

专题: 无序合金的序调控

非晶合金在介观尺度下的结构特征: 关联原子构型与宏观性能的空间非均匀性*

朱凡[†] 周炯 黄煌 温文馨 叶杰宇 严珍珍

(复旦大学材料科学系, 上海 200438)

(2025年4月30日收到; 2025年6月18日收到修改稿)

非晶合金的原子排列没有长程周期性, 呈现出非晶态的结构特征. 其特殊的结构特征导致非晶合金的研究方法不同于传统的金属晶体材料, 主要集中在两个尺度: 一类在宏观尺度下通过合金设计、热力学参数等手段研究玻璃形成能力以及力学行为等; 另一类在原子尺度下通过计算模拟及衍射等手段研究非晶合金的中短程序等. 两类方法的尺度相差7个以上的数量级, 很难直接建立两者之间的定量关系, 亟需一个可以在介观尺度下将原子构型与宏观性能关联起来的结构特征. 随着非晶结构表征技术的发展, 非晶合金被发现在中短程序之上还存在纳、微米级别的空间非均匀性, 其尺度介于宏观尺度和原子尺度之间. 本文首先阐述非晶合金的中短程序及其局限性; 然后介绍空间非均匀性的实验表征, 并重点介绍电子显微表征方法以及局部原子构型, 讨论其作为非晶态结构特征与 β 弛豫行为、力学行为、热力学稳定性以及玻璃形成能力等宏观性能的内禀关联. 空间非均匀性作为非晶合金在介观尺度下的结构特征, 可成为关联非晶合金的原子中短程序与宏观性能的纽带.

关键词: 非晶合金, 非晶结构, 非晶性能, 空间非均匀性**PACS:** 61.43.Dq, 68.37.Lp, 61.72.Ff, 62.20.-x**DOI:** 10.7498/aps.74.20250584**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250584

1 引言

金属材料一般为晶体结构, 其性能与晶粒尺寸、原子构型等微观结构密切相关. 通过调控微观结构以优化力学性能一直是金属材料研究的核心方法之一. 非晶合金(又称金属玻璃)的内部原子排列没有长程周期性, 呈现出非晶态的结构特征^[1-4]. 常规的结构表征方法普遍建立在晶体学基础上, 无法为非晶合金提供原子构型等精确的微观结构信息, 这导致目前对非晶态微观结构的认识不足, 限制非晶合金性能的优化. 如图1所示, 目前研究非晶合金的方法主要分为两类: 一类通过合金设计、

热力学判据、动态力学分析等手段在宏观尺度下研究非晶合金的玻璃形成能力、力学性能、结构弛豫、回春行为、热力学稳定性等^[1,2,5-8]; 另一类则通过计算模拟及衍射等手段在原子尺度下研究非晶合金的中短程序与玻璃形成能力、力学性能等宏观性能的定性关系^[3,9-17]. 这两类研究方法在各自领域都取得了成功, 促进了非晶合金研究的发展. 然而, 前者的研究尺度是宏观的(毫米以上), 而后者的研究尺度是原子级别的(埃米), 两者之间相差了7个以上的数量级, 存在一个明显的尺度差异, 很难直接建立非晶合金中短程序与宏观性能的定量关系, 通常只能提供一个定性的解释, 亟需一个可以在介观尺度下将宏观性能与原子构型关联起

* 国家自然科学基金(批准号: 52371151, U23A20606)和上海市科委(批准号: 21PJ1401800)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fzhu@fudan.edu.cn

来的结构特征. 近年来, 越来越多的非晶表征的研究结果^[4,18-34]表明, 非晶合金在纳、微米尺度上存在结构的非均匀性 (spatial heterogeneity), 其尺度介于宏观尺度和原子尺度之间. 本文首先阐述非晶合金的中短程序及其局限性; 然后回顾空间非均匀性的实验表征, 并重点介绍空间非均匀性的电子显微表征方法以及局部原子构型. 最后, 本文还将讨论空间非均匀性与 β 弛豫行为、力学行为、热力学稳定性以及玻璃形成能力等宏观性能的内禀关联^[18-22].

2 非晶合金的中短程序与空间非均匀性

2.1 非晶合金的中短程序及其局限性

由于几何或化学上有利的局部原子排列, 非晶材料通常在最近邻原子壳层呈现出一定的短程有序结构 (short range ordering, SRO)^[35,36]. 其中, 二十面体结构是非晶合金中最为常见的一种短程有序结构^[37-39]. 然而, 受限于五次对称性的几何阻挫 (geometric frustration), 二十面体短程序无法像晶体结构一样在三维空间周期性拓展, 通常只能在几个原子团簇的尺度上维持一定的中程有序结构 (medium-range order, MRO), 而在更长的尺度上则表现为无序性^[40,41]. 早在 20 世纪 60 年代, Bernal^[38] 就率先利用球形颗粒堆积来模拟液体和玻璃结构. 然而该模型只能解释非晶材料中的短程有序结构, 无法给出更长尺度下的原子构型. 2004 年, Miracle^[10] 通过研究多组元块体非晶合金中不同种类的原

子对应的配位数, 提出了团簇密堆 (dense cluster packing) 模型. 溶剂原子以溶质原子为中心形成了原子团簇, 这些原子团簇之间通过类似晶体结构的方式密堆在一起, 形成了中程有序结构. 2006 年, Sheng 等^[11] 基于计算模拟和 X 射线衍射结果在非晶合金中发现了二十面体结构的中程有序结构, 进一步拓展了团簇密堆模型. 2009 年, Cheng 等^[12] 通过分子动力学模拟的方法发现微量的 Al 元素可以显著提高 Zr-Cu 合金体系中短程有序的准二十面体结构的含量, 解释了添加微量元素可以提高特定合金体系的非晶形成能力的原因. 同年, Fujita 等^[13,14] 通过实验和模拟结合的方法, 相继在 Zr-Cu(-Ag)^[13] 以及 Pd-Ni-P^[14] 体系的非晶合金中观察到了原子尺度的不均匀结构, 且将这种不均匀结构与非晶形成能力关联了起来. 2015 年, Wu 等^[15] 基于分子动力学模拟的方法, 发现了非晶合金隐藏的拓扑有序结构, 并指出有序结构的种类越多, 其对应的非晶形成能力越高.

传统的透射电子显微镜或者散射方法只能获取非晶材料在微米区域的平均统计结构信息, 导致中短程序结构信息的缺失^[42,43]. 因此, 需要开发新的针对非晶结构的结构表征方法. 2012 年, Hirata 等^[44] 利用低会聚角的相干电子束发展了埃尺度相干电子衍射技术 (angstrom-beam electron diffraction). 埃尺度相干电子衍射是一种专门用来解析非晶态材料的原子团簇构型的表征方法. 该方法采用经过球差校正的近平行电子束, 并把束斑直径控制在 3.6 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 左右, 使其与非晶样品中单个原子团簇的大小接近. 由于透过样品产生

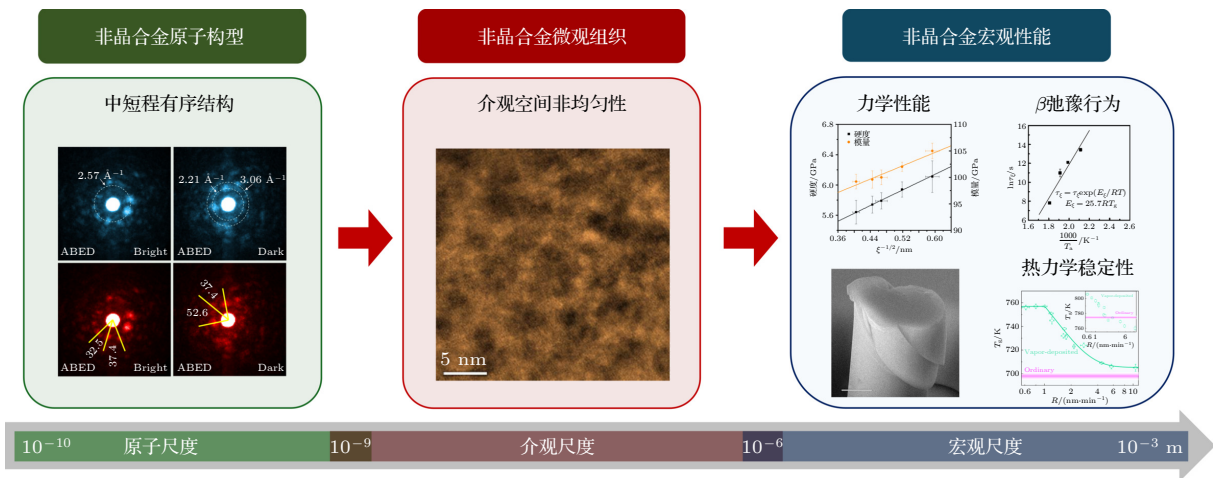


图 1 介观空间非均匀性可作为关联非晶合金的原子中短程序与宏观性能的结构特征^[18-22]

Fig. 1. Mesoscopic spatial heterogeneity can be used as a microstructure to correlate the atomic short- and medium-range orders with macroscopic properties of metallic glasses^[18-22].

