

非晶物质中的临界现象

任景莉 于丽萍 张李盈

Critical phenomena in amorphous materials

Ren Jing-Li Yu Li-Ping Zhang Li-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属玻璃的键态特征与塑性起源

[Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 176402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402>

金属玻璃的热塑性成型

[Thermoplastic forming of bulk metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 176404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶中结构遗传性及描述

[The inherited structure of amorphous matter](#)

物理学报.2017, 66(17): 176405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝  $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$  合金玻璃形成能力有关的动力学参数

[Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified  \$\text{Cu}\_{56}\text{Zr}\_{44}\$  alloys](#)

物理学报.2016, 65(6): 066401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇

[Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses](#)

物理学报.2016, 65(9): 096402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402>

## 专辑: 非晶物理研究进展

## 非晶物质中的临界现象\*

任景莉<sup>†</sup> 于利萍 张李盈

(郑州大学数学与统计学院, 郑州 450001)

(2017年5月8日收到; 2017年6月5日收到修改稿)

非晶态材料有着复杂的原子结构(短程有序、长程无序)和特殊的物理性质,其临界现象和相变问题一直受到学术界关注.非晶合金,又称为金属玻璃,是一种新型的非晶态材料,具有很高的强度和优异的弹性.从微观的角度来看,非晶合金可以看作是一个多粒子系统.临界现象的研究对认识和理解多粒子系统之间的相互作用有深刻的意义.本文主要讨论非晶合金中的临界现象,包括非晶合金从制备过程、微观结构到宏观的力学性能以及磁性方面存在的临界现象,并分析这些临界现象之间的内在联系,进而深入理解非晶合金的微观结构对其宏观性质的影响.这为认识非晶合金的形成本质,提高服役可靠性,探索具有实际应用价值的非晶合金提供理论依据.

**关键词:** 非晶合金, 临界现象, 微观结构, 相变**PACS:** 64.70.pe, 64.70.qj, 64.70.Q-, 64.60.-i**DOI:** 10.7498/aps.66.176401

## 1 引言

非晶态也称作玻璃态,是一种不稳定、无序的、复杂的物态,被认为是介于液态和固态之间的另一种物质状态<sup>[1]</sup>.处于非晶态的材料称为非晶材料,非晶材料的出现极大地推动了人类文明的发展,使得一些复杂的化学、生物和物理实验成为可能.

非晶合金(amorphous alloy),又称金属玻璃(metallic glass),是非晶态材料中最典型的一种,主要由金属元素与金属键构成<sup>[2]</sup>,表现出长程无序的非晶态结构,但不具有周期性排列的晶体点阵结构.与非晶态的氧化物玻璃相似,非晶合金是通过金属熔体连续快速冷却而形成的,因而也被称为“冻结的金属液体”.这是一类具有与液态物质类似的微观结构但却不能流动的特殊却普遍存在的材料.非晶合金因其优异的机械性能和潜在的结构特性而受到学术界和工业界的极大关注.

非晶合金有着复杂的原子结构(短程有序、长

程无序)和特殊的物理性质,有关其相变问题和临界现象的研究一直受到学界关注.物理学家于渌和郝柏林<sup>[3]</sup>曾说:临界现象是边缘化的物理现象,在它的探索过程中总会出现意想不到的惊喜,恰似“物含妙理总堪寻”,值得我们思考和研究.临界现象是系统或物质处于或接近临界点时呈现出的一些特殊的、反常的性质或现象,在自然界中广泛存在.非晶合金从制备过程、到微观结构、再到宏观性能无处不存在着临界现象.本文主要讨论非晶合金形成过程中的临界现象、微观结构中的临界现象、外力作用下的临界现象以及物理性质中的临界现象,从而进一步了解非晶合金的微观结构与其宏观性质之间的关系.

## 2 非晶合金制备过程中的临界现象

1959年,美国加州理工学院的Duwez等<sup>[4]</sup>首次通过液态金属快速淬火制备出非晶态金属.1969

\* 国家自然科学基金(批准号: 11271339)、河南省创新人才计划(批准号: 164200510011)、河南省科技创新研究团队(批准号: 17IRTSTHN007)、非线性力学国家重点实验室开放基金(批准号: LNM201710)和国家重点研发计划重点专项(批准号: 2017YFB0702500)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: renjl@zzu.edu.cn

年 Chen 和 Turnbull [5] 将含有金属元素 Pd 的几类合金如, Pd-Au-Si, Pd-Ag-Si 和 Pd-Cu-Si 通过淬火熔化得到直径 1 mm 的球状非晶合金样品. 1989 年, Inoue 等 [6] 通过水淬法或铜模铸造法制备出不含贵金属的毫米级别的非晶合金. 1991 年, Inoue 等 [7] 制备出具有高玻璃成形能力和热稳定性的 Zr 基合金, 其中这些合金的临界铸造厚度可达 15 mm, 过冷液相区扩展到 127 K. 由于非晶合金需要在较快的冷却速率下才能获得, 且通常获得的非晶合金临界尺寸较小, 从而制约了非晶合金的应用. 1993 年以来, 人们发现许多新型组合物具有很高的非晶形成能力, 能够在小于 100 K/s 的临界冷却速率下制备出尺寸大于等于 1 cm 的块体非晶合金 [8].

结构长程无序、热力学亚稳定的非晶态合金是物质的存在状态之一. 液态金属能否形成非晶态与其热力学条件有关. 从能量的观点来看, 平衡自由能  $G = U - TS$ , 非晶态的获得是体系内能  $U$  和熵  $S$  竞争的结果, 体系粒子间的相互作用会导致  $U$  降低, 倾向于短程有序, 温度  $T$  和熵  $S$  使得体系无序化. 如果  $U$  足够大, 粒子间关联很强, 若关联范围趋于无穷, 则系统长程有序, 进而得到晶态相; 如果  $U$  较小, 关联作用只限于近邻粒子, 则系统只有短程序, 这是形成长程无序的非晶态 [1].

2005 年, Shi 和 Falk [9] 研究了非晶形成过程中的冷却率、微观结构中的短程序率以及宏观变形过程中裂纹的局部化率之间的关系. 文章指出, 非周期的短程序在非晶的稳定性方面扮演了重要的角色, 可能会导致一个不同的低能量的玻璃相. 文章中引入形变参与率 (deformation participation ratio, DPR) 来度量非晶合金在形变过程中的局部化程度. 这里 DPR 是指原子附近发生的局部偏剪切应变大于整个样本的名义偏剪应变的原子所占的比例. 如果非晶合金制备过程中有效冷却率较小, 得到的非晶合金就具有较高的短程序率, 机械性能测试过程中 DPR 就越接近 0, 形变过程局部化程度较高; 反之, 如果制备过程中的冷却速率较快, 则有效冷却率较高, 得到的非晶合金的短程序率就较低, 测试中 DPR 就越接近 0.5, 形变过程比较均匀. 图 1(a) 是多种不同的有效冷却率下 DPR 与应变速率之间的关系; 图 1(b) 是 DPR 对应变速率的敏感性与每个原子势能之间的关系.

Turnbull [10] 根据经典形核理论提出了著名的非晶形成能力的判据, 即用约化温度  $T_r$  来进行衡

量一种液体的非晶形成能力:  $T_r = T_g/T_m$ , 其中  $T_m$  为合金的熔点,  $T_g$  为玻化温度,  $T_r$  越高, 其玻璃化形成能力越高. 对于  $T_r = 0.5$  的合金体系, 必须在较高的冷却速率下才能形成非晶合金; 对于  $T_r > 2/3$  的液体, 如果不存在非均匀形核, 该液体则容易形成非晶; 如果  $T_r = 1$ , 玻璃在平衡态就能形成, 结晶不会出现. 此外非晶的临界厚度或临界尺寸也是表征合金的玻璃化形成能力高低的一个重要参数, 非晶态形成的临界尺寸越大, 表明合金的玻璃化形成能力越高, 反之越低. 等价而言, 非晶合金的玻璃化形成能力越高, 就越容易获得大的临界尺寸 [11].

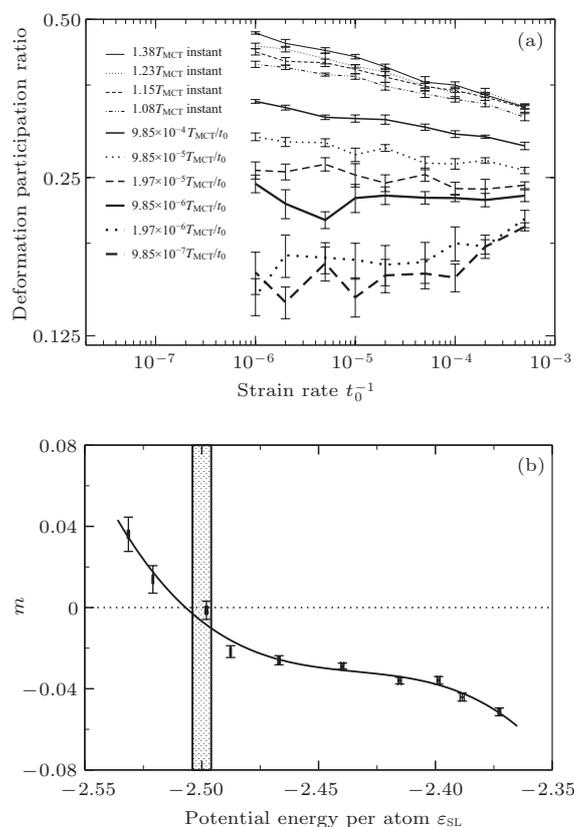


图 1 (a) DPR 与应变速率曲线; (b) DPR 对应变速率的敏感性与每个原子势能关系曲线 [9]

Fig. 1. (a) The deformation participation ratio as a function of strain rate; (b) the strain rate sensitivity of the DPR,  $m$ , as a function of the potential energy per atom prior to the mechanical test [9].

