

专题: 无序合金的序调控

晶体-非晶与非晶-非晶相变行为研究进展*

杨海旺 吴戈†

(西安交通大学, 金属材料强度全国重点实验室, 微纳尺度材料行为研究中心, 西安 710049)

(2025年9月21日收到; 2025年10月10日收到修改稿)

非晶合金具有远超于传统金属材料的高强度、高硬度, 但由于非晶合金的塑性变形高度局限于剪切带内, 致使它的室温塑性变形能力极差. 晶体-非晶、非晶-非晶双相结构是解决非晶合金塑性差、脆性高的有效策略之一. 相变可实现从单一的晶体、非晶结构向晶体-非晶、非晶-非晶双相结构的转变, 通过相变过程中的能量耗散与结构重组, 实现超高强度与大的均匀塑性变形. 衍生的双相合金可以继承非晶合金的独特性能, 如: 优异的力学性能、软硬磁性能、储氢性能及催化性能等. 基于此, 本文综述了晶体-非晶、非晶-非晶相变行为的研究进展, 着重讨论了如何通过机械载荷、热处理等手段诱导相变的发生, 同时强调了混合焓设计、元素配分对相变行为的重要影响. 最后, 对晶体-非晶与非晶-非晶双相材料的力学和功能特性进行了简单概述.

关键词: 晶体-非晶, 非晶-非晶, 元素配分, 相变**DOI:** 10.7498/aps.75.20251298**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251298

1 引言

与传统晶态金属材料相比, 非晶合金因其特殊的短程有序、长程无序的原子排列方式, 表现出优异的强度性能、耐腐蚀性能、软硬磁性能、储氢性能及催化性能等^[1,2]. 然而它的塑性变形主要通过剪切带的快速扩展, 在变形过程中, 所有的应力和应变都高度集中在厚度仅有几十个纳米的剪切带上, 极易造成灾难性断裂^[3]. 有研究者提出晶体-非晶与非晶-非晶双相结构^[4-6], 此类非晶合金异质结构可促进多重剪切带的形成, 起到耗散能量, 分散应力的作用. 此外, 非晶合金在尺寸小于 100 nm 时, 其屈服强度接近理论极限, 塑性变形过程中会发生均匀流变^[7], 纳米级非晶相与晶体相内位错运动的交互作用有利于整体材料的均匀塑性变形. 晶体-非晶、非晶-非晶纳米双相结构可兼顾实现材料的高强度和大塑性变形, 有望在能源、精密机械、电子

通信、航空航天和生物医学等领域中广泛应用^[8].

通过机械载荷、热处理等多种手段可促使单一晶体或非晶材料发生相变, 从而在同一体系内原位构筑晶体-非晶或非晶-非晶双相结构^[5,9,10]. 基于此, 本文综述了晶体-非晶与非晶-非晶相变行为的研究进展, 从机械载荷、热处理等促进相变的技术手段入手, 突出混合焓设计、元素配分对相变动力学的调控作用, 并概述了这些双相材料的力学与功能特性.

2 晶体-非晶与非晶-非晶相变行为概述

20 世纪 50 年代, Brenner 等^[11]使用电沉积法制备出了 Ni-P 非晶合金镀层. 随后, 1958 年, Turnbull 和 Cohen^[12]提出非晶合金制备的一个关键理论, 认为将液态金属快冷到平衡熔点以下, 较高的冷却速率使晶核来不及形成与长大, 即可形成非晶态. 1960 年, Klement 等^[13]将合金熔体浇在

* 国家自然科学基金 (批准号: 52361165617, 52371162, 52271114)、云南贵金属实验室有限公司开放课题 (批准号: YPML-20240502021) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: xtr052025018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gewuxjtu@xjtu.edu.cn

高速旋转的铜辊上,使其在 10^5 — 10^6 K/s 的冷却速度下快速冷却,制得了 Au-Si 非晶合金. 随着研究的不断深入,更多体系的非晶合金被相继发现并制备,包括 Zr 基^[14]、Mg 基^[15]、Pd 基^[16]、Ni 基^[17]、La 基^[18]、Fe 基^[19] 和 Co 基^[20] 等数十种非晶合金体系. 非晶合金优异的力学性能、软硬磁性能、储氢性能及催化性能被逐渐发掘,但其高强度、高硬度的背后也暴露出塑性和韧性不足的先天局限性^[3]. 此外,在接近玻璃化转变温度 T_g 时,非晶合金会发生塑性流动,导致准静态强度大幅下降. 为促进非晶合金在高温环境中的应用,学者们开始尝试提升其玻璃化转变温度 T_g . Li 等^[21] 通过高通量实验与电阻率测量制备出 Ir-Ni-Ta-(B) 非晶合金,其玻璃化转变温度高达 1162 K,过冷液相区为 136 K,在 1000 K 下表现出 3.7 GPa 的超高强度,同时它具有较强的非晶形成能力(临界铸造厚度为 3 mm),这表明通过热塑性成型可轻松制备用于高温环境

的小型部件.

最近发现块体非晶合金的韧性与泊松比有关,大泊松比的非晶合金很可能具有良好的韧性^[22],这一点在 Pt 基^[22]、Mg 基^[23]、Fe 基^[24] 非晶合金中均得到了验证. 2007 年, Liu 等^[25] 通过控制弹性模量适当选择其成分,制备出大泊松比的 Zr-Cu-Ni-Al 非晶合金,在室温下表现出超塑性. 其内部结构由被软区包围的硬区组成,在透射电子显微镜 (TEM) 图像中分别表现为亮区和暗区 (图 1(a)). 剪切转变区优先在软区域形成,并在加载时演化为剪切带. 它在传播过程中受到硬区的阻碍,致使其传播方向改变且数量倍增 (图 1(b) 和图 1(c)), 通过大量和并发的剪切带,使 Zr-Cu-Ni-Al 非晶合金能够承受 160% 以上的真实应变 (图 1(d)).

晶体-非晶、非晶-非晶双相材料是解决非晶合金塑性差、脆性高的另一有效策略. Hofmann 等^[26] 制备的 Zr-Ti-Nb-Cu-Be 枝晶-非晶双相合金,表现

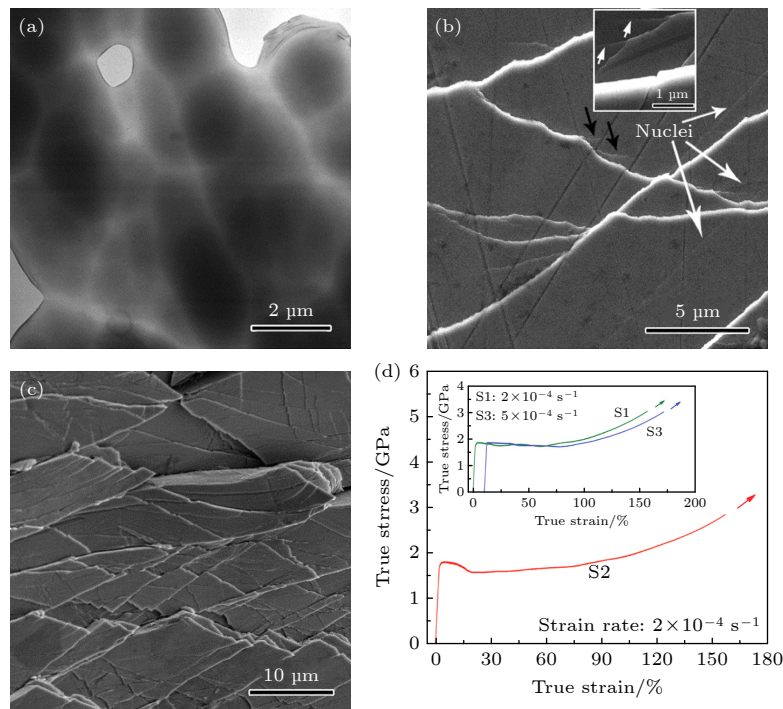


图 1 Zr-Cu-Ni-Al 非晶合金的微观显微图像及试样的真应力-应变曲线 (a) 试样的 TEM 图像,暗区被亮区包围(分别对应于硬区和软区),其中一些软区被薄化成孔^[25]; (b), (c) 试样表面的扫描电镜 (SEM) 图像,分别对应约 2.7% 和 159% 的真塑性应变,图 (b) 中剪切带呈波浪状,黑色箭头表示翼状剪切带,插图显示了沿着过早的波浪形剪切带(箭头)的翼状剪切带^[25]; (d) 试样的真应力-应变曲线(室温条件下)^[25]

Fig. 1. Micrographs of the Zr-Cu-Ni-Al amorphous alloy and the true stress-strain curve of the specimen: (a) TEM image of the specimen showing dark regions surrounded by bright regions (corresponding to hard and soft regions, respectively); some of the soft regions have been thinned into pores^[25]; (b), (c) scanning electron microscopy (SEM) images of the specimen surface corresponding to true plastic strains of $\sim 2.7\%$ and $\sim 159\%$, respectively. In Figure (b) the shear bands are wavy, black arrows indicate winged shear bands, and the inset shows winged shear bands propagating along a prematurely formed wavy shear band (arrow)^[25]; (d) true stress-strain curve of the specimen tested at room temperature^[25].

