

金属玻璃液体中的强脆转变现象

胡丽娜 赵茜 张春芝

Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids

Hu Li-Na Zhao Xi Zhang Chun-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176403 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176403

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403>

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>

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>

$\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究

Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ metallic glass

物理学报.2012, 61(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401>

专辑: 非晶物理研究进展

金属玻璃液体中的强脆转变现象*

胡丽娜^{1)†} 赵茜¹⁾ 张春芝²⁾

1)(山东大学, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

2)(山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266590)

(2017年5月23日收到; 2017年6月10日收到修改稿)

强脆转变是玻璃形成液体在从低温到高温升温过程中由强性液体转变为脆性液体的现象, 反之从高温到低温冷却过程即为脆强转变. 由于其意味着液体的结构发生了某种快速、非连续的变化, 强脆转变现象成为异常动力学的典型代表. 自1999年《Nature》杂志首次报道了水的强-脆转变现象之后, 液体的强脆转变现象就作为凝聚态物理和材料科学领域中的前沿和热点问题被广泛关注. 越来越多的研究表明, 强脆转变现象在金属玻璃形成液体中普遍存在. 为阐明金属玻璃强-脆转变现象对于深入理解玻璃转变本质、探讨液固遗传微观结构特征、揭示晶化过程相互竞争规律、提高玻璃形成能力、促进金属玻璃制备和处理工艺标准化等方面的重要意义, 综合评述了强脆转变现象在金属玻璃形成液体中的普遍性、特殊性、定量表征、热力学表现以及结构起源等研究领域的最新进展, 并指出了该领域今后的发展方向.

关键词: 金属玻璃, 强脆转变, 弛豫, 结构起源

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj

DOI: 10.7498/aps.66.176403

1 引言

作为描述非晶态物质的重要动力学参数, 液体的脆性概念自建立伊始就受到了广泛的关注. 为了用一个统一的标准来研究液体的动力学行为以及液体结构的非线性弛豫, 1985年, 美国科学家 Angell^[1]采用了一种约化的画法来表示物质黏度在过冷态的变化(如图1所示). 受固体的脆性启发, 可以认为当过冷液体的黏度受温度的影响较大时, 即液体的结构容易随温度发生改变, 则液体表现为脆性(fragile liquids), 此时它的行为符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程, 在 Angell 图上表现为一条曲线, 如 $K^+Ca^{2+}NO_3^-$, glycerol. 当黏度变化随温度的变化表现为一条直线, 接近 Arrhenius 方程时, 表明该过冷液体的黏度受温度的影响较小, 液体结构不容易受温度的影响, 因此被称之为强的液体(strong liquids), 如图1中 GeO_2

和 SiO_2 . 介于两者之间的过冷液体, 如 $ZnCl_2$, 则被称之为中等脆性的液体. 为了对不同过冷液体的脆性进行量化, Angell将图中过冷液体在玻璃转变点处的斜率定义为脆性系数, 即

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \tau(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} = \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g},$$

其中, τ 和 η 分别表示温度 T 时的平均弛豫时间和剪切黏度, 两者呈正比关系.

可以看出, 液体脆性系数 m 的大小反映了液体结构在玻璃转变温度 T_g 附近的稳定性. 液体脆性概念的优势在于可以将不同体系过冷液体的动力学性质用统一的标准来衡量, 这为研究材料的性质提供了方便. 目前, 液体的脆性概念已经在研究材料的非指数弛豫过程、玻璃形成能力、材料的力学性质、势能图谱等诸多研究领域得到了广泛的应用, 并推动了液体宏观动力学性质与热力学性质相关性、微观结构与宏观性质的密切联系、玻璃形

* 国家科技重大专项(批准号: 2016YFB0300501)和国家自然科学基金(批准号: 51571131, 51501104)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hulina0850@sina.com

成机理等前沿物理难题的快速发展. Angell^[3]建立了过冷液体脆性和势能图谱之间的关系,指出与强的液体的单一势能谷底不同,脆性液体的势能图谱上存在多个能量极小值点.这一观点进一步得到了 Stillinger 等^[4]的证实. Novikov 和 Sokolov^[5]在《Nature》上报道了液体脆性和泊松比之间的定量关系. Hu 等^[6]则报道了液体脆性、金属玻璃的热稳定性以及团簇演变之间的内在联系,并通过实验表明脆性越大的液体,其中程有序团簇越不稳定.

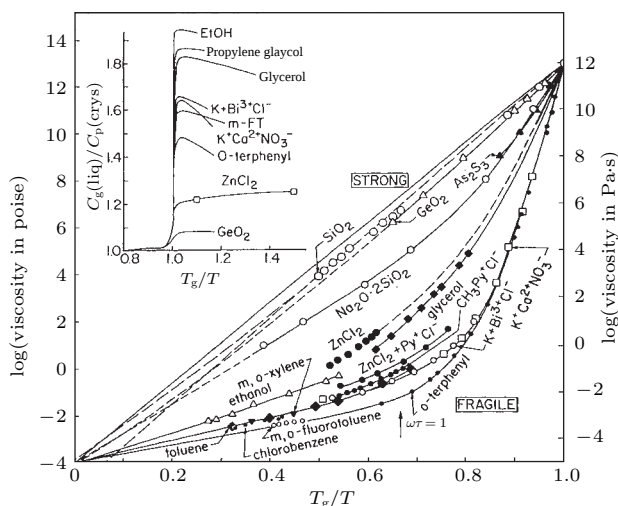


图1 几种非高聚物玻璃形成体的脆性比较^[2]

Fig. 1. Comparisons of fragility in several non-polymers glass-forming liquids^[2].

尽管液体的脆性概念有其独特的优势,但液体的脆性概念并不能满足我们最终揭示玻璃转变本质的需要.这是因为 Angell 的脆性定义以过冷液体为研究目标,本质上仅体现了液体在接近玻璃转变温度 T_g 附近的结构稳定性,忽视了液体性质从高温(即液相线附近)到低温(即玻璃转变温度附近)这一温度范围的动态变化.而这一温度范围正是液体在冷却过程中微观不均匀介质不断形成并演化的区域,是决定玻璃转变过程中多尺度结构弛豫以及最终材料性能的关键.

根据抽象液体脆性的定义,过热液体(接近熔点)也存在强和脆的问题.1999年《Nature》杂志最先报道了水的动力学异常行为,即随着温度的升高水存在强脆(strong-to-fragile)转变现象^[7]:在225—230 K的温度范围内,与玻璃转变密切相关的主弛豫(即 α 弛豫)发生了明显的非 Arrhenius 特性向 Arrhenius 特性的转变(参见图2).进一步研究发现,水的玻璃态存在高密度(HDA)和低密

度(LDA)两种形式.与表现出一般玻璃态特征的 HDA 不同, LDA 的熵值异常的小,没有 TLS (two level systems),并且其密度相关函数随频率的变化以及声子光谱均呈现出类似于晶体的变化曲线^[8,9].2001年,强脆转变现象在 SiO_2 中再次发现^[10,11].根据 SiO_2 相关的实验数据分析, BKS (Beest, Kramer 和 Santen) 模型表明 SiO_2 液体在大约 3300 K 时发生了强脆转变^[12].同年, Hemmati 等^[13]报道了 BeF_2 液体的强脆转变现象.