Uhlmann [12,13] 提出用“T-T-T”图法 (时间 (Time)-温度 (Temperature)-转变 (Transition)) (见图 2) 估算形成非晶态所需要的临界冷却速率为  $Q_* \sim (T_m - T_N)/t_N$ , 其中  $T_N$  为 TTT 曲线极值点所对应的温度,  $t_N$  为 TTT 曲线极值点所对应的时间. 只有当有效冷却速率大于临界冷却速率时才会形成非晶态, 表 1 列出了几种金属及合金的熔

点  $T_m$ 、玻璃化温度  $T_g$ 、临界冷却速度  $Q_*$ . 对某一合金系, 玻璃转变温度对成分依赖性往往很小, 而合金的熔点则随成分显著变化. 1979 年, Zheng 分析了均匀成核条件<sup>[14]</sup>:

$$I = \frac{N_v^0 k T}{3 \pi a_0^3 \eta} \exp\left(-\frac{16 \pi \alpha^3 \beta}{3 T_r \Delta T_r^2}\right), \quad (1)$$

其中参数  $I$  为成核率 ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $N_v^0$  为单位体积中的分子数 ( $\text{cm}^{-3}$ );  $\eta$  为黏滞系数 ( $P$ );  $\sigma$  为表面能 ( $\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $\Delta H_m$  为熔化时的焓变 ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $N$  为阿伏加德罗常数;  $v$  为克分子体积;  $T$  为熔体温度 ( $K$ );  $T_m$  为熔点 ( $K$ );  $k$  为玻尔兹曼常数;  $R$  为气体常数;  $a_0$  为分子直径.  $\alpha = \frac{(N_v^0)^{\frac{2}{3}} \sigma}{\Delta H_m}$ ,  $\beta = \frac{\Delta H_m}{R T_m}$  ( $\alpha, \beta$  为无量纲参数),  $T_r = T/T_m$  ( $T_r$  为约化温度),  $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ . 通过对 (1) 式求极值, 得到  $I_{\max}$  对应的温度为  $T_N = T_r^N \cdot T_m$ , 这里  $T_r^N$  是 (1) 式的极值点; 认为当  $I_{\max} < 1$  时, 材料将形成非晶态.

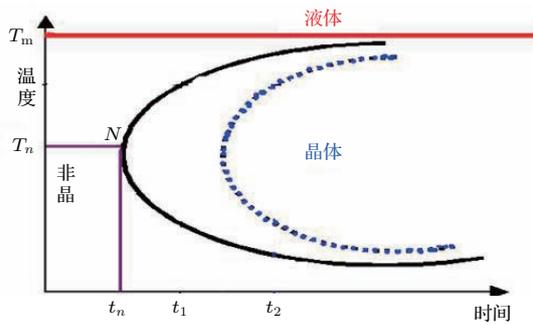


图2 T(Time)-T(Temperature)-T(Transition) 图<sup>[12,13]</sup>  
Fig. 2. T(Time)-T(Temperature)-T(Transition) curves<sup>[12,13]</sup>.

对于金属液体在一定压力下的冷却, 当液体的温度达到该压力下液体的凝固点  $T_f$  时仍以较小的有效冷却率  $Q$  进行冷却, 这时系统开始结晶, 温度暂时不会变化, 最后得到金属晶体; 如果达到凝固点对应的有效冷却速率较大, 液体不凝固温度却仍会降低, 这时的液体称为过冷液体, 过冷液体继续冷却温度持续降低, 当过冷液体达到玻璃态转变温度  $T_g$  时, 伴随着温度的缓慢降低, 将逐渐形成非晶态结构的固体, 如图 3 所示. 这个过程伴随着两个温度的临界点,  $T_f$  与  $T_g$ , 和一个有效冷却率的临界点  $Q_*$ .

$Q > Q_*$  时, 随着有效冷却速率的不同, 得到具有不同的宏观机械性能的非晶合金. 事实上,  $Q - Q_*$  的值越大, 得到的非晶合金中短程序比率就越低, 宏观形变越均匀;  $Q$  越接近临界值  $Q_*$ , 得

到的非晶合金中短程序比率就越高, 宏观形变越局部化. 进一步而言, 随着淬火冷却速率增加, 淬火时间减少, 从图 1 可以分析出, 初始时随着应变率的增加, DPR 值呈现递减趋势; 随着冷却速率减小, 应变率增加, DPR 值呈现平缓趋势; 冷却速率更小时, 随着应变率的增加, DPR 值呈现增加趋势, 故合金/金属液体的有效冷却速率存在第二个临界点  $Q_0$ . 即液体冷却过程中若  $Q_* < Q < Q_0$ , 随着应变速率的增加非晶合金/金属在拉伸或压缩测试中的形变参与率 DPR 将减小, 此时 DPR 对应变速率的敏感性指数是正的. 若液体冷却过程中有效冷却速率满足  $Q_* < Q_0 < Q$  时, 非晶合金在宏观力学性能测试中 DPR 对应变速率的敏感性指数将小于 0, 如图 4 所示.

表 1 几种合金的熔点  $T_m$ 、玻化温度  $T_g$  与临界冷却速度  $Q_*$   
Table 1. Melting point  $T_m$ , glass transition temperature  $T_g$  and critical cooling rate  $Q_*$  of amorphous alloys.

非晶合金	$T_m/K$	$T_g/K$	$Q_*/K \cdot s^{-1}$
Ni	1725	425	$3 \times 10^{10}$
Fe <sub>91</sub> B <sub>9</sub>	1628	600	$2.6 \times 10^7$
Co <sub>75</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>10</sub>	1393	785	$3.5 \times 10^5$
Ge	1210	750	$5 \times 10^5$
Fe <sub>79</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>11</sub>	1419	818	$1.8 \times 10^5$
Ni <sub>75</sub> Si <sub>18</sub> B <sub>7</sub>	1340	728	$1.1 \times 10^5$
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	1071	657	$2.8 \times 10^4$
Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	1015	653	320

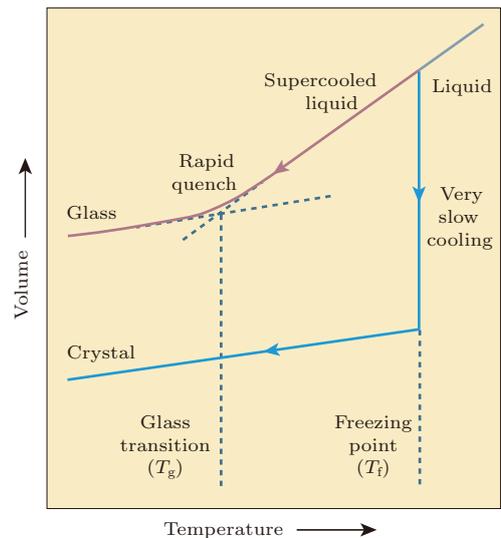


图 3 液体到晶态与非晶态转变路径图<sup>[15]</sup>  
Fig. 3. Volume change with transforming from liquid to crystal or amorphous<sup>[15]</sup>.

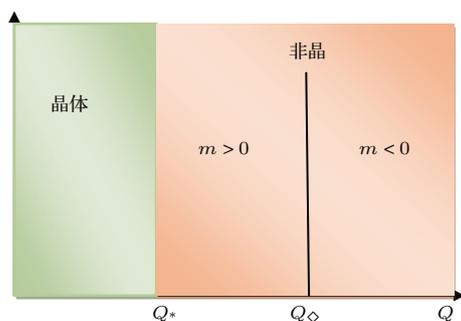


图4 DPR 对应变速率的敏感性与冷却速率图  
Fig. 4. The strain rate sensitivity of the DPR,  $m$  with cooling rate change.

约化玻璃转变温度准则是基于 Turnbull 的非平衡凝固理论<sup>[10,16]</sup>提出的,即处于熔点的熔体是内平衡的,当冷却到熔点以下,系统就存在结晶驱动力,驱动力的大小随过冷度大小而变.起初结构弛豫时间与冷却速度相比可能很短,过冷液体可以保持内平衡,但是若冷却速度快,熔体黏度迅速增加,则原子运动迟缓可以避免结构弛豫,进而出现材料随着温度下降将保持非平衡状态的情况,即发生所谓的玻璃转变<sup>[17]</sup>.当液体的各态历经向玻璃态的各态历经破缺转变时,整体呈现的宏观流动行为并不是“完全”被冻结,研究表明在玻璃转变温度点以下的区域,非晶合金的自由表面仍处于类液体状态<sup>[18]</sup>.