出 1.2—1.5 GPa 的屈服强度, 超过 10% 的室温拉伸延展性, 约 $170 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的断裂韧性以及高达 $340 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 的裂纹扩展断裂能. 热处理和机械载荷等手段可诱导单一的晶体、非晶结构向晶体-非晶、非晶-非晶双相结构转变. 20 世纪 70 年代, 通过退火诱导非晶合金纳米晶化从而构筑晶体-非晶双相结构的方法被发现并应用, 他们在 Fe-P-C^[27], Pd-Si^[28] 及 Cu-Zr^[4] 非晶合金中原位构筑出晶体-非晶双相结构. 随后, 20 世纪 80 年代, 通过机械载荷诱导相变的方法被发现并应用, 人们通过尖端接触和刮擦诱发非晶合金表面局部结晶, 形成了晶体与非晶并存的纳米双相层^[9]. 学者们也开始尝试将相变诱导塑性 (TRIP) 效应引入非晶合金中, 2010 年, Wu 等^[29] 在 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_4$ 晶体-非晶复合材料中观察到这一点. 随后, 2011 年, 他们通过调控 Al 的原子百分含量 (3%—8%), 在 Zr-Cu-Al 合金中形成 B2-CuZr 相均匀分布的非晶合金复合结构, 在变形过程中, B2-CuZr 奥氏体转变为 B19' 马氏体, 非晶基体中的剪切带与晶体相互作用并倍增, 表现出均匀的拉伸延展性^[30]. 2017 年, 他们进一步通过原位中子衍射和分子动力学模拟证实了 B2-CuZr 到 B19'-CuZr 的马氏体相变, 揭示了非晶合金中 TRIP 效应的微观机制^[31]. 之后, 高压扭转^[32]、冷轧^[33]、球磨^[34]、电子^[35,36]、离子^[37] 或脉冲激光^[38]、辐照以及超声振动^[39] 等相变途径被逐渐发现. 随着晶体-非晶双相材料的制备技术不断成熟, 研究者们发现它们在力学性能^[40,41]、耐磨性^[42]、磁性^[43]、储氢能力^[44] 及催化活性^[45] 等方面均表现出卓越优势.

相比之下, 非晶-非晶相变机制的研究起步较晚. 进入 21 世纪, 研究者通过高压诱导非晶合金发生了非晶-非晶相变^[5,46,47]. 热处理同样可诱导发生非晶-非晶相变: Du 等^[48] 在 Pd-Ni-P 非晶合金中, 观察到非晶合金 I 首先转变为过冷液体, 再进一步转变为新的非晶合金 II, 实现了可折返的非晶-非晶相变; Lan 等^[49] 在 $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{33}\text{P}_{17}$ 非晶合金中发现“隐藏的非晶相”, 观测到非晶-非晶相变; Cao 等^[50] 在等摩尔 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni 高熵非晶合金中观测到连续多晶型转变.

3 晶体-非晶与非晶-非晶的相变途径

在过去数十年的研究中, 学者们已发展出多种

途径诱导单一的晶体、非晶结构向晶体-非晶、非晶-非晶双相结构转变, 包括机械载荷^[32-34]、热处理^[27,49]、离子辐照^[37]、电子束^[35] 和激光辐照^[38]. 其中, 机械载荷和热处理驱动的相变机制研究已相对成熟, 形成了系统化的微观机制模型和可控工艺路线.

3.1 机械载荷诱导相变

早在 20 世纪 80 年代就有学者尝试通过机械载荷诱导晶体-非晶与非晶-非晶相变. 1984 年, Miyoshi 和 Buckley^[9] 利用尖端接触与刮擦, 在非晶合金表面诱发局部晶化, 形成晶体-非晶双相层. 2003 年, Tsuchiya 等^[51] 对 TiNi 和 ZrCu 金属间化合物施加高压扭转变形, 成功观测到晶体-非晶的相变. 随着研究的深入, 拉伸^[6]、旋锻^[52]、摩擦^[42] 等诱导晶体-非晶、非晶-非晶相变的机械载荷方式被逐渐发掘并应用. 在这篇综述文章中, 我们主要介绍摩擦诱导相变以及晶体-非晶、非晶-非晶的 TRIP 效应.

3.1.1 摩擦诱导相变

材料在摩擦过程中, 摩擦表面产生的高剪切应变和应力集中, 配合化学交互作用, 使得摩擦表面发生晶体-非晶的相变, 实现双相层的原位构筑. 通过摩擦诱导制备的晶体-非晶双相结构, 在耐磨涂层、微器件、能量耗散材料等领域具有广泛的应用^[53]. 摩擦诱导相变主要在材料表面产生晶体-非晶双相结构, 目前尚无通过摩擦直接实现非晶-非晶多晶型双相结构的典型报告. 1984 年, Miyoshi 和 Buckley^[9] 通过微尺度摩擦在非晶合金表面诱发纳米晶生长. 2013 年, Ren 等^[54] 在 $(\text{CoCrNi})_{88}\text{Mo}_{12}$ 中熵合金和钢球的干摩擦中, 观测到摩擦表面的快速非晶化, 系统地阐释了低温摩擦与相变协同的晶体-非晶双相形成机制. 2023 年, Luo 等^[55] 在高温磨损条件下, 原位诱导 TaMoNb 薄膜形成非晶-纳米晶双相结构, 揭示了高温摩擦与相变协同的双相形成机理.

在摩擦诱导相变构筑晶体-非晶双相结构的过程中, 常常伴随着氧化行为^[55-57]. Liu 等^[57] 基于混合焓设计并制备了 $(\text{NbTiZr})_{75}\text{Ag}_{25}$ 合金薄膜, 对其进行了球盘式摩擦试验, 合金表层与空气中氧气发生反应, 原位形成“纳米晶镶嵌于非晶基体”的复合结构. 如图 2(d), (e) 所示, 表面摩擦层出现了大量直径约 10 nm 的纳米晶, 均匀分布于非晶氧化物基体中. 这些纳米晶富集 Ag 元素 (图 2(a), (b)),

非晶基体则富含 O(图 2(c)). Ag 的存在显著促进了摩擦层的氧活化吸附, 氧增强了负混合焓, 使得在磨损过程中能够原位生成无定形氧化物(磨损过程中还检测到微量 Fe, 来源于基底钢球侵入), Ag 与 Nb 的正混合焓 (16 kJ/mol) 作为热力学驱动力促进了 Ag 纳米晶体的成核, 在表面摩擦层构建出非晶-纳米晶复合结构. 该纳米复合层依靠优异的强塑性, 使其磨损率较传统 NbTiZr 膜降低了约 2 个数量级(图 2(f)).

3.1.2 晶体-非晶与非晶-非晶 TRIP 效应

TRIP 效应是指在机械载荷作用下, 发生相变和微观组织重构, 从而延缓局部应力集中, 实现塑性优化的现象. 其核心特征是原子通过协同的剪切位移完成晶格重构, 一般不涉及长程扩散或溶质原子的显著配分[58]. 此前, TRIP 效应的应用主要集中在钢铁材料, 外部应力促进亚稳态奥氏体向马氏体转变, 相形成过程中, 材料局部应力集中得到缓

解, 应力再分布有效地推迟了颈缩的发生, 提高整体塑性, 同时由于相变产生了更硬的马氏体相, 材料强度也得到了大幅提升[59,60]. TRIP 钢的概念最早于 1967 年由 Zackey 等[61] 提出, 其典型组织主要有铁素体、贝氏体和残余奥氏体, 可能还有少量马氏体. 1971 年, Richman 和 Bolling[62] 研究发现塑性变形对马氏体相变起始与进程具有实质性影响. 1973 年, Parker 等[63] 详细地讨论了 TRIP 钢的机械性能(强度、延展性、加工硬化和断裂韧性)与成分和微观组织的关系. 此后, 学者们对 TRIP 钢的研究不断深入, 逐步认识到应力诱导奥氏体→马氏体相变在提升钢铁材料塑性变形能力方面的决定性作用[64,65].