液体的强脆转变现象说明液体从低温到高温的升温过程中存在着动力学机理的改变,该机理变化的背后必然对应着微观结构某种快速、非连续的变化.这一现象促使人们认识到许多重要的新的问题的存在,如液体为什么会发生强脆转变?强脆转变的本质究竟是什么?强脆转变会对最终形成的玻璃固体造成怎样的影响?发生强脆转变的具体温度区间与玻璃转变温度是否存在关系等.尽管对这些问题的回答对科研工作者是新挑战,但强脆转变现象的提出无疑为进一步理解玻璃转变难题指出了有价值的方向.对这一现象的理解不仅对于揭示玻璃转变本质和液体凝固特征具有重要的理论价值,而且在理解玻璃转变过程和晶化过程相互竞争的规律、提高玻璃性能以及过冷液体(特别是金属玻璃)的玻璃形成能力方面具有重要的指导意义.

2 金属玻璃液体中的强脆转变特征

对于大部分非金属液体,液体的脆性在整个温度区间并没有发生明显变化,因此,以上研究结果似乎表明液体中的强脆转变现象只是个别材料的异常行为,只在极少数非金属液体中存在.2007年, Busch 课题组^[14]报道了 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ 液体在 1026—1225 K 处存在黏度突变的现象.通过测量比体积, Johnson 课题组^[15]进一步确认了 ZrCu-系列合金在过冷液相区存在的强脆转变.以 10 多种大块金属玻璃液体和边缘合金过冷液体为研究对象,本课题组分别对其高温和低温黏度进行了测量,结果均发现在 T_g 附近金属玻璃合金的液体脆性表现出与强的液体(SiO_2 和水)类似的动力学行为,而在液相线 T_{liq} 以上温度区间内的黏度变化外延到玻璃转变点处后,则具有明显的脆性液体特性(和 OTP 相似)(见图2(a)—图2(d))^[16-18].实验与理论模拟结果也证实, Pd

基合金的最近邻原子间距在 $1.2T_g$ — $1.4T_g$ 存在明显的突变^[19,20]. Wang等^[21]对 $Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$ 体系进行研究发现, Zr 基金属玻璃在玻璃转变温度附近存在一种由强到超强的转变. Bendert等^[22]也报道了与此相对应的热膨胀系数变化. 他们发现, 相比于形成能力差的 CuZr 二元金属玻璃液体, 形成能力越强的液体在 T_g 附近的热膨胀系数越小, 而在液相线 T_{liq} 附近 ($2T_g$ 处) 的热膨胀系数却越大. $2T_g$ — T_g 之间热膨胀系数变化趋势的显著不同预示着在降温过程中, CuZr 基合金的过冷液相区存在从脆性液体到强性液体的转变. 利用类似的研究思路, 美国 Kelton 教授课题组^[23]利用静电悬浮技术分别研究了金属玻璃固体和过冷液体的结

构因子, 从而推断出其在凝固过程中必然存在异常的结构演变. Yavari 教授课题组的研究工作进一步证实了这一点. 利用气动悬浮技术, 他们系统研究了 ZrAlCu 从液相线温度以上至玻璃转变点温度以下的结构相关信息的变化, 发现在液相线温度以下 140 K 处发生了结构随温度降低的快速变化^[24]. 不仅金属玻璃形成液体中存在强脆转变, 近期的研究工作发现, 在相变记忆合金 Ag-In-Sb-Te (AIST) 以及具有半导体性质的合金液体中同样存在强脆转变现象^[25,26]. 即使在简单相互吸引的 Jagla 模型以及纯的排斥模型中, 模拟结果也显示了强脆转变现象的存在^[27–29]. 因此, 金属合金液体中普遍存在强脆转变现象的观点越来越被人们所接受.

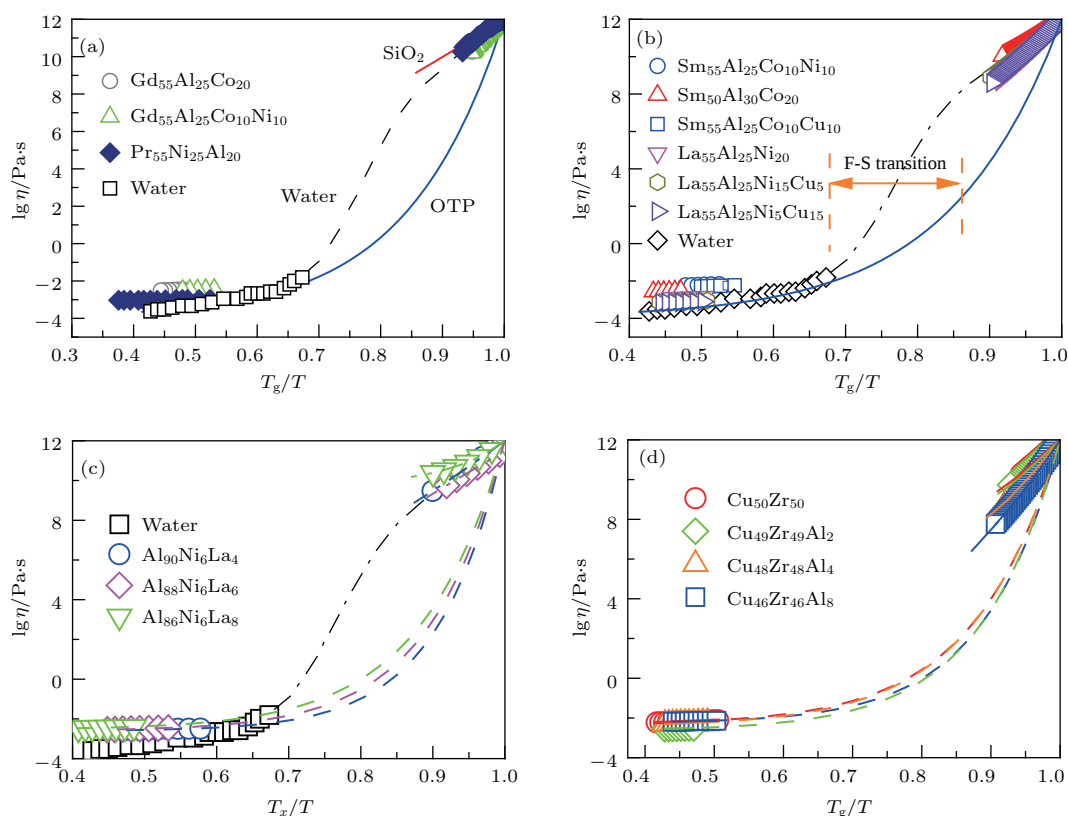


图2 (a) Gd基、Pr基和水^[16]; (b) Sm基、La基和水^[16]; (c) Al基和水^[17]; (d) Cu基的黏度对数 ($\lg \eta$) 随约化玻璃转变温度 T_g/T (Al基为 T_x/T) 的变化趋势和拟合情况^[18]

Fig. 2. Logarithm of viscosities ($\lg \eta$) as functions of the T_g (T_x for Al-based) scaled temperature T for: (a) Gd-based, Pr-based and water^[16]; (b) Sm-based, La-based and water^[16]; (c) Al-based and water^[17]; (d) Cu-based metallic glass-forming liquids^[18].