的衍射花样与其单个原子团簇的结构直接相关, 通过分析该衍射花样, 可以解析出对应于单个原子团簇的局部原子构型, 实现对非晶合金短程的直接观察^[45]. 2013年, Hirata等^[46]利用埃尺度相干电子衍射进一步表征了非晶合金中的二十面体团簇的短程有序结构, 并证明几何阻挫是非晶形成的结构起源. 2021年, Yang等^[47]实现了非晶合金的电子显微三维原子重构(图2). 重构结果表明, 邻近原子在短程有序的作用下围绕种类3的原子形成了原子团簇, 其内部的原子排列是几何无序的. 然而, 这些原子团簇之间通过类似晶体结构一样的排列组成了超过10 Å的中程有序结构. 2022年, Yuan等^[48]利用三维原子重构技术发现单元素非晶合金的结构与液体具有某些共同特征, 实验发现其在短程上存在大量的五角双锥结构. 这些五角双锥可以通过顶点/棱边链接, 进一步形成具有纳米尺度的网络结构, 并且与单元素玻璃中纳米尺度密度非均匀分布具有很好的对应关系. 上述模拟及表征结果阐明了非晶合金在中、短程的有序原子构型, 然而受限于研究尺度(一般不超过2 nm), 很难与非晶合金的宏观性能建立起一个定量的联系, 只能为非晶合金的宏观性能提供一个定性的解释. 因此, 亟需一个可以将原子构型与宏观热力学性质关联起来的介观尺度结构, 从而促进对非晶宏观性能的全面认识.

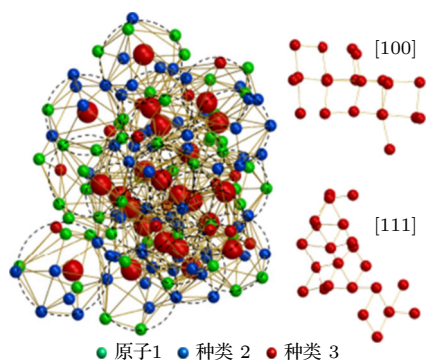


图2 非晶合金的类晶体中程有序结构^[47]

Fig. 2. Crystal-like medium-range ordered structure in metallic glass^[47].

2.2 空间非均匀性的实验表征

随着针对非晶结构的表征技术的发展^[18-34], 非晶合金被证明在原子中短程有序结构之上还存在纳、微米级别的空间非均匀性结构. 2011年, Wagner等^[24]通过原子力声学显微镜对Pd-Cu-Si非晶合金的局部弹性性质进行了深入研究, 发现非

晶合金的弹性模量在纳米尺度上表现出显著的不均匀分布, 这一现象与晶体材料中均匀的弹性性质形成鲜明对比. 同年, Liu等^[25]通过调幅动态原子力显微镜对Zr-Cu-Ni-Al非晶合金薄膜的纳米尺度力学行为进行了系统研究. 发现该非晶体系在约2.5 nm的特征尺度上存在显著的黏弹性不均匀性, 其能量耗散的空间变异幅度达12%. 通过分析相位偏移图像与能量耗散图, 研究者证实这种异质性与表面形貌无关, 而是源于非晶原子排列的固有结构不均匀性, 松散堆积的缺陷区域表现出更高的能量耗散和“类液体”的黏弹性行为, 而致密原子团簇区域则呈现更接近固体的弹性响应. 2012年, Yang等^[26]采用高分辨率原子力显微镜对Zr-Ni非晶合金薄膜的退火过程进行了深入研究, 在实验上首次观察到非晶合金中结构不均匀性通过分形模式生长的现象. 研究发现, 退火过程中致密原子堆积相会形成分形维数约1.7的二维网络结构, 这一特征与扩散限制聚集机制相符. 2013年, Hou等^[27]通过纳米压痕实验和理论建模深入研究, 提出非晶合金的准静态剪切模量由两部分构成, 通过退火可以减少液态区, 从而提高剪切模量. 2014年, Ding等^[17]提出了用柔性体积(flexibility volume)来解释非晶合金的塑性变形行为. 2016—2018年, Zhu等^[18,20,21]使用调幅动态原子力显微镜以及球差校正电镜, 研究空间非均匀性与 β 弛豫^[18]、力学行为^[20]以及热力学稳定性^[21]等宏观性能的关联. 2017年, Sun等^[29]通过同步辐射小角X射线散射技术, 结合原位拉伸实验, 系统表征了Zr-Ti-Cu-Ni-Be非晶合金在纳米尺度的结构非均匀性, 揭示了软-硬区互相包裹的复杂空间分布. 这些纳米尺度散射体仅在1 nm范围内具有强关联性, 符合非晶合金短程有序、长程无序的结构特征. 2018年, Zhang等^[30]通过涨落电子显微镜(fluctuation electron microscopy)观察到了过冷液体中的不均匀动力学行为. 2020年, Gao等^[31]比较Zr基以及Pd基非晶合金中空间非均匀性的不同结构特征. 2021年, Jiang等^[32]观察了高熵非晶合金中的空间非均匀性, 并将之与减缓的原子扩散过程联系起来. 2022年, Duan等^[33]通过静态的应力弛豫估算了高熵非晶合金中类液区的含量, 并阐明了其与动态弛豫行为的内在关联. 以上研究证明了空间非均匀性在各种非晶合金中的广泛存在以及其在非晶合金中作为非晶态结构特征的作用.

2.3 空间非均匀性的电子显微表征

虽然空间非均匀性最早是通过原子力显微镜技术表征的,然而该技术只能提供空间非均匀性的分布信息.为了获得空间非均匀性的原子构型、密度涨落以及成分分布等精确的结构信息,我们使用了球差校正电子显微技术来表征非晶合金的空间非均匀性^[19].如图3(a)所示,通过高分辨透射电子显微镜的观察,可以确认超快冷 Zr-Cu-Al 非晶合金的微观结构是无序的.然而,当使用高角环形暗场成像模式(HAADF)的球差校正扫描透射电子显微镜(STEM)观察同一样品时,图3(b)中显微图片衬度在纳米尺度下显示出明显的强度起伏,该现象与不均匀结构相关,即所谓的空间非均匀性.为了确认该不均匀结构是否与样品的制备过程,即离子减薄(一种物理切削方法)相关,我们使用了化学腐蚀的方法,即电解双喷方法制备了电镜样品,同样可以在图3(c)中观察到了类似特征的强度起伏,证明了空间非均匀性与样品制备过程没有关系.当使用调幅动态原子力显微镜(amplitude-modulation dynamic AFM)观察未经处理的 Zr-Cu-Al 非晶样品时,可以在图3(d)中观察到特征

长度与电镜图片类似的不均匀结构.如图3(b)—(d)所示,不同制备条件和测量方法下超快冷却 Zr-Cu-Al 非晶合金的空间非均匀性的特征关联长度都在 6 nm 左右,说明空间非均匀性是非晶合金的内禀属性.如图4所示,通过对超快冷 Zr-Cu-Al 非晶合金的 HAADF-STEM 图像以及电子能量损失谱(EELS)的零损失峰的厚度图的定量分析,确证空间非均匀性中的亮区和暗区存在密度涨落.如图5所示,通过甩带我们还制备了 $Zr_{70}Cu_{29}Pt_1$ 非晶合金条.该条带在边缘区域包括一些自然冷却形成的薄区,可以在薄区中观察到空间非均匀性.离子减薄 5 h 以后,这种空间非均匀性的结构特征未发生明显的变化.