过冷液体和非晶态在临界温度  $T_g$  处发生相互转变,也就是说随着温度的变化,系统中大部分原子会在流动和不流动之间转变.温度低时,过冷液体中原子运动被冻结而转变为非晶态;温度高时,非晶态中原子运动被逐渐解冻进而转变成原子可以运动的液态.人们可通过弛豫(体系粒子的运动)确定玻璃态转变过程.根据粒子运动的不同尺度,弛豫分为  $\alpha$  弛豫与  $\beta$  弛豫:  $\alpha$  弛豫是指较大尺度的,大规模粒子的平移运动,主要存在于过冷液体中,而在非晶态固体中被冻结;  $\beta$  弛豫是粒子在纳米尺度的局部范围内的平移运动,与玻璃转变、塑性形变等物理性质有密切的联系.在非晶态中存在的主要弛豫模式是  $\beta$  弛豫<sup>[19-22]</sup>.

对非晶态物质而言,当外加能量达到一个临界点时它就会软化发生变形.例如,在外加应力的驱动下,非晶态合金剪切带中的黏滞流变行为就与  $\alpha$  弛豫,即玻璃转变相关<sup>[1,23-25]</sup>.前期研究成果已表明了非晶合金中的  $\beta$  弛豫行为对其原子尺度结构非均匀性的依赖性;并揭示了其驱动能和玻璃转变温度  $T_g$  的关联关系:  $E_\beta = 26RT_g$ <sup>[26]</sup> ( $R$  为气体常

数).在玻璃转变温度以下,慢  $\beta$  弛豫与  $T_g$  的关联暗示其是一个涉及断原子键的局域过程,并对非晶合金中自由体积的大小敏感<sup>[27-30]</sup>.根据 Wang 等<sup>[31]</sup>的建议,在较低温度下,弛豫起始于非晶体系中动性高的原子或原子团簇;随着温度升高,弛豫中心开始向周围扩展,区域内可动原子数量增加,然而在此过程中,弛豫仍然是局部化过程,限制在整个玻璃的弹性基体中;随着温度升高,弛豫就渗透于整个弹性基体,非晶系统便发生  $\alpha$  弛豫.另一方面 Wang 等<sup>[31]</sup>获得的非晶合金更宽的弛豫谱表明,除了前期发现的对应于玻璃转变的  $\alpha$  (主)弛豫,以及  $T_g$  温度以下的慢  $\beta$  (二次)弛豫,还在更低温度范围内存在另一二次弛豫,即快  $\beta$  弛豫.相对慢二次弛豫,快二次弛豫具有更低的驱动能,因此对应于受约束性更强的原子过程.它的发现意味着非晶合金的形变单元有更基本的起源,同时将导致不同时间尺度上的弛豫行为的关联关系需要重新建立.有趣的是,2017年 Kuchemann 与 Maaß<sup>[32]</sup>也报道了利用动态力学谱发现玻璃固体另一个二次弛豫的存在,他们将之定义为“ $\gamma$  弛豫”.但从其出现的温度范围和所获得的驱动能来看,这与 Wang 等<sup>[31]</sup>报道的是同一个现象,没有区别.

大量研究结果表明非晶合金体系中表征塑性流变的“切变屈服强度” $\tau_y$  ( $\tau_y = \sigma_Y/2$ , 这里  $\sigma_Y$  是屈服强度)与临界温度  $T_g$  之间有良好的线性关系  $\tau_y = 3R(T_g - RT)/V_m$ ,  $R$  是气体常数,  $V_m$  是摩尔体积<sup>[23,33-35]</sup>.屈服过程中自由体积会随时间演化,一般的非晶合金在约化自由体积 (RFV) 达到临界点 2.4% 发生屈服, RFV 随之陡增.屈服点对应的 RFV 的临界值既不依赖于非晶合金的化学成分,也不依赖其力学参数<sup>[36,37]</sup>.这种现象可以认为是当自由体积 RFV 到达临界值 2.4% 时,黏滞系数也会达到临界值,原子开始流动,  $\alpha$  弛豫解冻;或当自由体积达到临界值时系统发生了相变,开始软化和屈服,非晶态逐渐相变为过冷液体.以上研究表明非晶合金的屈服和玻璃转变都具有临界性,都是在温度或者应力作用下,当自由体积达到临界值 2.4% 时发生的流变现象.

这一节具体地讨论了非晶合金制备过程中的临界现象.伴随着物理性质的急剧变化,形形色色的相互作用导致了各种各样的相变.温度越低相变表现得越精细,当热运动不能再破坏某种相互作用形成的秩序时就出现了新的物相.非晶的形成实际上就是控制物质的晶体相的形核和长大,使得物

质随温度、压力和密度的变化不向晶态转变而形成亚稳的、非平衡的非晶态. 要通过过冷熔体制备非晶态合金, 需要深刻理解液态和玻璃化转变的基本原理.

### 3 非晶合金微观结构中的临界现象

非晶态物质的结构特点是: 短程有序, 局部范围各向异性、不均匀; 长程无序, 宏观上是均匀的、各向同性. 上述特点可以通过电子、中子或 X 射线衍射实验得到的径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 进行验证, RDF 是验证非晶态微观结构模型的主要理论依据. 非晶物质的微观结构模型一直是非晶态物质领域研究的一个热点问题<sup>[38-44]</sup>. 研究非晶态物质微观结构的主要手段有: 模型法、衍射实验法、分子动力学模拟法以及统计物理分析法等.

从微观的角度来看, 非晶合金可以看作一个相互作用的极其复杂的多粒子系统, 粒子间的相互作用导致有序排列的发生, 热运动引起无序和混乱, 系统在这两种矛盾的相互竞争之下演变. 研究表明非晶合金微观结构中的短程序形成了以溶质为中心的结构单元 (building block), 结构单元的随机密堆使得非晶合金表现出长程无序<sup>[19,38,39,45]</sup>. 结构单元的尺度在 1 nm 左右, 内部原子呈有序排列, 计算机模拟发现了 145 种不同的多面体结构单元<sup>[1]</sup>. 对于同一种液体形成的非晶态, 由于实验过程的微小差异以及一些随机因素的影响, 短程序与长程无序并没有固定的模式. 因此微观结构也就不完全相同了.

1960 年, Bernal<sup>[46]</sup> 以简单液体为前提, 提出了活动的硬球液体模型, 如图 5 (a) 所示. 该模型能够通过计算机模拟实现, 其结果与液体径向分布函数结果一致. 2008 年, Ma 等<sup>[40]</sup> 提出了原子团簇自相似堆积模型, 如图 5 (b) 所示, 并用中子与 X 射线衍射实验验证了模型的合理性; 确定不同合金衍射最近邻峰与原子平均体积遵循幂律关系, 进而通过此幂率形式的相关函数来描述非晶合金的中程序, 得出非晶合金的中程序满足一种自相似的分形行为, 分形维约为 2.31. 2014 年, Zeng 等<sup>[47]</sup> 利用 X 射线衍射实验研究了三种非晶合金, 发现三种非晶合金主衍射峰与原子平均体积遵循同一幂律指数, 分形维数都为 2.5. Chen 等<sup>[41]</sup> 通过原位 X 射线衍射实验分析得出  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$  与  $\text{Ni}_{80}\text{Al}_{20}$  都展示

出了分形维数从 2.5 到 3.0 变化, 认为微观结构中的短/中程序与长程无序导致了非晶合金出现局部分形而宏观均匀的特性. 2016 年, Srivastava 等<sup>[48]</sup> 利用 X 射线衍射及正电子湮没谱学研究非晶合金,  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_x\text{Si}_{21-x}\text{B}_{10}$  ( $x = 3, 5, 7$ ), 研究表明具有团簇结构的非晶合金的中程有序结构存在分形特征 (分形维 2.18), 即表明在非晶中程尺度范围内, 团簇通过维数为 2.18 的分形网络连接. 此外 Chen 等<sup>[41]</sup> 应用连续渗流模型来讨论非晶态特性, 把非晶合金中的原子堆积分率 (atomic packing fraction  $\varphi$ ) 看作渗流中的侵占概率 (occupation probability), 临界体积分率 (critical volume fraction  $\varphi_c$ ) 看作渗流中的临界概率<sup>[49,50]</sup>, 得到非晶态中相关长度满足  $\xi \propto |\varphi - \varphi_c|^{-\nu}$ , 并估算出非晶合金  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$  的相关长度  $\xi_{\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}}$  取值在 1.93—1.98 之间. 由此解释非晶合金中分形与均匀共存的特性. 上述分析中虽然直接应用了渗流理论中有关尺度的经典结论, 但是缺少完整模型和系统理论. 事实上, 从粒子排列的微观结构角度分析, 非晶的形成过程可以看作一定参数范围的渗流过程, 因此非晶态可看作渗流的产物. 我们可从非晶态的微观结构出发建立完整的渗流模型, 利用渗流分析系统地研究微观结构与宏观特性之间的关系.