对于具有强脆转变现象的金属玻璃液体, 其整个温度区间内的黏度变化不能用单一的 Arrhenius 公式或 VFT 公式进行拟合. 强脆转变现象的发生意味着金属玻璃液体在高温(接近熔点)和低温(接近玻璃转变温度)时微观结

构动力学性质的不同, 强脆转变发生的温度区间正是两者共存或竞争的区域. 基于上述考虑, 在 Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) 模型 $\log \eta = \log \eta_{\infty} + (B/T) \exp(C/T)$ 基础上发展起来的广义黏度模型可以很好地描

述金属玻璃液体在整个温度区间的动力学变化^[16]. 该广义黏度模型结合了 Adam-Gibbs 公式 $\log \eta = \log \eta_\infty + B/(TS_c)$ ^[30] 和起始温度相关的约束条件概念^[31–33], 能够提供更具有物理意义的极限高温处的黏度 η_∞ :

$$\log \eta = \log \eta_\infty + \frac{1}{T \left[W_1 \exp \left(-\frac{C_1}{T} \right) + W_2 \exp \left(-\frac{C_2}{T} \right) \right]}. \quad (1)$$

该广义黏度模型可以看作五参数的黏度模型, 当 $C_1 = C_2$ 时, 该公式即变成标准的三参数 MYEGA 公式, 同样适用于不具有强-脆转变特性的液体. 两个参数 W_1 和 W_2 分别对应着控制低温(强的液体)和高温(脆的液体)的两个约束机制, C_1 和 C_2 分别对应于这两个约束机制的起始温度常数. 图 3 给出了利用广义黏度模型对 LaAlNi 和 LaAlNiCu 的黏度数值拟合的曲线. 可以看出, 该拟合曲线不仅能很好地对整个温度区间的黏度进行拟合, 而且可以确立深过冷液相区即金属玻璃液体无人区 (no man' land) 的黏度变化曲线. (1) 式的双指数形式

涉及对金属玻璃形成液体的黏性行为的两种作用: 脆性相在 T_{liq} 以上温度区间起主导作用, 而刚性相在过冷液相区内起主导作用, 这两相相应于两种不同的弛豫机制, 在强-脆转变的过程中具有相当的时间尺度. 利用势能图谱, Mauro 等^[34] 详细分析了液体的脆性、激活焓和熵之间的关系, 指出随着温度的降低, 液体只能发生脆强 (fragile-to-strong, F-S) 转变现象. 凝固过程中, 相反的强-脆转变, 即液相线附近的强性液体向过冷液相区的脆性液体的转变不可能存在. 为了量化脆强转变的强度, 引入了脆强转变系数 f ^[16]. 在 Angell 图中, 将高温熔体的黏度用 VFT 或 MYEGA 模型外延到玻璃转变点处, 其曲线在玻璃转变点处的斜率用 m' 来表示. 通过低温时的黏度, 我们同样可以得到另一个脆性系数 m . 脆强转变系数 $f = m'/m$; $f = 1$ 则意味着液体中无强脆转变现象. 大量的实验结果表明, 金属玻璃形成液体的 f 普遍大于 1^[16,35].

3 强脆转变的热力学表现

根据描述强脆转变的广义黏度模型, 金属玻璃的高温液体(脆性液体)和低温液体(强的液体)具有不同的约束机制和玻璃转变温度. 如图 4(a) 所示, 高温液体的玻璃转变温度明显高于低温液体的玻璃转变温度^[36]. 随着温度的降低, 其强液体的特征结构逐渐体现, 形成与脆性液体特征结构的相互竞争, 从而导致在中间温度区域黏度变化出现转折. 强-脆转变温度正是脆性相与刚性相的作用相等时的温度, 如图 4(a) 所示. 此时两者的平衡可以表示为

$$W_1 \exp \left(-\frac{C_1}{T} \right) = W_2 \exp \left(-\frac{C_2}{T} \right). \quad (2)$$

对 (2) 式求解可得强-脆转变温度 $T_{\text{f-s}}$,

$$T_{\text{f-s}} = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{W_1}{W_2}}. \quad (3)$$

利用 (3) 式, 图 4(b) 给出了 98 种玻璃形成液体的强脆转变温度 $T_{\text{f-s}}$ ^[18]. 可以看出, 金属玻璃的 $T_{\text{f-s}}$ 集中在 450—700 K 之间, 高于有机单体, 低于无机玻璃. $T_{\text{f-s}}$ 值随着玻璃转变温度的增加而增加. T_g 和 $T_{\text{f-s}}$ 存在线性关系: $T_{\text{f-s}} \approx (1.36 \pm 0.03) T_g$. 金属玻璃体系在 $T_{\text{f-s}}$ 处的平均黏度值为 $10^{0.86}$ Pa·s, 比非金属液体的 10^2 Pa·s 要小^[37]. 图 4(b) 给出的

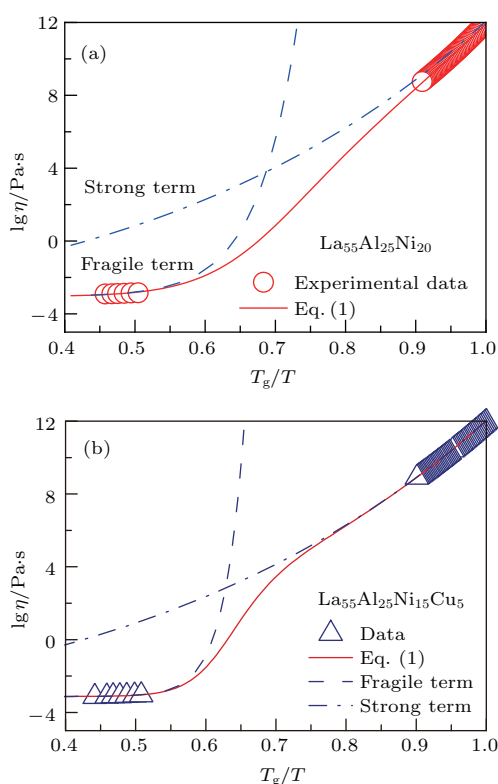


图 3 两种金属玻璃液体黏度的拟合结果^[16]

(a) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$; (b) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_5$

Fig. 3. Fitted results of two metallic glass-forming liquids^[16]: (a) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$; (b) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Cu}_5$.

