

专题: 无序合金的序调控

## 键合特征对金属玻璃弹性变形机制的影响\*

闫澳<sup>1)2) #</sup> 吴桢舵<sup>3) #</sup> 刘思楠<sup>4)</sup> 姚忠正<sup>1)2)</sup> 朱贺<sup>1)2) †</sup> 兰司<sup>1)2) ‡</sup>

1) (南京理工大学材料科学与工程学院/格莱特研究院, 南京 210094)

2) (南京理工大学, 先进纳米结构与功能材料江苏省高校重点实验室, 南京 210094)

3) (香港城市大学(东莞)材料科学与工程系, 东莞 523000)

4) (香港城市大学物理系, 香港 999077)

(2025年12月7日收到; 2026年1月3日收到修改稿)

金属玻璃变形行为的起源被认为是局域结构的重排, 但是变形过程中不同原子键和团簇类型带来的结构响应机制仍然不明. 我们使用同步辐射高能 X 射线全散射技术结合对分布函数分析方法原位研究了金属-类金属键体系与金属-金属键体系的金属玻璃拉伸变形过程中的局域结构演变. 结果表明, 在拉伸弹性应变状态下, 金属-金属键体系金属玻璃的短程和中程有序结构堆积密度均变得更加松散, 且结构趋于无序化. 在金属-类金属体系中, 虽然短程有序结构的堆积密度在应变作用下整体结构趋于松散, 但是局域原子键的协同重排使其短程有序结构有序度增加, 并且延伸至中程序尺度. 研究发现金属玻璃原子键的类型显著影响了原子间关联长度与局域结构有序度的变化, 进而影响微观结构的非均匀性与变形行为. 研究结果为揭示金属玻璃变形的微观结构起源提供了新的理解.

**关键词:** 金属玻璃, 原子键类型, 局域结构非均匀性, 对分布函数分析方法**DOI:** 10.7498/aps.75.20251679**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251679

## 1 引言

金属玻璃凭借其本征高强度、优越的弹性极限等特性引起了物理学、材料科学和工程领域研究人员极大的兴趣<sup>[1-11]</sup>. 据报道, 在没有晶体学缺陷(如位错或晶界)的情况下, 金属玻璃的屈服强度接近理想固体的理论强度<sup>[12]</sup>. 但是研究人员对其高强度以及异常大的弹性极限背后的微观结构起源仍然知之甚少. 对于晶体材料, 其屈服强度与派纳力(Peierls-Nabarro stress)相关联, 即位错运动的固有摩擦应力<sup>[13]</sup>. 由于缺乏晶体学缺陷, 金属玻璃的屈服强度被认为与弹性变形过程中的原子键类型

与局域结构的重排密切相关<sup>[4,14-17]</sup>. Inoue 等<sup>[18]</sup> 研究发现, 类金属 Si 的引入会显著地提升 Fe-Si-B 金属玻璃体系的弹性模量, 类金属原子与金属原子之间的强烈相互作用影响了拉伸断裂强度. Nandam 等<sup>[19]</sup> 通过对 Pd-Si 金属纳米玻璃力学行为研究, 发现纳米玻璃界面区域含有更多的 Pd-Pd 金属键, 降低了整体的弹性模量. Zhou 和 Wang<sup>[20]</sup> 研究了 Co-Cr-Mo-Nb-B 系金属玻璃, 并认为其优异的力学性能与金属-类金属间的共价键和杂化有关. 尽管学界目前建立了一些金属玻璃原子键类型与力学行为之间的关系, 但是不同原子键类型在弹性变形过程中的结构演变尚不明确. 因此, 了解金属玻璃在弹性变形过程中原子键类型与局域结构重

\* 国家自然科学基金(批准号: 52222104, 52573263)和广东省人才项目(批准号: 2024TQ08C536)资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: hezhu@njust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lansi@njust.edu.cn

排之间的关系,对于未来设计具有所需机械性能的金属玻璃至关重要.

本文选取  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  与  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  两种金属玻璃,分别作为金属-类金属键体系与金属-金属键体系的研究对象.由于弹性变形引起的金属玻璃内部结构演化的空间尺度、动态特性的分辨率要求超出常规表征技术的探测极限,而高能同步辐射 X 射线全散射技术凭借高亮度、高空间/时间分辨率及对局域结构的精准表征能力,为破解金属玻璃弹性变形行为与局域结构演变关联难题提供了有效手段 [3,4,21-25].本文通过拉伸载荷下的原位同步辐射高能 X 射线全散射技术,结合对分布函数分析方法,探究拉伸应变下原子键类型对局域结构重排的影响机制,为揭示金属玻璃变形的微观结构起源提供了新的实验支撑.

## 2 实验过程

### 2.1 样品制备

$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  与  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  母合金锭由高纯氩气气氛中熔化纯度超过质量分数为 99.99% 的单质原料混合物制备而成.母合金锭被翻转反复熔炼 6 次以确保合金锭成分均匀.

采用熔融纺丝法制备平均直径约 30  $\mu\text{m}$  的  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃微丝.具体过程如下:先将  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  母合金锭置于石英管中,以氧化硼为助熔剂,在 1423 K 高温下持续纯化 4 h 以上,并对提纯后的合金铸锭进行水淬处理.随后将预处理后的合金铸锭放入石英玻璃管底部,通过感应线圈加热,待温度升高使石英玻璃管底部逐渐软化后,从管内连续拉出玻璃包覆的金属丝材,同时利用喷嘴喷射的冷却水实现丝材快速凝固,并通过旋转辊收集玻璃包覆微丝.最终采用氢氟酸 (HF) 蚀刻去除玻璃包覆层获得非晶微丝.此外,通过熔融甩带法,制备宽约 1 mm,厚为 20—28  $\mu\text{m}$  的  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃条带.具体过程如下:首先将母合金铸锭放入一个下端开口的石英管中,并将石英管固定在铜辊上方感应线圈中.在氩气气氛中,通过感应线圈将母合金熔化,并将熔体喷射到高速旋转的铜辊上以获得金属玻璃条带样品.