2.4 空间非均匀性的局部原子构型

为了研究空间非均匀性的局部原子构型,在传统的埃尺度相干电子衍射的基础上加入了扫描模式来获取包括二维空间坐标和对应衍射花样在内的四维信息^[19].如图6所示,研究发现亮区的原子团簇构型更加接近非晶态的玻璃,而暗区的原子团簇构型类似部分结晶后的样品.进一步的研究表明

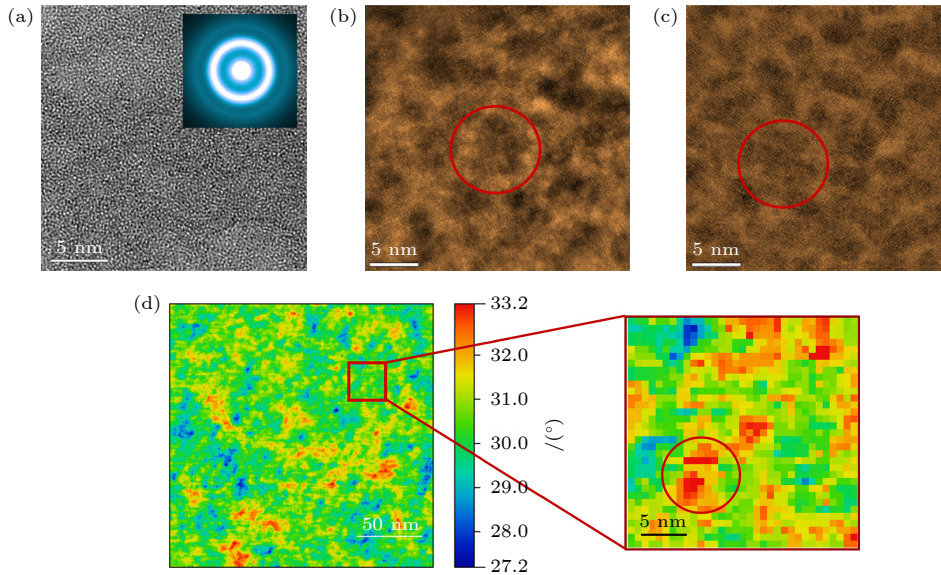


图3 不同制备条件和测量方法下超快冷却 Zr-Cu-Al 非晶合金的微观结构^[18,19] (a) 高分辨透射电子显微图; (b), (c) 离子减薄 (b) 以及电解双喷 (c) 制备条件下样品的高角环形暗场成像 (HAADF) 模式的扫描透射电子显微 (STEM) 图片; (d) 调幅动态原子力显微镜的相位偏移图以及对应的放大图片, 图 (b)—(d) 中的空间非均匀性的特征关联长度都在 6 nm 左右

Fig. 3. Microstructure of ultraquenched Zr-Cu-Al metallic glass prepared under different conditions and measured by different methods^[18,19]: (a) High-resolution transmission electron micrograph; (b), (c) scanning transmission electron micrographs of samples with ion milling (b) and twin-jet polishing (c) preparation conditions in high-angle annular dark-field imaging modes; (d) phase-shift image of amplitude-modulation dynamic AFM and the corresponding enlarged images, the characteristic correlation lengths of spatial heterogeneity in (b)–(d) are all about 6 nm.

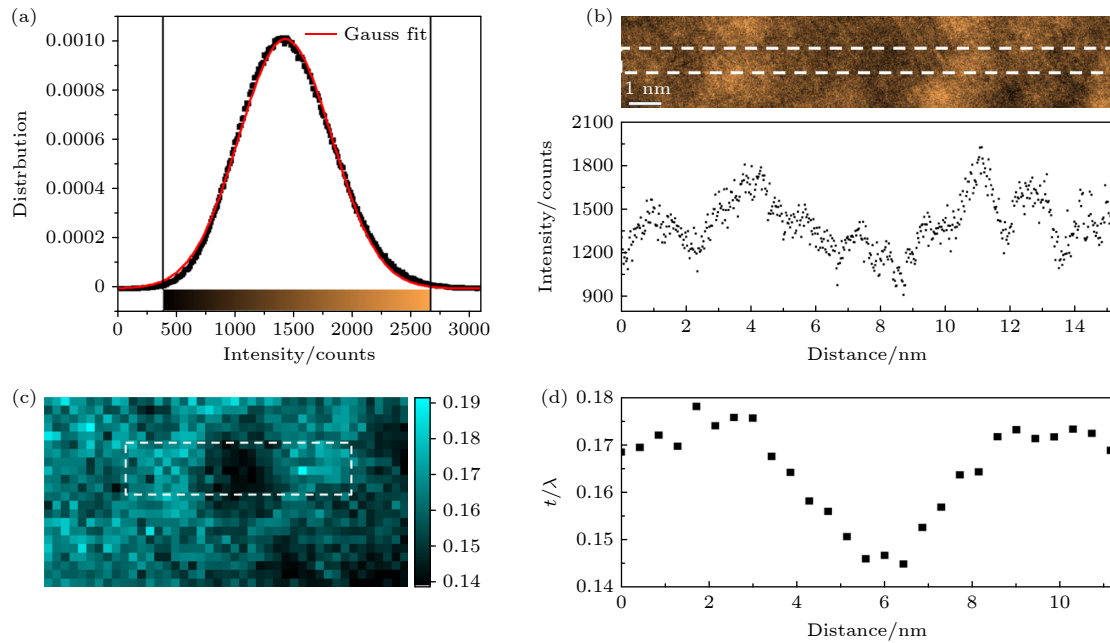


图 4 通过离子减薄制备的超快冷 Zr-Cu-Al 非晶合金的密度和厚度分析^[19] (a) HAADF-STEM 图像的强度分布, 可以用高斯函数拟合; (b) 从 HAADF-STEM 图像中标记的区域提取的强度曲线; (c) 根据电子能量损失谱零损失峰 (EELS zero-loss peak) 绘制的厚度图, 色标显示 t/l 的值, 其中 t 为样品厚度, l 为非弹性平均自由路径; (d) 从厚度图中相应区域提取的强度曲线

Fig. 4. Density and thickness analysis of a hyper-quenched Zr-Cu-Al metallic glass prepared by ion milling^[19]: (a) The intensity distribution of HAADF-STEM images which can be well fitted by the Gaussian function; (b) the intensity profile taken from the regions marked in the HAADF-STEM image; (c) a thickness mapping derived from the EELS zero-loss peak with a color scale showing the values of t/l where t is the thickness of sample and l is the inelastic mean free path; (d) the intensity profile taken from the corresponding regions in the thickness mapping.

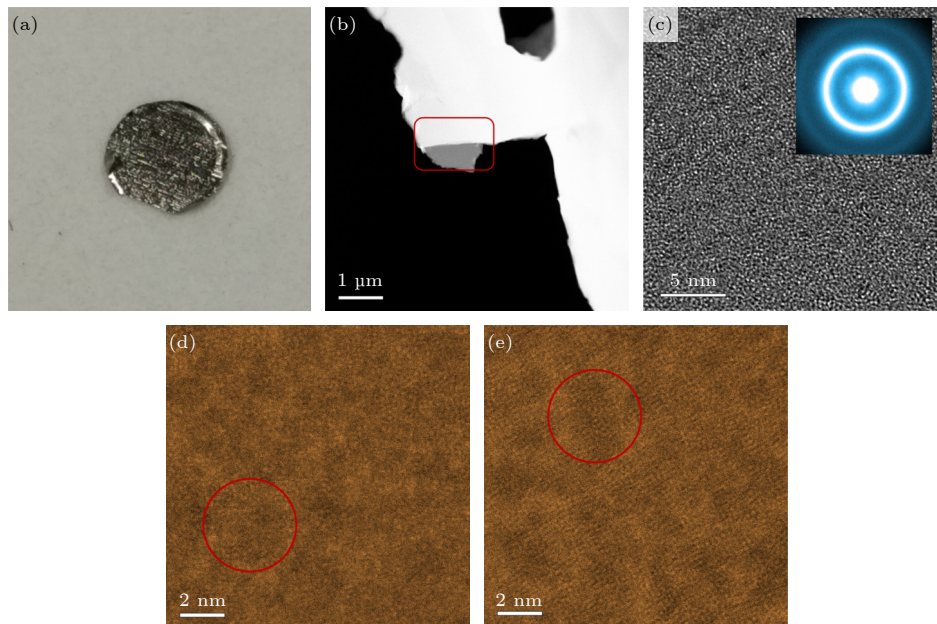


图 5 (a)–(d) 无减薄的 $Zr_{70}Cu_{20}Pt_1$ 非晶合金条带中的薄区显示空间非均匀性; (e) 经过 5 h 离子减薄后的样品中的空间非均匀性^[19]
 Fig. 5. (a)–(d) Thin region in a milling-free $Zr_{70}Cu_{20}Pt_1$ metallic glass ribbon showing spatial heterogeneity; (e) spatial heterogeneity in sample after ion milling for 5 h^[19].

非晶合金的空间非均匀性由两种纳米尺度的区域构成, 其中密度较高的区域主要包含扭折的类二十面体结构, 另一种密度较低的区域其结构更为疏

松, 但包含了畸变的类晶体结构. 这说明非晶合金的长程无序结构与这两种不同的短程原子构型的协同作用相关.

