [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 915: 147184.
- [40] Speer J, Matlock D K, de Cooman B C, et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(9): 2611–2622.
- [41] Toji Y, Miyamoto G, Raabe D. Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation [J]. *Acta Materialia*, 2015, 86: 137–147.
- [42] Papaefthymiou S, Banis A, Bouzouni M, et al. Effect of ultra-fast heat treatment on the subsequent formation of mixed martensitic/bainitic microstructure with carbides in a CrMo medium carbon steel [J]. *Metals*, 2019, 9(3): 312.
- [43] Valdes-Tabernero M A, Verduyck F, Sabirov I, et al. Effect of ultrafast heating on the properties of the microconstituents in a low-carbon steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2018, 49(8): 3145–3150.
- [44] de Knijf D, Puype A, Föjér C, et al. The influence of ultrafast annealing prior to quenching and partitioning on the microstructure and mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 627: 182–190.
- [45] Tan X D, Lu W J, Rao X. Effect of ultra-fast heating on microstructure and mechanical properties of cold-rolled low-carbon low-alloy Q&P steels with different austenitizing temperature [J]. *Materials Characterization*, 2022, 191: 112086.
- [46] Bertolo V, Vilasi L, Jiang Q, et al. Grain refinement by rapid cyclic heating and its effect on cleavage fracture behaviour of an S690 high strength steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 1919–1933.
- [47] Yuan Q, Ren J, Mo J, et al. Effects of rapid heating on the phase transformation and grain refinement of a low-carbon microalloyed steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 3756–3771.
- [48] Wen P Y, Hu B, Han J S, et al. A strong and ductile medium Mn steel manufactured via ultrafast heating process [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 97: 54–68.
- [49] Li Z H, Zhang J H, Xiao T X, et al. Regulating microstructure and improving precipitation hardening response of fine-grained Mg–RE–Ag hot-extruded alloy by extreme short-time heat treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 892: 146059.
- [50] Wen W Y, Zhao Y J, Deng Y J, et al. “Soft-hard” microstructure evolution and its relevance to high strength-plasticity and low plastic anisotropy of Al–Mg alloys based on ultra-fast heating [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 893: 146154.
- [51] Ren J, Zhang Y, Zhao D X, et al. Strong yet ductile nanolamellar high-entropy alloys by additive manufacturing [J]. *Nature*, 2022, 608(7921): 62–68.
- [52] Liu Q, Chu S J, Zhang X, et al. Laser shock processing of titanium alloys: a critical review on the microstructure evolution and enhanced engineering performance [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 209: 262–291.
- [53] DePond P J, Fuller J C, Khairallah S A, et al. Laser-metal interaction dynamics during additive manufacturing resolved by detection of thermally-induced electron emission [J]. *Communications Materials*, 2020(1): 92.
- [54] Kermani M, Dong J, Biesuz M, et al. Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of fine grained α -Al₂O₃ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6626–6633.
- [55] Karma A, Tourret D. Atomistic to continuum modeling of solidification microstructures [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016, 20(1): 25–36.
- [56] Tourret D, Liu H, LLorca J. Phase-field modeling of microstructure evolution: recent applications, perspectives and challenges [J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 123: 100810.
- [57] Ji K H, Dorari E, Clarke A J, et al. Microstructural pattern formation during far-from-equilibrium alloy solidification [J]. *Physical Review Letters*, 2023, 130(2): 026203.
- [58] Kavousi S, Novak B R, Hoyt J, et al. Interface kinetics of rapid solidification of binary alloys by atomistic simulations: application to Ti–Ni alloys [J]. *Computational Materials Science*, 2020, 184: 109854.
- [59] Li Y, Wang L, Wang Z J, et al. A phase-field model bridging near-equilibrium and far-from-equilibrium alloy solidification [J]. *Acta Materialia*, 2025, 284: 120596.
- [60] Haapalehto M, Pinomaa T, Wang L, et al. An atomistic simulation study of rapid solidification kinetics and crystal defects in dilute Al–Cu alloys [J]. *Computational Materials Science*, 2022, 209: 111356.
- [61] Antillon E A, Hareland C A, Voorhees P W. Solute trapping and solute drag during non-equilibrium solidification of Fe–Cr alloys [J]. *Acta Materialia*, 2023, 248: 118769.
- [62] Zhu C, Zhao Z H, Zhu Q F, et al. Floating grain formation and macrosegregation in a 2024 Al alloy prepared by hot-top DC casting with a 2024 Al alloy insert [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2021, 52(8): 3342–3352.
- [63] Zhu C, Zhao Z H, Wang G S, et al. Effect of 2024 Al alloy insert on the grain refinement of a 2024 Al alloy prepared via insert mold casting [J]. *Metals*, 2019, 9(10): 1126.
