

Pd-Ni-P 金属玻璃中异常的玻璃化转变行为*

任疆^{1) #} 于鹏飞^{2) #} 曾龙²⁾ 高权^{1) †} 夏明许^{1) ‡}

1) (宁夏大学材料与新能源学院, 银川 750001)

2) (上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

(2025 年 12 月 17 日收到; 2026 年 3 月 4 日收到修改稿)

金属玻璃的结构稳定性是阻碍其应用的重要基础性问题之一,“重入玻璃转变”为金属玻璃结构弛豫提供低能量稳定态有望提升结构稳定性. 本研究以 Pd-Ni-P 系金属玻璃为研究对象,采用差示扫描量热法与同步辐射技术相结合的研究手段,研究不同成分下加热导致的非晶合金中出现的转变行为,分析重入玻璃转变的原子结构机理. 综合分析表明,在 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的 DSC 曲线中,玻璃化转变温度 (T_g) 与结晶温度 (T_c) 之间出现异常放热峰,峰值温度分别为 611 K 和 601 K;同步辐射 X 射线衍射结果显示,转变过程中未出现结晶衍射峰,但结构因子 $S(Q)$ 的峰强显著提升(如 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰强增幅达 29%),半峰宽明显减小(如 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的半峰宽降幅为 24%),证实非晶合金的短程至中程结构的顶点共享比例增大、边共享比例减小,原子结构有序性显著增强. 通过结合热学分析与结构表征结果,本研究揭示了重入玻璃转变过程中伴随的原子结构有序化,深化了对该现象微观机制的理解,同时也为超稳定性金属玻璃的设计提供了理论参考.

关键词: 金属玻璃, 重入玻璃转变, 同步辐射, 局部结构有序**DOI:** 10.7498/aps.75.20251731**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251731

1 引言

金属玻璃 (metallic glass, MG) 因其独特的原子结构 (缺乏长程周期性排列),一直是凝聚态物理和材料科学研究的前沿^[1]. 这种特殊结构赋予了金属玻璃诸多卓越性能,例如高强度、优异的耐腐蚀性和显著的软磁性^[2-7]. 研究发现,金属玻璃的独特结构表现为固有的“结构异质性”(structural heterogeneity),其根源在于低温过冷液体中空间动力学不均匀性^[8-10]. 结构异质性可以理解为紧密堆积的原子团簇与松散堆积的“缺陷”区域的组合,与金属玻璃的结构弛豫^[11,12]、再生^[13]和变形行为^[14]等

密切相关,在外界条件的影响下容易发生结构失稳,从而影响其物理性能. 近年来,在物理气相沉积法制备的有机体系中发现一类新型材料——超稳定玻璃^[15]. 与传统的、通过熔体快冷制备的同成分玻璃相比,超稳定玻璃展现出更高的稳定性,具体表现为更高的玻璃化转变温度和更缓慢的弛豫动力学. 金属玻璃体系,如 Zr-Cu-(X)^[16-18] 系列、Ce 基^[19] 系列,也已成功合成了超稳定金属玻璃. 鉴于其在解决玻璃材料基础问题 (如结构弛豫和结晶^[20]) 方面的潜力,以及克服传统金属玻璃实际应用技术瓶颈方面的巨大潜力,超稳定金属玻璃受到了广泛关注^[21].

传统玻璃材料认为可能存在着多种能量状态,而超稳定金属玻璃则被认为是处于远低于传统金

* 国家自然科学基金 (批准号: U24A2006) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: gaoquan@nxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: mingxu.xia@sjtu.edu.cn

属玻璃势能面的一种能量状态. 各能量状态在满足环境条件下会发生转变, 其中值得关注的一种重要转变被称为“重入玻璃转变”(reentrant glass transition). 该转变经历一个中间液态阶段, 最终转变为具有更强键合的稳定玻璃结构. 重入玻璃转变提供了一条通往低能量超稳定状态的途径, 使得理解超稳定金属玻璃的形成和性能成为可能. 其关键特征是在差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 曲线上, 玻璃化转变温度与结晶温度之间出现一个异常的放热峰. 这一现象已在多种金属玻璃体系如 Pd-Ni-P^[22-24] 和 Zr 基^[25] 合金中被报道.