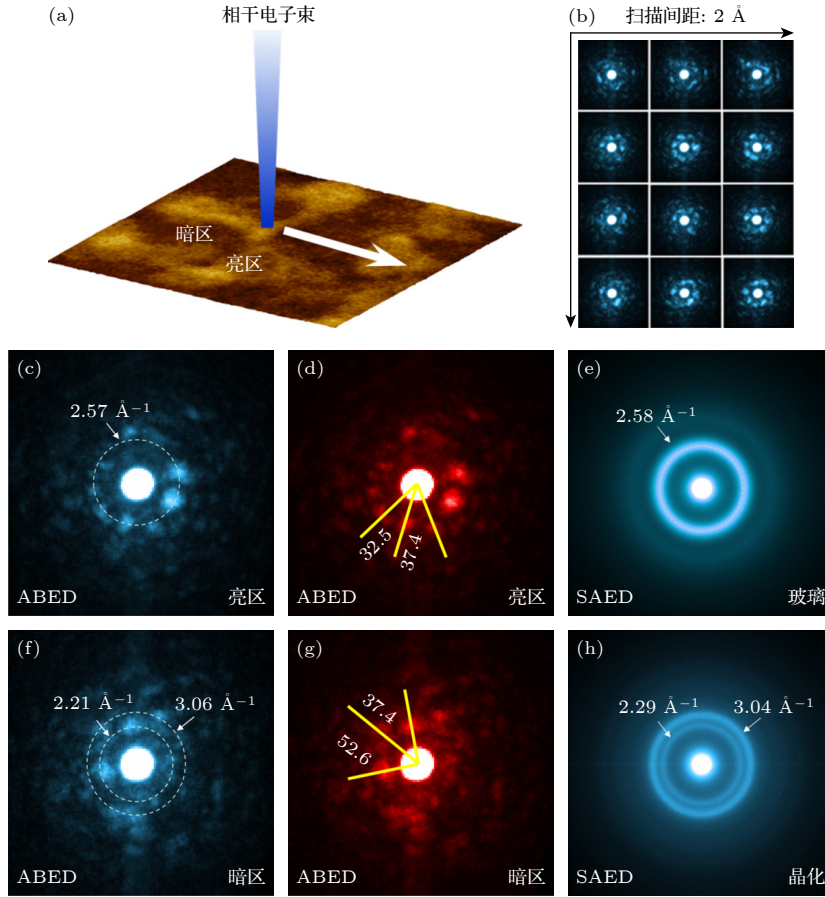


图 6 (a) 扫描埃尺度相干电子衍射的示意图; (b) 扫描 ABED 衍射花样与二维位置信息一起存储在四维数据库示意, 非晶合金亮区和暗区的代表性 ABED 图样; (c) 亮区和 (f) 暗区提取的单个 ABED 花样; (d), (g) 衍射矢量之间的角度标注; (e) 完全非晶的样品和 (h) 部分晶化的样品的选区衍射 (SAED) 图样^[19]

Fig. 6. (a) Schematic illustration of scanning Angstrom-beam electron diffraction; (b) the scanning ABED patterns are stored with the two-dimensional positioning information as a 4D database, representative ABED patterns from bright and dark regions of the hyper-quenched metallic glasses; individual ABED patterns taken from (c) bright regions and (f) dark regions; (d), (g) the angles between diffraction vectors are marked; SAED patterns taken from (e) the as-prepared hyper-quenched metallic glass; and (h) the partially devitrified metallic glass^[19].

3 空间非均匀性与非晶性能的关联

3.1 空间非均匀性与弛豫行为的关联

当过冷液体降温至中度过冷液相区间时, 其高温下单一的弛豫行为会分化为 α 与 β 弛豫^[49-54]. 当温度继续降至玻璃转变点 (T_g) 以下时, α 弛豫在非晶中消失, 而 β (Johari-Goldstein) 弛豫则留存, 并作为非晶动力学的主要来源. β 弛豫行为是非晶态体系动力学行为的经典问题之一. 1976 年 Johari 教授在刚性分子玻璃中最早发现了该现象, 因此 β 弛豫也被称之为 Johari-Goldstein 弛豫. 研究表明, β 弛豫行为在结构弛豫^[55]、加速部分晶化^[56] 及塑性形变^[57,58] 等关键过程中发挥重要作用, 揭示了其在玻璃动力学领域的基础科学价值和工程应用潜力. 然而, 关于 β 弛豫现象的起源一直充满争议,

各观点的分歧主要集中于该现象到底是由玻璃中的全体分子 (原子), 还是由局部区域的分子 (原子) 的运动导致的. 由于微观结构信息的缺失, 该分歧一直没有得到解决^[23,59-64]. Johari^[59] 提出的理论框架指出, 机械刚性玻璃体系 (尤其是非晶合金) 中的 β 弛豫源于松散堆积区域的原子局域协同运动. Wang 等^[65] 通过应力弛豫将非晶合金 α 弛豫以及 β 弛豫与不同温度下的类液区演化过程联系起来. 然而, 其与 β 弛豫之间的本征关联仍缺乏直接证据.

2016 年, Zhu 等^[18] 利用调幅动态原子力显微镜系统观测了非晶合金的空间非均匀性在不同退火温度下随时间的演化过程 (图 7). 通过相偏移相关方程, 可以得到空间非均匀性的特征关联长度. 在没有退火的超快冷非晶合金中, 空间非均匀性的特征关联长度大约为 6.1 nm. 经过 5 min 退火后,

特征关联长度约减小到 5.05 nm. 在退火更长的时间 30 min, 180 min 和 720 min 后, 特征关联长度约减小到 4.28 nm, 3.67 nm 和 2.59 nm, 说明空间非均匀性与退火时间相关. 通过计算特征关联长度与退火时间的关系, 可以获得对应的特征弛豫时间. 通过在不同温度下的特征弛豫时间, 可以进一步获得空间非均匀性演化的激活能. 研究结果确定空间非均匀性演化的弛豫时间以及激活能符合 β 弛豫的特征, 揭示了空间非均匀性中稀疏的局部区域是 β 弛豫行为的结构起源. β 弛豫是过冷液体最主要的两个弛豫机制之一, 而非晶形成过程与过冷液体的弛豫动力学行为密切相关, 这说明空间非均匀性与非晶形成能力可能存在一定的关联.

3.2 空间非均匀性与力学行为的关联

由于结构的无序性, 通常认为非晶合金内部不存在类似晶体材料中的位错和晶界那样的结构缺陷, 因此决定其力学行为的微观组织一直没有得到揭示. 为描述非晶合金的力学行为, Spaepone^[66] 最

早提出了自由体积 (free volume) 理论解释非晶合金的流变行为. Argon^[67] 和 Langer^[68] 提出了剪切转变区域 (shear transformation zone, STZ) 理论, 用以阐述非晶合金在外力作用下的局部结构失稳现象. 2005 年, Johnson 和 Samwer^[69] 进一步提出了协同剪切模型理论, 用以解释非晶合金的屈服强度与温度的关系. 该理论认为当非晶合金受到足够大的外力作用时, 大约 100 个原子尺度的剪切转变区域发生失稳, 此时非晶合金产生塑性变形. Pan 等^[70] 使用速率跳跃纳米压痕技术测量非晶合金中的 STZ 体积在 1—2 nm 左右. STZ 理论指出非晶合金的力学行为与其内部一些易于发生结构失稳的“软区”或“类液区”相关. “软区”或“类液区”的模型可以很好地解释非晶合金的滞弹性变形^[71-78] 与结构年轻化等现象^[79-81]. 随着原子力显微镜与球差校正电镜的发展, “软区”或“类液区”导致的不均匀弹性模量、黏弹性以及密度分布已经被表征出来, 并称之为空间非均匀性^[18-24]. 然而, 空间非均匀性与力学性能的定量关系尚未通过实验验证.