$T_{f-s} \approx 1.36T_g$ 关系也是玻璃形成液体的强脆转变的重要特性之一。

强脆转变温度 T_{f-s} 的计算有助于得到脆强转变的大概温度范围。对应于该温度范围, 其热力学性质的变化也值得我们关注。Starr 等 [38] 通过假定比热在通过无人区的连续性, 提出如果用 Adam-Gibbs 方程拟合黏度数据, 发生强脆转变的液体其黏度曲线应该出现两个转折点。Wei 等 [26] 则利用 $\text{Ge}_{85}\text{Te}_{15}$ 和水的比热均出现异常的相似性特点, 进一步验证了这两个转折点的存在。同样, 热力学性质的测量不仅能用于了解玻璃在不同温度下的放热吸热过程, 同样可以用于研究玻璃在凝固过程中的弛豫特性 [39,40]。

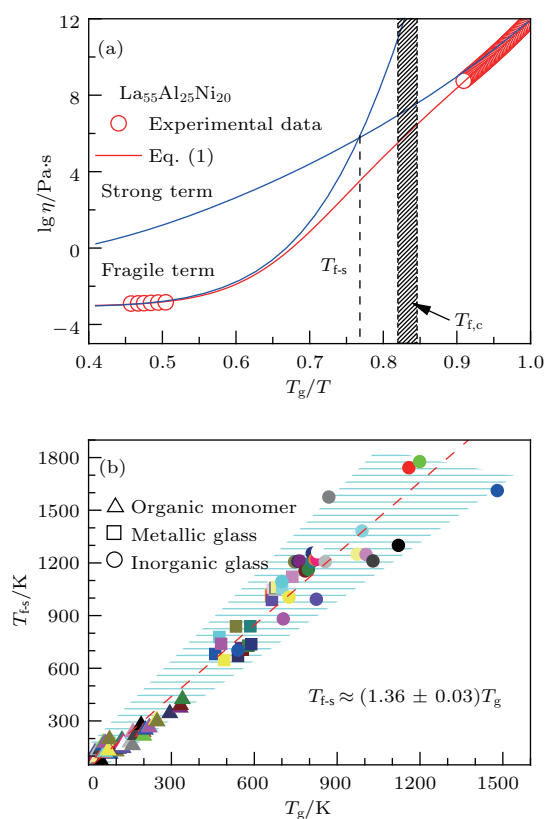


图4 (a) $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 金属玻璃液体的脆性图 [36]; (b) 98 种玻璃形成液体的 T_g 与 T_{f-s} , 虚线为线性拟合结果 [18]

Fig. 4. (a) Fragility diagram of the $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ liquids [36], (b) T_g dependence of the T_{f-s} for 98 GFLs [18], dashed line is a linear fit to the data.

由于金属玻璃其深过冷液体不稳定, 在冷却过程中非常容易晶化, 因此直接测量玻璃转变温度至熔点温度范围内的过冷液体的热力学性质比较困难。在这种情况下, 可以选择利用超快速冷却技术将金属液体冻结在深过冷区的某一虚拟温度 T_f , 该温度可以视为液体冷却过程中的玻璃转变温度, 高

于非晶固体升温过程中测量的 T_g 。此时, 玻璃固体的结构恰好对应 T_f 处的过冷液体的结构。凝固过程中的冷却速度越大, 虚拟温度 T_f 越高。利用面积相等原理 [40], 对过剩焓的研究分析可以算出金属玻璃液体在 T_f-T_g 范围内的热力学或结构演变规律 [41]。前期的研究表明, 对超快速冷却得到的非晶条带 (高的 T_f) 进行系列退火处理, 条带中的过剩焓或焓逐渐释放, 体系能量往往呈现出降低的趋势, T_f 降低, 条带的热稳定性变好 [36]。如图 5 所示, 可以看出, 保持退火时间不变, 随着退火温度 T_a 的增加, CuZrAl 非晶条带 (冷却速度 49 m/s) 在升温过程中的起始放热点 T_{onset} 单调增长, 其过剩焓单调减少。这反映出条带对应的过冷液体的能量随 T_f 的降低单调递减。这一单调的变化趋势在许多快速冷却的非晶物质都已经得到, 并且符合 Adams-Gibbs 理论 [42]。然而, 近期的研究结果证明, 该单调的变化趋势受液体冷却速度的影响 (图 6)。将冷却速度降低到 17—35 m/s 之间, 条带的焓弛豫以及 T_{onset} 随 T_a 的变化呈现出三阶段的弛豫模式, T_{onset} 先增加后降低再增加 [36,43]。这意味着非晶合金液体在凝固过程中的动力学机理发生变化。利用热焓面积相等方法可得到 T_{onset} 降低的温度区间 T_f , c 为 T_g/T_f , $c = 0.800-0.820$, 比利用广义黏度模型算出的 T_{f-s} 略低 ($T_g/T_{f-s} = 0.765$)。CuZrAl 上述异常三阶段的焓弛豫过程同样与非晶条带的异常

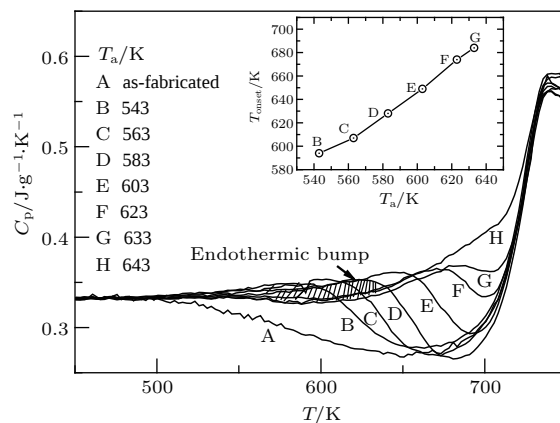


图5 快冷速度为 49 m/s 的 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 条带不同退火温度 T_a 退火 1 h 的等压热容曲线, 插图为放热峰开始温度 T_{onset} 与退火温度 T_a 的关系 [36]

Fig. 5. The isobaric heat capacity (C_p) versus temperature (T) for the $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ glass ribbons cooled at 49 m/s after annealed 1 h at different temperature. The insert shows the relation of the onset temperature of the exothermic peak T_{onset} and the annealed temperature T_a [36].