### 2.2 原位同步辐射高能 X 射线全散射测试

原位同步辐射高能 X 射线全散射力学加载

测试实验是在美国阿贡国家实验室 (Argonne National Laboratory, ANL) 的先进光源 (advanced photon source, APS) 的 11-ID-C 束线站进行的. X 射线的能量为 105.7 keV. 高能 X 射线的光斑尺寸为 0.5 mm  $\times$  0.5 mm, 波长为 0.1173  $\text{\AA}$ . 使用 Linkam TST350 模块化力学试验机在单轴拉力下,对  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃微丝和  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃条带分别进行原位同步辐射拉伸测试,应变速率为  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . 图 1(a) 为原位同步辐射高能 X 射线力学加载测试实验的示意图.

使用 Perkin-Elmer 非晶硅探测器收集同步辐射全散射数据.利用 Fit2 D 软件对获得的二维衍射谱进行仪器参数和二氧化铈标样校正、屏蔽坏点并积分,获得全散射强度  $I(Q)$ .通过 PDFgetX2 软件对背景、斜入射、吸收、多次散射、荧光、Compton 散射和 Laue 校正以后得到静态结构因子  $S(Q)$  [26].  $S(Q)$  的第一尖锐衍射峰  $Q_1$  (first sharp diffraction peak, FSDP, 也称为主衍射峰) 的峰位通过一阶矩 (first moment) 方法来确定,其公式为

$$Q_1 = \frac{\sum S(Q) \cdot Q}{\sum S(Q)}, \quad (1)$$

其中,分子式是  $Q$  按强度加权的积分,分母式是峰的总面积,结果可表示重心位置.通过一阶矩反映峰的整体强度分布重心位置可以有效地避免峰形的不对称等原因带来的统计误差,从而获得相对准确的峰位值.二阶矩 (second moment) 描述的是第一尖锐衍射峰的强度分布相对于一阶矩的离散程度,其公式为

$$\sigma^2 = \frac{\int (Q - Q_1)^2 \cdot S(Q) dQ}{\int S(Q) dQ}. \quad (2)$$

通常情况下,  $Q_1$  的二阶矩与半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 具有对应关系 (如高斯峰形下,  $\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma$ ), 从而反映峰宽的信息 [27].

选取结构因子  $Q$  范围为 0—15  $\text{\AA}^{-1}$  的数据,对结构因子  $S(Q)$  进行 Fourier 变换,获得包含样品实空间信息的约化对分布函数  $G(r)$ :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ, \quad (3)$$

式中,散射波矢  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $r$  为距离,  $\theta$  为入射光束和散射光束之间散射角的一半,  $\lambda$  为 X 射线的

波长.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 倒易空间结构演变分析

图 1 为 Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>、Zr<sub>59</sub>(Cu<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)<sub>33</sub>Al<sub>8</sub> 金属玻璃变形过程中倒易空间的结构因子演变分析. 图 1(b) 为不同体系金属玻璃的结构因子  $S(Q)$  谱图, 没有任何晶化导致的布拉格峰的迹象, 证实了玻璃的非晶结构特征. 此外, 样品的  $S(Q)$  的第一尖锐衍射峰  $Q_1$  的位置因样品体系不同而异.  $Q_1$  的一阶矩和二阶矩的变化分别可以用来表征其峰位和峰宽 [27,28] 的演变规律, 主衍射峰  $Q_1$  的峰位和峰宽与玻璃/液体的密度和原子关联长度有关. 图 1(c) 表明了两种金属玻璃样品在拉伸应变过程中 (横坐标为实验测试获得的工程应变), 其  $Q_1$  峰位相对于初始态样品的变化量. 在拉伸载荷

下,  $Q_1$  峰位的演变均呈线性变化, 表明了样品的结构演变处于弹性阶段. 并且,  $Q_1$  峰位均下降, 表明金属玻璃的堆积密度降低、结构趋于疏松 [3,4,6]. 此外,  $Q_1$  峰位下降的斜率存在差异, 这很可能源于其原子键合对应力的响应程度不同. 由于拉伸力学装置在加载过程中可能存在旷量使得工程应变值存在误差, 为了获得相对准确的应变变化, 可以通过零应力  $Q_1^0$  和应力下  $Q_1^i$  的相对偏移来评估金属玻璃在应力下的弹性应变  $\varepsilon_i$ , 公式如下 [22]:

$$\varepsilon_i = Q_1^0/Q_1^i - 1. \quad (4)$$

图 1(d) 为应变过程中不同体系金属玻璃  $Q_1$  的 second moment 相对于初始态样品的变化量. 可以显著观察到 Zr<sub>59</sub>(Cu<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)<sub>33</sub>Al<sub>8</sub> 金属玻璃  $Q_1$  的峰宽在变形过程中持续呈增大趋势, 而 Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> 样品存在异常显著降低的点, 这可能受数据质量影响, 但整体的峰宽变化并不明显. 大的峰宽

