DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2024.05.1781

从非晶和高熵合金的发展看新材料研发

Insights into New Material R&D from the Evolution of Amorphous and High-Entropy Alloys

供稿|张甜，张英杰，吴渊 / ZHANG Tian, ZHANG Yingjie, WU Yuan

内容导读

非晶合金、高熵合金等新金属材料的发展源于科学家的探索精神，其研究不仅丰富了材料科学理论，还提供了性能卓越的新材料，为解决现实挑战提供关键材料支撑。然而，新材料的发展往往要经历起伏和波动，需要坚持创新；从实验室到工程应用需突破技术瓶颈，并依赖有组织的科研推动和跨学科合作。国家重大工程等领域对新材料的高性能需求是推动其研发的重要动力。在从原始创新到工程应用的全链条创新体系中的协同有组织科研攻关将会极大的推动新材料研究的更快发展。

非晶与高熵合金的发展

非晶态合金与高熵合金这 2 种新型金属材料的诞生与发展都是充满意外和波折起伏的。非晶态合金最早被认为是不可能产生的，液体在冷却过程中只有抑制掉晶体的形核，最后才能形成非晶态。可是，最初人们认为由于金属熔体和晶态金属的密度非常接近，而且金属键没有方向性，极易形成原子规律排列的有序结构，所以金属熔体会很容易发生晶化而不会得到非晶态。直到 1960 年，美国加州理工学院的 Duwez 教授的学生不小心将完全融化的 Au–Si 二元合金喷射至冷的金属表面，制得了几十微米厚度的合金薄带，经过 X 射线衍射检测，发现并非传统的晶体结构特征，感到十分意外，并将其整理成一篇很短的文章“Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys”发表在 Nature 上[1]，整篇文章只有一片蹩脚的 X 射线衍射图（如图 1 所示）。但就是这张蹩脚的 X 射线衍射图开创了人类非晶态合金研究的领域。按说 Duwez 教授是幸运的，可是当时的 Duwez 并不能意识到自己是幸运的，因为非晶合金的形成对于他来说太不可思议了，一度很反对发表这个结果。金属玻璃的发现并不是对 Duwez 一个人来说不可思议，很多人都不能接受这个结果。甚至有人称金属玻璃是“愚蠢的合金”。随着科研的深化，非晶合金不断展现出丰富而引人入胜的科学现象和卓越的性能特点。其中，非晶态转变，即玻璃转变，已成为人类面临的 125 个关键科学问题之一（如图 2 所示）[2]，非晶合金在软

作者单位：北京科技大学新金属材料国家重点实验室，北京　100083

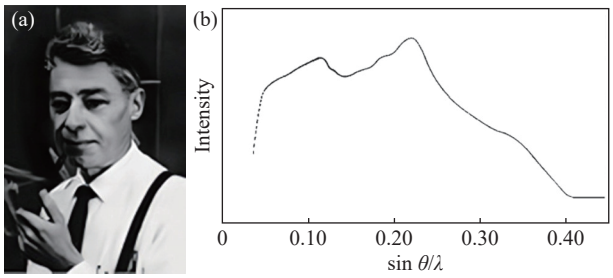


图 1　美国加州理工学院的教授 Pol Duwez (1907—1984)(a) 和第一条非晶合金 (Au–Si) 的 X 光衍射曲线 (b)[1]

图 2　Science 杂志 125 周年专刊将玻璃转变问题列为与器官生长和宇宙膨胀等问题并列的 125 个世纪重要科学难题

磁、耐蚀、高强高弹等方面都表现出了优异的性能。近年来非晶合金更是发展迅猛。在市场层面，非晶合金的需求保持稳定增长，这得益于可持续发展理念的普及、新能源技术的快速发展以及汽车行业的强劲推动。在电子电气、汽车制造、航空航天等多个关键领域中，非晶合金以其低磁滞、低损耗、高强度和耐腐蚀等独特优势，得到了广泛的应用和认可。在最新技术方面，非晶合金的制备技术取得了显著的突破。热力耦合制造技术、超声振动诱导塑性技术和原子制造概念等创新技术不断涌现，这些技术不仅提高了非晶合金的产量和品质，还成功解决了其加工成型的难题，为非晶合金在工程领域的应用开辟了更多可能性。