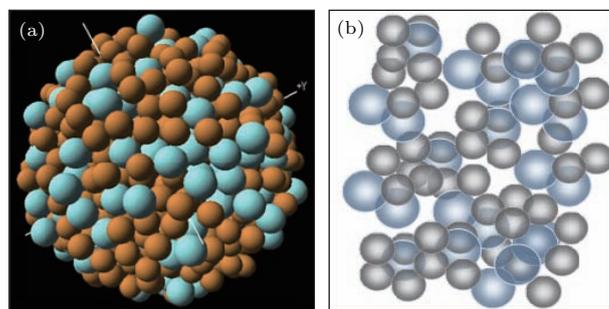


图 5 非晶合金结构示意图 (a) 无规则密堆型<sup>[46]</sup>; (b) 团簇密堆型<sup>[40]</sup>

Fig. 5. The structure diagram of amorphous alloy: (a) Irregular close-packed structure<sup>[46]</sup>; (b) cluster close-packed structure<sup>[40]</sup>.

渗流是一种加载在网格上的随机过程, 将液态材料的微观粒子结构网看作是渗流所处的网格, 在快速冷却的过程中由于热软化和自由体积软化的共同作用会形成短程或中程的有序排列而长程的无序排列, 因此非晶态的微观结构表现出局部各向异性而远程各向同性. 通过对非晶态构成的复杂多粒子相互作用系统建立相应的渗流模型, 借助于渗流理论得到系统的临界点 (对非晶合金即为相应的临界自由体积分率), 可在不同的尺度范围

量化平均渗流集团的尺度 (短程序尺度) 和渗透概率 (完全晶化概率). 不同的尺度范围以特征尺度为临界点, 当系统尺度小于临界尺度时表现为规则的、有序的、自相似的分形结构, 而当系统尺度大于临界尺度时则会表现出无序的各向同性的均匀结构. 2016 年, Ren 等 [51] 研究了贝特网格上的非均匀渗流理论, 对具有两个侵占概率的非均匀渗流给出了临界渗流概率和渗流集团平均尺度的解析表达式以及渗透概率数值解, 并将结论推广到了具有多个侵占概率的非均匀渗流理论. 2017 年, Ren 和 Zhang [52] 继续研究了不规则贝特网格的非均匀渗流理论, 探讨了带有随机结构的贝特网格的渗流过程中的临界概率、渗流集团的平均尺度与渗透概率. 这些结果也为研究微观结构不均匀的非晶合金的塑性流变提供了理论依据.

这一节我们简明地讨论了非晶合金微观结构中的临界现象. 当系统尺度小于临界尺度时非晶态体系表现为短程有序的不均匀结构, 而当系统尺度大于临界尺度时表现出长程无序的均匀结构. 非晶合金微观结构的不均匀性体现在不同区域, 不同向之间硬度或模量的不均匀性. 这种内在的不均匀性导致非晶合金变形过程中临界剪切应力的差异, 影响着剪切带的行为, 促进剪切带成核的同时延缓剪切带的扩展, 最终促进多重剪切带的形成, 获得较好的塑性.

#### 4 非晶合金外力作用下的临界现象

接下来我们讨论非晶态物质在外力或温度作用下塑性流变过程中的临界现象. Spaepen [53] 提出的“自由体积涨落”模型和 Argon [54] 提出的“剪切转变”模型是两类描述塑性流变过程的经典模型, 如图 6 所示. 自由体积模型将体系的体积分为两类: 构成体系的基本粒子或基本单元所占体积与粒子或基本单元可以自由运动的体积. 自由体积的大小是温度和压力的函数, 随着压力的增加和温度的降低而减小. 液体冷却时, 自由体积收缩, 当自由体积小至一定临界值时, 体系中的粒子或基本单元将不再自由运动, 进而发生玻璃转变, 形成非晶态 (Cohen 和 Grest [55] 用渗流模型, 通过计算机模拟验证了当体系自由体积达到某个临界值时就会出现玻璃转变, 形成非晶态). 非晶态形成的条件和

过程直接影响非晶态物质的力学性质和非晶态中的自由体积. 一定条件下, 冷却速度越高, 形成的非晶态物中自由体积越多. “剪切转变”模型认为非晶合金的塑性流动由基本单元 (包裹在原子壳中的原子团簇或原子集团) 中所有原子的协同运动导致 [56,57], 基本单元中原子的剪切运动引起局部的塑性流变, 大量局部的塑性流变引发很多剪切变形区, 这些剪切变形区进一步聚集, 导致宏观尺度的剪切带形成.

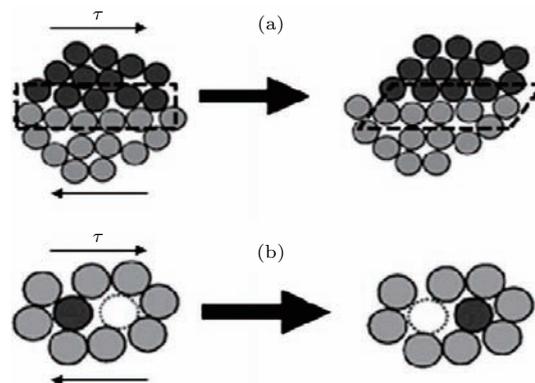


图 6 非晶合金变形结构示意图 (a) 剪切转变区模型 [54]; (b) 自由体积模型 [53]

Fig. 6. The deformation diagram of amorphous alloy: (a) Shear transition zone model [54]; (b) free volume model [53].

非晶合金在外力加载变形过程中形成局部类液态的流变单元, 从而导致了非晶合金塑性变形过程中的锯齿流变. 锯齿流变是指应力-应变 (或时间-应力) 曲线上的塑性阶段, 应力缓慢上升 (弹性加载过程) 达到一定程度后突然跌落 (软化扩展过程), 然后再次回升, 按照锯齿形的走势重复循环, 如图 7 所示. 20 世纪 70 年代初, Chen 等 [58] 首次在室温下观察到非晶合金局部变形的剪切带中的塑性锯齿流变行为. 非晶合金的形变过程常会随非晶结构的不同以及实验条件的差异表现出混沌 [59]、自组织 [60]、自组织临界 [61]、随机 [62]、分形以及多重分形 [63,64] 等复杂动力系统的临界性行为 and 特性. 在非线性科学中, 混沌是指轨道的长时间不确定性的运动状态. 由于对初值的微扰非常敏感 (初值的微小变化会被按指数放大), 从而导致运动的不可预测性. 蝴蝶效应是一个典型的混沌的例子. 初值敏感性与分数维的吸引子是混沌运动最显著的特点, 上述两个特点分别可被正的李雅普诺夫指数与分数维的李雅普诺夫维数所验证 [65].

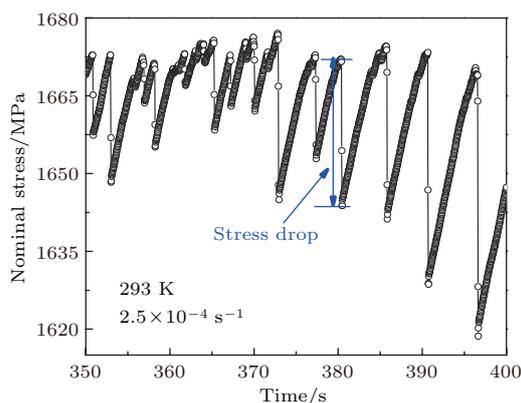


图7 温度为 293 K、应变率为  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时, 非晶合金  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$  放大的时间-应力曲线  
Fig. 7. Enlarged stress-time curve of the  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$  glassy metal at temperature of 293 K and at strain rate of  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

自组织理论是 20 世纪 60 年代末开始建立起来的一种描述复杂系统动力学行为的系统理论, 研究一定条件下复杂系统如何自动地由无序走向有序 [66-69]. 自组织临界是系统通过自身各部分之间相互作用最终达到的由量变到质变的一种临界态, 此时系统的动力学行为在时空上不存在特征尺度, 系统内相互作用的大小与频率之间呈幂函数关系. 自组织能力越强的系统, 保持和产生新功能的能力也就越强. “临界”是一个特殊的敏感的状态, 系统处于这个状态时各部分之间的行为都相互关联, 此时微小的局部变化因为关联会被放大、扩展至整个系统, 引发大规模灾难. 著名的“沙堆模型”(sandpile model)、雪崩、复杂网络上的传染病、交通堵塞、非晶态材料的断裂、屈服和玻璃转变等都涉及到自组织临界性. 自组织临界行为的产生是大量剪切带互相作用的结果, 如果延缓临界行为的发生, 将有助于提高非晶合金的压缩塑性.

分形普遍存在于自然界的各种现象中, 物理学大师 J. Wheeler 说过: 谁不熟悉分形, 谁就不能被称为科学上的文化人. Mandelbrot 和 Wheeler [70] 把部分与整体以某种方式相似的形体称为分形. 分形具有标度无关性、自相似性 (确定意义下的有规分形和统计意义下的无规分形)、可迭代生成和分数维等特性. 大量维数不同的单一分形交错叠加, 可形成多重分形. 自组织临界态与分形结构也有密切关系, Bak 认为分形结构是自组织临界态在空间上的“指纹”.