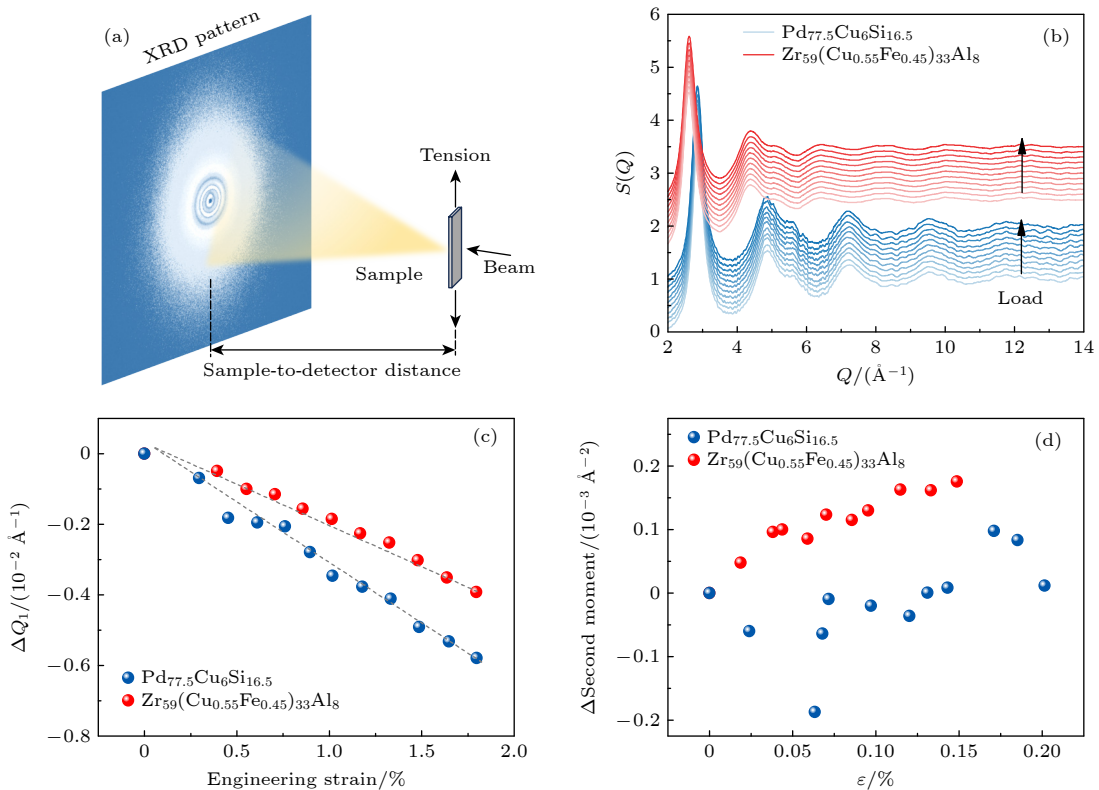


图 1 Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> 与 Zr<sub>59</sub>(Cu<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)<sub>33</sub>Al<sub>8</sub> 金属玻璃变形过程中倒易空间的结构因子演变分析 (a) 原位同步辐射高能 X 射线力学加载测试实验示意图; (b) 金属玻璃结构因子  $S(Q)$  谱图; (c) 变形过程中金属玻璃  $S(Q)$  的  $Q_1$  峰位相对于初始态样品的变化量; (d) 变形过程中  $Q_1$  的峰宽值相对于初始态样品的变化量

Fig. 1. Structural evolution analysis of Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> and Zr<sub>59</sub>(Cu<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)<sub>33</sub>Al<sub>8</sub> metallic glasses in reciprocal space during deformation: (a) Schematic diagram of *in-situ* mechanical loading test under high-energy synchrotron radiation; (b) structural factor  $S(Q)$  spectra of metallic glasses during deformation; (c) difference of peak position values of  $Q_1$  relative to the as-cast sample during deformation; (d) difference of peak width values of  $Q_1$  relative to the as-cast sample during deformation.

表明了原子关联长度较弱, 结构空间相干性衰减较快. 与  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$  金属玻璃相比较,  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  金属玻璃在变形过程中, 原子的关联长度变化可能被抑制. 这两种不同类型金属玻璃的  $S(Q)$  第一衍射峰, 其峰位与峰宽呈现显著变化差异, 这一现象暗示弹性应变下二者的局域结构重排机制可能存在不同.

### 3.2 短-中程有序结构演变分析

为了探究这两种金属玻璃弹性变形的原子尺度结构起源, 通过对  $Q(S(Q)-1)$  进行快速 Fourier 变换得到了两种金属玻璃未变形样品和变形样品的约化对分布函数  $G(r)$ (图 2). 这能够揭示初始态样品和变形样品的短-中程有序结构在实空间中的演变. 我们使用指数衰减函数  $f(r) = A \cdot \exp(-r/\xi)$  来估计  $G(r)$  中峰高的降低趋势 [6,29], 从而获得金属玻璃从短程序到更长程尺度的有序度的变化 [8]. 拟合过程中, 提取各配位壳层对应的峰高与径向距离  $r$ , 采用指数衰减函数拟合以获取该组数据的指数因子  $\xi$ . 其中指数因子  $\xi$  用于表征结构有序度的衰减速率, 较大的  $\xi$  值意味着更相关或者更有序的结构. 图 2(a) 可以观察到  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  金属玻璃初始态的  $\xi$  值为 2.82, 而变形后增大至 2.91, 这表明变形后结构有序度能够延伸到更高的原子壳层. 这与我们之前在  $Pd_{32}Si_{18}$  金属玻璃拉伸过程中发现的结构演变规律一致, 拉伸变形可使 Pd-基金属玻璃的结构变得更有序 [3]. 图 2(b) 观察到,  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$  金属玻璃变形后  $G(r)$  的  $\xi$  值变小, 从 3.42 降低至 3.38. 这表明有序结构的关联程度衰减, 与  $S(Q)$  的  $Q_1$  峰宽分析一致.

为了进一步获得更加详细的结构演变信息, 我们对  $G(r)$  进行变换得到的径向分布函数  $T(r)$  进行分析, 以获得变形过程中近邻原子配位壳层信息 [30]. 其转变公式如下:

$$T(r) = 4\pi\rho_0 r + G(r) = \sum_i \sum_{j \leq i} 4\pi\rho_{ij}(r)w_{ij}, \quad (5)$$