通过探究重入玻璃转变过程, 有利于更深入地揭示超稳定金属玻璃中结构形成和性能演化的原子尺度机制, 有助于深化对多态性转变等基础问题的理解, 也为精确调控原子结构有序度、设计和制备具有特定性能的新型玻璃材料开辟了新思路. 本文以 Pd-Ni-P 系金属玻璃为研究对象, 利用差示扫描量热法结合高能 X 射线衍射技术 (high energy X-ray diffraction, HE-XRD), 重点研究了不同 Pd-Ni-P 成分对过冷液相区内异常放热行为的影响, 旨在揭示重入玻璃转变过程中的原子结构演化机制及其与超稳定金属玻璃形成之间的内在联系.

2 实验方法

按化学计量比 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅, Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ (原子百分比) 称取纯度 ≥ 99.95% 的 Pd, Ni, Cu 和 P 单质原料, 在高纯氩气保护气氛中进行电弧熔炼. 为确保成分均匀性, 每个样品反复熔炼 5 次以上. 随后利用铜模吸铸法将熔体快速冷却, 制备出尺寸为 40 mm × 10 mm × 2 mm 的金属玻璃样品.

使用 NETZSCH DSC 404F3 型差示扫描量热仪对样品进行热性能分析. 测试前将炉体通入高纯氩气并持续通气 30 min, 以排除氧气对实验的干扰. 称取约 5—10 mg 的金属玻璃样品置于 Al₂O₃ 坩埚中, 以 20 K/min 的升温速率从室温加热至 773 K, 然后冷却到室温, 并记录样品的热流随温度变化曲线.

在上海同步辐射设施 BL13 HB 线站上对样品进行高能 X 射线衍射实验, 监测了重入玻璃转变期间的原位结构演化. 光子能量 99.65 keV. 以

LaB₆ 粉末为标准材料校准. Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 和 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 每 80 s 采集一次图像, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5} 和 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 每 50 s 采集一次图像. 利用 Fit2D 软件包将二维衍射图像整合成一维图案 $I(Q)$. 然后利用程序包 PDFgetX^[26], 从 $I(Q)$ 中推导出不同温度下的结构因子 $S(Q)$ 和约化分布函数 $G(r)$. 利用高斯函数对数据进行双峰拟合, 得到各 $S(Q)$ 和 $G(r)$ 的峰位、峰强和半峰宽.

3 实验结果与讨论

3.1 差示扫描量热 (DSC) 热学行为表征

图 1 展示了 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 及 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 四种成分金属玻璃在 20 K/min 升温速率下的 DSC 曲线, 通过热流变化直观反映了加热过程中的热历史过程.

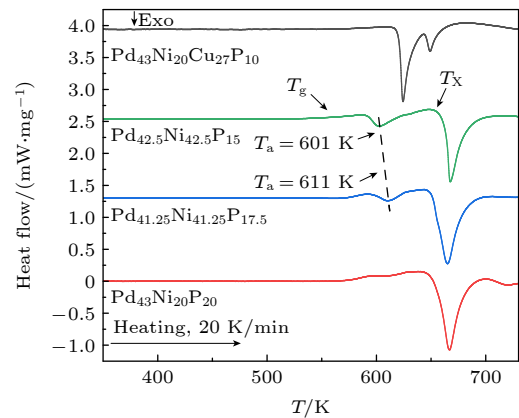


图 1 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 与 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 在升温速率为 20 K/min 下的 DSC 曲线
Fig. 1. DSC curves of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ and Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ at a heating rate of 20 K/min.

Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ (红色曲线) 和 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ (黑色曲线) 的 DSC 曲线呈现常规的金属玻璃热行为: 低温段 (< T_g) 热流稳定, 随温度升高至玻璃化转变温度 (Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 的 $T_g \approx 575$ K, Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 的 $T_g \approx 565$ K); 继续升温至结晶温度 (Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 的 $T_x \approx 670$ K, Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 的 $T_x \approx 660$ K) 时, 出现尖锐的放热峰 (对应原子排列从非晶态向晶态转变过程中的放热反应). 在 T_g 与 T_x 之间的温度区间 (约 575—670 K, 565—660 K), 两条曲线均保持平滑, 无任何异常放热或吸热信号, 表明 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 和 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 在过冷液态阶段未发生额外的结构转变. 然而, 针对在 Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}

(蓝色曲线) 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (绿色曲线) 中观察到的放热行为, 为了定量表征其能量变化, 采用如下公式对 DSC 曲线中的放热峰进行积分计算:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dQ}{dT} \right) dT, \quad (1)$$

式中 ΔH 为焓变, T_1, T_2 为相变开始和结束的温度, dQ/dT 为在温度 T 下的热流变化. $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的 DSC 曲线在 T_g 与 T_x 之间出现显著的异常放热峰. 其中 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的玻璃化转变温度为 571 K, 结晶温度为 665 K, 在 592—630 K 区间 (放热峰起始温度 $T = 592$ K, 设异常放热峰温度为 T_a , 峰值温度 $T_a = 611$ K) 出现一个明显的放热峰, 峰形对称且与前后热过程界限清晰; 通过积分计算 ((1) 式), 该异常峰的焓变 $\Delta H_{a-P17.5} = 0.09954$ J/g, 仅为结晶峰焓变 ($\Delta H_{x-P17.5} = 0.99964$ J/g) 的 10%, 表明能量释放有限. 而 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的玻璃化转变温度为 560 K, 结晶温度为 667 K, 在 588—620 K 区间 (起始温度 $T = 588$ K, 峰值温度 $T_a = 601$ K) 出现类似放热峰, 其焓变 $\Delta H_{a-P15} = 0.16379$ J/g, 约为结晶峰焓变 ($\Delta H_{x-P15} = 0.81217$ J/g) 的 20%, 放热峰强度和范围均略大于 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$.

进一步分析异常放热峰与前后热过程的关联性可发现: 该异常放热峰严格处于玻璃化转变温度之后与结晶温度之前, 且与二者的热信号完全分离. 从能量尺度来看, 异常放热峰面积仅为结晶峰的 10%—20%, 远小于结晶相变的能量释放规模, 这一特征表明其对应的结构转变并非大规模的结晶或相分离过程 [27]. 值得注意的是, Chen [28] 曾在 Pd-Ni-P 合金中观察到类似的放热现象, 并将其归因于结晶作用. 但本研究的实验结果显示, 当

加热至异常放热峰温度时, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 并未发生结晶. 实验结果表明结晶过程实际始于更高温度 (665 K 之后). 类似现象在其他金属玻璃中也有出现 [29]. 这一温度序列上的明确界限证实, 差示扫描量热法所检测到的异常放热峰, 其本质既非相分离也与结晶无关, 而是反映了一种特殊的非晶态内结构转变.

3.2 同步辐射 X 射线衍射的原子结构演化

3.2.1 结构因子 $S(Q)$ 演化特征

为了更深入地探究与转变相关的结构差异, 对热处理后的样品进行高能 X 射线衍射. 图 2 展示了 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 两种成分金属玻璃的结构因子 $S(Q)$ 三维叠加图, 通过不同温度下 $S(Q)$ 曲线的堆叠对比, 清晰展示了从非晶态有序化到结晶过程的结构演化序列. 对于 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ (图 2(a)), 在低温段 (<611 K), $S(Q)$ 曲线呈现典型的非晶态特征: 第 1 峰和第 2 峰峰形平缓且无尖锐特征. 当温度升至 611 K (其 DSC 异常放热峰温度) 时, 曲线形态发生显著变化: 第 1 峰的强度明显提升 (较低温段提高约 8%), 但峰形仍保持非晶态的宽化特征, 未出现任何尖锐的衍射峰, 再次清晰表明非晶态内转变 (即重入玻璃转变) 的出现. 继续升温至 665 K 后, $S(Q)$ 曲线突然出现一系列尖锐的高强度峰, 这是结晶相形成的标志性结构特征, 表明此时才发生从非晶态到晶态的相变. $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (图 2(b)) 的结构演化趋势与 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 一致, 但转变特征更显著, 601 K 时, 第 1 峰强度骤增, 峰形虽更尖锐但仍为宽化峰, 无结晶信号; 温度升至 667 K 后, 曲线中出