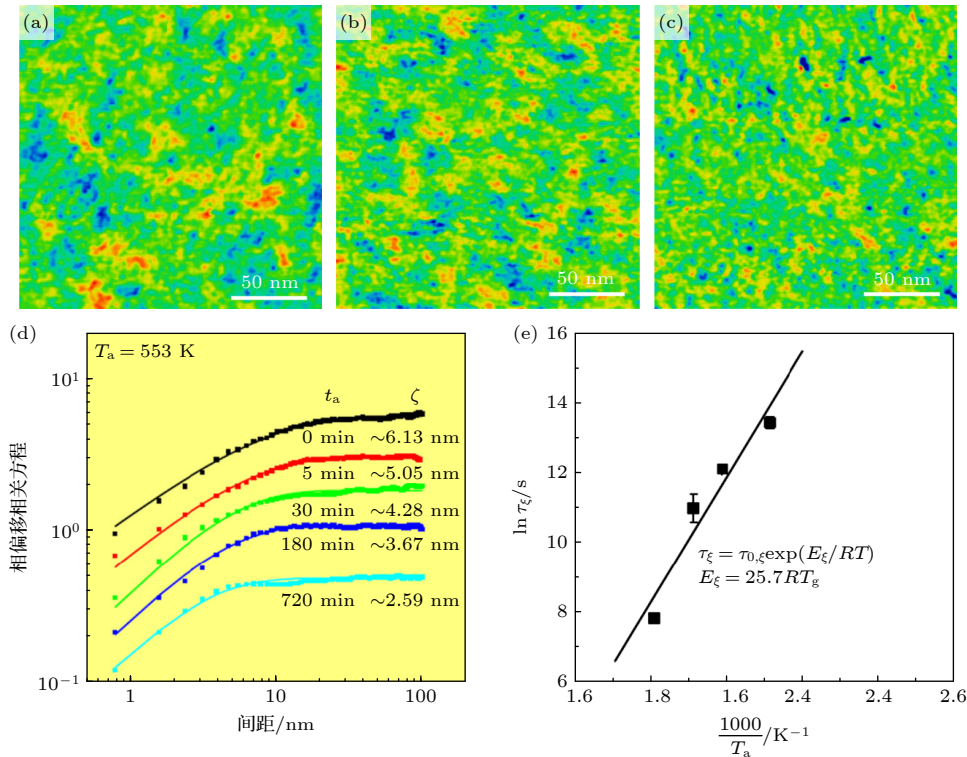


图 7 超快冷 Zr-Cu-Al 非晶合金 (a) 退火前以及在 553 K 温度下退火 (b) 5 min 和 (c) 720 min 的调幅动态原子力显微图片; (d) 553 K 下不同退火时间的相偏移相关方程曲线; (e) 根据空间非均匀性体积的特征弛豫时间与退火温度的倒数关系推导出的演化激活能^[18]

Fig. 7. Amplitude-modulation dynamic AFM of ultraquenched Zr-Cu-Al metallic glasses (a) before annealing and after annealing at 553 K for (b) 5 min and (c) 720 min; (d) phase-shift correlation function curves for samples annealed at 553 K for different times; (e) the evolution activation energy derived from the dependence of characteristic relaxation time of spatial heterogeneity volumes on the reciprocal annealing temperature^[18].

如图 8 所示, 采用纳米压痕研究了不同冷却条件下非晶合金样品的力学行为时^[20], 发现非晶合金的硬度与模量随空间非均匀性的特征长度的减小而增大, 并且呈现 Hall-Petch 的关系. 同时, 增

大非晶合金的空间非均匀性的特征长度可以显著地抑制其塑性变形的局域化, 并提高其塑性. 如图 9 所示, 研究还发现非晶合金的应变弛豫与空间非均匀性的局部原子构型相关, 基于不同原子构型



图 8 (a) 超快冷却 Zr-Cu-Al 非晶合金的高分辨率图像, 插图为对应的选区电子衍射图; (b) 超快冷却、中速冷却和慢速冷却样品的高角度环形暗场扫描 TEM (HAADF-STEM) 图像; (c) 纳米压痕硬度和模量与空间非均匀性的特征长度的关系图, 实心曲线是对各点的线性拟合; (d) 超快冷却和慢速冷却的微米柱在单轴压缩下的工程应力应变线^[20]

Fig. 8. (a) High-resolution TEM (HRTEM) image of the hyper-quenched Zr-Cu-Al metallic glass, the inset is the corresponding selected area electron diffraction pattern; (b) high-angle annular dark-field scanning TEM (HAADF-STEM) images of the hyper-quenched, the intermediate and the highly relaxed samples; (c) nanoindentation hardness and modulus plotted with the characteristic length of spatial heterogeneity, the solid curve is a linear fitting for the points; (d) micro-pillar compression testing, engineering stress-strain curves of the hyper-quenched and the highly relaxed samples subjected to the uniaxial micro-pillar compression^[20].

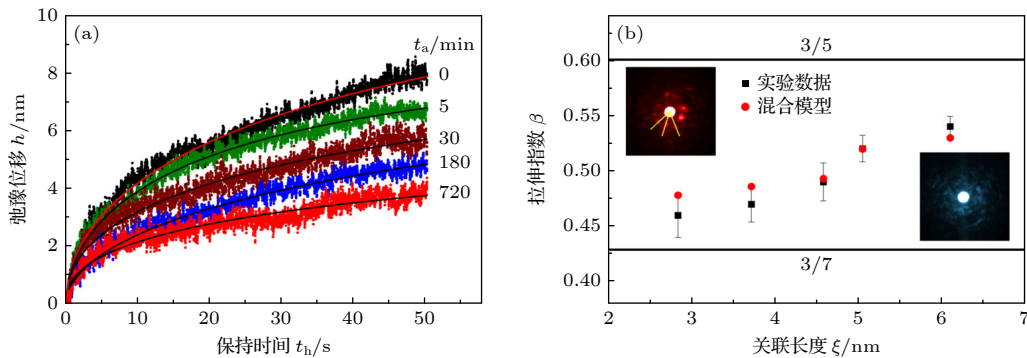


图 9 应变弛豫测试 (a) 50 mN 的恒定加载条件下, 压头位移 h 与保持时间 t_h 的应变弛豫测试曲线; (b) 拉伸指数 β 与特征长度 ξ 的关系图, 通过应变弛豫测量的 β 实验值与混合物模型的理论值完全一致, 左上插图是亮区的代表性埃尺度相关电子衍射 (ABED) 图案, 右下插图是暗区的代表性 ABED 图案^[20]

Fig. 9. Strain relaxation measurements: (a) Indenter displacement h as a function of the holding time t_h at a constant loading of 50 mN; (b) the stretching exponent β plotted with the characteristic length ξ , the experimental values of β measured by the strain relaxation are well consistent with the predictions of the mixture model, the top left inset is a representative ABED pattern for the bright regions, and the bottom right inset for the dark regions^[20].

的有效维度推导出的混合模型与实验数据极度吻合. 该研究在实验上揭示了非晶合金的力学行为与空间非均匀性之间的关联, 并阐明了这种关联的原子构型起源.

3.3 空间非均匀性与热力学稳定性的关联

通过表面介导的平衡气相沉积生产的超稳定玻璃因其极高的稳定性和机械性能而受到技术应用的极大关注 [82-84]. 超稳玻璃非凡的动力学稳定性也使对玻璃物理学重要主题的直接实验研究成为可能, 例如玻璃到液体的转变和动态异质性 [85-88]. Swallen 等 [89] 首先为沉积在 $\sim 0.8 T_g$ 的有机玻璃中创造了超稳定玻璃, 然后广泛地研究将这一配方应用于各种玻璃成型剂 [90-96]. 其中, 非晶合金因其由简单的原子组成而备受关注, 可以被视为模型玻璃系统. 通过在 $\sim 0.8 T_g - 0.9 T_g$ 的温度下进行气相沉

积, 可以生产出 Zr 基、Pd 基和 Au 基超稳定非晶合金, 具有增强的玻璃化转变温度和弹性模量 [96-100]. 此外, Luo 等 [21,101] 通过在室温 ($\sim 0.43 T_g$) 下放置基板的同时降低沉积速率制备了 Zr 基超稳定非晶合金, 表明即使在非常低的温度下, 非晶合金表面也

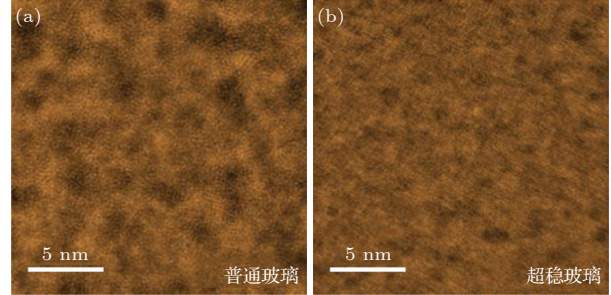


图 10 (a) 普通非晶合金和 (b) 超稳非晶合金的空间非均匀性 [21]

Fig. 10. Spatial heterogeneity in (a) normal and (b) ultra-stable metallic glasses [21].