近年来, 一些学者利用统计学与非线性动力系统分析等方法对多种不同塑性的非晶合金压缩

过程中的锯齿流变进行分析 [65,71,72]. Sun 等 [71] 发现脆性非晶合金 (塑性应变  $< 5\%$ ) 剪切带运动是一种混沌行为, 锯齿分布随机, 有正的 Lyapunov 指数. 而塑性非晶合金 (塑性应变  $> 10\%$ ) 剪切带运动是一种自组织临界行为, 锯齿呈幂率分布, 如图 8 所示. 随着研究的深入, 人们发现温度、应变速率、合金成分等多种因素影响锯齿流的行为. Schuh 等 [56] 证明了高温条件下存在高密度剪切带导致的宏观上均匀的塑性变形. 2009 年, Wang 等 [73] 研究了具有不同塑性应变能力的块状非晶合金, 发现锯齿流变遵循自组织临界行为, 人为干扰这一自组织行为可改变非晶合金的压缩塑性. 2011 年, Ren 等 [74] 发现随着应变速率的提高, 非晶合金  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$  的塑变动力学行为从混沌向自组织临界转变, 如图 9 所示. 2012 年, Ren 等 [75] 考查了应变速率与环境温度对非晶合金  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$  的应力时间序列在塑性形变阶段的影响, 发现在低应变率和高温下, 应力时间序列表现出混沌性; 反之, 在高应变率和低温条件下则表现出自组织临界特性, 中间过渡阶段为多重分形, 如表 2 和表 3 以及图 10 和图 11 所示.

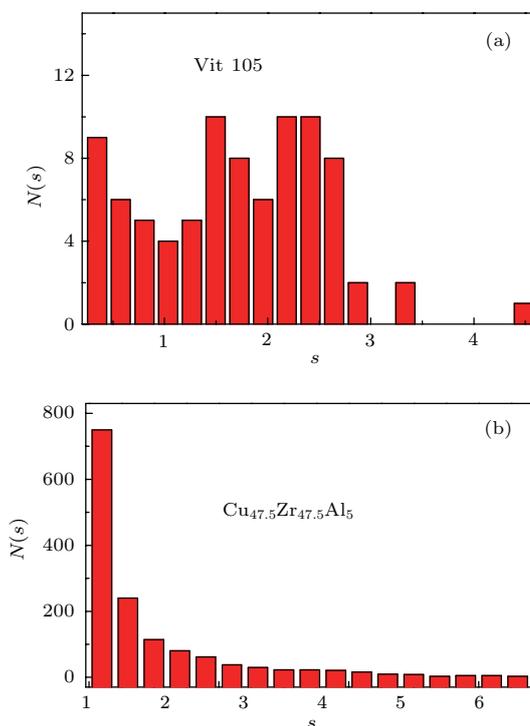


图8 非晶合金 Vit105 (a) 与  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$  (b) 的应力降量分布 [71]

Fig. 8. Number of stress drops  $N(s)$  vs the normalized stress drop magnitude  $s$  for (a) Vit105 and (b)  $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$  MGs [71].

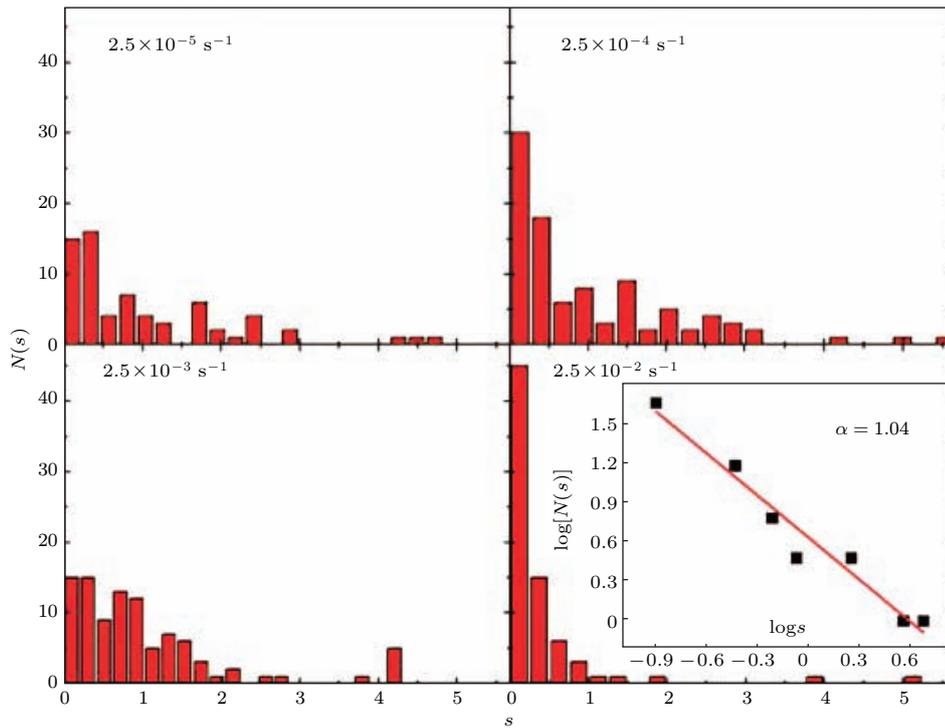


图9 非晶合金  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$  在不同应变率下弹性能量密度的统计分布, 小图为应变率为  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  时弹性能量密度的幂律分布的双对数模拟 [74]

Fig. 9. Statistic distribution of elastic energy density,  $N(s)$ , of the  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$  BMG deformed at four strain rates. Inset shows power-law distribution of the elastic energy density at strain rate of  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  [74].

表2 非晶合金  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$  在应变率为  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时不同温度下的时滞  $\tau$ , 嵌入维  $m$  与最大 Lyapunov 指数  $\lambda_1$

Table 2. The time delay  $\tau$ , the embedding dimension  $m$ , and the largest Lyapunov exponents  $\lambda_1$  vs. the temperature at strain rate of  $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Temperature/K	293	273	253	223	213
$\tau$	4	14	11	33	26
$m$	7	10	8	10	8
$\lambda_1$	0.268	0.198	0.05	0.002	-0.0008

表3 非晶合金  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$  在 293 K 时不同应变率下的时滞  $\tau$ , 嵌入维  $m$  与最大 Lyapunov 指数  $\lambda_1$

Table 3. The time delay  $\tau$ , the embedding dimension  $m$ , and the largest Lyapunov exponents  $\lambda_1$  vs. strain rate at the temperature of 293 K.

Strain rate/ $\text{s}^{-1}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
$\tau$	4	28	4
$m$	7	7	6
$\lambda_1$	0.268	0.002	-0.003

为了更深入地理解非晶合金的锯齿流变行为, 2015年, Ren 等 [76] 进一步考虑了应力信号的尺度

行为, 发现随着温度的降低应力变化率信号的维数从 1.22 上升到 1.72, 剪切分支会在温度较低的时刻出现. 对于非晶合金  $\text{Zr}_{64.3}\text{Cu}_{15.75}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10.12}$  在压缩实验 (温度为 193—293 K, 应变率为  $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ — $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) 中呈现的锯齿现象, Ren 等 [77] 利用数据分析和渗流理论得到两种不同机制的剪切过程, 温度为 223 K, 应变率为  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  时呈现一种长程有序的分形行为, 在其他温度和应变率下表现为一种无序性.

为了定量描述非晶合金的变形机制, 除却统计分析与时间序列分析等方法, 动力学模型已被广泛应用, 其中滑块模型最为常见. 滑块模型最初由 Burrige 和 Knopoff [78] 研究地震力学时提出. 若将相互作用的剪切带看作弹簧相连的滑块, 可从滑块模型出发考虑非晶合金塑性流变过程中的动力学行为. Sun 等 [71] 在滑块模型的基础上给出了多重剪切带的动力学模型, 该模型能较好地符合非晶合金锯齿流变的实验结果, 揭示合金中复杂无尺度的剪切带运动. 考虑到应变率对塑性变形机制的影响, Ren 等 [79] 给出了改进的滑块模型, 讨论了模型的空间一致解、行波解以及多尺度分析得到的近似解. 空间一致系统的相空间分析表明在较低应变率下系统为不稳定的. 数值解显示在较低应变率

下是微观蔓延型事件, 在较高应变率下是非局部滑动事件. 同时较高应变率下的数值分析结果模拟表明应力降量符合幂率分布, 模型分析与实验数据相吻合. 在上述改进模型的基础上, Ren 等<sup>[77]</sup>

给出了包含温度变化的时空动力学模型来描述剪切滑移过程, 进一步验证数据分析结果即非晶合金  $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$  在温度为 223 K, 应变率为  $2.5 \times 10^{-2} s^{-1}$  时存在分形行为.