其中,  $\rho_{ij}(r)$  代表  $i$ - $j$  原子对的局部对密度函数,  $i$  和  $j$  代表第  $i$  和第  $j$  个原子.  $w_{ij}$  是  $i$ - $j$  原子对的权重 [14,31,32]:

$$w_{ij} = 2c_i c_j b_i b_j / b_2, \quad i \neq j, \quad (6)$$

$$w_{ij} = c_i^2 b_i^2 / b_2, \quad i = j, \quad (7)$$

其中,  $c_i$  是  $i$  原子的成分占比,  $b_i$  是其原子散射因子,  $\langle b \rangle = \sum_i c_i b_i$  是平均散射长度. 对于理想状态下各向同性系统如金属玻璃,  $T(r)$  的峰形更遵循高斯分布 [33], 因此可以使用两个 Gaussian 函数对  $T(r)$  的第一峰进行分峰拟合, 从而获取不同体系金属玻璃在变形过程中最近邻原子对的信息. 对于  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  金属玻璃, 径向分布函数曲线的第一壳层 R1 可能包含 Pd-Pd, Pd-Cu, Pd-Si, Cu-Cu, Cu-Si 和 Si-Si 最近邻原子对, 左侧强度较低的峰位为 Pd-Si 最近邻原子对所在位置. 同步辐射数据探测到的 Si-Si 最近邻原子对权重  $w_{ij}$  占比约为 0.3%, Cu-Cu 最近邻原子对权重  $w_{ij}$  占比约为 0.2%, Cu-Si 最近邻原子对权重  $w_{ij}$  占比约为 0.5%, 因此不对以上权重  $w_{ij}$  占比极小的原子对进行讨论. Pd-Cu 的权重  $w_{ij}$  占比约为 7.9%, Pd-Pd 的权重  $w_{ij}$  占比约为 80.7%, Pd-Si 的权重  $w_{ij}$  占比约为 10.4%. 根据散射强度的贡献与原子对理论

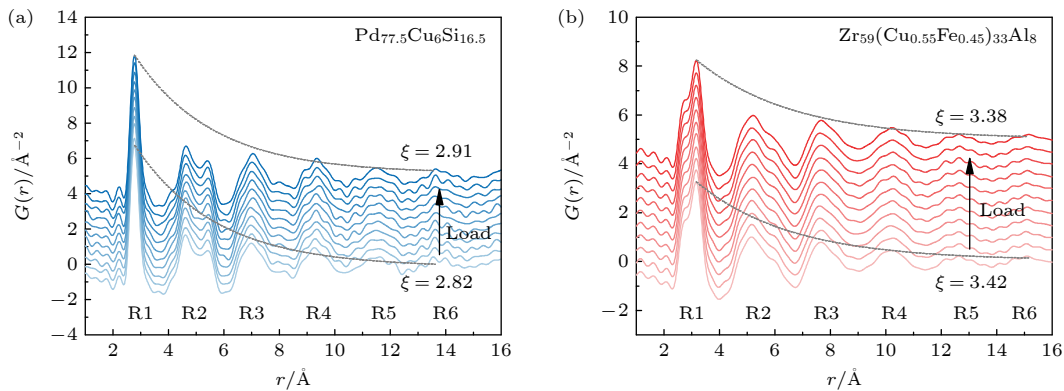


图 2 金属玻璃变形过程中的约化对分布函数  $G(r)$  以及变形前后指数衰减函数拟合结果, 拟合曲线用黑色虚线表示 (a)  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ ; (b)  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$

Fig. 2. Reduced pair distribution function  $G(r)$  of metallic glasses during deformation: (a)  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ ; (b)  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$ .

键长 (原子对理论键长见表 1), Pd-Cu 的权重占比小, 且原子对理论键长与 Pd-Pd 相差不大, 在径向分布函数第一壳层的峰形中难以将其区分. 因此, 将  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  的  $T(r)$  的第一峰进行分峰拟合为 Pd-(Pd, Cu), Pd-Si 两个部分. 对于  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃, Cu 与 Fe 的原子半径相近, 在径向分布函数的第一峰贡献上同样难以区分, 并且由于 Zr-Al, Cu-Al, Fe-Al 和 Al-Al 原子对的权重  $w_{ij}$  占比分别为 4.3%, 1.0%, 0.7%, 0.1%,

表 1 金属玻璃最近邻原子对的理论键长与权重<sup>[32,34]</sup>

Table 1. Theoretical bond lengths and weights of the nearest-neighbor atomic pairs in metallic glasses<sup>[32,34]</sup>.

$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$			$\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$		
$i-j$	$R_{ij}^0/\text{\AA}$	$w_{ij}$	$i-j$	$R_{ij}^0/\text{\AA}$	$w_{ij}$
Pd—Pd	2.82	0.807	Zr—Zr	3.16	0.489
Pd—Si	2.43	0.104	Zr—Cu	2.85	0.218
Pd—Cu	2.69	0.079	Zr—Fe	2.85	0.160
Si—Cu	2.3	0.005	Zr—Al	3.01	0.043
Si—Si	2.04	0.003	Cu—Cu	2.54	0.024
Cu—Cu	2.56	0.002	Cu—Fe	2.54	0.036
			Cu—Al	2.70	0.010
			Fe—Fe	2.54	0.013
			Fe—Al	2.7	0.007
			Al—Al	2.86	0.001

不对以上权重占比极小的原子对进行讨论分析. 因此, 将该合金的第一峰分峰为 Zr-(Fe, Cu)(37.8%) 与 Zr-Zr(48.9%) 两个部分. 在拟合的过程中, 将原子对的键长可变范围保持在 0.1  $\text{\AA}$  以内, 以保证可用的拟合结果. 不同应变变量下  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  与  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃  $T(r)$  第一峰的拟合结果, 分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示.

图 3(c) 和图 3(d) 呈现了变形过程中, 通过径向分布函数  $T(r)$  第一峰分峰拟合获得的各原子对键长随应变量的演变规律, 并以未变形状态的数据为基准进行差值分析. 可以观察到在  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  样品中, Pd-(Pd, Cu) 原子对的键长在拉伸载荷下变得更长, 而 Pd-Si 原子对的键长逐步收缩. 而在  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  中, Zr-Zr 和 Zr-Cu/Zr-Fe 均响应了拉伸载荷下的应变, 键长变得更大. 并且, 与之前的研究类似, 大原子半径的 Zr—Zr 键的响应更加强烈<sup>[31,35,36]</sup>. 这种金属-金属键与金属-类金属键相反的变化趋势, 可能归因于 Pd-Si 原子对之间的键合是部分共价的, 相较于共价键, 柔性的金属键更容易受到外加载荷的影响<sup>[19]</sup>. 因此, 在拉伸外部载荷下导致的宏观弹性变形可能在局域结构上会选择性地由金属键主导的原子团簇来承担. 这导致了金属键键长的显著增