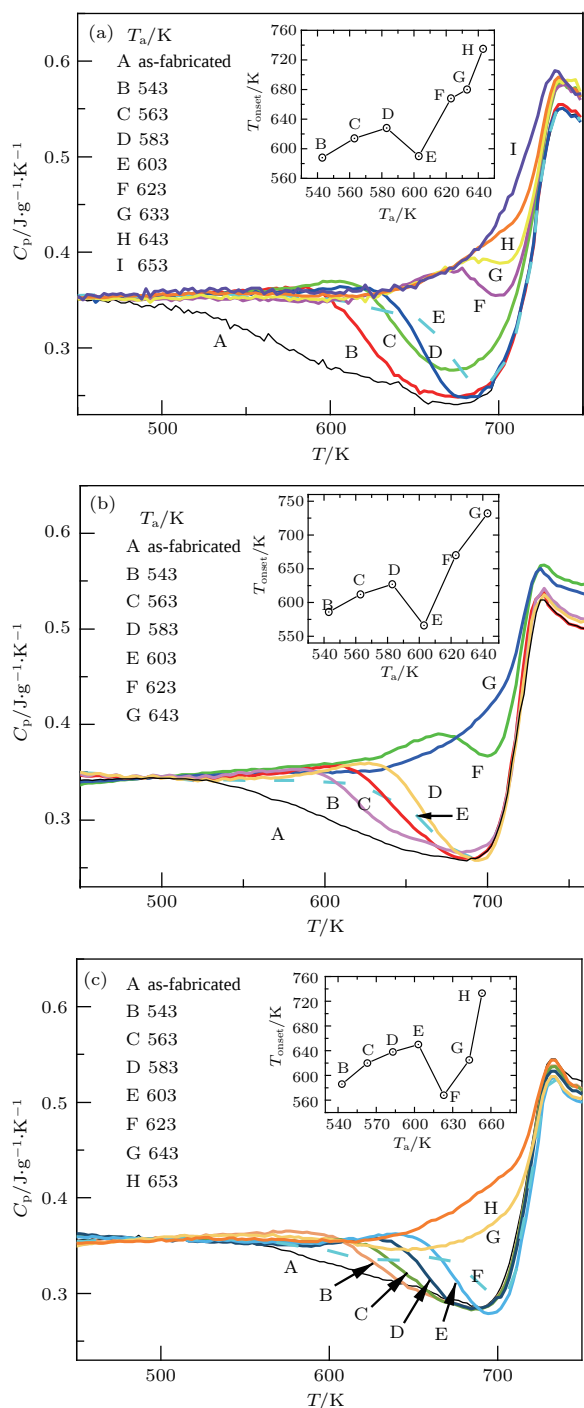


图6 不同冷却速度((a) 35 m/s, (b) 25 m/s, (c) 17 m/s)的 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶样品经过不同退火温度 T_a ($T_a < T_g$) 保温1 h后得到的等压热容曲线, 插图为放热开始温度 T_{onset} 与退火温度 T_a 关系, 没有放热峰的曲线, 玻璃转变峰温度为 T_{onset} [36]
Fig. 6. The isobaric heat capacity (C_p) versus temperature (T) for the three $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ samples annealed at different temperatures (T_a) below T_g for 1 h. The three fresh samples are hyperquenched at (a) 35 m/s, (b) 25 m/s, and (c) 17 m/s, respectively. Insets: the relationship between the onset temperature of the exothermic peak (T_{onset}) and the annealing temperature (T_a). For the curves without an exothermic peak, the peak temperature of the glass transition is used as T_{onset} in the insets [36].

晶化行为相对应. 研究发现, 冷却速率为25 m/s的条带仅有一个晶化峰, 且该晶化峰不随 T_a 的大小而改变. 比较而言, 冷却速率为12 m/s的条带却呈现出两个晶化峰. 在经过一定的热处理后, 两个晶化峰转变为一个晶化峰, 并与25 m/s的晶化峰位置相同. 这表明过冷液体随温度的变化其结构的演变非单调, 高温液体和低温液体的微观结构构型存在明显差异.

对于稀土基金属玻璃, 焓弛豫的异常三阶段现象并不明显. 研究表明, 其晶化行为具有明显的反常现象. 其晶化温度随着制备时冷却速率的增加, 存在一个极小值, 并且此时晶化峰的形状以及晶化激活能也明显改变 [44]. 由于冷却速度直接和虚拟温度 T_f 对应, 晶化的异常现象表明稀土基金属玻璃在过冷液相区同样存在微观结构的非单调连续变化. 这是金属玻璃液体中存在强脆转变的又一热力学例证. 目前, 越来越多的工作发现了金属玻璃液体在过冷液相区发生结构转变的证据, 如一些金属玻璃中在过冷液相区存在的异常放热峰现象 [45,46]. 利用小角度中子散射实验和同步X射线衍射仪, 王循礼教授和兰司教授课题组 [47] 证明该现象来源于金属玻璃过冷液体中存在的中程有序结构的明显改变. Samwer课题组 [48] 将金属玻璃固体从过冷液相区超快速升温至高温熔体, 结果发现了比热容和微观结构的明显变化. 他们排除了晶粒或纳米晶化过程对实验数据可能产生的影响, 最终将该变化归结为金属玻璃液体中可能存在的一级液液相变.

4 强脆转变的根源

强脆转变现象的发生, 可以通过势能图谱进行唯象的理解. 分析广义黏度模型((1)式)对金属玻璃强脆转变现象的拟合结果发现, 无论对于大块(如Cu—, La—等)还是边缘金属玻璃(如Al—等), 高温脆性相的 C_1 和 W_1 分别远远大于低温强(或刚)性相的 C_2 和 W_2 . 这意味着, 在势能图谱上, 与刚性相相比, 脆性相具有更浅的势阱(体系熵)和更多的转变路径(体系焓). 由于熵的数量可以变化几个数量级 [34], 因此熵在高温熔体的脆性特性中占主导地位. 体系熵和焓之间的竞争对于强-脆转变的存在非常必要. 其两者的竞争同样可解释金属过冷液相区的异常放热现象 [47].

到目前为止, 关于强脆转变的结构根源还不清楚. Jagla 等^[49]将水的强-脆转变归因于两个不同局部结构的竞争, 认为水在高温处的脆性特性与两个结构本身的构形熵有关, 而低温处较强的特性取决于两种结构之间的局部选择组合熵 (combinatorial entropy). 在液体的有序参数 TOP (two-order-parameter) 模型中, Tanaka^[50]指出水的强-脆转变本质上是一种从常规非玻璃形成液体向高压玻璃形成液体之间转化的两径情景 (two-branch-scenario). 同样以水为主要研究对象, Liu^[51]等则认为强-脆转变是液体结构发生了从低密度液体到高密度液体的变化. 在多种玻璃的非晶形研究基础上^[52–55], Saika-Voivod^[11]进一步明确提出强-脆转变与多非晶形转变 (polyamorphic transformation) 的密切联系. Sheng 等^[52]的研究证实了 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃在压力作用下确实可以产生两种明显不同的多非晶形 (polyamorphs), 即存在一种从高密度玻璃向低密度玻璃的转变. 这两种多非晶形之间的较大的密度差是由其不同的电子和短程原子结构导致的, 尤其是与 4f 电子离域有

关. 温度也可导致稀土元素 (如 Gd, Pr, Sm) 的 4f 电子离域, 这似乎与 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 金属玻璃也具有脆强转变现象相对应^[16]. Barrat^[10]等则指出 SiO_2 的脆-强转变特性对应了在高温高压下从几乎完美的四配位向非完美的五配位或六配位的结构转变. De Marzio 等^[56]利用密度自相关函数发现水发生强脆转变的区域对应了分子跳跃 (hopping) 现象的开始. 强脆转变现象还有可能对应两体过剩熵的改变^[57].