高熵合金的发现可以说是个突发奇想，也是对人类传统认知的突破。传统的合金都是以 1~2 种金属为主要元素，主要是基于“焓”的考虑，也就是 2 种原子之间的相互作用，少量添加其他的合金化元素，合金的成分主要位于相图的两侧或边角（如图 3 所示），所得到的合金性质会受到主要元素性质的限制，譬如钢铁不可能具有铝合金的特殊性能，钛合金也不会具有镁合金的性能等。因而人类所能够开发的合金种类会受到元素周期表上金属元素种类的限制。但是，人们长期以来并未进军相图的中间部位。因为根据传统金属学理论和吉布斯相律，当多种金属混合在一起形成合金时，应该会形成多相的脆性金属间化合物，因而，人们长期忽视了相图的中间部位。一直到 2004 年，中国台湾清华大学的叶均蔚教授、英国剑桥大学的 Cantor 教授将 Fe、Co、Ni、Cr、Mn 5 种金属元素混合在一起，意外的得到了单相固溶体结构，与人们传统的认知并不相同，高熵合金就此诞生[3–4]。与传统合金基于“焓”的设计理念不同，高熵合金主要基于“熵”的设计理念，亦即主要基于多主元无序混合的调控。高熵合金诞生后的前 10 年并未受到特别的关注，甚至受到质疑，譬如，它的熵到底高不高，有多高才算高熵，哪种熵高等等。随着对高熵合金研究的不断深入，其独特的科学现象和卓越性能逐渐吸引了广泛的学术关注。近十年间，高熵合金在高温、低温及动态等极端环境下的出色表现尤为引人注目。在航空航天领域，高熵合金凭借优异的高温性能和轻量化特性，成为航空发动机和航天器制造的潜在理想材料。在能源领域，高熵合金被应用于核反应堆结

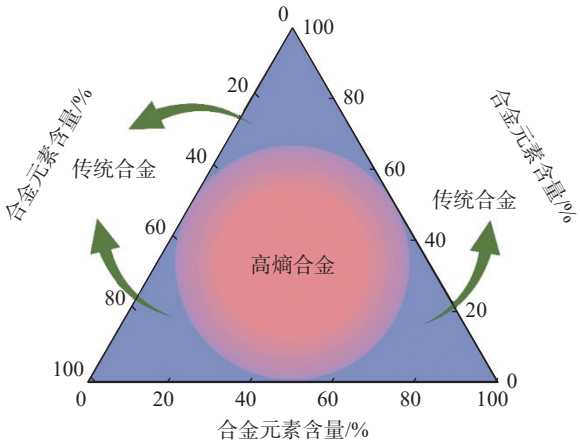
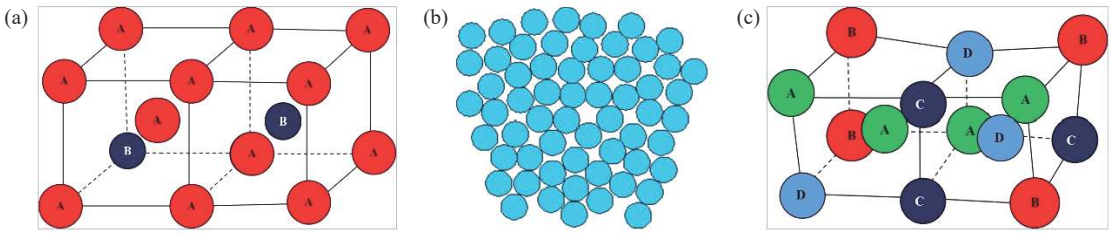


图 3　高熵合金在相图中的位置示意

构材料和高温气冷堆涂层，显著提升了材料的耐腐蚀性和热稳定性。同时，在医疗器械领域，高熵合金因出色的模量特性、生物相容性和耐腐蚀性，在牙科植入物、手术刀具等领域展现出广阔的应用前景。随着性能的提升和应用领域的不断拓宽，高熵合金的市场规模正快速增长，特别是在国家大力扶持新材料产业的背景下，其行业发展速度更是不断加快。