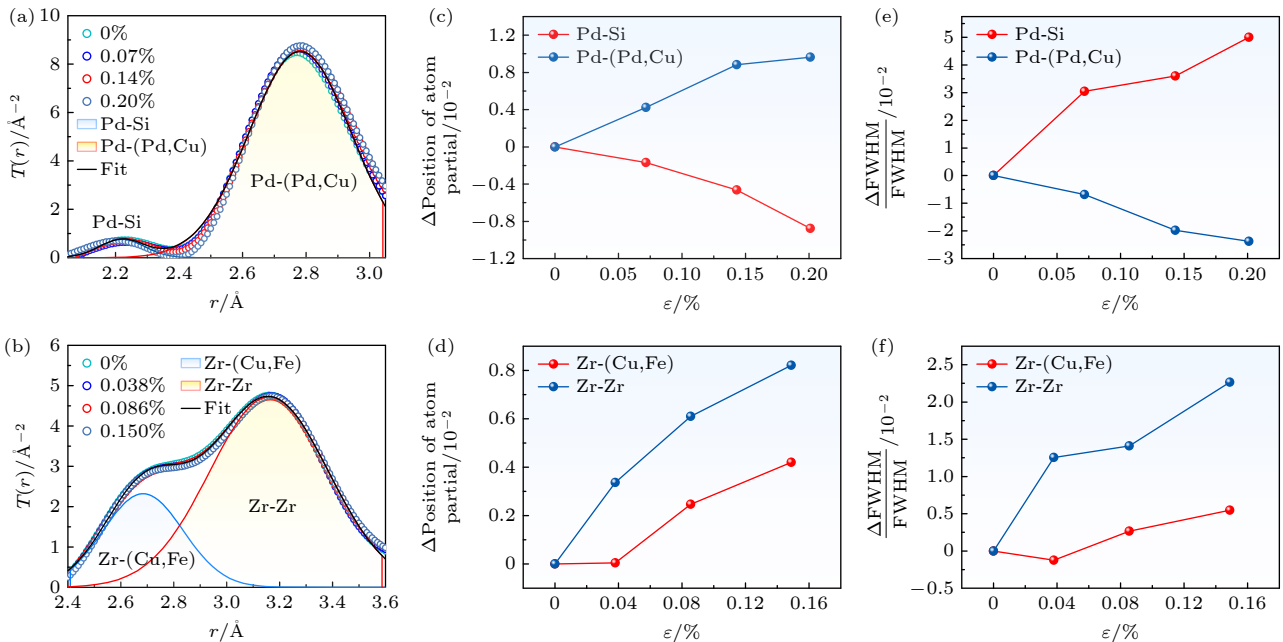


图 3 金属玻璃  $T(r)$  曲线的 Gaussian 分峰拟合与统计结果 (a)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  拟合; (b)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  拟合; (c)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  和 (d)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  原子对键长的变化; (e)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  和 (f)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  原子对分峰的 FWHM 变化

Fig. 3. Gaussian deconvolution fitting and statistical results of the  $T(r)$  curves of metallic glasses: (a) Fitting results of  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ ; (b) fitting results of  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$ ; (c)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  and (d)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  variations in atomic pair bond lengths; (e)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  and (f)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  variations of atomic pair sub-peaks in FWHM.

加, 而共价键原子对为了维持整体结构的稳定性, 反而可能会发生键长的收缩以“抵抗”变形. 图 3(e) 和图 3(f) 描述了变形过程中, 不同的原子对分峰半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 变化的归一化分析. 结果表明, 随着应变的增大, Pd-Si 金属-类金属键的分峰 FWHM 变得更大, 而 Pd-(Pd, Cu) 金属-金属键分峰 FWHM 减小, 峰形变得锐化. 在  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$  金属玻璃中, Zr-Zr, Zr-(Cu, Fe) 两种金属-金属键在拉伸载荷下 FWHM 均增大.

Srolovitz 等<sup>[37]</sup> 表明, 径向分布函数中峰的锐化与原子水平静水应力分布方差  $\langle P^2 \rangle$  的减小有关. 由于金属玻璃本身的非均匀性特性, 其局域结构中存在着原子排列相对稀疏、局部密度比周围更小的低密度区域. 在未变形状态时, 这些区域的静水应力  $P$  通常较低<sup>[38]</sup>. 在金属-金属键体系中可能随着应变过程平均静水应力  $P$  增加, Zr-Zr 与 Zr-Cu 原子对键长的增大使得“低密度”区域扩张, 导致应变过程中总体的  $P$  变得更加不均匀. 而对于金属-类金属体系, 从上述推测的 Pd-(Cu, Pd) 与 Pd-Si 结构重排特点, Pd-Si 原子对的键长变小可能使得以 Pd 原子为中心的团簇周围的局部  $P$  更接近总体平均值, 从而减少  $\langle P^2 \rangle$  并导致观察到的 Pd-(Pd, Cu) 分峰的锐化. 并且, Pd-(Pd, Cu) 的分峰是第一峰的主要贡献来源, 因此这也主导了最近邻壳层的锐化.

金属玻璃的对分布函数第一壳层描述了最近邻原子团簇特征, 而中程序尺度上的原子配位壳层则描述原子团簇的堆积方式或连通性<sup>[2,4,39]</sup>. 为进一步探究金属玻璃变形过程中程序尺度上的结构重排特征, 我们对  $G(r)$  的 R1(代表短程序) 和 R3(代表中程序) 壳层在应变下的峰位变化进行统计. 图 4(a) 和图 4(b) 可以观察到,  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  和  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$  的 R1 和 R3 峰位在弹性阶段均向高  $r$  部分移动, 而在 R3 中程序尺度上具有更强烈的响应. 在单轴压缩和拉伸测试的其他金属玻璃体系中也报道了类似现象<sup>[22,38,40]</sup>. Ma 等<sup>[1]</sup> 认为, 短程序结构基本上是以溶质为中心的团簇, 周围环绕着原子距离为  $<5 \text{ \AA}$  的溶剂原子, 而中程序结构则是由相互连接的较小团簇组成的超团簇结构, 原子距离为  $>5 \text{ \AA}$ . 短程序结构代表非常强的溶质-溶剂键, 而中程序结构则通常是较弱的溶剂-溶剂键, 与更刚性短程序结构相比, 中程序结构具

有更强烈的弹性变形响应能力, 因此在经历弹性变形时会发生更显著的结构重排.