目前, 针对金属玻璃液体中强脆转变现象的结构根源研究开展得较少. 结合上述非金属液体的研究进展以及广义黏度模型, 可以认为金属玻璃液体中的强脆转变同样来源于两种结构的相互竞争, 一种在高温时占主导, 一种在低温时占主导. 发生强脆转变的区域即是两者发生相互竞争的过程. 已经观察到, CuZr(Al) 过冷液体中的程序结构呈现出三阶段的变化过程. 据此, 图 7 给出了 CuZr(Al) 金属玻璃液体发生强脆转变的结构示意图. 可以看出, 强脆转变现象可以理解为由具有不同近程有序构型 (或团簇) 的相互竞争^[18].

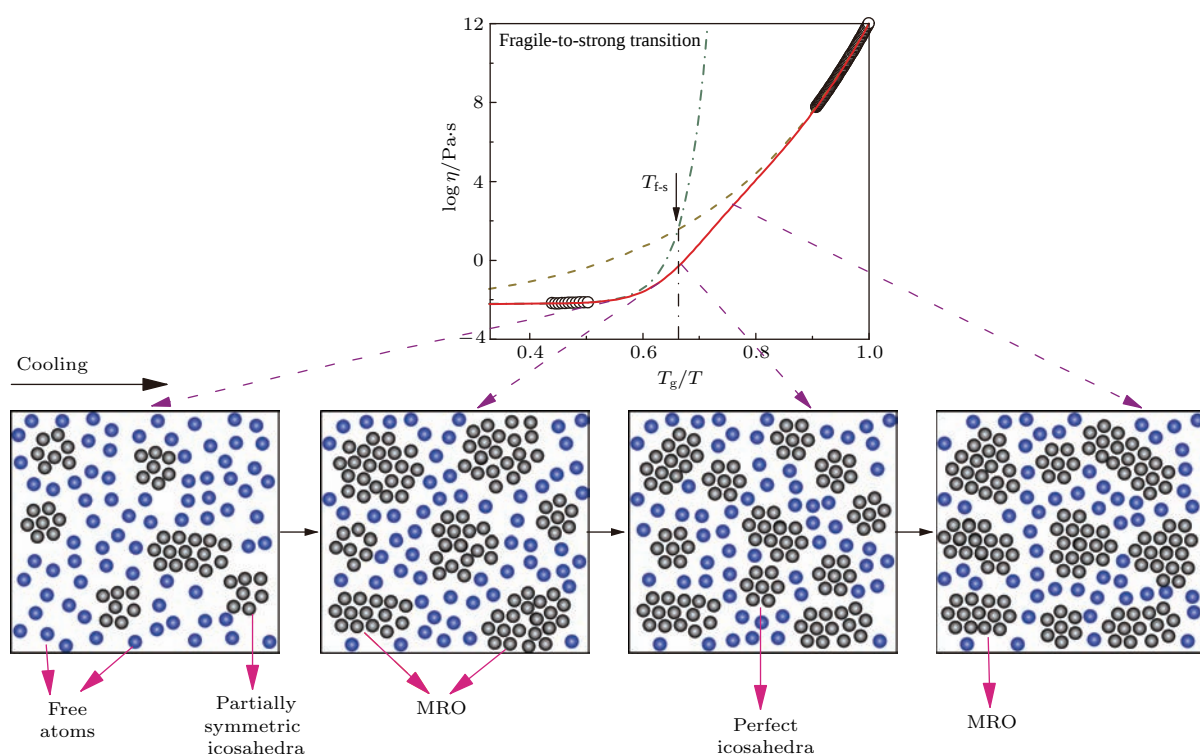


图 7 强脆转变的结构示意图^[18]

Fig. 7. Schematic structural evolution scenario of the F-S transition^[18].

另外, 液-液相变也被认为极有可能是金属玻璃液体强脆转变现象的根源. 已经证实, 压力和温度均有可能诱导金属玻璃液体或固体发生液-液相变^[58,59]. 利用核磁共振技术, 吴跃和柳林课题组^[60]观察到了La基金属玻璃熔体中存在微观动力学机理的突然改变. Wei等^[61]采用高温量热实验和静电悬浮条件下进行原位X射线衍射(XRD)测量得到的热力学和动力学证据证实了Vit1高温熔体中液-液相变的存在, 并指出该液-液相变现象与过冷液体中的强脆转变现象密切相关. Johnson课题组^[15]观察到了ZrCuNiAlNb液体的热膨胀系数在过冷液相区的突然转折, 并把它归因于液-液相变. 基于对ZrCuAl合金的结构研究, Yavari教授则明确指出液-液相变就是过冷液体中发生强脆转变的根源. 同时, CuZr, CuZrAl等金属玻璃液体的黏度变化也存在异常^[62], 在远高于液相线温度处可观察到显著的黏度突变, 并伴有明显的热效应出现. 通过对Cu基、La基、Pr基等近10种金属玻璃的系统研究, 进一步发现冷却过程中存在黏度突变的高温合金熔体, 在20—30 m/s冷却速度下制备的金属玻璃固体均呈现出明显的异常Sub- T_g 焓弛豫模式; 反之, 没有观察到动力学和热力学异常现象的高温熔体, 其玻璃固体的焓弛豫行为随温度的变化是单调的, 该单调性几乎不受样品制备过程中冷却速度的影响^[63]. 上述工作进一步证实了熔体中液-液相变、强脆转变现象以及金属玻璃固体的异常焓弛豫行为之间的密切联系. 然而, 液-液相变与强脆转变两者的关系比较复杂. 有研究认为, Si发生的高密度至低密度的液-液相变本质上对应了强脆转变现象^[38,64]. 然而, 通过模拟Si和Ge液-液相变过程中的剪切黏度变化, Antonelli等^[65]发现, 发生液-液相变后, 这两种物质依然属于非常脆的液体.

基于对近20种金属玻璃固态弛豫和液体强脆转变现象的研究, 发现强脆转变强度参数 f 以及表征 α 弛豫和慢 β 弛豫的相互竞争参数 r 之间存在近指数的负相关关系^[35] (如图8所示). 该负相关关系还可以很好地解释聚合物或许多小分子液体不存在强脆转变现象的原因, 即这些物质的 r 值均大于7.2. 这一结果暗示过冷液体的强脆转变现象与 α 弛豫和慢 β 弛豫具有密切的联系. 该结果与Hedström等^[66]以及Monasterio等^[67]的观点相符, 即认为液体的强脆转变现象是 α 弛豫和慢 β 弛豫随温

度升高自然结合的结果.