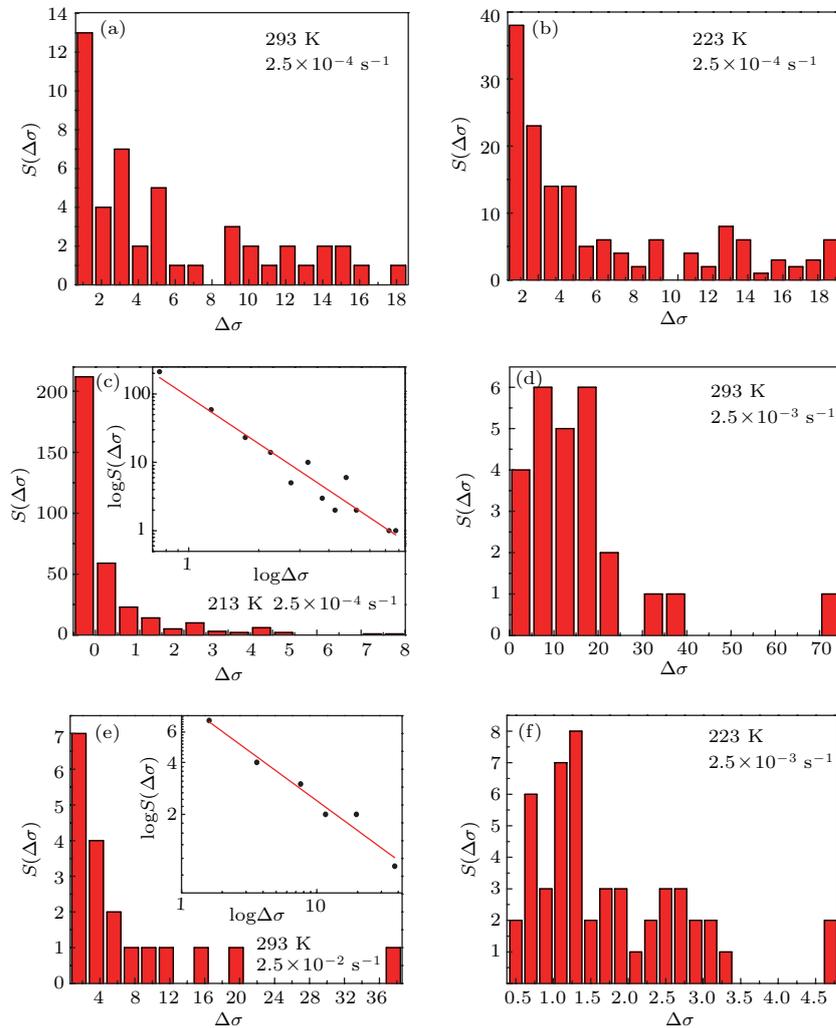


图 10 非晶合金  $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$  在不同温度与不同应变率下的锯齿分布, 小图为应力降量的幂律分布<sup>[75]</sup>  
 Fig. 10. Statistic distribution of stress drop of the  $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$  glassy metal deformed at different temperatures and strain rates. The power-law distribution of the stress drop is indicated in the inset<sup>[75]</sup>.

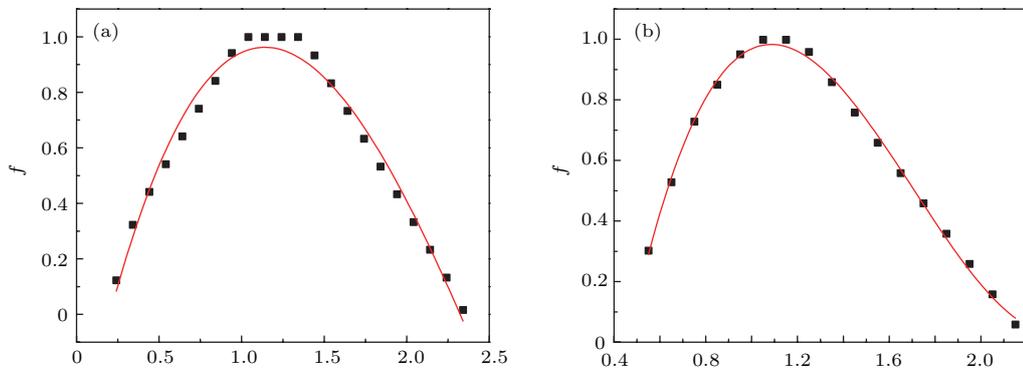


图 11 非晶合金  $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$  在不同温度与不同应变率下的多重分形谱 (a) 253 K,  $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ ; (b) 293 K,  $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$ <sup>[75]</sup>  
 Fig. 11. Multifractal spectrum of  $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ : (a) for 253 K,  $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ ; (b) for 293 K,  $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$ <sup>[75]</sup>.

这一节我们详细地讨论了非晶合金外力作用下的临界现象. 非晶合金因为没有位错等各种晶体缺陷而具备高强度和高弹性, 它的力学行为与实验温度、应力以及应变速率密切相关. 一定的温度和外力作用下, 剪切带中的非晶态和液态发生转变, 非晶态物质内部的局部区域内粒子会发生微弱而缓慢的流变. 一般来说, 高温/低应变速率下, 非晶合金宏观上表现为均匀的塑性形变 (黏性流动); 而低温/高应变速率下, 变形仅仅局限于纳米尺度的剪切带内, 宏观上表现为非均匀、局部化塑性形变.

### 5 非晶合金磁性中的临界现象

1960 年, 苏联科学家 Gubanov<sup>[80]</sup> 首次证明了非晶态材料中存在铁磁性, 自此关于非晶态材料的磁性研究蓬勃发展. 下面我们主要介绍非晶态合金中有关磁性的临界现象. 非晶态的磁性研究关键在于非晶态结构的无序性. 设想非晶态结构由许多大小不等的硬球完全随机地堆积形成, 这种结构破坏

了平移对称性, 而且原子间的键长、键角、原子间交换作用的强度、晶场分布、内场等都不是固定值, 而呈现出一定的涨落分布, 这必然影响到非晶态材料的表观磁性. 这里我们讨论非晶合金的磁化强度和温度、磁场之间的关系, 对应的临界指数与居里温度附近的相变规律. 居里温度附近, 非晶态合金磁化强度  $M$ 、温度  $T$  和磁场  $H$  之间的关系常通过临界指数  $\beta, \gamma, \delta$  表示为如下的幂率形式<sup>[81]</sup>:

$$M(0, T) \propto (T_C - T)^\beta, \quad T < T_C, \quad (2)$$

$$M(H, T_C) \propto H^{\frac{1}{\delta}}, \quad T = T_C, \quad (3)$$

$$\chi_0(0, T) = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0} \propto (T_C - T)^\gamma, \quad T > T_C, \quad (4)$$

这里  $\chi_0$  为顺磁磁化率,  $T_C$  为居里温度. 试验与分析结果表明非晶态铁基和钴基合金在  $T_C$  附近的磁性特征符合二级相变规律, 临界指数之间符合关系  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ . 几种不同非晶态合金的居里温度及临界指数的测量值见表 4.

表 4 几种不同非晶合金的居里温度及临界指数  
Table 4. The curie point and critical exponent for several amorphous alloys.

成分	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$T_C/K$	文献
3d-Heisenberg 模型	0.36	1.39	4.8		[82,83]
Ni	$0.378 \pm 0.004$	$1.34 \pm 0.01$	$4.58 \pm 0.05$	627.4	[84]
Fe	$0.37 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.06$	$4.51 \pm 0.03$	1043	[85]
Fe <sub>13</sub> Ni <sub>67.2</sub> P <sub>4.5</sub> B <sub>15.3</sub>	$0.39 \pm 0.02$	$1.56 \pm 0.06$	$5.20 \pm 0.1$	180.4	[81]
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	$0.38 \pm 0.01$	$1.31 \pm 0.02$	$4.46 \pm 0.04$	$519.9 \pm 0.2$	[86]
Fe <sub>20</sub> Ni <sub>60</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	$0.39 \pm 0.02$	$1.33 \pm 0.05$	$4.45 \pm 0.07$	$227.7 \pm 0.5$	[87]
Fe <sub>29</sub> Ni <sub>49</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	$0.4 \pm 0.01$	$1.7 \pm 0.1$	$5.25 \pm 0.1$	384.5	[88]
Fe <sub>30</sub> Ni <sub>45</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	0.39	1.58	5.05	330	[89]
Fe <sub>89.5</sub> Zr <sub>10.5</sub>	$0.47 \pm 0.01$	$2.00 \pm 0.09$	$5.31 \pm 0.09$	$224.0 \pm 0.4$	[90]
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	$0.44 \pm 0.01$	$1.79 \pm 0.07$	$5.10 \pm 0.08$	$230.0 \pm 0.3$	[90]
(Fe <sub>0.96</sub> Ni <sub>0.04</sub> ) <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	$0.44 \pm 0.01$	$1.82 \pm 0.09$	$5.17 \pm 0.06$	$281.0 \pm 0.3$	[90]
(Co <sub>0.80</sub> Mn <sub>0.20</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.03$	1.68	$5.2 \pm 0.4$	$298 \pm 3$	[91]
(Co <sub>0.70</sub> Mn <sub>0.30</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.04$	1.6	$5.0 \pm 0.4$	$110 \pm 2$	[91]
(Co <sub>0.60</sub> Ni <sub>0.40</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.42 \pm 0.04$	1.68	$5.0 \pm 0.4$	$265 \pm 4$	[91]
(Co <sub>0.50</sub> Ni <sub>0.50</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.38 \pm 0.03$	1.52	$5.0 \pm 0.4$	$182 \pm 2$	[91]
(Co <sub>0.40</sub> Ni <sub>0.60</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.04$	1.6	$5.0 \pm 0.4$	$84 \pm 4$	[91]
(Co <sub>0.38</sub> Ni <sub>0.62</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.04$	1.72	$5.0 \pm 0.4$	$54 \pm 2$	[91]
(Co <sub>0.36</sub> Ni <sub>0.64</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.03$	1.64	$5.0 \pm 0.4$	$38 \pm 4$	[91]
(Co <sub>0.34</sub> Ni <sub>0.66</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.04$	1.6	$5.0 \pm 0.4$	$28 \pm 2$	[91]
(Co <sub>0.32</sub> Ni <sub>0.68</sub> ) <sub>75</sub> P <sub>16</sub> B <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	$0.40 \pm 0.04$	1.2	$5.0 \pm 0.4$	$19 \pm 2$	[91]