此外, 对分布函数不同壳层的积分强度反映了从短程序到中程序尺度上的有序性. 对  $G(r)$  不同壳层的积分强度, 采用初始态样品的对应值进行归一化分析. 如图 4(c) 所示,  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  样品  $G(r)$  的第一峰 R1 积分强度在应变过程中整体趋势增大, 这表明短程序壳层在拉伸载荷下发生了有序化. 通过上述对短程序结构演变分析, 这种有序化可能与 Pd-Si 金属-类金属原子键与 Pd-(Pd, Cu) 金属键的结构重排有关. R3 的积分强度呈现先增大后减小的趋势, 且其增大趋势弱于短程序. 进一步对 R6 数据进行统计后发现, 在更大的中程序尺度上, 材料经拉伸应变后整体变得更加无序. 在图 4(d) 中,  $Zr_{59}(Cu_{0.55}Fe_{0.45})_{33}Al_8$  不同壳层的积分强度在应变过程中均呈下降趋势. 其中, R1 与 R3 壳层的演变规律差异小, 下降趋势较为缓和, 而 R6 壳层的积分强度则显著下降, 整体结构趋于无序. 对比这两种样品的演变规律可以发现, 在拉伸载荷应变下引起了从短程序到中程序尺度的结构重排, 在更高壳层上的结构无序化响应更剧烈. 而对于  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  金属-类金属体系, 在短程序尺度至中程序尺度上具有有序向无序转变的特征. 这也解释了其中短程有序的显著增强可能是导致图 2(a) 中指数因子  $\xi$  增大的原因.

目前已经被广泛接受的是, 金属玻璃弹性应变下短程有序与中程有序结构是承载变形的主要结构单元<sup>[41-43]</sup>. 但是, 弹性应变下原子级结构演变的规律仍然存在争议. Poulsen 等<sup>[22]</sup> 认为中程序结构随应变剧烈变化显著强于短程序, 主导了宏观弹性模量. 而 Hufnagel 等<sup>[38]</sup> 则认为短程序与中程序尺度上的刚度差异, 可以归因于最近邻配位环境中较小部分原子的拓扑重排效应, 并不需要在较长尺度上引发显著的结构重排. 这种矛盾的结构演变差异可能源于  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$  和  $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$  不同合金体系的短程序键合类型差异导致的短-中程序的非均匀应变. 在金属-金属键体系的金属玻璃中, Luo 等<sup>[25]</sup> 发现短程序原子团簇之间连接模式的改变主导了中程序结构簇在不同应力状态下的演化和重构, 并且通过短程序原子团簇的键角和键长的协调变化来适应拉伸或压缩应变. 其中, 短程序尺度不同原子对键合的应变响应显著影响了原子级结构演变与宏观变形行为. 然而, 目前对于金属-类

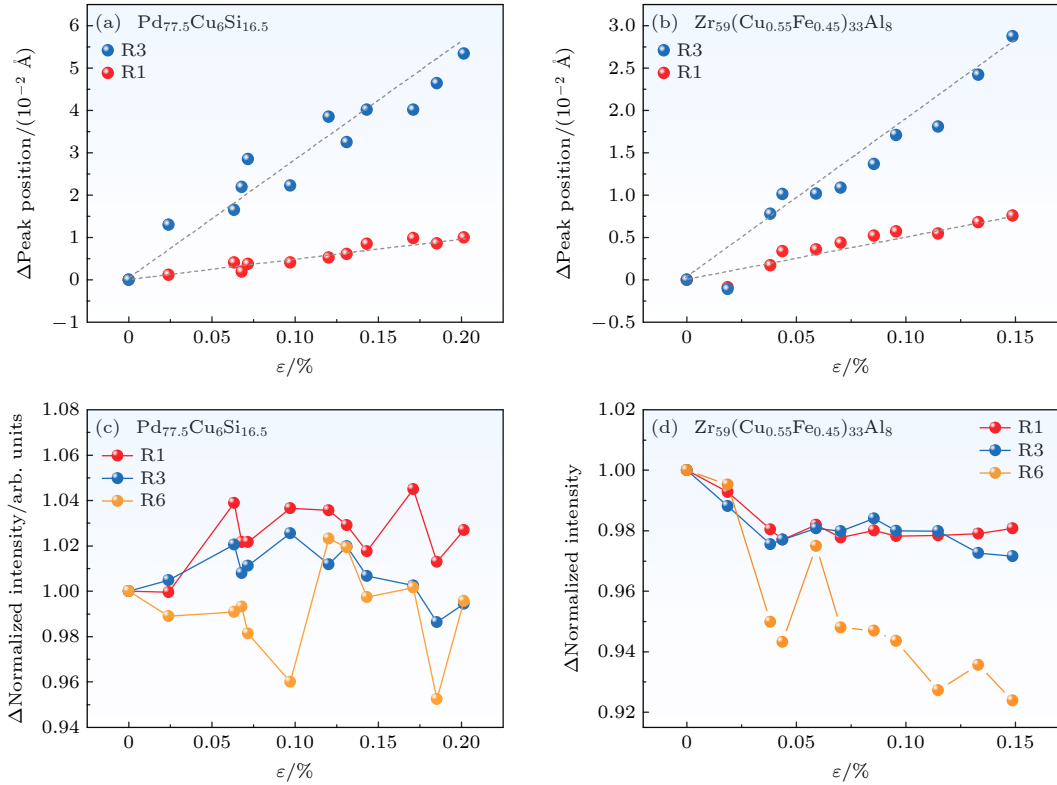


图 4 金属玻璃变形过程中的约化对分布函数  $G(r)$  的统计结果 (a)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  和 (b)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  不同原子壳层的峰位变化; (c)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  和 (d)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  不同原子壳层的积分强度变化

Fig. 4. Statistical results of the reduced pair distribution function  $G(r)$  for metallic glasses during deformation: (a)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  and (b)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  with difference in peak positions of different atomic shells; (c)  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  and (d)  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  with variations in integrated intensity of different atomic shells.