到 21 世纪初, 学者们发现高压极端变形可诱导非晶合金发生相变. Sheng 等[5] 于 2007 年通过原位高压 X 射线衍射 (XRD) 技术, 在非晶合金 $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ 中观测到非晶-非晶转变. 同年, Zeng 等[46]

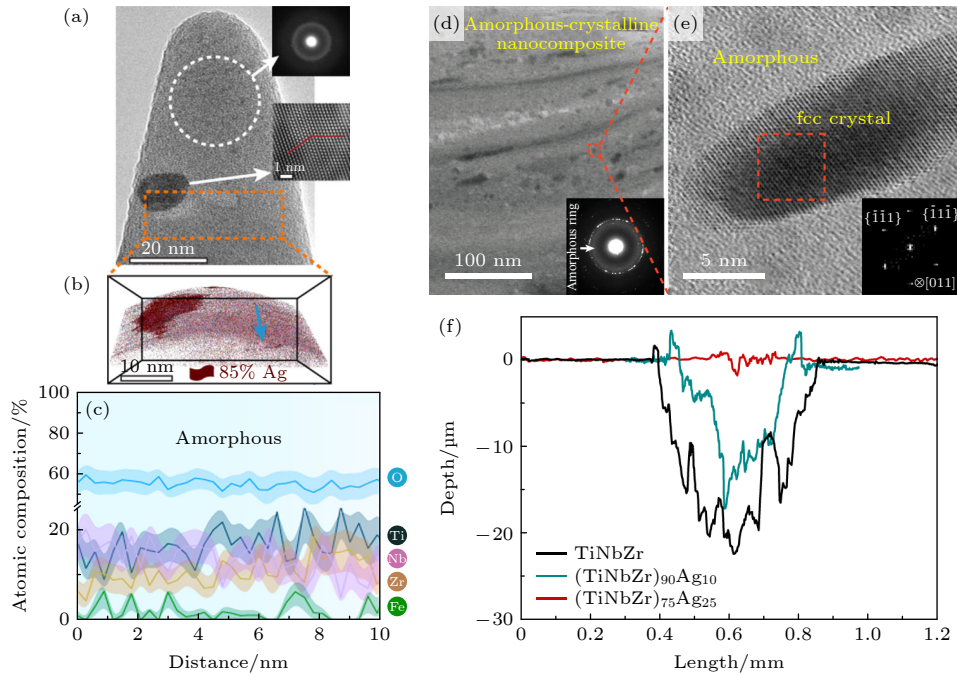


图 2 (NbTiZr)₇₅Ag₂₅ 合金薄膜在摩擦过程中原位构建的非晶-纳米晶双相结构 (a) 顶部的插图是白色虚线圆圈区域的选区电子衍射 (SAED) 图案, 显示了非晶相的晕环图案, 中间的插图是图 (a) 中纳米晶的放大图[57]; (b) 图 (a) 中橘色虚线方框区域的 APT 数据集的 3D 重建[57]; (c) 沿图 (b) 中所示的箭头测量的 1D 成分分布[57]; (d) 环形明场扫描透射电子显微镜 (ABF-STEM) 图像, 显示纳米复合材料的结构[57]; (e) 纳米复合材料的原子分辨扫描透射电子显微镜 (ABF-STEM) 图像, 呈现嵌入无定形基质中的 FCC 结构化纳米晶体[57]; (f) 样品磨损痕迹的 2D 横截面轮廓[57]

Fig. 2. Amorphous-nanocrystalline dual-phase structure constructed in situ during friction in a (NbTiZr)₇₅Ag₂₅ alloy thin film: (a) Selected area electron diffraction (SAED) pattern from the white dashed circle in Figure (a), showing a halo ring characteristic of the amorphous phase. The middle inset presents an enlarged view of the nanocrystal in Figure (a)[57]; (b) three-dimensional atom probe tomography (APT) reconstruction of the region marked by the orange dashed box in Figure (a)[57]; (c) one-dimensional compositional profile along the arrow in Figure (b)[57]; (d) annular bright-field scanning transmission electron microscopy (ABF-STEM) image of the nanocomposite[57]; (e) atomic-resolution ABF-STEM image revealing FCC nanocrystals embedded in the amorphous matrix[57]; (f) two-dimensional cross-sectional profile of the wear track on the sample[57].

在原位高压 XRD、低温电阻测量实验中,观测到材料的可压缩性突变和低温电阻异常,作者提出这可能是 La-Ce 基块状非晶合金发生了非晶-非晶相变. 到 2010 年,晶体-非晶 TRIP 结构被发现并制备, Pauly 等^[6]通过机械变形在 CuZr 基非晶合金中诱导晶体相形成并发生孪晶转变,表现出明显的塑性增强. 2012 年, Wu 等^[66]通过在晶体-非晶复合材料中引入微量 Co 元素,显著降低了晶体的堆叠故障能量,增强了晶体的孪生性能,进而促进了奥氏体向马氏体的转变,使材料表现出更强的加工硬化能力和更大的塑性. 2020 年, Fu 等^[67]在 Cu-Zr 晶体-非晶复合材料中,发现 B2 相 CuZr 晶体在应力的作用下发生马氏体相变,形变过程中相变成为主要塑性耗能机制.

2012 年, Zhao 等^[52]在等原子 Cr-Mn-Fe-Co-Ni 高熵合金中报道了变形诱导的固态非晶化. 他们首先对合金进行型锻加工,在准静态载荷下,观察到非常高密度的缺陷(图 3(a)和图 3(b)),并在面心立方(FCC)基体中发现变形孪晶和局部六方密排(HCP)区,表明发生了局部的 FCC→HCP 相变(图 3(c)和图 3(d)). 上述晶体缺陷被认为是非晶化的前体,如图 3(b)所示,无定形非晶结构似乎形成于 HCP 相与孪晶带的应变集中处;图 3(e)的高倍率图像进一步确认了这些区域为无定形结构.

元素配分在晶体-非晶、非晶-非晶 TRIP 效应中起到重要作用. 2023 年, Wu 等^[7]通过混合焓设计在 Ti-Zr-Nb-Si-XX/Mg-Zn-Ca-YY 分层纳米结构非晶合金中观察到元素配分现象,其中 XX 和 YY 代表其他元素. 在准静态压缩过程中,不同化学成分的两种非晶纳米畴在界面处发生了明显的原子混合,抑制了可能的界面失效. 在此基础上,他们 2024 年进一步通过混合焓设计,通过磁控溅射交替沉积的方式制备出 Cr-Ni-Co(晶态)/Zr-Ti-Nb-Hf-Ni-Co(非晶态)纳米层状复合材料(图 4(b))^[68]. 组成元素 A, B, C, D... 对应较小的负混合焓,如参考 Zhang 等^[69]所述,小混合焓的值在 -15 至 5 kJ/mol 的范围内有利于形成结晶固溶体相;元素 E, F, G, H... 对应更大负混合焓,符合 Inoue 的非晶相形成的经验规则^[70]. 同时,两相的所有组成元素保持大的负混合焓,以促进随后的晶体-非晶转变(CA-TRIP)(图 4(a)). 在准静态压缩过程中,非晶相经历均匀流动,吸收界面位错以及被拖动的原子, Ni, Co, Cr 元素从晶体层向相邻非晶层

扩散,而 Zr, Ti, Nb, Hf 则反向进入晶体层(图 4(c)),造成局部化学组分严重失衡. 由于 Zr, Ti, Nb, Hf 与 Cr, Ni, Co 具有较大的负混合焓,使得 Cr, Ni, Co 富集区的晶态结构转变为非晶态结构(图 4(d)—(f)),清晰地揭示了元素配分介导的晶体-非晶 TRIP 式相变过程(具有大量应变硬化),表现出 3.7 GPa 的超高屈服强度和 20% 应变的大均匀塑性变形.

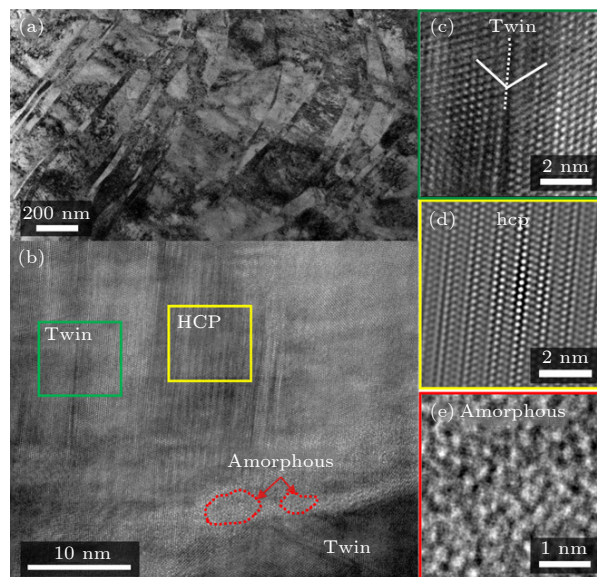


图 3 型锻 Cr-Mn-Fe-Co-Ni HEA 在准静态压缩下的变形微观组织 (a) 透射电镜明场图像显示出大量的平面变形特征^[52]; (b) 严重变形区域的高分辨率透射电镜显微照片,具有三个不同的变形孪生区域、HCP 相和一个非晶区域,相应的晶格图像分别以 (c)–(e) 给出,图 (d) 中的 HCP 区域经过了傅里叶变换滤波处理,以最大化相位差^[52]

Fig. 3. Deformation microstructure of the swaged Cr-Mn-Fe-Co-Ni HEA under quasi-static compression: (a) Bright-field TEM image showing numerous planar deformation features^[52]; (b) high-resolution TEM micrograph of a heavily deformed region, displaying three distinct deformation twin regions, an HCP phase, and an amorphous region; the corresponding lattice images are shown in (c)–(e), the HCP region in (d) is Fourier-transform filtered to maximize phase contrast^[52].