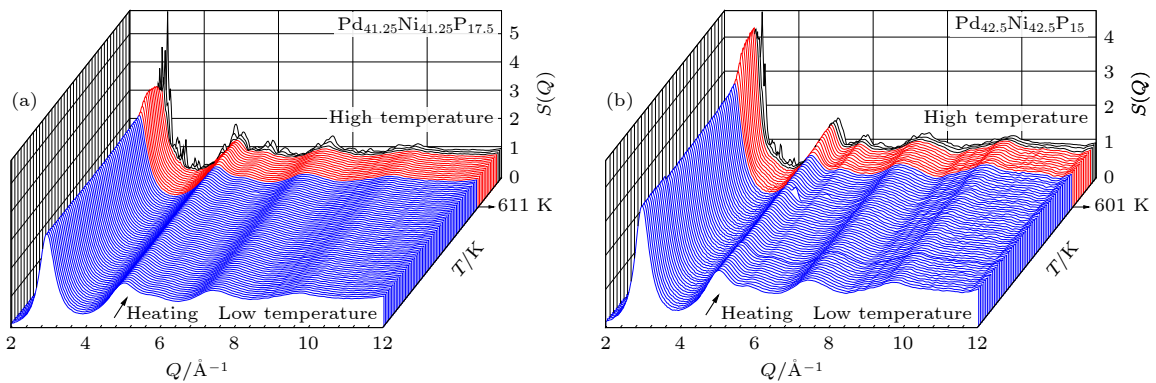


图 2 $S(Q)$ 三维叠加图 (a) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (b) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$
 Fig. 2. Three-dimensional overlay plots of $S(Q)$: (a) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (b) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$.

现密集的尖锐结晶峰, 强度远超非晶态峰, 且峰位与标准晶体衍射数据吻合, 证实结晶过程的发生.

对比 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 两种成分的三维叠加图可见, 重入玻璃转变 (611 K, 601 K) 与结晶 (665 K, 667 K) 在温度上存在明确界限, 且结构特征截然不同: 前者表现为非晶态峰强度的提升, 后者则是全新尖锐结晶峰的出现. 这种温度和结构上的双重分离, 直接证明异常放热峰对应的转变并非结晶前奏, 而是独立的非晶态多形性转变.

图 3 为 4 种成分金属玻璃的 $S(Q)$ 曲线叠加图, 清晰地揭示了不同温度下结构因子的演化特征. 从 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (图 3(a)) 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ (图 3(d)) 的 $S(Q)$ 曲线可以看出在整个升温过程中始终保持连续平滑的变化趋势, 未出现明显的特征峰的突变. 无论是低角度区域的短程有序峰, 还是中高角度的次级峰, 均随温度升高呈现缓慢且均匀的变

化, 表明 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 金属玻璃在加热过程中未发生显著的结构重构, 与 DSC 曲线中未观察到异常放热峰的结果一致, 印证了其结构稳定性^[30]. 与之形成鲜明对比的是, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (图 3(c)) 的 $S(Q)$ 曲线呈现出显著的不连续变化 (或突变): 在温度升至 601 K (对应 DSC 异常放热峰温度 T_a) 前后, 曲线形态发生明显跃变. 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ (图 3(b)) 的 $S(Q)$ 曲线虽未出现如 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 那般剧烈的“突变”, 表明其结构有序化过程较 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 弱一些.