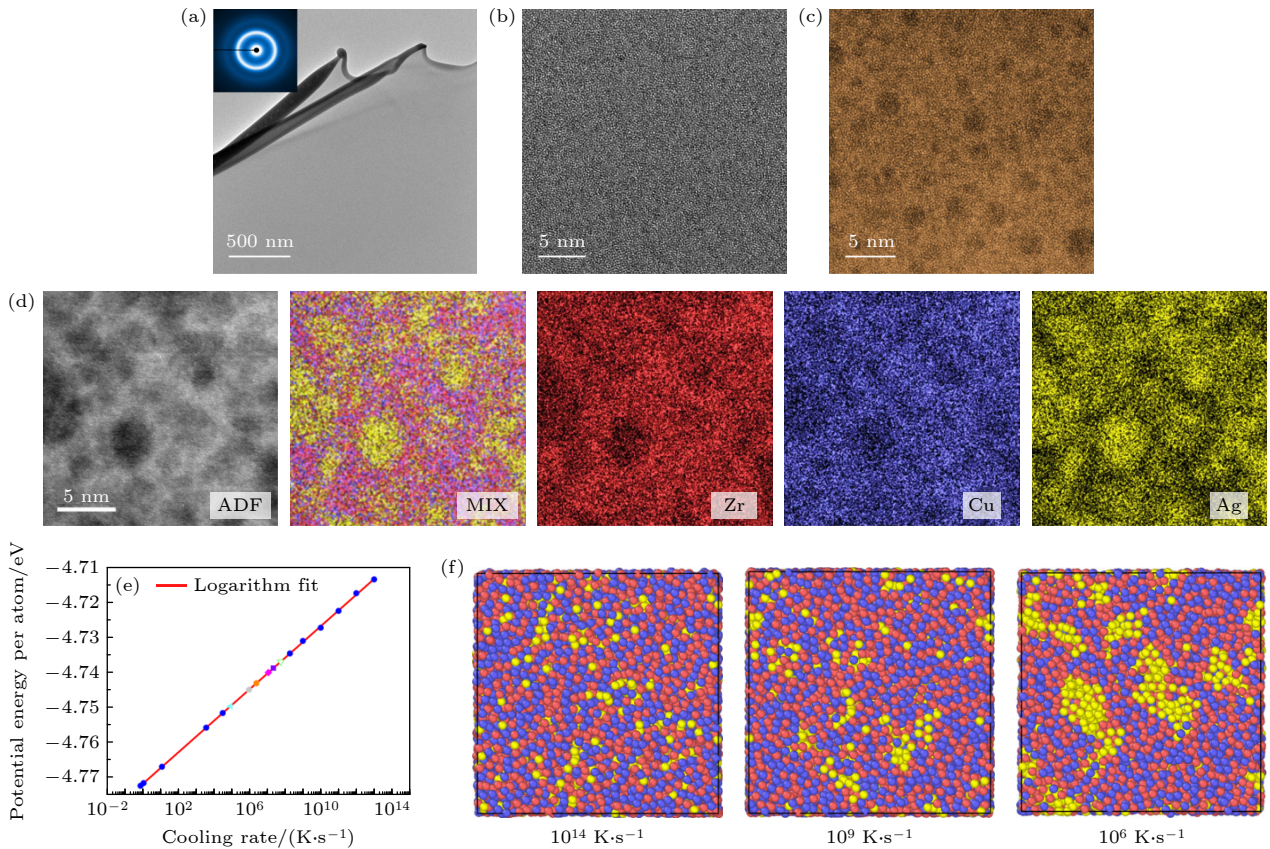


图 11 (a) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的透射电子显微镜 (TEM) 图像, 插图是对应的选区电子衍射图; (b) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金的高分辨电子显微图像和 (c) 高角环形暗场成像模式的扫描透射电子显微图像; (d) 暗场像及对应的混合 (MIX), Zr, Cu 和 Ag 元素的能谱 (EDS) 扫描图; (e) 势能随有效冷却速率变化的关系图; (f) Zr 原子 (红色)、Cu 原子 (紫色) 和 Ag 原子 (黄色) 在不同冷却速率下的模型玻璃中的化学分布 [22]

Fig. 11. (a) TEM image of a $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ metallic glass, inset is the selected area electron diffraction; (b) high-resolution TEM image and (c) HAADF-STEM image of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ metallic glass; (d) ADF image and corresponds EDS mappings for mixed, Zr, Cu and Ag elements; (e) plot of potential energy per atom as a function of cooling rate; (f) chemical distributions of Zr atoms (red), Cu atoms (purple) and Ag atoms (yellow) in model glasses of different cooling rates [22].

具有高度流动性. 2022 年, Zhao 等^[102]发现, 在室温 ($\sim 0.85 T_g$) 下对 Ce 基非晶合金进行超过 17 年的老化实验, 也可以获得具有很强抗结晶性的超稳定玻璃. 尽管已经对生产超稳非晶合金进行广泛的研究, 但超稳性的明确结构指标仍然难以捉摸.

当使用 HAADF-STEM 观察 $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ (原子比) 超稳非晶合金中的空间非均匀性时, 如图 10 所示, 相比于普通的非晶合金, 超稳非晶合金中包含更高含量的致密区域, 佐证了其热力学稳定性的提高^[25]. 一般而言, 热力学稳定性越高的非晶合金体系, 其对应的非晶形成能力也越高. 因此, 非晶

形成能力可能与空间非均匀性的致密区域的含量相关.

3.4 空间非均匀性与玻璃形成能力的关联

空间非均匀性与非晶合金的力学以及热力学行为的关联已经被广泛研究. 然而, 其对玻璃形成能力的影响尚未完全了解. Zhou 等^[22]结合校正扫描透射电子显微镜以及混合蒙特卡罗分子动力学 (Monte Carlo molecular dynamics, MCMD) 模拟^[103]研究了条带 $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ (原子百分比) 非晶合金中的空间非均匀性. 如图 11 所示, 可以通过球

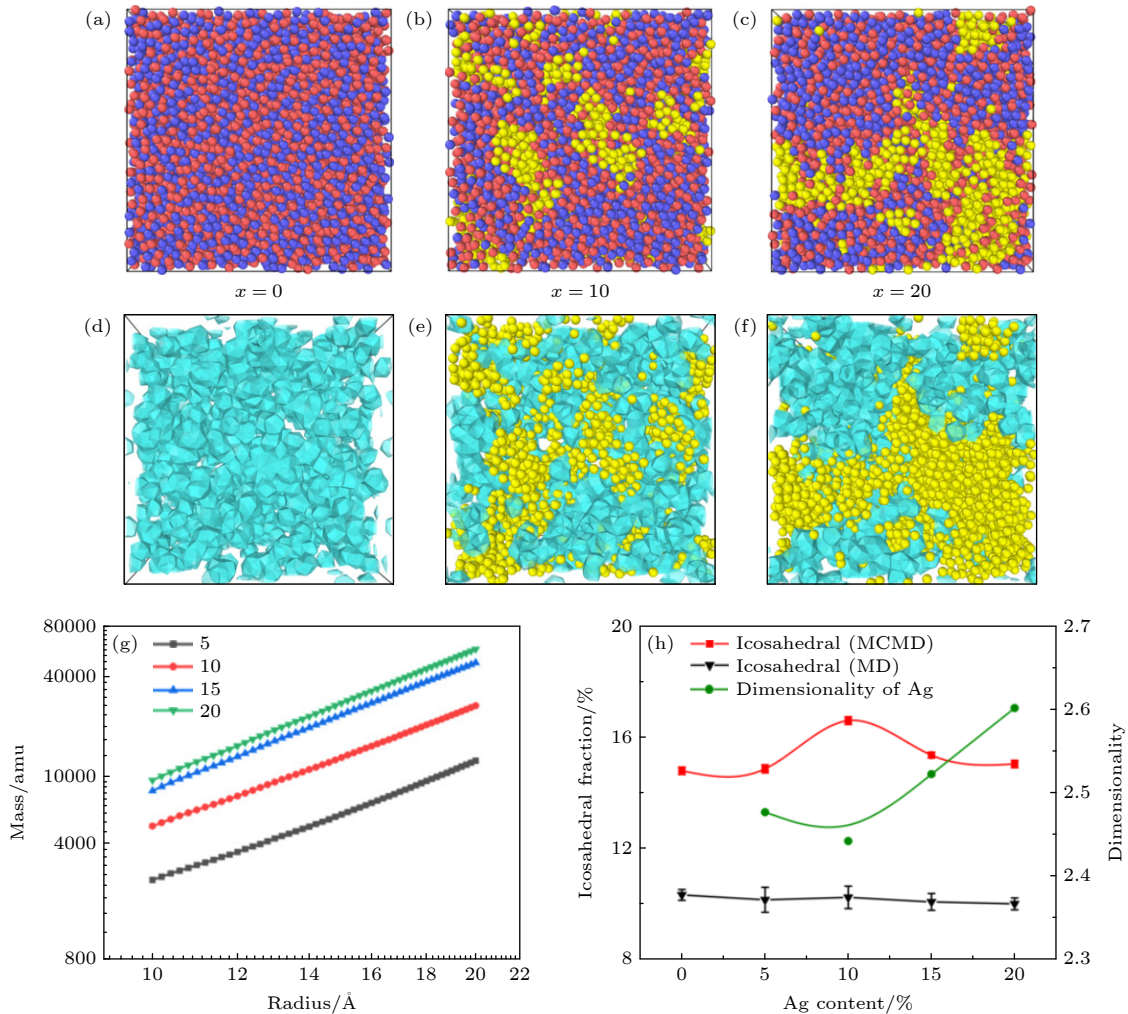


图 12 (a)–(c) Zr 原子 (红色)、Cu 原子 (紫色) 和 Ag 原子 (黄色) 在冷却速率约为 10^6 K/s 的 (a) $Cu_{50}Zr_{50}$, (b) $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ 和 (c) $Cu_{40}Zr_{40}Ag_{20}$ 的化学分布图; (d)–(f) 二十面体团簇 (青) 和 Ag 元素 (黄) 的分布; (g) 冷却速率为 10^6 K/s 的 Cu-Zr-Ag 非晶合金模型中 Ag 富集区域原子的质量分布与径向距离的关系曲线; (h) 非均匀 (MCMD) 与均匀 (MD) 非晶合金的二十面体团簇含量、Ag 的维度与 Ag 含量的关系曲线, 误差条表示标准偏差^[22]