3.2 加热处理诱导相变

热力学亚稳态的非晶合金在高温或高压下会发生结构弛豫. 当非晶合金在高于玻璃化转变温度的条件下进行热退火时,往往会发生晶化,从而实现晶体-非晶相变. 通过调整退火温度或时间,可以改变生成的晶体相的尺寸和体积分数. 近年来,研究者利用差示扫描量热(DSC)、原位同步辐射(XRD)、小角中子散射(SANS)、原子探针层析(APT)等多种先进表征手段,深入探讨了加热引

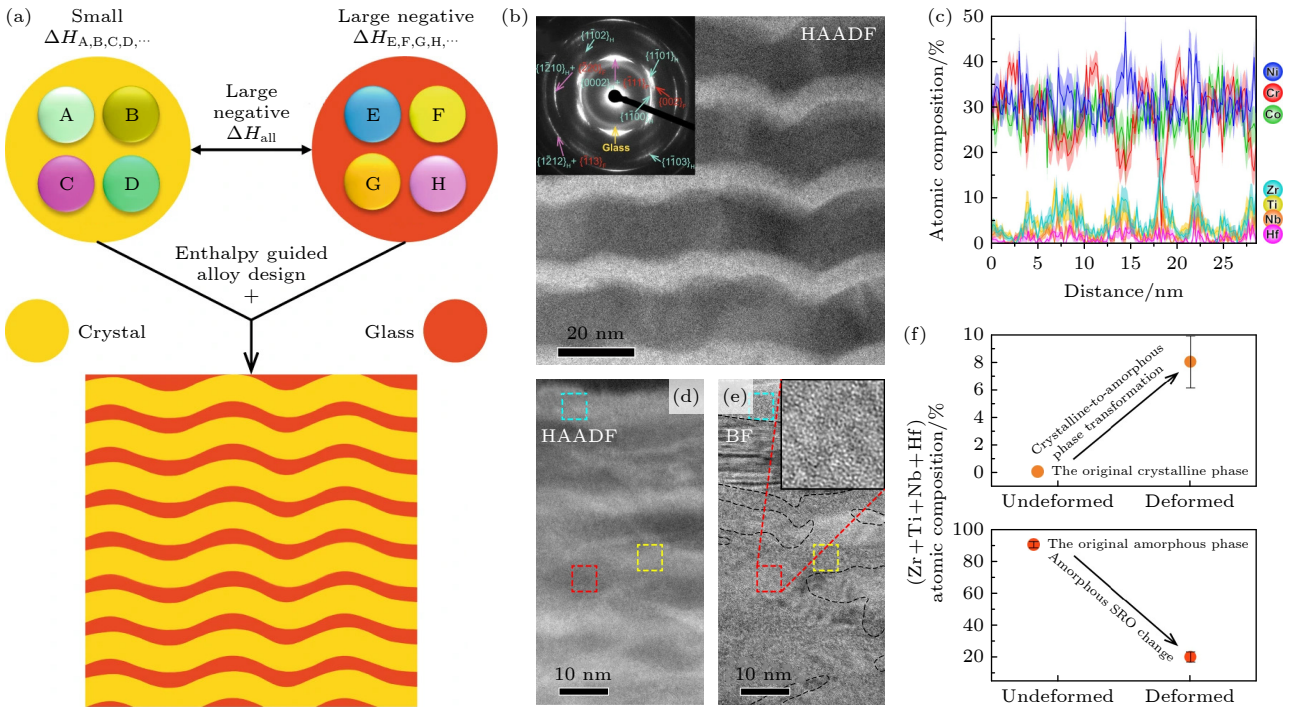


图 4 元素配分介导的 Cr-Ni-Co(晶态)/Zr-Ti-Nb-Hf-Ni-Co(非晶态) 纳米层状复合材料 CA-TRIP 式相变过程 (a) 合金设计策略的示意图^[68]; (b) 典型的侧视图高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图像, 显示纳米层压结构, 插图是相应的 SAED 图案, 由无定形晕环和晶体 FCC/HCP 平面索引^[68]; (c) 双相结构的三维原子探针图^[68]; (d) 变形材料的横截面 HAADF-STEM 图像, 红色方框为晶体区域, 黄色方框为非晶区域^[68]; (e) 图 (d) 的相应的明场扫描透射电子显微镜 (BF-STEM) 图像, 插图是红色虚线方形区域的放大图像, 呈现出无定形结构^[68]; (f) 原始结晶相和非晶相分别在变形前后 Zr, Ti, Nb, Hf 的总浓度^[68]

Fig. 4. Elemental-partitioning-mediated CA-TRIP phase-transformation process in a Cr-Ni-Co (crystalline)/Zr-Ti-Nb-Hf-Ni-Co (amorphous) nanolayered composite: (a) Schematic illustration of the alloy design strategy^[68]; (b) representative side-view high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image showing the nanolamellar structure; the inset is the corresponding SAED pattern, consisting of amorphous halos and indexed FCC/HCP planes^[68]; (c) APT map of the dual-phase structure^[68]; (d) cross-sectional HAADF-STEM image of the deformed material, with the crystalline region highlighted by the red box and the amorphous region by the yellow box^[68]; (e) corresponding bright-field STEM (BF-STEM) image of Figure (d); the inset shows an enlarged view of the red dashed square, revealing the amorphous structure^[68]; (f) total concentrations of Zr, Ti, Nb, and Hf in the crystalline and amorphous phases before and after deformation^[68].

起的相变行为, 为晶体-非晶、非晶-非晶双相结构的设计提供了全新的思路与理论基础^[50]. 20 世纪 70 年代, Rastogi 和 Duwez^[27] 示范了热诱导晶体-非晶双相结构的制备, 他们对 Fe-P-C 非晶合金进行退火处理, 使得纳米晶在非晶基体中原位析出. 之后, 学者们在 Pd-Si^[28] 和 Cu-Zr^[4] 等非晶合金体系中同样观察到退火诱导的纳米晶原位析出.

加热处理过程中原子迁移更加迅速, 过程更接近于热力学控制下的扩散驱动型相变, 有助于清晰揭示元素配分在相变过程中的作用机制. Yang 等^[71] 在 663 K 温度下等温退火 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金时, 基体发生偏晶化, 原位析出核-壳状纳米晶体相 (图 5(a)), 与核-壳结构晶体-非晶-纳米合金双相^[40] 不同, 这里“核”和“壳”均为晶相, 均匀分布于残余非晶基体中. 混合焓差异驱动了元素的重新配分, 介导了这种双相结构的形成. 如图 5(b) 所

示, Cu 与 Zr(-23 kJ/mol) 和 Al(-1 kJ/mol) 的中等混合焓使其同时参与核壳填充, Ni-Zr 具有最负的混合焓 (-49 kJ/mol), 使 Ni 富集形成 Zr_2M ($M = Ni, Cu$) 核, Al-Zr 混合焓同样较负 (-44 kJ/mol), 导致 Al 在壳层富集形成 Zr_2M ($M = Al, Ni, Cu$) 壳, Ti-Zr 混合焓接近零, 促使 Ti 被排斥回非晶基体.

以上研究重点集中在利用热退火控制非晶合金的偏晶化过程, 通过改变合金化学成分和退火温度, 研究者们逐步建立了“成核-长大”双阶段模型, 并将其应用于调节非晶-纳米晶复合材料的力学、磁学等性能^[4,10].

2010 年代后期, 学者们通过更精细的热控制, 系统研究了热诱导非晶-非晶多晶型现象. Du 等^[48] 在环境压力下将 Pd-Ni-P 非晶合金加热高于其玻璃化转变温度后, 观察到非晶合金 I 首先转变

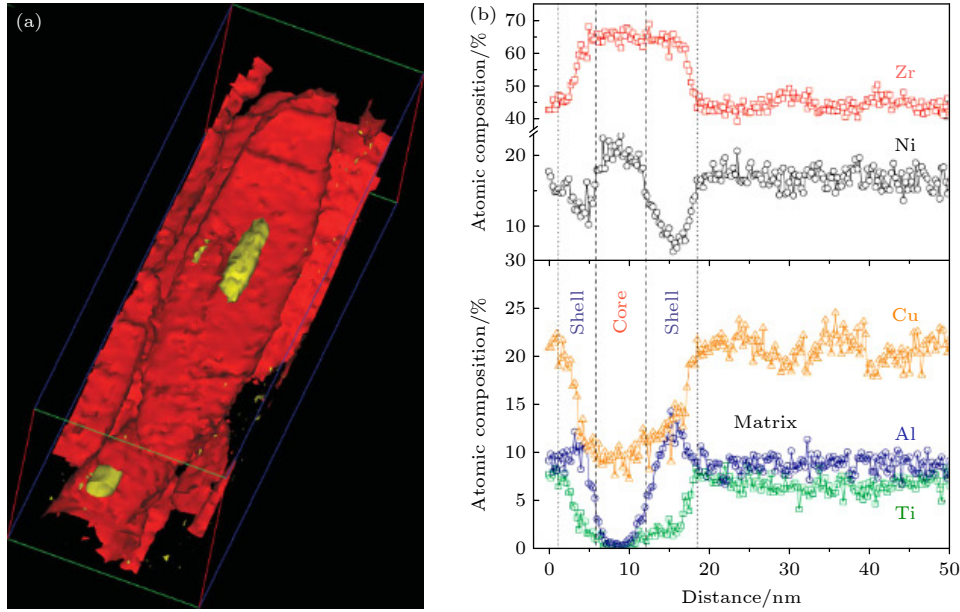


图 5 Zr-Cu-Ni-Al-Ti 非晶-纳米晶的 APT 图像, 呈现出核-壳结构 (a) 由 APT 分析确定的等浓度面, 显示出富 Zr 析出相的透镜状形貌及其内部富 Al 核心区. 红色等浓度面 (52% Zr, 原子百分比) 和黄色等浓度面 (5.4% Al, 原子百分比) 分别对应析出相/基体界面和析出相/核心区^[71]; (b) 穿过透镜状析出相中心的线性成分分布曲线. Al 原子被排斥出核心区, 而 Ti 原子则在核心区 and 包壳区均被排斥^[71]