随后展示了 4 种成分金属玻璃在转变前后的结构因子 $S(Q)$ 差值曲线. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 与 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 差值曲线 (图 4 中红色和黑色曲线) 整体趋近于零, 仅在高 Q 值区域存在微小波动, 表明其原子排列在短程至中程范围内未发生实质性重构, 与 DSC 曲线中无异常放热峰的结果相互印证, 说明

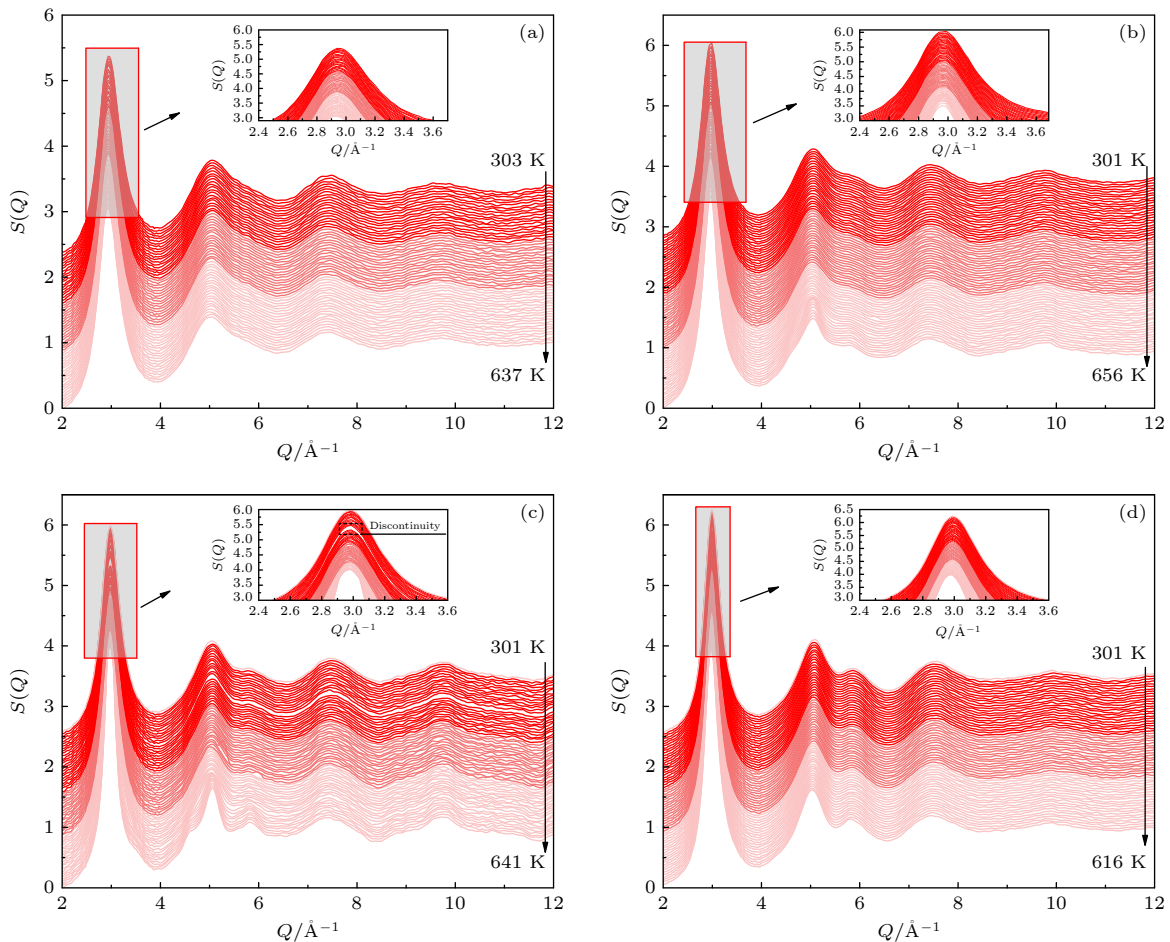


图 3 四种金属玻璃的 $S(Q)$ 曲线叠加图 (a) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (b) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (c) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (图中黑色方块区域突出了发生不连续性变化的衍射峰位置); (d) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$

Fig. 3. Overlay of $S(Q)$ plots for four metallic glasses: (a) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (b) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (c) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (the black square area in the figure highlights the positions of diffraction peaks undergoing discontinuous changes); (d) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$.