Fig. 12. (a)–(c) Chemical distributions of Zr atoms (red), Cu atoms (purple) and Ag atoms (yellow) in (a) $Cu_{50}Zr_{50}$, (b) $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$, and (c) $Cu_{40}Zr_{40}Ag_{20}$ with a cooling rate of $\sim 10^6$ K/s. (d)–(f) Icosahedral-like clusters (cyan polyhedron) and Ag (yellow particle) distributions; (g) mass distribution of atoms in Ag-rich regions as a function of radial distance for MCMD models; (h) the fractions of icosahedral-like clusters of MCMD and MD models as a function of Ag content, the dimensionality of Ag distribution is also plotted with the Ag content. The error bars indicate standard deviation^[22].

差电镜在非晶合金中观察到明显的空间非均匀性, 其与 Ag 的不均匀分布相关. 当通过 MCMD 模拟将冷却速率下降到 $\sim 10^8$ K/s 以下时, 这种非均匀性在 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 模型中得到证实. 图 12(a)—(f) 中展示了冷却速率为 10^6 K/s 的 $(\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0-20$) MCMD 模型的元素分布以及二十面体短程序在合金中的分布. 通过图 12(g) 可以计算出 Ag 不均匀分布的分形维度. 图 12(h) 表明, 二十面体短程序的含量与 Ag 非均匀性的分形维度之间存在反比关系, 这种关联在没有空间非均匀性的 MD 模型中未观察到, 这说明空间非均匀性在促进玻璃形成能力中起着重要作用.

4 结论与展望

非晶合金的空间非均匀性与 β 弛豫行为、力学行为、热力学稳定性、玻璃形成能力等宏观性能都存在紧密的关联, 其产生源自于局部原子构型的不均匀分布以及密度涨落. 因此, 可将空间非均匀性作为介观尺度下的纽带将宏观性能与原子构型联系起来. 空间非均匀性为非晶合金提供了一个新的研究尺度, 预期可建立非晶合金的多尺度结构模型, 为全面认识非晶结构提供帮助.

晶体物质因为拥有的晶粒尺寸、位错密度等可调控的微观组织, 形成了丰富多彩的研究方向, 取得了广泛的工程应用, 而成为了一门真正的材料科学. 非晶合金要成为材料, 也需要有对应的“非晶态微观组织”. 通过调控这些非晶态微观组织, 可以获得特定成分非晶合金的极限性能, 使非晶合金成为可调控的合金材料. 实现这个目标还有很多问题需要解决.

1) 空间非均匀性与过冷液体的不均匀动力学行为的关联, 涉及对非晶凝固过程的调控;

2) 空间非均匀性与玻璃形成能力的关联, 有助于制造更大的非晶合金;

3) 空间非均匀性的有效调控方法, 有助于获得更强的非晶合金;

4) 空间非均匀性为什么存在于非晶合金里, 有助于设计更多的非晶合金.

解决以上问题还需要付出很多努力, 期待更多同学与学者们的加入, 探索更大、更强、更多的非晶合金, 发挥非晶合金的性能极限, 使非晶合金成为一门真正的材料科学.

参考文献

- [1] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [2] Chen M W 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 445
- [3] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [4] Guan P F, Wang B, Wu Y C, Zhang S, Shang B S, Hu Y C, Su R, Liu Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 17176112 (in Chinese) [管鹏飞, 王兵, 吴义成, 张珊, 尚宝双, 胡远超, 苏锐, 刘琪 2017 物理学报 **66** 17176112]
- [5] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [6] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [7] Pan J, Duan F H 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 439 (in Chinese) [潘杰, 段峰辉 2021 金属学报 **57** 439]
- [8] Zhang Z F, He G, Eckert J, Schultz L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 045505
- [9] Zhou Z Y, Yang Q, Yu H B 2024 *Prog. Mater. Sci.* **145** 101311
- [10] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [11] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [12] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [13] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075502
- [14] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501
- [15] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6035
- [16] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [17] Ding J, Patinet S, Falk M L, Cheng Y, Ma E 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111** 14052
- [18] Zhu F, Nguyen H K, Song S X, Aji D P B, Hirata A, Wang H, Nakajima K, Chen M W 2016 *Nat. Commun.* **7** 11516
- [19] Zhu F, Hirata A, Liu P, Song S X, Tian Y, Han J H, Fujita T, Chen M W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 215501
- [20] Zhu F, Song S X, Reddy K M, Hirata A, Chen M W 2018 *Nat. Commun.* **9** 3965
- [21] Luo P, Cao C R, Zhu F, Lü Y M, Lü Y H, Wen P, Bai H Y, Vaughan G, Michiel M, Ruta B, Wang W H 2018 *Nat. Commun.* **9** 1389
- [22] Zhou J, Yan Z Z, Huang H, Que S J, Song S X, Liu H P, Ding J, Zhu F 2025 *Phys. Rev. B* **111** L220203
- [23] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [24] Wagner H, Bedorf D, Kütchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
- [25] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [26] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260
- [27] Huo L S, Zeng J F, Wang W H, Liu C T, Yang Y 2013 *Acta Mater.* **61** 4329
- [28] Tsai P, Kranjc K, Flores K M 2017 *Acta Mater.* **139** 11
- [29] Sun X, Mo G, Zhao L Z, Dai L H, Wu Z H, Jiang M Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176109 (in Chinese) [孙星, 默广, 赵林志, 戴兰宏, 吴忠华, 蒋敏强 2017 物理学报 **66** 176109]
- [30] Zhang P, Maldonis J J, Liu Z, Schroers J, Voyles P M 2018 *Nat. Commun.* **9** 1129
- [31] Gao M, Perepezko J H 2020 *Nano Lett.* **20** 7558
- [32] Jiang J, Lu Z, Shen J, Wada T, Kato H, Chen M 2021 *Nat. Commun.* **12** 3843