Fig. 5. Atom probe tomography (APT) image of the Zr-Cu-Ni-Al-Ti amorphous-nanocrystalline material, showing a core-shell structure: (a) Isoconcentration surfaces determined by APT analysis, showing a lens-shaped Zr-rich precipitate with an Al-enriched core. The red isoconcentration surface (52% Zr, atomic percent) corresponds to the precipitate/matrix interface, while the yellow isoconcentration surface (5.4% Al, atomic percent) delineates the precipitate/core interface^[71]. (b) One-dimensional compositional profile across the center of the lens-shaped precipitate. Al atoms are depleted from the core, whereas Ti atoms are rejected from both the core and the surrounding shell^[71].

为过冷液体, 该过冷液体具有足够的原子扩散能力来介导中短范围内的结构有序, 进一步转变为更稳定的非晶合金 II, 实现了可折返的非晶-非晶相变 (图 6).

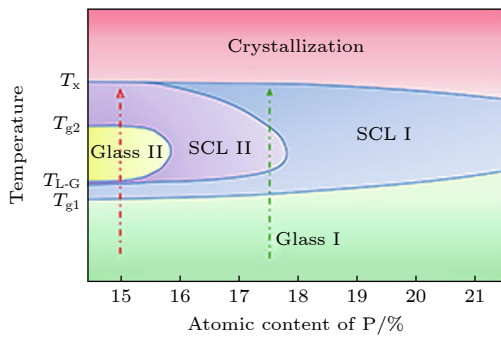


图 6 折返玻璃化转变导致超稳定的非晶合金示意图^[48]
Fig. 6. Schematic illustration of ultrastable amorphous alloy induced by rejuvenation glass transition^[48].

2017 年, Lan 等^[49]在 Pd-Ni-P 非晶合金的 DSC 曲线中观察到主结晶放热峰 (T_x) 之前出现一道宽而显著的放热峰, 结合原位高能同步辐射 XRD 和同步 DSC 的小角中子散射 SANS 技术,

证实了“隐藏的非晶相”和非晶-非晶相变的存在. 类似的一阶相变 (仅产生两种玻璃态) 同样在 $\text{La}_{32.5}\text{Ce}_{32.5}\text{Co}_{25}\text{Al}_{10}$ ^[72] 以及 $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{38}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ ^[73] 合金中被观测到. 而在高熵非晶合金 (HEMG) 中, 却出现了连续相变 (CPT), 能衍生出多种局部结构各异的玻璃态. 2024 年, Cao 等^[50]在等摩尔 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni 高熵非晶合金的 DSC 曲线上观测到两次放热峰 (图 7(a)), SAED、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM)(图 7(b)) 及原位同步辐射 XRD (图 7(c)) 分析均未出现新的衍射峰, 表明材料始终维持无序非晶态. 更进一步, APT 结果 (图 7(d)–(f)) 与能谱分析 (EDS) 结果 (图 7(g)) 揭示, Ni 元素的重排和原子间的不均匀相互作用参与了连续多形转变过程.

4 晶体-非晶与非晶-非晶复合相性能

非晶合金由金属元素和少量类金属/非金属元素组成. 但不同于传统的晶体金属材料, 非晶合金具有短程有序、长程无序的原子排列方式. 独特的

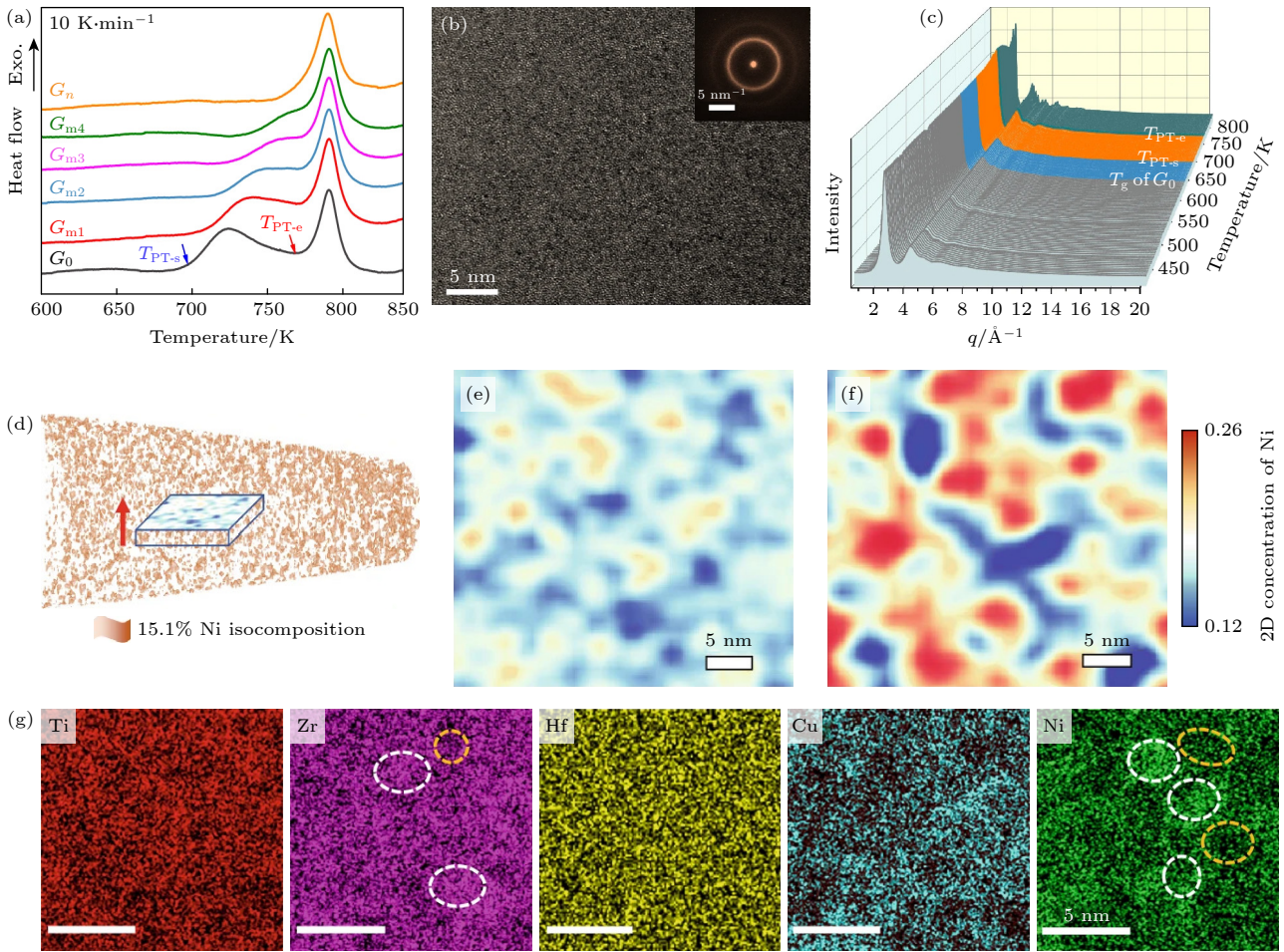


图 7 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni 高熵非晶合金的连续多形转变过程 (a) 原位 DSC 扫描曲线: 展示了原始制备的 TiZrHfCuNi 高熵非晶合金 (HEMG, G_0) 及经 713, 726, 740, 753 和 771 K 预热处理后的样品 (分别命名为 G_{m1} — G_{m4} 和 G_n)^[50]; (b) 样品 G_n 的 HRTEM 图像及其对应的 SEAD 花样^[50]; (c) 在不同温度下采集的同步辐射 XRD 曲线, 各相变的温度区间以不同颜色标示; (d) G_0 的 APT 尖端重建图, 等成分面阈值设为 15.1%^[50]; (e), (f) 分别对应 G_0 和 G_n 样品在 $40\text{ nm}\times 40\text{ nm}\times 5\text{ nm}$ 体积范围内的二维 Ni 浓度分布图^[50]; (g) G_n 中各元素的高角环形暗场扫描透射电子显微镜-能谱 (HAADF-EDS) 映射. 白色和黄色虚线圆分别标示出元素浓度较高和较低的区域^[50]

Fig. 7. Continuous polymorphic-transformation process of the Ti-Zr-Hf-Cu-Ni high-entropy amorphous alloy: (a) In situ DSC traces of the as-prepared TiZrHfCuNi high-entropy amorphous alloy (HEMG, G_0) and samples preheated at 713, 726, 740, 753, and 771 K (denoted as G_{m1} – G_{m4} and G_n , respectively)^[50]; (b) HRTEM image of sample G_n with the corresponding SAED pattern^[50]; (c) synchrotron XRD patterns collected at different temperatures, with phase transition intervals highlighted in different colors^[50]; (d) APT tip reconstruction of G_0 with an isocomposition threshold of 15.1%^[50]; (e), (f) two-dimensional Ni concentration maps over a $40\text{ nm}\times 40\text{ nm}\times 5\text{ nm}$ volume for G_0 and G_n , respectively^[50]; (g) HAADF-EDS mappings of each element in G_n , where the white and yellow dashed circles indicate regions with relatively high and low elemental concentrations, respectively^[50].