非晶态合金的磁性随着磁性原子浓度的增加逐渐显现. 当非晶态材料中磁性原子的浓度非常低时, 只存在孤岛状的磁性杂质和导电电子间的耦合, 产生了电阻的负温度系数效应 (近藤效应). 当材料中磁性原子浓度达到 0.5% 时, 则呈现出自旋玻璃的特征. 随着浓度的继续增加, 磁性原子间趋于浓缩成团, 成为成团玻璃或呈现混磁性, 这时强磁性原子间的近程相关作用将逐渐加强, 非晶材料开始显现出磁性. 当浓度进一步达到某个极限值时, 会形成长程铁磁性. 许多非晶态材料在磁性原子浓度较高时, 不仅呈现出很好的铁磁性, 而且会表现出近藤效应, 这是因为结构的涨落使得磁性原子浓度整体较高时仍存在局部浓度稀薄区. 非晶态材料没有周期性的微观结构, 因而不会出现反铁磁性长程序, 此时表现出类似自旋玻璃的磁结构. 此外由于交换积分和各向异性的涨落, 非晶态材料中自旋排列不可能完全平行 (完全平行的自旋排列在非晶体中是亚稳态).

一般而言, 非晶态材料存在三种磁转变: 顺磁-铁磁转变; 顺磁-自旋玻璃转变; 铁磁-自旋玻璃转变. Yeshurun 等<sup>[91]</sup>研究了非晶态  $(T_{1-x}T'_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$  合金系的磁性特征, 其中  $T, T'$  为可变金属元素, 文中分别取  $T$  为 Fe, Co,  $T'$  为 Mn, Ni,  $0 < x < 1$  是可变元素比例. 他们发现所研究的非晶系统在  $T'$  比例较低, 即  $x$  较小时都表现出铁磁行为 (FM), 而当  $T'$  比例较高时则表现出自旋玻璃 (SG) 行为, 处于中间比例时, 即当温度低于居里温度  $T_C$  时有一个尖锐下跌, 并且伴随着低温磁性消失. 从顺磁转变到铁磁行为的临界过程中临界指数表现出和 Heisenberg 模型不一样的取值,  $\beta = 0.4, \delta = 5$ . 然而从 FM 到 SG 行为的转变过程中, 临界指数与  $T'$  的比例  $x$  密切相关.

一般磁性状态下, 当温度低于磁转变点时, Arrott 图<sup>[92,93]</sup>的曲线就和纵轴相交, 截距对应于自发磁化强度; 而当温度高于转变点时, 曲线将和横轴相交, 截距即为磁化率的倒数, 如图 12 所示, 图中  $\epsilon = (T - T_C)/T_C$  为无量纲参数. Aharony 和 Pytte<sup>[94]</sup>从理论上说明了非晶态材料, 例如  $Dy_{0.32}Ni_{0.68}$ , 可能出现一种新的磁性基态, 它在任何温度下都不自发磁化, 磁化率无穷大. 对于这种新磁状态, 任何温度下 Arrott 图的曲线都不和纵轴相交, 只汇集于坐标原点.

至此我们简明地讨论了非晶合金磁性中的临

界现象. 非晶合金的软磁性能依赖于合金的宏观均匀性, 磁化强度与温度有着依赖关系, 随着温度的变化而变化. 非晶态的磁性研究关键在于非晶态结构的无序性. 宏观均匀系统临界区域外部的行为以及在 Arrott 图中,  $T > T_C$  时曲线呈现向上弯曲的趋势且高度无序系统中居里温度  $T_C$  的消失反映了非晶态铁磁合金的无序效应.

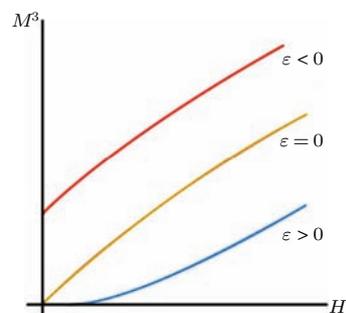


图 12 铁磁相变的 Arrott 图

Fig. 12. Arrott plot for a simple mean field ferromagnetic phase transition.

## 6 结 论

非晶合金从制备过程、微观结构、形变机制到磁性效应都存在着临界现象. 不同阶段所展现出的特性并不是孤立的, 这些临界现象之间存在着一定的联系. 非晶态在制备过程中的热处理方式影响磁学性能, 有效冷却率影响微观结构中的短程序率, 非周期的短程序在非晶态的稳定性方面扮演着重要的角色. 非晶合金宏观上表现为随机的、均匀的各向同性的特性, 然而在局部的纳米尺度范围内, 非晶合金却表现为有序的、各向异性的非均匀特性. 物体的内因决定了外部表现, 对非晶合金而言, 其制备过程决定了微观本质结构, 微观结构引起了磁各向异性且微观结构是玻璃化转变和形变的内因. 再则非晶合金玻璃转变和形变是非晶态对外加能量的反应, 其中外力的作用会导致局部剪切形变和纳米尺度的剪切带中的非晶态和液态的转变; 温度可造成大范围的非晶态和液态之间的转变. 流变过程中, 非晶合金的流变单元体之间作用是相互的, 且非晶合金形变过程中的特性随着应变速率及温度的不同会发生变化, 从而锯齿流变动力学具有一定的临界性和复杂性. 目前关于非晶合金的临界性的相关理论和模型还有待完善, 需要进一步的深入研究.