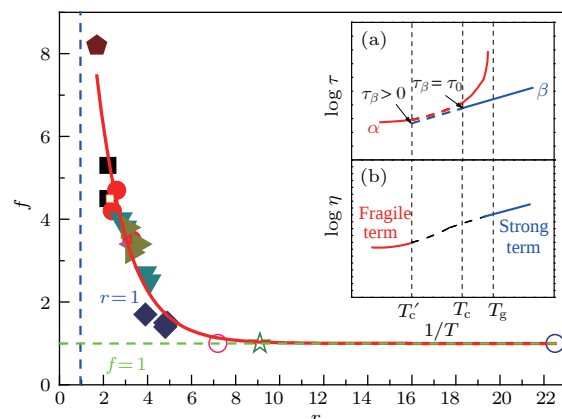


图8 19种金属玻璃形成液体强脆转变系数 f 随弛豫竞争系数 r 的变化^[35] 实线是公式 $f = 21.50 \exp(-0.71r) + 1$ 对从文献中收集的 f - r 数据的拟合结果, 三种没有强脆转变现象的非金属玻璃体系(邻三联苯、山梨醇和聚氯乙烯)也已在图中标注出来; 典型的强脆转变液体水包含在图中, 插图(a)弛豫模式; (b)强脆转变现象示意图

Fig. 8. The F-S transition extent parameter f as a function of the relaxation competition parameter r for 19 MGFLs^[35]. The solid line is the fit of the equation $f = 21.50 \exp(-0.71r) + 1$ to the f - r data for MGFLs collected from the literature. The f - r data of the three nonmetallic systems such as OTP, sorbitol and PVC, which do not exhibit the F-S transition, are also plotted. The data of water (a typical F-S transition liquid) are also included. The inset is the schematic diagrams of (a) relaxation modes; (b) the fragile-to-strong transition.

5 强脆转变现象的前景展望

强脆转变现象在金属玻璃液体中普遍存在, 金属玻璃液体是进一步研究强脆转变现象的合理且有效的载体. 鉴于团簇是金属玻璃液体中普遍存在的结构单元, 我们有理由相信, 强脆转变这一动力学异常行为必然与金属玻璃液体中团簇的相互竞争或重组有关. 如上所述, 目前对强脆转变现象结构起源的研究主要集中在水、SiO₂等非金属物质中, 对金属玻璃液体中强脆转变现象的研究才刚刚开始, 仍主要集中在对过冷液体宏观性质的测量上(如比体积、黏度等). 这一现状与金属玻璃过冷液相区的不稳定性密切相关(与聚合物、小分子液体相比). 王循礼和兰司教授近期利用同步XRD和中子散射实验研究Pd基过冷液相区的工作, 为研究金属玻璃液体强脆转变现象的微观结构本质提供了实际操作的可能性^[47]. 对这一现象微观结构本质的研究, 不仅可以明确其结构根源和相变本质,

而且对于理解金属玻璃和非金属玻璃凝固过程中的共性和特性问题具有极其重要的意义,例如,可以帮助理解金属玻璃普遍存在强脆转变,而非金属玻璃液体只有极少数存在这种转变的主要原因,从而对不同种类液体在凝固过程中影响动力学性质的关键结构因素具有更清晰的认识.

除强脆转变的结构根源,液体的强脆转变特性与非晶固体宏观性质的联系也同样值得关注. 前期的工作已经表明,金属玻璃液体的强脆转变强度参数和过冷液体中不同弛豫行为的竞争具有可量化的负相关关系^[35];而金属过冷液体中不同弛豫行为的竞争又决定了非晶固体的泊松比^[68]. 因此,金属过冷液体的强脆转变与非晶固体的宏观力学性质存在相关性,分析认为这种相关性极有可能来源于金属玻璃液体微观结构不均匀性在非晶固体中的遗传. 强脆转变同样可以影响材料的功能性应用. Orava 等^[25,69]发现, $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 以及 Ag-In-Sb-Te 的过冷液体均存在强脆转变现象,该转变可以解释形核控制和生长控制介质的不同,并对相变存储器的性能产生明显的影响:高温时的脆性特征有利于相变存储器的快速切换,而低温时强的液体特性会阻碍晶化过程,提高数据存储的稳定性. 关于强脆转变对非晶固体的性质的影响研究还远远不够,考虑到脆性概念在衡量玻璃形成能力、材料的热力学性质等方面的应用,液体的强脆转变现象对玻璃形成能力的影响更应该进行研究. 作为衔接高温熔体和非晶固体的中间桥梁,结合对强脆转变现象发生的临界热力学条件以及结构本质的认识,发现强脆转变现象与非晶固体最终的宏观性质的影响规律,可以实现对固体性能的有效控制.

参考文献

- [1] Angell C A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 1
- [2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [3] Angell C A 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **102** 205
- [4] Debenedetti P G, Stillinger F H, Truskett T M, Roberts C J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7390
- [5] Novikov V N, Sokolov A P 2004 *Nature* **431** 961
- [6] Hu L N, Bian X F, Wang W M, Zhang J Y, Jia Y B 2004 *Acta Mater.* **52** 4773
- [7] Ito K, Moynihan C T, Angell C A 1999 *Nature* **398** 492
- [8] Agladze N I, Sievers A J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4209
- [9] Speedy R J, Debenedetti P G, Smith R S, Huang C, Kay B D 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 240
- [10] Barrat J L, Badro J, Gillet P 1997 *Mol. Simul.* **20** 17
- [11] Saika-Voivod I, Poole P H, Sciortino F 2001 *Nature* **412** 514
- [12] van Beest B W, Kramer G J, van Santen R A 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1955
- [13] Hemmati M, Moynihan C T, Angell C A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6663
- [14] Way C, Wadhwa P, Busch R 2007 *Acta Mater.* **55** 2977
- [15] Li J J Z, Rhim W K, Kim C P, Samwer K, Johnson W L 2011 *Acta Mater.* **59** 2166
- [16] Zhang C Z, Hu L N, Yue Y Z, Mauro J C 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 014508
- [17] Zhang C Z, Hu L N, Bian X F, Yue Y Z 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 116401
- [18] Zhou C, Hu L N, Sun Q J, Zheng H J, Zhang C Z, Yue Y Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064508
- [19] Georgarakis K, Louzguine-Luzgin D V, Antonowicz J, Vaughan G, Yavari A R, Egami T, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 708
- [20] Guo Y F, Yavari A R, Zhang T 2012 *J. Alloys Compd.* **536** S91
- [21] Wang D, Peng H Y, Xu X Y, Chen B L, Wu C L, Sun M H 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 036401
- [22] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, Kelton K F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 185901
- [23] Mauro N A, Blodgett M, Johnson M L, Vogt A J, Kelton K F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4616
- [24] Georgarakis K, Hennet L, Evangelakis G A, Antonowicz J, Bokas G B, Honkimaki V, Bytchkov A, Chen M W, Yavari A R 2015 *Acta Mater.* **87** 174
- [25] Orava J, Weber H, Kaban I, Greer A L 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 194503
- [26] Wei S, Lucas P, Angell C A 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 034903
- [27] Xu L M, Ehrenberg I, Buldyrev S V, Stanley H E 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** S2239
- [28] Xu Li M, Kumar P, Buldyrev S V, Chen S H, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558
- [29] Bertolazzo A A, Barbosa M C 2014 *Physica A: Statist. Mech. Appl.* **404** 150
- [30] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [31] Mauro J C, Yue Y, Ellison A J, Gupta P K, Allan D C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 19780
- [32] Gupta P K, Mauro J C 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 094503
- [33] Mauro J C, Gupta P K, Loucks R J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 234503
- [34] Mauro J C, Loucks Roger J 2008 *Phys. Rev. E* **78** 021502
- [35] Sun Q J, Zhou C, Yue Y Z, Hu L N 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1170
- [36] Hu L N, Zhou C, Zhang C Z, Yue Y Z 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 174508
- [37] Mallamace F, Branca C, Corsaro C, Leone N, Spooren J, Chen S H, Stanley H E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 22457
- [38] Starr F W, Angell C A, Stanley H E 2003 *Physica A: Statist. Mech. Appl.* **323** 51
- [39] Hu L N, Yue Y Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15001