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 与 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 不具备重入玻璃转变的结构条件. 分析图 4 的差值曲线可见, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在第 1 峰 ($Q = 2.9\text{--}3.2 \text{ \AA}^{-1}$) 附近出现显著的正差值, 且差值范围覆盖至第 2 峰 ($Q = 4.8\text{--}5.2 \text{ \AA}^{-1}$) 区域, 说明结构有序性的增强不仅局限于最邻近原子(短程), 还延伸至次邻近原子(中程). 这种短程至中程有序性的协同增强, 与 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在 DSC 中出现的异常放热峰严格对应, 且发生在结晶温度 (665 K, 667 K) 之前, 未伴随任何结晶衍射峰的出现, 有力证明该转变是金属玻璃在非晶态范围内的原子重排优化, 而非结晶或相分离过程, 为“重入玻璃转变形成超稳定非晶态”提供了直接的结构佐证.

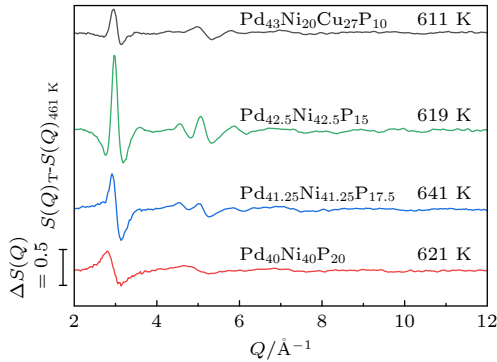


图 4 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 与 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 发生转变前与转变后 $S(Q)$ 差值曲线对比 (图中左下角线段代表 $S(Q)$ 差值为 0.5 的单位长度)
 Fig. 4. Comparison of the difference curves of $S(Q)$ before and after the transformation for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ (the vertical bar in the lower left indicates a unit length of $\Delta S(Q) = 0.5$).

图 5 展示了 4 种成分金属玻璃结构因子 $S(Q)$ 的高斯双峰拟合结果, 通过对峰位、峰强及半峰宽的分析, 清晰揭示了重入玻璃转变过程中原子结构的演化规律. 整体来看, 4 种成分的 $S(Q)$ 主衍射峰峰位均随温度升高呈线性降低趋势, 这与材料受热膨胀导致原子间距增大的规律一致, 表明在未发生转变的温度区间内, 原子排列仅存在热振动引起的常规变化. 其中, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的峰位变化始终保持平滑线性, 未出现异常波动; 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在各自的异常放热峰温度 (611 K, 601 K) 附近, 峰位下降速率略有减缓, 暗示原子短程排列在转变过程中出现微小的收缩调整.