结构使得非晶合金有着许多不同于传统金属材料的优异性能, 主要表现为优异的力学性能、较强的耐腐蚀性能、优异的软硬磁性能及储氢能力^[2]. 然而它的室温塑性变形主要依靠剪切带的形成与演化来实现^[3,74], 此时所有的应力和应变都高度集中在厚度仅有几十个纳米的剪切带上, 导致剪切带附近局域温度快速升高、剪切带迅速软化并扩展成裂纹, 从而导致非晶合金的灾难性断裂. 晶体-非晶、非晶-非晶双相结构不仅可赋予材料优异的强塑性, 同时使其具有很好的功能性, 有望使非晶合金在运

动装备、汽车制造、医疗、军事、航空航天、电池等领域具有更广泛的应用^[8].

4.1 力学性能

非晶合金特殊的短程有序、长程无序的原子排列方式, 使其内部不存在位错和孪晶等塑性变形机制. 同时, 非晶合金组成元素众多 (利于提升玻璃形成能力), 属于多组元合金, 不同原子半径、键能与电子结构的差异, 抑制了局部原子滑移. 因此, 在变形过程中, 非晶合金无法通过原子扩散、位错

滑移等机制释放应力,需要更高的应力来启动局部变形,表现为高强度.例如部分 Zr 基^[75]、Co 基^[76]、Fe 基^[77]非晶合金的压缩强度均超过 2 GPa,皆高于相应的传统晶态合金.然而内部原子缺乏滑移机制同样使非晶合金变形困难,表现出低塑性、高脆性^[3,78].

晶体-非晶、非晶-非晶纳米双相结构保留了非晶合金的高强度,同时异质结构诱导非晶合金多重剪切带的形成,起到耗散能量,分散应力的作用.此外,纳米非晶相由于其尺寸效应,其屈服强度接近理论极限,塑性变形过程中会发生均匀流变,可大幅提升材料的塑性变形能力.如 Zhou 等^[79]通过应力诱导 Ti-Zr-Ni-Cu 非晶基体,使其原位析出纳米晶,制造了 Ti-Zr-Ni-Cu 晶体-非晶复合物,表现出约 3 GPa 的超高断裂强度与约 25% 的大塑性. Zhang 等^[80]构建的晶体-非晶双相表现出 2.24 GPa 的压缩断裂强度及 10.5% 的塑性. Wu 等^[7]在非晶-非晶双相材料中同样观察到高强度和大塑性的协同,表现为 1.6 GPa 的屈服强度和约 40% 的均匀塑性流变.

纳米晶的体积分数可对晶体-非晶双相结构材料的力学性能产生显著的影响.适宜的纳米晶析出有助于阻碍剪切带的扩展并促进多重剪切带的形成,从而大幅提升材料的塑性变形能力.但这些双相结构也很可能带来软化或脆化效应^[81], Fan 和 Inoue^[82]在热退火制备的非晶-纳米晶双相中发现,当析出纳米晶的体积分数超过约 27% 后,进一步增加纳米晶含量反而会降低合金的塑性. Lee^[83]等也观察到这一点,他们认为纳米晶体在非晶基体中的沉淀会导致体积收缩,引起合金中的残余拉应力.在纳米晶体积分数较低的合金中这种影响是微不足道的,但随着纳米晶体积分数的增加,残余应力的作用开始变得显著,进而导致塑性降低. Kim 和 Hong^[84]在 Al-Ni-Y 合金中同样观察到这种脆化现象.作者指出这可能是 Y 元素在晶体-非晶界面处的富集,会形成较脆的界面层,随着纳米晶体积分数的增加,界面处的溶质富集导致局部脆性界面形成,发生延性→脆性转变并伴随强度的下降.

4.2 功能特性

4.2.1 软磁性

Fe 基非晶-纳米晶双相合金凭借其高饱和磁化

强度 (B_S) 与超低矫顽力 (H_C) 展现出卓越的软磁性能^[85].根据 Herzer 理论^[86]:在析出纳米晶尺寸小于材料交换作用长度时,局域磁晶各向异性的波动将被交换耦合平均.结晶时形成的结构相导致合金饱和磁致伸缩系数降低,宏观表现为几乎无磁各向异性.通过热诱导可从非晶基体中原位析出纳米晶,其晶粒尺寸(约 10 nm)小于交换作用长度(20—40 nm),有助于实现软磁材料的高饱和和磁化强度 B_S 和高有效磁导率 μ_e .此外,Fe 基非晶-纳米晶合金还表现出超低的铁损 W ,远优于传统晶粒取向硅钢^[87].这主要源自于其较低的矫顽力以及高电阻率,显著降低了磁滞损耗 P_h ,大幅抑制了涡流回路,降低了涡流损耗 P_e .

4.2.2 储氢性能

近年来,研究者们通过在 Mg 基合金中构筑非晶-纳米晶双相结构,大幅提升了其储氢性能^[88,89].在非晶-纳米晶双相结构中,非晶基体赋予材料更大的放电容量和良好的循环稳定性^[90],纳米晶的存在使得晶-非晶界面数量剧增,提供了大量氢原子吸附位点,这有利于氢的迁移和停留,显著提升了吸氢容量和动力学速度^[91].此外,学者们发现合金元素(如 Ni, La, Nd 和 Sm 等)可以调节 Mg-H 键能、提供催化活性中心,进一步促进吸放氢动力学^[92,93].

4.2.3 催化性能

非晶基体无序的原子排列产生了大量未饱和配位位点,晶体-非晶界面进一步丰富了活性位点,使催化反应得以在更多位点协同进行,同时纳米晶相和非晶相的协同作用赋予材料“原电池效应”,表现出卓越的催化性能^[94-96].如 Song 等^[94]研究发现 Ni-P 非晶-纳米晶在二苯并噻吩(DBT)的加氢脱硫反应中表现出极高活性,其硫转化率相较传统 Ni_2P 载体催化剂有大幅提升; Deng 等^[95]在高氯酸铵热分解反应中同样验证了 Ni-P 非晶-纳米晶的卓越催化性能.非晶-纳米晶合金凭借其优异的催化性能,在有机染料降解^[97]、 CO_2 电催化还原^[98]和电催化水分解^[99]等领域得到广泛应用.

5 总结和展望

综上所述,本文总结了非晶合金、晶体-非晶与非晶-非晶相变行为的发展历程.

1) 机械载荷 (如摩擦、TRIP 效应) 可诱导相变的发生. 摩擦磨损产生的高剪切应变与应力集中, 配合化学交互作用, 可在材料表面构建晶体-非晶双相结构; 在外加载荷作用下, 体系发生相变与微观组织重构, 晶体-非晶、非晶-非晶 TRIP 效应成为主要的耗能机制, 从而延缓局部应力集中并优化整体塑性行为.

2) 热处理 (高于玻璃化转变温度的退火) 常导致非晶合金晶化, 从而原位构建出晶体-非晶双相结构. 通过精确控制退火温度与时间, 可调节析出相的尺寸与体积分数, 更细致的热控制亦可诱导发生非晶-非晶相变.

3) 混合焓作为热力学驱动促进了元素的重新配分, 较大负混合焓的元素趋于相互吸引、富集, 正混合焓的元素则相互排斥. 机械载荷、热处理等手段进一步促进原子扩散, 元素重新配分, 介导了晶体-非晶、非晶-非晶双相结构的形成.

4) 晶体-非晶、非晶-非晶双相合金具备优异的力学性能和功能特性, 独特的结构会增强合金的强塑性、磁性、储氢性能及催化性能. 但不适宜的纳米晶析出也可能带来软化或脆化效应, 反而损害了材料的力学性能. 优化纳米晶的尺寸与分布是获得优异力学与功能特性的关键.