两类新金属材料发展的共同点分析

非晶合金和高熵合金，作为 2 种新兴金属材料，各自展现出了独特的原子结构特性（如图 4 所示）。非晶合金以其拓扑无序的原子排列为显著特征，因此常被称为拓扑无序合金[5–8]。相比之下，高熵合金虽然拥有晶格结构，但其元素在晶格中的占位却不清楚，因此被称为化学无序合金[3,9–10]。然而，值得注意的是，这两类看似无序的合金基体中，都潜藏着局域的有序结构。在非晶合金的长程拓扑无序基体中，可以观察到中、短程的有序结构，这种结构上的不均匀性和起伏（Fluctuation）性是非晶合金的另一个关键结构特点，也为其带来了独特的物理和化学性质[11–13]。高熵合金长程化学无序的基体中也存在着短程序以及更大尺度的局域化学有序结构，越来越多的研究证实了高熵合金中丰富的局域有序结构导致其结构的不均匀性和起伏性并对其性能产生重要影响，甚至产生了与众不同的特性。总的来说，无论是非晶合金还是高熵合金，其局域结构的不均匀性和起伏性都是这两类材料共有的结构特征，也正是这些特征，给予了它们与众不同的性能和应用潜力[14–15]。



传统合金：理想晶格　　非晶合金：长程拓扑无序　　高熵合金：长程化学无序

图 4　传统合金（a）、非晶合金（b）以及高熵合金（c）的原子结构特点

比较有趣的是，这两类材料的发展也呈现起伏的特点。它们可能源于一次意外的发现或瞬间的灵感迸发，最初因其科学意义上的创新性，以及独特的结构或性能而吸引了部分科学家的目光。然而，在它们诞生的初期，由于未知性和潜在的局限性，往往会受到一定程度的质疑，因此投入到研究中的科学家和工程师也相对较少。随着这些材料独特性能或科学意义的逐渐被发现和认可，它们开始吸引了越来越多的研究者，逐渐成为蓬勃发展的热点领域，新的研发成果层出不穷，研究热度也随之高涨。然而，在研究的热潮之后，这些新材料往往会面临一个共同的挑战——寻找关键的应用领域。如何将这些新材料的性能优势转化为实际的产品和应用，是新材料发展道路上必须面对的问题。因此，新材料的发展往往充满起伏，当成为热点的时候开始被更多的人认知，但更重要的往往是那些在这种新材料还不是热点，甚至受到质疑时依然在坚持的研究者，有了这些坚持，新材料才能出现柳暗花明又一村的发展。而最后的工程应用更是新材料持续发展的关键，也是新材料研究者孜孜追求的终极目标，更是新材料研发推动科学研究深入和技术进步、满足国家重大需求的价值实现。

新材料持续发展的感想

新材料的发展始终需要一群坚韧不拔的探索者，他们凭借对科学的兴趣和热情，坚持在大多数人还未察觉其价值时深入研究。这些先驱者勇于面对未知，不畏质疑，他们的工作是科学进步的基石，为我们揭示了物质世界的更多奥秘。然而，新材料的持续发展和广泛应用，离不开其在工程领域

的实际应用。当新材料在性能上能够相对于传统材料展现出颠覆性的优势，或者在特定应用场景中拥有不可替代性时，其工程应用将更为迅速。但从实验室的研究到实际工程应用的落地，是一个复杂而漫长的过程。这个过程中，我们不仅要解决材料本身的性能问题，还要面对一系列工程应用中的挑战，如成本、稳定性、生产工艺、环境适应性等。因此，解决工程应用问题同样需要智慧、勇气和耐心，而且还需要来自产业界的协同攻关。