## 参考文献

- [1] Wang W H 2013 *Acta Phys. Sin.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [2] Yang W M, Liu H S, Zhao Y C, Inoue A, Jiang K M, Huo J T, Ling H B, Li Q, Shen B L 2014 *Sci. Rep.* **4** 6233
- [3] Yu L, Hao B L 1984 *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Beijing: Science Press) p2 (in Chinese) [于渌, 郝柏林 1984 相变和临界现象 (北京: 科学出版社) 第 2 页]
- [4] Duwez P, Willens R H, Klement Jr W 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1136
- [5] Chen H S, Turnbull D 1969 *Acta Metall.* **17** 1021
- [6] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
- [7] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
- [8] Löffler J F 2003 *Intermetallics* **11** 529
- [9] Shi Y, Falk M L 2006 *Scripta Mater.* **54** 381
- [10] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [11] Zhang Y 2010 *Metallic Glasses and High-Entropy Alloys* (Beijing: Science Press) p14 (in Chinese) [张勇 2010 非晶和高熵合金 (北京: 科学出版社) 第 14 页]
- [12] Uhlmann D R 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **7** 337
- [13] Onorato P I K, Uhlmann D R 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **22** 367
- [14] Zheng Z B 1979 *Acta Metall. Sin.* **15** 155 (in Chinese) [郑兆勃 1979 金属学报 **15** 155]
- [15] Torquato S 2000 *Nature* **405** 521
- [16] Dai D S, Han R Q 1988 *Amorphous Physics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p672 (in Chinese) [戴道生, 韩汝琪 1988 非晶态物理学 (北京: 电子工业出版社) 第 672 页]
- [17] Hui X D, Chen G L 2007 *Bulk Mmetallic Glasses* (Beijing: Chemical Industry Press) p50 (in Chinese) [惠希东, 陈国良 2007 块体非晶合金 (北京: 化学工业出版社) 第 50 页]
- [18] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606
- [19] Hirata A, Guan P, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [20] Demetriou M D, Harmon J S, Tao M, Duan G, Samwer K, Johnson W L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 065502
- [21] Biroli G 2007 *Nat. Phys.* **3** 222
- [22] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [23] Liu A J, Nagel S R 1998 *Nature* **396** 21
- [24] Wang W H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053521
- [25] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
- [26] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201
- [27] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 142202
- [28] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 429
- [29] Zhu Z G, Li Y Z, Wang Z, Gao X Q, Wen P, Bai H Y, Ngai K L, Wang W H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 084506
- [30] Huang B, Zhu Z G, Ge T P, Bai H Y, Sun B A, Yang Y, Liu C T, Wang W H 2016 *Acta Mater.* **110** 73
- [31] Wang Q, Zhang S T, Yang Y, Dong Y D, Liu C T, Lu J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7876
- [32] Küchemann S, Maaß R 2017 *Scripta Mater.* **137** 5
- [33] Wang W H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093506
- [34] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481
- [35] Yang B, Liu C T, Nieh T G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221911
- [36] He D R, Liu Z H, Wang B H 2009 *Complex Systems and Complex Networks* (Beijing: Higher Education Press) pp126–145 (in Chinese) [何大韧, 刘宗华, 汪秉宏 2009 复杂系统与复杂网络 (北京: 高等教育出版社) 第 126—145 页]
- [37] Park K W, Lee C M, Kim H J, Lee J H, Lee J C 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **499** 529
- [38] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 3697
- [39] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [40] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30
- [41] Chen D Z, Shi C Y, An Q, Zeng Q, Mao W L, Greer J R 2015 *Science* **349** 1306
- [42] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [43] Akihiko H, Pengfei G, Takeshi F, Yoshihiko H, Akihisa I, Alain Reza Y 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [44] Treacy M M J, Borisenko K B 2012 *Science* **335** 950
- [45] Zeng Q S, Sheng H W, Ding Y, Wang, L, Yang, W G, Jiang J Z, Mao W L, Mao, H K 2011 *Science* **332** 1404
- [46] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
- [47] Zeng Q S, Kono Y, Lin Y, Zeng Z D, Wang J Y, Sino-geikin S V, Park C, Meng Y, Yang W, Mao H K, Mao W L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 185502
- [48] Srivastava A P, Das N, Sharma S K, Sinha A K, Srivastava D, Pujari P K, Dey G K 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 225303
- [49] Bunde A, Havlin S 1991 *Fractals and Disordered Systems* (New York: Springer-Verlag) pp132–145
- [50] Scher H, Zallen R 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 3759
- [51] Ren J L, Zhang L Y, Siegmund S 2016 *Sci. Rep.* **6** 22420
- [52] Ren J L, Zhang L Y 2017 *J. Stat. Phys.* **168** 394
- [53] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [54] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [55] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077
- [56] Schuh C A, Hufnag T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [57] Ngai K L 2011 *Relaxation and Difusion in Complex Systems* (New York: Springer-Verlag) pp154–168
- [58] Leamy H J, Wang T T, Chen H S 1972 *Metall. Mater. Trans. B* **3** 699
- [59] Ott E 1993 *Chaos in Dynamical Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p71
- [60] Kauffman S A 1992 *Origins of Order in Evolution: Self-organization and Selection* (Berlin: Springer-Verlag) pp153–181
- [61] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K 1988 *Phys. Rev. A* **38** 364

- [62] Karatzas I, Shreve S E 1991 *Brownian Motion and Stochastic Calculus* (Berlin: Springer-Verlag) p132
- [63] Pentland A P 1984 *IEEE Trans. Pattern Anal.* **6** 661
- [64] Lopes R, Betrouni N 2009 *Med. Image Anal.* **13** 634
- [65] Sarmah R, Ananthakrishna G, Sun B A, Wang W H 2011 *Acta Mater.* **59** 4482
- [66] Hu H B, Wang L 2005 *Physics* **34** 889 (in Chinese) [胡海波, 王林 2005 物理 **34** 889]
- [67] Sammonds P 2005 *Nat. Mater.* **4** 425
- [68] Christensen K, Moloney N R 2005 *Complexity and Criticality* (London: Imperial College Press) pp15–22
- [69] Bak P, Tang C 1989 *J. Geophys. Res.* **94** 15635
- [70] Mandelbrot B B, Wheeler J A 1983 *Am. J. Phys.* **51** 286
- [71] Sun B A, Yu H B, Jiao W, Bai H Y, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 035501
- [72] Sun B A, Pauly S, Tan J, Stoica M, Wang W H, Kühn U, Eckert J 2012 *Acta Mater.* **60** 4160
- [73] Wang G, Chan K C, Xia L, Yu P, Shen J, Wang W H 2009 *Acta Mater.* **57** 6146
- [74] Ren J L, Chen C, Wang G, Mattern N, Eckert J 2011 *AIP Adv.* **1** 032158
- [75] Ren J L, Chen C, Liu Z Y, Li R, Wang G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134303
- [76] Chen C, Ren J L, Wang G, Dahmen K A, Liaw P K 2015 *Phys. Rev. E* **92** 012113
- [77] Ren J L, Chen C, Wang G, Liaw P K 2017 *Sci. Rep.* **7** 45083
- [78] Burridge R, Knopoff L 1967 *Bull. Seismol. Soc. Am.* **57** 341
- [79] Ren J L, Chen C, Wang G, et al. 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 033520
- [80] Gubanov A I 1960 *Sov. Phys. Solid State* **2** 468
- [81] Shen B G, Zhao J G, Zhan W S, Chen J C 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 124 (in Chinese) [沈保根, 赵见高, 詹文山, 陈金昌 1986 物理学报 **35** 124]
- [82] Le Guillon J C, Zinn-Justin J 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 95
- [83] Fisher M E 1974 *Rev. Mod. Phys.* **46** 597
- [84] Kollivel J S, Comly J B 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 1237
- [85] Collins M F, Minkiewicz V J, Nathans R, Passell L, Shirane G 1969 *Phys. Rev.* **179** 417
- [86] Kaul S N 1981 *Phys. Rev. B* **24** 6550
- [87] Kaul S N 1981 *Phys. Rev. B* **23** 1205
- [88] Malmhäll R, Bäckström G, Rao K V, Bhagat S M, Meichale M, Salamon M B 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1727
- [89] Beckman D, Gramm K, Lundgren L, Rao K V, Chen H S 1981 *Solid State Commun.* **39** 777
- [90] Winschun K, Rosenberg M 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 4401
- [91] Yeshurun Y, Salamon M B, Rao K V, Chen H S 1981 *Phys. Rev. B* **24** 1536
- [92] Arrott A 1957 *Phys. Rev.* **108** 1394
- [93] Yeung I, Roshko R, Williams G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3456
- [94] Aharony A, Pytte E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 5872

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

# Critical phenomena in amorphous materials\*

Ren Jing-Li<sup>†</sup> Yu Li-Ping Zhang Li-Ying*(School of Mathematics and Statistics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)*

(Received 8 May 2017; revised manuscript received 5 June 2017)

## Abstract

Amorphous material usually exhibit a complex atomic structure including short-range order, long-range disorder and metastable state in thermodynamic, which is one of the existing states of matters. Amorphous alloy, also named metallic glass, is a new metallic material, and has a high strength, a good electromagnetic property, an excellent corrosion-resistant and a high elasticity. The system of amorphous alloy can show some critical states and is a complicated system. In recent years, much attentions have been paid to the researches of the phase transitions and critical phenomena of amorphous material. On a microscale, amorphous alloy can be regarded as a solid composed of many-particle systems. The investigation of the critical phenomena can significantly enhance the understanding of the interactions among these multi-particle systems. The structure of amorphous alloy is randomly and isotropic in macro performance, and ordered and anisotropic on a localized nanometer scale. The characteristics on different scales of amorphous alloy are not isolated. The structure of amorphous alloy determines the performance. The preparation process determines the nature of the microstructure. The microstructure is the internal cause dominating glass transition and deformation. Moreover, the effective cooling rate in preparation process of amorphous alloy affects the short-range rate of the amorphous phase. The nonperiodic short-range order plays a key role in the stability of amorphous phase. Furthermore, the glass transition and deformation of amorphous alloys are the responses to the external energy. The characteristics of the deformation process change with external condition. The external force can lead to the localized shear deformation and transformation between amorphous and liquid in the shear band. High temperature can cause a wide range of transformation from the amorphous solid to the liquid. So it is worth understanding in depth the basic principles of liquid and glass transition in order to prepare amorphous alloy in undercooled liquids. In this review article, we discuss the critical phenomena of amorphous alloys, which include the preparation process, the microstructure, the mechanical property and the electromagnetism. The correlation and the influence of microstructure on the macroscopic properties are analyzed. It will be helpful for understanding the nature of amorphous alloy, improving service reliability and exploring amorphous alloys with application values.

**Keywords:** amorphous alloys, critical behaviour, microstructure, phase transition**PACS:** 64.70.pe, 64.70.qj, 64.70.Q-, 64.60.-i**DOI:** [10.7498/aps.66.176401](https://doi.org/10.7498/aps.66.176401)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11271339), the Plan for Scientific Innovation Talent of Henan Province, China (Grant No. 164200510011), the Innovative Research Team of Science and Technology in Henan Province, China (Grant No. 17IRTSTHN007), the Opening Fund of State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, China (Grant No. LNM201710), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0702500).

† Corresponding author. E-mail: [renjl@zzu.edu.cn](mailto:renjl@zzu.edu.cn)