金属键金属玻璃体系变形行为的原子结构起源研究较少. 已有研究表明短程有序尺度上金属与类金属原子间的强相互作用主导了金属玻璃的杨氏模量, 但对于变形过程中金属-金属键与金属-类金属键键合类型差异与局域结构演变的关联机制仍然不明<sup>[18]</sup>. 我们的研究表明, 短程序结构键合特征对于应变下短-中程序结构有序性演变产生了显著的影响, 并且这由金属-类金属键与金属-金属键原子对之间的协同重排主导. 研究结果为原子键合特征对金属玻璃弹性变形局域结构的影响提供了新的理解.

## 4 结 论

本文以  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  与  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃为对象, 原位研究了金属-类金属键与金属-金属键体系在拉伸应变过程的短程序至中程序尺度的原子结构演变. 研究发现, 金属-类金属键的  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃在应变过程中结构的原

子关联长度的衰减被抑制, 其原因在于 Pd—Si 类金属键与 Pd—(Pd, Cu) 金属键的协同重排使得短程序结构有序化. 并且这种有序化的影响延伸到了中程序尺度, 在更大应变及更高的原子壳层结构趋于向无序转变. 与之不同的是, 金属-金属键体系  $\text{Zr}_{59}(\text{Cu}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{33}\text{Al}_8$  金属玻璃的短-中程序结构在拉伸应变下都趋于松散无序, 原子关联长度显著地减弱. 而两者类似的是, 由于原子壳层的刚度差异, 中程序尺度的原子壳层的结构响应更显著. 本研究揭示了弹性拉伸应变下金属-类金属键与金属-金属键的键型差异对原子结构响应的影响机制, 将有助于将金属玻璃的局域原子结构与其力学性能关联, 为理解金属玻璃变形的微观结构起源提供新的视角.

## 参考文献

- [1] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Clausen B, Brown D W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 085501
- [2] Lan S, Zhu L, Wu Z D, Gu L, Zhang Q H, Kong H H, Liu J

- Z, Song R Y, Liu S N, Sha G, Wang Y G, Liu Q, Liu W, Wang P Y, Liu C T, Ren Y, Wang X L 2021 *Nat. Mater.* **20** 1347
- [3] Liu S N, Wang L F, Ge J, Wu Z D, Ke Y B, Li Q, Sun B A, Feng T, Wu Y, Wang J T, Hahn H, Ren Y, Almer J D, Wang X L, Lan S 2020 *Acta Mater.* **200** 42
- [4] Liu S N, Dong W X, Ren Z Q, Ge J C, Fu S, Wu Z D, Wu J, Lou Y, Zhang W T, Chen H C, Yin W, Ren Y, Neufeind J, You Z S, Liu Y, Wang X L, Lan S 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **159** 10
- [5] Pan J, Ivanov Yu P, Zhou W H, Li Y, Greer A L 2020 *Nature* **578** 559
- [6] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30
- [7] Wu Y, Song W L, Zhou J, Cao D, Wang H, Liu X J, Lü Z P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176111 [吴渊, 宋温丽, 周捷, 曹迪, 王辉, 刘雄军, 吕昭平 2017 物理学报 **66** 176111]
- [8] Lan S, Wu Z, Wei X, Zhou J, Lu Z, Neufeind J, Wang X L 2018 *Acta Mater.* **149** 108
- [9] 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
- [10] Li B, Yan M, Wen J, Lou Y, Zhou X, Chen S, Lan S, Feng T 2025 *Small* **21** e09564
- [11] Tan L, Yao Z, Huang J, Lou Y, Zhao Y, Zhu X, Liu S, Zeng J, Zhu H, Lan S 2025 *J. Mater. Chem. A* **13** 12065
- [12] H S Chen 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 353
- [13] Kamimura Y, Edagawa K, Takeuchi S 2013 *Acta Mater.* **61** 294
- [14] Tong X, Wang G, Stachurski Z H, Bednarčík J, Mattern N, Zhai Q J, Eckert J 2016 *Sci. Rep.* **6** 30876
- [15] Dmowski W, Egami T 2007 *J. Mater. Res.* **22** 412
- [16] Bian X, Şopu D, Wang G, Sun B, Bednarčík J, Gammner C, Zhai Q, Eckert J 2020 *NPG Asia Mater.* **12** 59
- [17] Bian X, Wang G, Wang Q, Sun B, Hussain I, Zhai Q, Mattern N, Bednarčík J, Eckert J 2017 *Mater. Res. Lett.* **5** 284
- [18] Inoue A, Chen H S, Krause J T, Masumoto T, Hagiwara M 1983 *J. Mater. Sci.* **18** 2743
- [19] Nandam S H, Adjaoud O, Schwaiger R, Ivanisenko Y, Chellali M R, Wang D, Albe K, Hahn H 2020 *Acta Mater.* **193** 252
- [20] Zhou Y, Wang T 2024 *J. Mater. Res. Technol.* **30** 256
- [21] Dong J, Peng H, Wang H, Tong Y, Wang Y, Dmowski W, Egami T, Sun B, Wang W, Bai H 2023 *Nat. Phys.* **19** 1896
- [22] Poulsen H F, Wert J A, Neufeind J, Honkimäki V, Daymond M 2005 *Nat. Mater.* **4** 33
- [23] Im S, Wang Y, Zhao P, Yoo G H, Chen Z, Calderon G, Abbasi Gharacheh M, Zhu M, Licata O, Mazumder B, Muller D A, Park E S, Wang Y, Hwang J 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 115604
- [24] Shen J, Cornet A, Ronca A, Pineda E, Yang F, Garden J L, Moiroux G, Vaughan G, di Michiel M, Garbarino G, Westermeier F, Goujon C, Legendre M, Liu J, Cangialosi D, Ruta B 2025 *Sci. Adv.* **11** eadz7406
- [25] Luo S, Khong J C, Huang S, Yang G, Mi J 2024 *Acta Mater.* **272** 119917
- [26] Qiu X, Thompson J W, Billinge S J L 2004 *J. Appl. Crystallogr.* **37** 678
- [27] Dong W, Ge J, Ke Y, Ying H, Zhu L, He H, Liu S, Lu C, Lan S, Almer J, Ren Y, Wang X L 2020 *J. Alloys Compd.* **819** 153049
- [28] Lan S, Blodgett M, Kelton K F, Ma J L, Fan J, Wang X L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 211907
- [29] Ryu C W, Egami T 2021 *Phys. Rev. E* **104** 064109
- [30] Egami T, Billinge S J L 2003 *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Kiddington, Oxford, UK Boston: Pergamon) pp3–404
- [31] Stoica M, Das J, Bednarčík J, Franz H, Mattern N, Wang W H, Eckert J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013522
- [32] Ma D, Stoica A D, Yang L, Wang X L, Lu Z P, Neufeind J, Kramer M J, Richardson J W, Proffen Th 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211908
- [33] Dimitrov D A, Röder H, Bishop A R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 014303
- [34] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [35] Shakur Shahabi H, Scudino S, Kaban I, Stoica M, Rütt U, Kühn U, Eckert J 2015 *Acta Mater.* **95** 30
- [36] Huang Y, Khong J C, Connolley T, Mi J 2014 *Int. J. Plast.* **60** 87
- [37] Srolovitz D, Egami T, Vitek V 1981 *Phys. Rev. B* **24** 6936
- [38] Hufnagel T C, Ott R T, Almer J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064204
- [39] Ding J, Ma E, Asta M, Ritchie R O 2015 *Sci. Rep.* **5** 17429
- [40] Dmowski W, Iwashita T, Chuang C P, Almer J, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 205502
- [41] Tong X, Wang G, Bednarčík J, Jia Y D, Hussain I, Yi J, Stachurski Z H, Zhai Q J 2018 *Mater. Sci. Eng. A* **721** 8
- [42] Wang L, Zhao Y, Wang L, Nie Z, Wang B, Xue Y, Zhang H, Fu H, Brown D E, Ren Y 2018 *Scr. Mater.* **149** 112
- [43] Feng S D, Chan K C, Zhao L, Pan S P, Qi L, Wang L M, Liu R P 2018 *Mater. Des.* **158** 248