- [40] Hu L N, Yue Y Z 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 9053
- [41] Hu L N, Zhang C Z, Yue Y Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 221908
- [42] Johari G P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9063
- [43] Hu L N, Yue Y Z, Zhang C Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 081904
- [44] Yang X N, Zhou C, Sun Q J, Hu L N, Mauro J C, Wang C Z, Yue Y Z 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 10258
- [45] Zheng H J, Lü Y M, Sun Q J, Hu L N, Yang X N, Yue Y Z 2016 *Sci. Bull.* **61** 706
- [46] Na J H, Sohn S W, Kim W T, Kim D H 2007 *Scripta Mater.* **57** 225
- [47] Lan S, Ren Y, Wei X Y, Wang B, Gilbert E P, Shibayama T, Watanabe S, Ohnuma M, Wang X L 2017 *Nat. Commun.* **8** 14679
- [48] Küchemann S, Samwer K 2016 *Acta Mater.* **104** 119
- [49] Jagla E A 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 10251
- [50] Tanaka H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** L703
- [51] Liu L, Chen S H, Faraone A, Yen C W, Mou C Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 117802
- [52] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 192
- [53] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1985 *Nature* **314** 76
- [54] McMillan P F 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 1506
- [55] Greaves G N, Wilding M C, Fearn S, Langstaff D, Kargl F, Cox S, van Q V, Majérus O, Benmore C J, Weber R 2008 *Science* **322** 566
- [56] de Marzio M, Camisasca G, Rovere M, Gallo P 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 084502
- [57] de Marzio M, Camisasca G, Conde M M, Rovere M, Gallo P 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 084505
- [58] Li G, Wang Y Y, Liaw P K, Li Y C, Liu R P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 125501
- [59] Cadien A, Hu Q Y, Meng Y, Cheng Y Q, Chen M W, Shu J F, Mao H K, Sheng H W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 125503
- [60] Xu W, Sandor M T, Yu Y, Ke H B, Zhang H P, Li M Z, Wang W H, Liu L, Wu Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 7696
- [61] Wei S, Yang F, Bednarcik J, Kaban I, Shuleshova O, Meyer A, Busch R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2083
- [62] Zhou C, Hu L N, Sun Q J, Qin J Y, Bian X F, Yue Y Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171904
- [63] Wang C W, Hu L N, Wei C, Tong X, Zhou C, Sun Q J, Hui X D, Yue Y Z 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 164507
- [64] Jakse N, Pasturel A 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 104503
- [65] Cajahuaranga S, de Koning M, Antonelli A 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 224504
- [66] Hedström J, Swenson J, Bergman R, Jansson H, Kittaka S 2007 *Eur. Phys. J. Special Topics* **141** 53
- [67] Monasterio M, Jansson H, Gaitero J J, Dolado J S, Cervený S 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 164714
- [68] Sun Q J, Hu L N, Zhou C, Zheng H J, Yue Y Z 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 164504
- [69] Orava J, Hewak D W, Greer A L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4851

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids*

Hu Li-Na^{1)†} Zhao Xi¹⁾ Zhang Chun-Zhi²⁾

1) (Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Ji'nan 250061, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

(Received 23 May 2017; revised manuscript received 10 June 2017)

Abstract

It has been observed that many glass-forming liquids are transformed from fragile to strong liquids in a supercooled region upon cooling. This is the so-called fragile-to-strong (F-S) transition. Since its discovery in water, the F-S transition, as a frontier problem, as well as a hot issue, in condensed matter physics and material science, has aroused the considerable interest of researchers. It has been generally accepted that the F-S transition might be a universal dynamic behavior of metallic glass-forming liquid (MGFL). Studying the F-S transition is important not only for better understanding the nature of glass transition, uncovering the microstructural inheritance during the liquid-solid transformation, clarifying the structural competition during crystallization, improving the stability of MGs, but also for promoting the standardization during the production and treatment technology of MGs. In this paper, the general and special features of the F-S transition for bulk and marginal MGFLs are studied and described in terms of a physical model. A characteristic parameter f is introduced to quantify the F-S transition. With two relaxation regimes, on the basis of Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan model, we propose a generalized viscosity model for capturing the liquids with the F-S transition. Using this model, we calculate the F-S transition temperature for metallic glass. From the calculation results, the F-S transition might occur around $(1.36 \pm 0.03) T_g$. By using the hyperquenching annealing-calorimetric approach, we find that the anomalous crystallization behavior occurs in both LaAlNi and CuZrAl glass ribbons. This phenomenon implies the existence of a thermodynamic F-S transition, which could be used as an alternative method of detecting the F-S transition in MGFLs. To date, the origin of the F-S transition is far from understanding. We find that the F-S transition in CuZr(Al) GFLs is attributed to the competition among the MRO clusters composed of different locally ordering configurations. By comparing the parameter f with the parameter r that characterizes the competition between the α and the slow β relaxations in 19 MGFLs, we find that the slow β relaxation plays a dominant role in the F-S transition and the extent of the F-S transition is mainly determined by the degree of the comparability in structure units between the α and the slow β relaxations. The existence of the liquid-liquid phase transition might also be the root of the F-S transition. The tendency of investigation of the F-S transition is also evaluated.

Keywords: metallic glass, fragile-to-strong transition, relaxation, structural origin

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj

DOI: 10.7498/aps.66.176403

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2016YFB0300501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571131, 51501104).

† Corresponding author. E-mail: hulina0850@sina.com