- [64] Zhu C, Zhao Z H, Zhu Q F, et al. Structures and macrosegregation of a 2024 aluminum alloy fabricated by direct chill casting with double cooling field [J]. *China Foundry*, 2022, 19(1): 1–8.
- [65] Liu Y L, Chen H, Xu C J, et al. Control of catalytic activity of nano–Au through tailoring the Fermi level of support [J]. *Small*, 2019, 15(34): 1901789.
- [66] Li C Y, Wang Z J, Liu M D, et al. Ultrafast self-heating synthesis of robust heterogeneous nanocarbons for high current density hydrogen evolution reaction [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3338.
- [67] Ahn J, Park S, Oh D H, et al. Rapid joule heating synthesis of oxide-socketed high-entropy alloy nanoparticles as CO₂ conversion catalysts [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12188–12199.
- [68] Chen Y N, Egan G C, Wan J Y, et al. Ultra-fast self-assembly and stabilization of reactive nanoparticles in reduced graphene oxide films [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12332.
- [69] Dou S M, Xu J, Zhang D F, et al. Ultrarapid nanomanufacturing of high-quality bimetallic anode library toward stable potassium-ion storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(26): e202303600.
- [70] Hu C, Yue K, Han J, et al. Misoriented high-entropy iridium ruthenium oxide for acidic water splitting [J]. *Science Advances*, 2023, 9(37): eadf9144.

- [71] Dou X W, Hasa I, Saurel D, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: structure, analysis, sustainability, and electrochemistry[J]. *Materials Today*, 2019, 23: 87–104.
- [72] Luong D X, Bets K V, Algozeeb W A, et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis[J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 647–651.
- [73] Stanford M G, Bets K V, Luong D X, et al. Flash graphene morphologies [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 13691–13699.
- [74] Liu J J, You Y W, Huang L, et al. Precisely tunable instantaneous carbon rearrangement enables low-working-potential hard carbon toward sodium-ion batteries with enhanced energy density[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(44): 2407369.
- [75] Au H, Alptekin H, Jensen A C S, et al. A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3469–3479.
- [76] Chen D Q, Zhang W, Luo K Y, et al. Hard carbon for sodium storage: mechanism and optimization strategies toward commercialization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 2244–2262.
- [77] Han Y C, Yi J, Pang B B, et al. Graphene-confined ultrafast radiant heating for high-loading subnanometer metal cluster catalysts[J]. *National Science Review*, 2023, 10(6): nwad081.
- [78] Han Y C, Liu M L, Sun L, et al. A general strategy for overcoming the trade-off between ultrasmall size and high loading of MOF-derived metal nanoparticles by millisecond pyrolysis[J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107125.
- [79] Xie H, Hong M, Hitz E M, et al. High-temperature pulse method for nanoparticle redispersion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41): 17364–17371.
- [80] Ntomprougkidis V, Martin J, Nominé A, et al. Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 713–724.
- [81] Cao X Q, Zhou J, Zhai Z P, et al. Synchronous growth of porous MgO and half-embedded nano-Ru on a Mg plate: a monolithic catalyst for fast hydrogen production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(9): 3616–3623.
- [82] Cao X Q, Zhou J, Li S, et al. Ultra-stable metal nanocatalyst synthesis strategy: a perspective [J]. *Rare Metals*, 2020, 39(2): 113–130.
- [83] Cao X Q, Zhou J, Wang H N, et al. Abnormal thermal stability of sub-10 nm Au nanoparticles and their high catalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(18): 10980–10987.
- [84] Li Y X, Liao Y J, Ji L Z, et al. Quinary high-entropy-alloy@graphite nanocapsules with tunable interfacial impedance matching for optimizing microwave absorption [J]. *Small*, 2022, 18(4): 2107265.
- [85] Li Y X, Liao Y J, Zhang P J, et al. High-entropy-alloy nanoparticles with enhanced interband transitions for efficient photothermal conversion[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2021, 60(52): 27113–27118.
- [86] Wang Y N, Yang H, Zhang Z, et al. Far-from-equilibrium electrosynthesis ramifies high-entropy alloy for alkaline hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 166: 234–240.
- [87] Wu C Y, Hsiao Y C, Chen Y, et al. A catalyst family of high-entropy alloy atomic layers with square atomic arrangements comprising iron-and platinum-group metals [J]. *Science Advances*, 2024, 10(30): eadl3693.
- [88] Mattarozzi L, Cattarin S, Comisso N, et al. Electrodeposition of metastable Ag-Rh alloys and study of their hydrogen storage ability in comparison with Pd [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 271: 370–378.
- [89] Yu Y H, Wang D, Hong Y M, et al. Bulk-immiscible CuAg alloy nanorods prepared by phase transition from oxides for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(79): 11163–11166.
- [90] Wang Y F, Hall A S. Pulsed electrodeposition of metastable Pd₃₁Bi₁₂ nanoparticles for oxygen reduction electrocatalysis [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(1): 17–22.