基于对晶体-非晶、非晶-非晶相变行为的系统综述, 我们可以发现该领域正处于从机理研究向可控设计与工程化的转化阶段. 未来研究可沿三条互补路线推进: 一是建立更精确的成分设计准则, 完善基于混合焓的热力学设计框架; 二是发展晶体-非晶、非晶-非晶双相材料的大尺寸、可批量制备; 三是面向应用导向设计成本低廉、制备简单且服役寿命长的双相合金体系, 开展针对疲劳、磨损、腐蚀及长期稳定性的工程化评估, 加速其在结构件、耐磨涂层与功能器件等领域的产业化应用.

参考文献

[1] Wang Z, Wang B, Zhang M, Guo R P, Wang X J, Qiao J W, Wang Z H 2024 *J. Mater. Eng. Perform.* **33** 274
 [2] Inoue A, Takeuchi A 2011 *Acta Mater.* **59** 2243
 [3] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
 [4] Freed R L, Vander Sande J B 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **27** 9
 [5] 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
 [6] Pauly S, Gorantla S, Wang G, Kühn U, Eckert J 2010 *Nat. Mater.* **9** 473

[7] Wu G, Liu S D, Wang Q, Rao J, Xia W Z, Yan Y Q, Eckert J, Liu C, Ma E, Shan Z W 2023 *Nat. Commun.* **14** 3670
 [8] Wang W H 2022 *BCAS* **37** 352 (in Chinese) [汪卫华 2022 中国科学院院刊 **37** 352]
 [9] Miyoshi K, Buckley D H 1984 *Thin Solid Films* **118** 363
 [10] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044
 [11] Brenner A, Couch D E, Williams E K 1950 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **44** 109
 [12] Turnbull D, Cohen M H 1958 *J. Chem. Phys.* **29** 1049
 [13] Klement W, Willens R H, Duwez P O L 1960 *Nature* **187** 869
 [14] Zhang C Y, Zhu Z W, Li S T, Wang Y Y, Li Z K, Li H, Yuan G, Zhang H F 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **181** 115
 [15] Qin F X, Xie G Q, Dan Z H, Zhu S L, Seki I 2013 *Intermetallics* **42** 9
 [16] Zhang W, Guo H, Li Y H, Wang Y M, Wang H, Chen M W, Yamaura S 2014 *J. Alloys Compd.* **617** 310
 [17] Zeng Y Q, Nishiyama N, Inoue A 2009 *Mater. Trans.* **50** 1243
 [18] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans.* **30** 965
 [19] Li Q 2006 *Mater. Lett.* **60** 3113
 [20] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nat. Mater.* **2** 661
 [21] Li M X, Zhao S F, Lu Z, Hirata A, Wen P, Bai H Y, Chen M W, Schroers J, Liu Y H, Wang W H 2019 *Nature* **569** 99
 [22] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506
 [23] Zheng Q, Ma H, Ma E, Xu J 2006 *Scr. Mater.* **55** 541
 [24] Gu X J, McDermott A G, Poon S J, Shiflet G J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 211905
 [25] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
 [26] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L 2008 *Nature* **451** 1085
 [27] Rastogi P K, Duwez P 1970 *J. Non-Cryst. Solids* **5** 1
 [28] Duhaj P, Barancok D, Ondrejka A 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **21** 411
 [29] Wu Y, Xiao Y H, Chen G L, Liu C T, Lu Z P 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770
 [30] Wu Y, Wang H, Wu H H, Zhang Z Y, Hui X D, Chen G L, Ma D, Wang X L, Lu Z P 2011 *Acta Mater.* **59** 2928
 [31] Wu Y, Ma D, Li Q K, Stoica A D, Song W L, Wang H, Liu X J, Stoica G M, Wang G Y, An K, Wang X L, Li M, Lu Z P 2017 *Acta Mater.* **124** 478
 [32] Boucharat N, Hebert R, Rösner H, Valiev R, Wilde G 2005 *Scr. Mater.* **53** 823
 [33] Hebert R J, Perepezko J H 2004 *Mater. Sci. Eng., A* **375** 728
 [34] He Y, Shiflet G J, Poon S J 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 83
 [35] Qin W, Nagase T, Umakoshi Y 2009 *Acta Mater.* **57** 1300
 [36] Nagase T, Umakoshi Y 2003 *Scr. Mater.* **48** 1237
 [37] Shao L, Gorman B P, Aitkaliyeva A, David Theodore N, Xie G Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 041901
 [38] Sypien A, Kusinski J, Kusinski G J, Chris Nelson E 2003 *Mater. Chem. Phys.* **81** 390
 [39] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
 [40] Wu G, Chan K C, Zhu L L, Sun L G, Lu J 2017 *Nature* **545** 80
 [41] Wu G, Liu C, Sun L G, Wang Q, Sun B A, Han B, Kai J J, Luan J H, Liu C T, Cao K, Lu Y, Cheng L Z, Lu J 2019 *Nat. Commun.* **10** 5099
 [42] Wang J G, Choi B W, Nieh T G, Liu C T 2000 *J. Mater. Res.* **15** 913
 [43] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 1397

- [44] Zhang Y H, Xu C, Yang T, Hou Z H, Zhang G F, Zhao D L 2012 *Adv. Mater. Res.* **557** 1169
- [45] Mihailov L, Spassov T, Bojinov M 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 10499
- [46] Zeng Q S, Li Y C, Feng C M, Liermann P, Somayazulu M, Shen G Y, Mao H K, Yang R, Liu J, Hu T D, Jiang J Z 2007 *PNAS* **104** 13565
- [47] Du Q, Liu X J, Zeng Q S, Fan H Y, Wang H, Wu Y, Chen S W, Lu Z P 2019 *Phys. Rev. B* **99** 014208
- [48] Du Q, Liu X J, Fan H Y, Zeng Q S, Wu Y, Wang H, Chatterjee D, Ren Y, Ke Y B, Voyles P M, Lu Z P, Ma E 2020 *Mater. Today* **34** 66
- [49] 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
- [50] Cao Y H, Yang M, Du Q, Chiang F K, Zhang Y J, Chen S W, Ke Y B, Lou H B, Zhang F, Wu Y, Wang H, Suihe J, Zhang X B, Zeng Q S, Liu X J, Lu Z P 2024 *Nat. Commun.* **15** 6702
- [51] Tsuchiya K, Waitz T, Hara T, Karthaler H P, Todaka Y, Umemoto M 2008 *EMC 2008 14th European Microscopy Congress (Aachen: Springer)* p385
- [52] Zhao S T, Li Z Z, Zhu C Y, Yang W, Zhang Z R, Armstrong D E J, Grant P S, Ritchie R O, Meyers M A 2021 *Sci. Adv.* **7** eabb3108
- [53] Song M, Darsell J, Jana S 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 12055
- [54] Ren Y, Huang Z B, Wang Y C, Zhou Q, Yang T, Li Q K, Jia Q, Wang H F 2023 *Composites Part B* **263** 110833
- [55] Luo J S, Sun W T, Liang D S, Chan K C, Yang X S, Ren F Z 2023 *Acta Mater.* **243** 118503
- [56] Yin C H, Liang Y L, Liang Y, Li W, Yang M 2019 *Acta Mater.* **166** 208
- [57] Liu C, Li Z M, Lu W J, Bao Y, Xia W Z, Wu X X, Zhao H, Gault B, Liu C L, Herbig M, Fischer A, Dehm G, Wu G, Raabe D 2021 *Nat. Commun.* **12** 5518
- [58] Han H N, Lee C G, Oh C S, Lee T H, Kim S J 2004 *Acta Mater.* **52** 5203
- [59] Zhu R, Li S, Karaman I, Arroyave R, Niendorf T, Maier H J 2012 *Acta Mater.* **60** 3022
- [60] Kwok T W J, Dye D 2023 *Int. Mater. Rev.* **68** 1098
- [61] Zackay V F, Parker E R, Fahr D, Busch R 1967 *ASM Trans. Q.* **60** 252
- [62] Richman R H, Bolling G F 1971 *Metall. Trans.* **2** 2451
- [63] Parker E R, Zackay V F 1973 *Eng. Fract. Mech.* **5** 147
- [64] Jiménez Melero E, Van Dijk N H, Zhao L, Sietsma J, Offerman S E, Wright J P, Van Der Zwaag S 2009 *Acta Mater.* **57** 533
- [65] Sugimoto K I, Kobayashi J, Nakajima Y, Kochi T 2014 *Mater. Sci. Forum* **783** 1015
- [66] Wu Y, Zhou D Q, Song W L, Wang H, Zhang Z Y, Ma D, Wang X L, Lu Z P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506
- [67] Fu X L, Wang G, Wu Y, Song W L, Shek C H, Zhang Y, Shen J, Ritchie R O 2020 *Int. J. Plast.* **128** 102687
- [68] Wu G, Liu C, Yan Y Q, Liu S D, Ma X Y, Yue S Y, Shan Z W 2024 *Nat. Commun.* **15** 1223
- [69] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
- [70] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [71] Yang L, Miller M K, Wang X L, Liu C T, Stoica A D, Ma D, Almer J, Shi D L 2009 *Adv. Mater.* **21** 305
- [72] Shen J, Lu Z, Wang J Q, Lan S, Zhang F, Hirata A, Chen M W, Wang X L, Wen P, Sun Y H, Bai H Y, Wang W H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6718
- [73] Dong W X, Wu Z D, Ge J C, Liu S N, Lan S, Gilbert E P, Ren Y, Ma D, Wang X L 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 191901
- [74] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng., R* **74** 71
- [75] Zhang T, Inoue A 2004 *Mater. Sci. Eng., A* **375** 432
- [76] Wang J, Kaban I, Levytskyi V, Li R, Han J, Stoica M, Gumeniuk R, Nielsch K 2021 *J. Alloys Compd.* **860** 158398
- [77] Gu X J, Poon S J, Shiflet G J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 344
- [78] Nollmann N, Binkowski I, Schmidt V, Rösner H, Wilde G 2016 *Scr. Mater.* **111** 119
- [79] Zhou J, Wu Y, Jiang S H, Song W L, Huang H L, Mao H H, Wang H, Liu X J, Wang X Z, Lu Z P 2020 *Mater. Res. Lett.* **8** 23
- [80] Zhang Q S, Zhang H F, Zhu Z W, Hu Z Q 2005 *Mater. Trans.* **46** 730
- [81] Li F C, Liu T, Zhang J Y, Shuang S, Wang Q, Wang A D, Wang J G, Yang Y 2019 *Mater. Today Adv.* **4** 100027
- [82] Fan C, Inoue A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 46
- [83] Lee C M, Chae S W, Kim H J, Lee J C 2007 *Met. Mater. Int.* **13** 191
- [84] Kim H S, Hong S I 1999 *Acta Mater.* **47** 2059
- [85] Wang A D, Zhao C L, He A N, Men H, Chang C T, Wang X M 2016 *J. Alloys Compd.* **656** 729
- [86] Herzer G 1997 *Handb. Magn. Mater.* **10** 415
- [87] Wu Y, Dong Y Q, Yang M N, Jia X J, Liu Z H, Lu H, Zhang H J, He A N, Li J W 2022 *Metals* **12** 845
- [88] Jain I P, Lal C, Jain A 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 5133
- [89] Crivello J C, Dam B, Denys R V, Dornheim M, Grant D M, Huot J, Jensen T R, De Jongh P, Latroche M, Milanese C, Miléius D, Walker G. S, Webb C J, Zlotea C, Yartys V A 2016 *Appl. Phys. A* **122** 97
- [90] Huang L J, Wang Y X, Wu D C, Tang J G, Wang Y, Liu J X, Huang Z, Jiao J Q, Liu J Q 2014 *J. Power Sources* **249** 35
- [91] Au M 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 37
- [92] Zhang Y H, Wang P P, Bu W G, Yuan Z M, Qi Y, Guo S H 2018 *RSC Adv.* **8** 23353
- [93] Zhang Q A, Jiang C J, Liu D D 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 10709
- [94] Song L M, Li W, Wang G L, Zhang M H, Tao K Y 2007 *Catal. Today* **125** 137
- [95] Deng Y, Yang Y Y, Ge L Y, Yang W Z, Xie K N 2017 *Appl. Surf. Sci.* **425** 261
- [96] Wang P P, Wang J Q, Huo J T, Xu W, Wang X M, Wang G 2017 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **60** 076112
- [97] Zhao Y M, Chen Q J, Ji L, Wang K, Huang G S 2024 *React. Kinet. Mech. Catal.* **137** 1209
- [98] Zhang J, Qiao M, Li Y F, Shao Q, Huang X Q 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 39722
- [99] Ghobrial S, Kirk D W, Thorpe S J 2019 *Electrocatalysis* **10** 243