首先，新材料优异性能的发挥离不开精准定位应用场景。譬如，非晶合金在能量转换、高强高弹、高硬耐磨、精密成型等多个方面的独特性能，使其在新能源、航空航天、精密仪器等关键领域展现出显著的优势，如图 5(a) 所示，并有望在其中发挥举足轻重的作用。通过采用非晶合金替代硅钢，配电变压器的空载损耗得以显著降低，降幅高达 60%~70%，从而使得非晶配电变压器作为新一代产品展现出巨大的应用潜力。美国研发的 SAM2X5-630 铁基非晶合金，其弹性极限高达 12.5 GPa，这一性能几乎达到了传统碳化钨军用装甲的 3 倍[16]。而高熵合金则因其多元素协同作用，具有超高强韧、超耐温、超耐蚀等性能，可能在超高温、强腐蚀、轻质高承载等极端环境和复杂工况下展现出优势，有望为航空航天、海洋工程、能源化工等领域提供关键材料支撑，如图 5(b) 所示。如卢一平等[17] 研发的 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵，其卓越的铸造流动性、强塑性结合以及出色的耐海水腐蚀性能，使其成为船舶推进器等应用的理想选择。

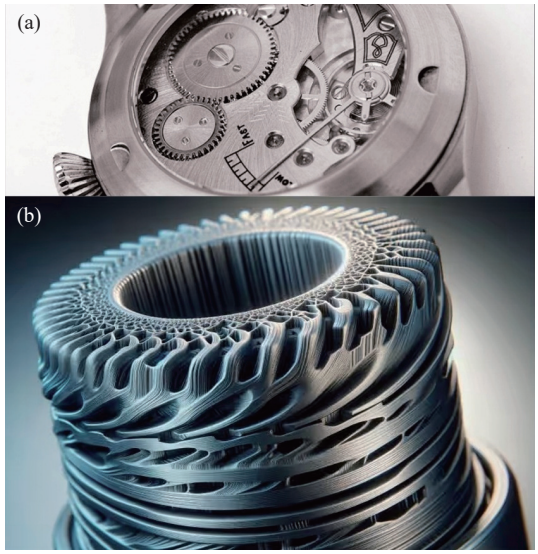


图 5　非晶合金用于手表齿轮 (a) 和激光增材制造高硬度的高熵合金部件 (b)

其次，工业制备和生产是材料研发中不可或缺的一环。工业应用需要解决大尺寸、复杂形状的制备问题，确保大批量生产的产品能够满足实际应用的复杂需求。同时，产品性能的一致性至关重要，不同批次之间以及工厂产品与实验室样品之间不能有显著的性能差异。这需要开发适用于工业化生产的关键技术和工艺，并在制备过程中严格控制工艺参数，确保产品的稳定性和可靠性。

再者，工程应用中的安全性和综合性能同样不可忽视。材料在实际服役环境中可能会面临腐蚀、氧化、应力等多种因素的挑战，因此需要对材料的综合性能进行全面评估。这包括材料的强度、韧性、耐疲劳性、耐磨性等多个方面，以确保材料在实际应用中能够长期稳定服役。

此外，成本、环保和效益问题也是必须考虑的方面。新材料的研发和应用需要投入大量的资金和人力，因此需要充分考虑成本问题，确保新材料的性价比。同时，也要关注环保问题，避免新材料在制备和使用过程中对环境造成污染。最后，还需要关注新材料的经济效益和社会效益，确保新材料的研发和应用能够为社会带来实际的利益。

所以，在新材料研发与应用推广的征途上，国家的支持显得尤为关键。许多新材料的初期应用往往面临着技术不成熟、市场认知度低等多重挑战，此时，国家的战略规划和资源调配能力能够发挥巨大的推动作用。同时，为避免行业内因追求热度而盲目跟风、无序低效地开展研究和应用推广，需要构建有组织的科研体系。通过明确的科研方向、合理的资源配置和高效的团队合作，确保新材料研发能够沿着科学、有序、高效的轨道前进。在这一过程中，国家实验室和国家重点实验室扮演着举足轻重的角色。它们凭借先进的科研设备、优秀的科研团队和丰富的科研经验，在新材料的研发中发挥着不可替代的作用。这些实验室不仅能够为新材料研发提供强大的技术支撑，还能够为新材料的应用推广提供科学依据和解决方案。