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys

# Influence of bonding characteristics on elastic deformation mechanism of metallic glasses\*

YAN Ao<sup>1)2)#</sup> WU Zhenduo<sup>3)#</sup> LIU Sinan<sup>4)</sup> YAO Zhongzheng<sup>1)2)</sup>  
ZHU He<sup>1)2)†</sup> LAN Si<sup>1)2)‡</sup>1) (*Gleiter Institute, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)2) (*Key Laboratory of Advanced Nano Structures and Functional Materials Jiangsu Province Universities, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)3) (*Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong (Dongguan), Dongguan 523000, China*)4) (*Department of Physics, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*)

( Received 7 December 2025; revised manuscript received 3 January 2026 )

## Abstract

The deformations of metallic glasses are generally attributed to the rearrangements of local structures; however, the structural response mechanisms induced by different atomic bond types and cluster motifs during deformation remain unclear. To establish the correlation mechanism between atomic bonding characteristics and local structural evolution during metallic glass deformation, we employ pair distribution function (PDF) analysis of *in-situ* synchrotron high-energy X-ray total scattering to investigate the local structural evolutions of metallic glasses with Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> metal-metalloid (M-Met) and Zr<sub>59</sub>(Cu<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)<sub>33</sub>Al<sub>8</sub> metal-metal (M-M) bonding during tensile deformation. Under elastic tensile strain, an M-M system exhibits reduced packing density in both short-range order (SRO) and medium-range order (MRO), and this process is dominated by the medium-range ordered structure, with the overall structure tending to disordering. By contrast, although the overall packing density of SRO and MRO in an M-Met system tends to decrease under strain, cooperative rearrangement of local bonds increases the SRO and this ordering extends to the MRO regime. It is found that the bond type significantly affects the changes in interatomic correlation length and local order, thereby modulating microstructural heterogeneity and deformation behavior. These results provide new insight into the microstructural origins of deformation behavior in metallic glasses.

**Keywords:** metallic glasses, atomic bond types, local structural heterogeneity, pair distribution function analysis

DOI: [10.7498/aps.75.20251679](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251679)CSTR: [32037.14.aps.75.20251679](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251679)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52222104, 52573263) and the Guangdong Talent Program, China (Grant No. 2024TQ08C536).

# These authors contributed equally.

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

‡ Corresponding author. E-mail: [lansi@njust.edu.cn](mailto:lansi@njust.edu.cn)

## 键合特征对金属玻璃弹性变形机制的影响

闫澳 吴桢舵 刘思楠 姚忠正 朱贺 兰司

### Influence of bonding characteristics on elastic deformation mechanism of metallic glasses

YAN Ao WU Zhenduo LIU Sinan YAO Zhongzheng ZHU He LAN Si

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 040805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251679

CSTR: 32037.14.aps.75.20251679

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251679>

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

软硬相序构金属玻璃中的剪切带行为

Shear banding behavior in soft-hard phase ordered metallic glasses

物理学报. 2025, 74(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250845>

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>

FeZrB基金属玻璃的强脆转变行为及其对玻璃形成能力的影响机制

Fragile-to-strong transition of FeZrB-based metallic glass and its influence on glass-forming ability

物理学报. 2025, 74(19): 196402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250889>

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

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

物理学报. 2025, 74(16): 166102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250584>

Pd基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为

Dynamic relaxation characteristics and stress relaxation behavior of Pd-based metallic glass

物理学报. 2022, 71(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212025>

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>