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

Research progress of crystalline-amorphous and amorphous-amorphous phase transformation behaviors^{*}

YANG Haiwang WU Ge[†]

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Center for Advancing Materials Performance from the Nanoscale (CAMP-Nano), Hysitron Applied Research Center in China (HARCC), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 21 September 2025; revised manuscript received 10 October 2025)

Abstract

Unlike traditional crystalline metals, amorphous alloys exhibit a distinctive atomic arrangement characterized by short-range order and long-range disorder. Consequently, they lack dislocations, grain boundaries and other traditional crystalline defects, thus demonstrating very high strength and hardness. However, their plastic deformation is highly localized into nanoscale shear bands, which readily leads to catastrophic fracture and results in very poor room-temperature ductility. Forming crystalline-amorphous or amorphous-amorphous dual-phase structure is an effective strategy to solve the problems of the brittleness and limited plasticity of amorphous alloys. On the one hand, such heterogeneous architectures promote the formation of multiple shear bands, thereby dissipating energy and redistributing stress; on the other hand, when the amorphous phase size is reduced below roughly 100 nm, the glassy phase can be deformed by homogeneous flow, and the interactions between nanoscale amorphous regions and dislocation activity in the crystalline phase are conducive to more uniform macroscopic plasticity. Mechanical loading, heat treatment, and other processing routes can induce the transformation from crystalline single-phase or amorphous states to crystalline-amorphous or amorphous-amorphous dual-phase structures, thereby enabling the simultaneous attainment of ultrahigh strength and significant uniform plastic deformation. The resulting dual-phase alloys can retain the unique properties of amorphous alloys. Accordingly, this review summarizes recent advances in crystalline-amorphous and amorphous-amorphous phase- transformation behaviors below.

1) Mechanical loading, such as friction and TRIP effects, can induce phase transformations. During frictional wear, materials experience large shear strains and stress concentrations; when combined with chemical reaction, these conditions can lead to the formation of crystalline-amorphous dual-phase structures at the surface. Under externally applied loads, phase transformations and microstructural reconfiguration occur; crystalline-amorphous and amorphous-amorphous TRIP effects become the primary mechanisms for energy dissipation, thereby delaying local stress concentration and improving ductility and fracture resistance.

2) Thermal annealing above the glass transition temperature commonly induces crystallization of amorphous alloys, leading to in-situ precipitation of nanocrystals within the amorphous matrix. By controlling the annealing temperature and time, the size and volume fraction of the precipitates can be regulated, and more refined heat-treatment paths can even induce amorphous-amorphous transformation.

3) Mixing enthalpy design and elemental partitioning play an important role in crystalline-amorphous and amorphous-amorphous phase behaviors. Elements with large negative mixing enthalpies tend to attract and enrich one another, whereas those with positive mixing enthalpies tend to repel; mechanical loading, thermal treatment and other external driving forces further promote atomic diffusion and elemental redistribution,

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52361165617, 52371162, 52271114), the Open Project of Yunnan Precious Metals Laboratory Co., Ltd, China (Grant No. YPML-20240502021), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. xtr052025018).

[†] Corresponding author. E-mail: gewuxjtu@xjtu.edu.cn

which mediate the formation of crystalline-amorphous and amorphous-amorphous dual-phase structures.

4) These unique structures endow crystalline-amorphous and amorphous-amorphous dual-phase alloys with excellent strength-ductility combinations as well as advantageous magnetic, hydrogen-storage, and catalytic properties. Future research should concentrate on three directions: I) establishing a thermodynamic design framework centered on mixing enthalpy to clarify how compositional changes affect phase stability; II) developing large-scale, and mass-producible routes for dual-phase materials; and III) designing application-oriented dual-phase alloy systems that are low-cost, simple to fabricate, and have long service lives, thereby accelerating their industrial deployment in energy, precision machinery, electronics and communications, aerospace, and biomedical fields.

Keywords: crystalline-amorphous, amorphous-amorphous, elemental partitioning, phase transformation

DOI: [10.7498/aps.75.20251298](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251298)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251298](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251298)

晶体-非晶与非晶-非晶相变行为研究进展

杨海旺 吴戈

Research progress of crystalline–amorphous and amorphous–amorphous phase transformation behaviors

YANG Haiwang WU Ge

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 020801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251298

CSTR: 32037.14.aps.75.20251298

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251298>

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

尺寸依赖的CoCrFeNiMn晶体/非晶双相高熵合金塑性变形机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of size dependent plastic deformation mechanism of CoCrFeNiMn crystalline/amorphous dual–phase high–entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221368>

序调控工程创制高频非晶基软磁材料研究进展

Research progress of ordered regulation engineering for developing high–frequency amorphous–based soft magnetic materials

物理学报. 2025, 74(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250585>

铁基非晶条带催化降解性能的退火晶化调控机理

Annealing crystallization control mechanism of catalytic degradation properties of Fe–based amorphous ribbons

物理学报. 2024, 73(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240249>

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>

La基非晶合金 β 弛豫行为: 退火和加载应变的影响

The β relaxation process of La–based amorphous alloy: Effect of annealing and strain amplitude

物理学报. 2023, 72(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222389>

原子级制造赋能非晶材料趋向性能极限

Atomic–level fabrication empowering amorphous materials to approach performance limits

物理学报. 2025, 74(16): 166104 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250862>