- [33] Duan Y J, Zhang L T, Qiao J C, Wang Y J, Yang Y, Wada T, Crespo D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 175501
- [34] Feng T, Hahn H, Gleiter H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176110 (in Chinese) [冯涛, Horst Hahn, Herbert Gleiter 2017 *物理学报* **66** 176110]
- [35] Elliott S R 1990 *Physics of Amorphous Materials* (2nd Ed.) (London: Longman)
- [36] Cusack N E 2003 *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction* (Bristol: Adam Hilger)
- [37] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **215** 43
- [38] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
- [39] Ma E 2015 *Nat. Mater.* **14** 547
- [40] Nelson D R 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5515
- [41] Cowley J M 2002 *Ultramicroscopy* **90** 197
- [42] Zhu J, Cowley J M 1982 *Acta Cryst.* **38** 718
- [43] Krivanek O L, Dellby N, Lupini A R 1999 *Ultramicroscopy* **78** 1
- [44] Hirata A, Guan P, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [45] Hirata A, Chen M W 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **383** 52
- [46] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
- [47] Yang Y, Zhou J, Zhu F, Yuan Y, Chang D J, Kim D S, Miao J 2021 *Nature* **592** 60
- [48] Yuan Y K, Kim D S, Zhou J, Chang D J, Zhu F, Nagaoka Y, Miao J 2022 *Nat. Mater.* **21** 95
- [49] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [50] Johari G P 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 1766
- [51] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
- [52] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer)
- [53] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3113
- [54] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 429
- [55] Hu L N, Yue Y Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15001
- [56] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [57] Wang W H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053521
- [58] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [59] Johari G P 2002 *J. Non-crystal. Solids* **307** 317
- [60] Thayyil M S, Capaccioli S, Prevosto D, Ngai K L 2008 *Philos. Mag.* **88** 4007
- [61] Stevenson J D, Wolynes P G 2010 *Nat. Phys.* **6** 63
- [62] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
- [63] Yu H B, Samwer K, Wang W H, Bai H Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 3204
- [64] Liu Y H, Fujita T, Aji D P B, Matsuura M, Chen M W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4328
- [65] Wang Z, Sun B A, Bai H Y, Wang W H 2014 *Nat. Commun.* **5** 6823
- [66] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [67] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [68] Langer J S 2006 *Scr. Mater.* **54** 375
- [69] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
- [70] Pan D, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105** 14769
- [71] Qiao J C, Zhang L T, Tong Y, Lü G J, Hao Q, Tao K 2022 *Adv. Mech.* **52** 117 (in Chinese) [乔吉超, 张浪淳, 童钰, 吕国建, 郝奇, 陶凯 2022 *力学进展* **52** 117]
- [72] Dmowski W, Iwashita T, Chuang C P, Almer J, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 205502
- [73] Ye J C, Lu J, Liu C T, Wang Q, Yang Y 2010 *Nat. Mater.* **9** 619
- [74] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
- [75] Patinet S, Vandembroucq D, Falk M L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 045501
- [76] Ding J, Cheng Y Q, Sheng H, Asta M, Ritchie R O, Ma E 2016 *Nat. Commun.* **7** 13733
- [77] Cubuk E D, Ivancic R J S, Schoenholz S S, Strickland D J, Basu A, Davidson Z S, Fontaine J, Hor J L, Huang Y R, Jiang Y, Keim N C, Koshigan K D, Lefever J A, Liu T, Ma X G, Magagnosc D J, Morrow E, Ortiz C P, Rieser J M, Shavit A, Still T, Xu Y, Zhang Y, Nordstrom K N, Arratia P E, Carpick R W, Durian D J, Fakhraai Z, Jerolmack D J, Lee D, Li J, Riggleman R, Turner K T, Yodh A G, Gianola D S, Liu A J 2017 *Science* **358** 1033
- [78] Sun B A, Hu Y C, Wang D P, Zhu Z G, Wen P, Wang W H, Liu C T, Yang Y 2016 *Acta Mater.* **121** 266
- [79] Pan J, Ivanov Y P, Zhou W H, Li Y, Greer A L 2020 *Nature* **578** 559
- [80] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, Lu Z, Checchi A, Beraldin A R, Bai H Y, Wang W H, Louzguine-Luzgin D V, Greer A L 2015 *Nature* **524** 200
- [81] Ross P, Kuchemann S, Derlet P M, Yu H B, Arnold W, Liaw P, Samwer K, Maaß R 2017 *Acta Mater.* **138** 111
- [82] Ediger M D 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 210901
- [83] Rodríguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ramos M A, Rodríguez-Viejo J 2022 *Riv. Nuovo Cim.* **45** 325
- [84] Luo P, Fakhraai Z 2023 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **74** 361
- [85] Ngai K L 2023 *Prog. Mater. Sci.* **139** 101130
- [86] Ruiz-Ruiz M, Vila-Costa A, Bar T, Rodríguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Plaza J A, Alcalá J, Fraxedas J, Rodriguez-Viejo J 2023 *Nat. Phys.* **19** 1509
- [87] Vila-Costa A, Gonzalez-Silveira M, Rodríguez-Tinoco C, Rodríguez-López M, Rodríguez-Viejo J 2023 *Nat. Phys.* **19** 114
- [88] Yu H B, Gao L, Gao J Q, Samwer K 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae091
- [89] Swallen S F, Kearns K L, Mapes M K, Kim Y S, McMahon R J, Ediger M D, Wu T, Yu L, Satija S 2007 *Science* **315** 353
- [90] Luo P, Wolf S E, Govind S, Stephens R B, Kim D H, Chen C Y, Nguyen T, Waşık P, Zhernenkov M, Mcclimon B, Fakhraai Z 2024 *Nat. Mater.* **23** 688
- [91] Walters D M, Antony L, de Pablo J J, Ediger M D 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3380
- [92] Ediger M D, de Pablo J, Yu L 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 407
- [93] Bagchi K, Ediger M D 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6935
- [94] Raegen A N, Yin J, Zhou Q, Forrest J A 2020 *Nat. Mater.* **19** 1110
- [95] Ràfols-Ribé J, Will P A, Hänisch C, Gonzalez-Silveira M, Lenk S, Rodríguez-Viejo J, Reineke S 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar8332
- [96] Guo Y, Morozov A, Schneider D, Chung J W, Zhang C, Waldmann M, Yao N, Fytas G, Arnold C B, Priestley R D 2012 *Nat. Mater.* **11** 337
- [97] Yu H B, Luo Y, Samwer K 2013 *Adv. Mater.* **25** 5904
- [98] Aji D P, Hirata A, Zhu F, Pan L, Reddy K M, Song S, Liu Y, Fujita T, Kohara S, Chen M W 2013 *arXiv: 1306.1575 [cond-mat.mtrl-sci]*
- [99] Wang J Q, Chen N, Liu P, Wang Z, Louzguine-Luzgin D V, Chen M W, Perepezko J H 2014 *Acta Mater.* **79** 30

- [100] Magagnosc D J, Feng G, Yu L, Cheng X, Gianola D S 2016 *APL Mater.* **4** 086104
- [101] Luo P, Zhu F, Lü Y M, Lu Z, Shen L Q, Zhao R, Sun Y T, Vaughan G B, Di Michiel M, Ruta B, Bai H Y, Wang W H 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 40098
- [102] Zhao Y, Shang B S, Zhang B, Tong X, Ke H, Bai H Y, Wang W H 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn3623
- [103] Zhang Z, Ding J, Ma E 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **119** e2213941119

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

Microstructure of metallic glasses on a mesoscopic scale: spatial heterogeneity in correlating atomic configurations with macroscopic properties*

ZHU Fan[†] ZHOU Jiong HUANG Huang
WEN Wenxin YE Jieyu YAN Zhenzhen

(College of Smart Materials and Future Energy, Fudan University, Shanghai 200438, China)

(Received 30 April 2025; revised manuscript received 18 June 2025)

Abstract

The atomic arrangement of metallic glasses lacks long-range periodicity, and exhibits structural characteristics of an amorphous state. Their unique structural features lead to research methods that differ from traditional metallic crystalline materials, focusing mainly on two scales: one is a macroscopic scale, on which glass-forming ability and mechanical behavior are investigated through alloy design, thermodynamic parameters, and other means; the other is an atomic scale, on which short- to medium-range orders of metallic glass are studied through computational simulations and diffraction techniques. There is a difference of over seven-orders of magnitude between the two scales, which makes it difficult to establish a direct quantitative relationship between them. Therefore, a structural feature is needed that can connect atomic configurations with macroscopic properties on a mesoscopic scale. With the development of amorphous structure characterization technique, it has been found that metallic glasses exhibit spatial heterogeneity at the nanometer and micrometer levels above a short-to-medium range, with their scales ranging between macroscopic and atomic scales. This article introduces experimental characterization methods for spatial heterogeneity, focuses on the electron microscopic characterization methods of spatial heterogeneity and local atomic orders, and discusses their intrinsic correlations with macroscopic properties such as β -relaxation behavior, mechanical behavior, thermodynamic stability, and glass-forming capability. Spatial heterogeneity, as a structural characteristic of metallic glasses on a mesoscopic scale, can serve as a link between short/medium-range orders and macroscopic properties of atoms.

Keywords: metallic glass, glass structure, glass property, spatial heterogeneity

PACS: 61.43.Dq, 68.37.Lp, 61.72.Ff, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.74.20250584

CSTR: 32037.14.aps.74.20250584

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52371151, U23A20606) and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 21PJ1401800).

[†] Corresponding author. E-mail: fzhu@fudan.edu.cn

非晶合金在介观尺度下的结构特征：关联原子构型与宏观性能的空间非均匀性

朱凡 周炯 黄煌 温文馨 叶杰宇 严珍珍

Microstructure of metallic glasses on a mesoscopic scale: spatial heterogeneity in correlating atomic configurations with macroscopic properties

ZHU Fan ZHOU Jiong HUANG Huang WEN Wenxin YE Jieyu YAN Zhenzhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 166102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250584

CSTR: 32037.14.aps.74.20250584

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250584>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钆含量对Fe–B–Nb–Gd非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律

Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe–B–Nb–Gd metallic glass

物理学报. 2024, 73(9): 097102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232040>

锆基非晶合金的动态弛豫和应力松弛

Dynamical relaxation and stress relaxation of Zr-based metallic glass

物理学报. 2023, 72(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230181>

不同力学激励形式探索La基非晶合金微观结构非均匀性

Probing microstructural heterogeneity of La-based amorphous alloy under versatile mechanical stimuli

物理学报. 2024, 73(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231421>

非晶合金高温流变行为与动力学弛豫耦合机理

Coupling mechanism between high-temperature rheological behavior and dynamic relaxation in metallic glasses

物理学报. 2025, 74(13): 136401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250392>

退火时间对Fe₈₀Si₉B₁₀Cu₁非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of Fe₈₀Si₉B₁₀Cu₁ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(15): 156102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446>

局部塑性变形下铁基金属玻璃的致密化和非均匀性增强

Densification and heterogeneity enhancement of Fe-based metallic glass under local plastic flow

物理学报. 2022, 71(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211304>