结束语

非晶合金、高熵合金等新金属材料的发展往往是由于意外或者突发奇想，起始于科学家们对科学问题的浓厚兴趣与不懈追求。新材料的研究不仅为我们揭示了诸多新奇的现象，丰富了理论框架，拓展了我们对材料科学的认知边界，更带来了全新的、卓越的材料性能，为解决现实世界的挑战提供了可能。当实验室中的科学问题得到一定程度的解决后，这些新材料便面临着工程应用的实际挑战。尤其是在我国当前的发展阶段，新金属材料的快速工程化应用显得尤为重要。为满足这一迫切需求，我们需要探索新的研究范式和研究技术，如材料基因工程前沿技术等，这些都将为新材料的研发提供强有力的支持。

然而，要将新材料成功应用于工程领域，仅仅依靠实验室内技术的突破是远远不够的。关键的工程应用还需要有组织的科研推动，特别是在应用的起步阶段，需要通过跨学科的合作，整合各方资源，形成研究合力，确保新材料从实验室走向市场的过程中能够顺利克服各种挑战。特别是在国家重大工程等新兴领域、新质生产力领域的应用，对于新材料研发的持续发展至关重要。这些领域对材料性能有着极高的要求，同时也是推动新材料技术不断进步的重要动力。因此，应该积极关注这些领域的需求，加强新材料研发与实际应用之间的紧密联系，共同推动新材料技术的快速发展。同时，随着国家对新材料领域重视程度的不断提升，国家重点实验室重组对于解决实际工程问题的重视，国家实验室和国家重点实验室将在新材料的研发中发挥更加重要的作用，在从原始创新到工程应用的全链条创新体系中的协同有组织科研攻关将会极大的推动新材料研究的更快发展、推动技术创新、培养优秀人才，为我国新材料产业的健康发展提供坚实保障。

参考文献

[1] Klement W, Willens R H, Duwez P O L. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 1960, 187(4740): 869

[2] Couzin J. How much can human life span be extended? *Science*, 2005, 309(5731): 83

[3] 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

[4] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375: 213

[5] Miracle D B. A structural model for metallic glasses. *Nat Mater*, 2004, 3(10): 697

[6] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439(7075): 419

[7] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(24): Art No. 245501

[8] Ma D, Stoica A D, Wang X L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 30

[9] Li W, Xie D, Li D, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2021, 118: Art No. 100777

[10] Wu Y, Zhang F, Yuan X, et al. Short-range ordering and its effects on mechanical properties of high-entropy alloys. *J Mater Sci Technol*, 2021, 62: 214

[11] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展，2013，33(5)：177

[12] 张海峰，丁炳哲，胡壮麒. 块状金属玻璃研究与进展. 金属学报，2001，37(11)：1131

[13] 惠希东，陈国良. 块体非晶合金. 北京：科学工业出版社，2007

[14] 李天昕，王书道，卢一平，等. 高熵合金材料研究进展与展望. 中国工程科学，2023，25(3)：170

[15] 何小波，丁露，银凤翔，等. 高熵合金在电催化氧还原反应中的应用及发展. 常州大学学报 (自然科学版)，2024，36(1)：27

[16] Khanolkar G R, Rauls M B, Kelly J P, et al. Shock wave response of iron-based in situ metallic glass matrix composites. *Sci Rep*, 2016, 6(1): Art No. 22568

[17] Lu Y, Gao X, Jiang L, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range. *Acta Mater*, 2017, 124: 143

作者简介：张甜，女，北京科技大学新金属材料国家重点实验室党委书记。2017 年取得北京科技大学安全技术及工程博士学位，主要研究方向为高等教育管理。通信地址：北京市海淀区学院路 30 号；E-mail：zhangtian@ustb.edu.cn。

通信作者：吴渊，男，北京科技大学新金属材料国家重点实验室副主任，国家杰出青年科学基金获得者。主要从事非晶合金、高熵合金，先进金属材料的纳米析出与相变韧塑化及其原子级精细结构表征相关研究。通信地址：北京市海淀区学院路 30 号；E-mail：wuyuan@ustb.edu.cn。