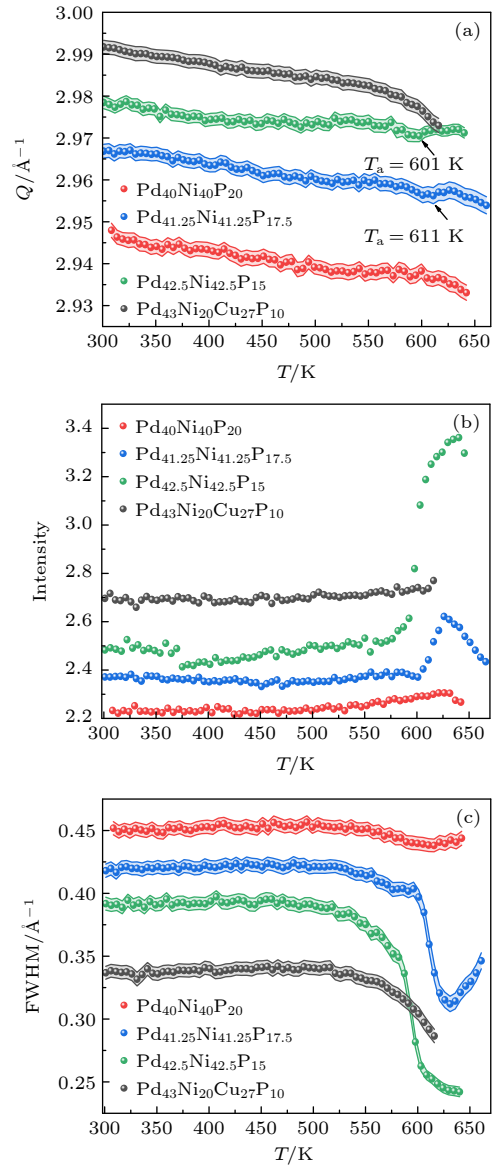


图 5 四种金属玻璃的 $S(Q)$ 高斯双峰拟合结果 (a) 峰位; (b) 峰强; (c) 半峰宽
 Fig. 5. Results of Gaussian double-peak fitting of $S(Q)$ for the four metallic glasses: (a) Peak position; (b) peak intensity; (c) FWHM.

峰强的变化直接反映原子排列的有序程度. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的峰强随温度升高仅呈现缓慢波动, 无明显增强趋势 (波动幅度均小于 3%), 表明其结构有序性未发生显著改变; 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰强在异常放热峰温度区间出现显著跃升: $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的峰强从 611 K 前的 2.4 增至 611 K 后的 2.6, 增幅约 8%; $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰强从 601 K 前的 2.61 骤增至 601 K 后的 3.36, 增幅高达 29%. 这种峰强的突变与 DSC 异常放热峰的温度严格对应, 证实重入玻璃转变过程中, 原子短程有序性显著增

强. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的半峰宽随温度变化始终稳定 (波动范围小于 5%), 说明其结构均匀性未受加热影响; 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在异常峰温度区间内, 半峰宽显著减小: $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的半峰宽从 0.42 \AA^{-1} 降至 0.32 \AA^{-1} , 降幅约 24%; $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的半峰宽从 0.40 \AA^{-1} 降至 0.25 \AA^{-1} , 降幅约 38%. 这一变化表明, 转变后原子排列的均匀性大幅提升, 短程有序区域的尺寸增大, 进一步印证了结构有序化的发生, 如图 5(c) 所示. 同时, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰强跃升和半峰宽骤减均严格始于各自的异常放热峰温度, 且早于结晶温度 (665 K, 667 K), 证明该结构变化是重入玻璃转变的特征, 而非结晶前奏, 为非晶态内结构优化形成超稳定状态的结论提供了依据.

由于单一的高斯峰函数往往无法准确描述其精细结构演化, 为了更精确地量化这一特征, 采用了双峰高斯拟合方法对 $S(Q)$ 的第 1 衍射峰进行分

峰处理, 进一步揭示了重入玻璃转变过程中原子短程至中程有序化的特征. 具体的拟合过程及定义详见补充材料图 S3(online).

图 6(a) 所示, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的第 1 峰主峰峰位 (Q_1) 随温度升高均呈缓慢下降趋势 ($\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 从 2.967 \AA^{-1} 降至 2.954 \AA^{-1} , $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 从 2.978 \AA^{-1} 降至 2.971 \AA^{-1}), 符合热膨胀导致原子间距增大的普遍规律. 但二者的肩峰峰位 (Q_1^s) 在各自的异常放热峰温度 (611 K, 601 K) 处出现显著转折: $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的肩峰峰位在 611 K 前稳定在 3.14 \AA^{-1} , 611 K 后骤降至 3.09 \AA^{-1} ; $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的肩峰峰位在 601 K 前保持 3.11 \AA^{-1} , 601 K 后降至 3.08 \AA^{-1} .

肩峰通常对应次邻近原子的排列特征, 其峰位的突变表明, 重入玻璃转变不仅影响最邻近原子 (主峰) 的排列, 还显著改变了次邻近原子的空间分布, 反映中程有序结构的重构. $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的 Q_1^s/Q_1 比值在 601 K 左右出现明显转折点 (图 6(b)):

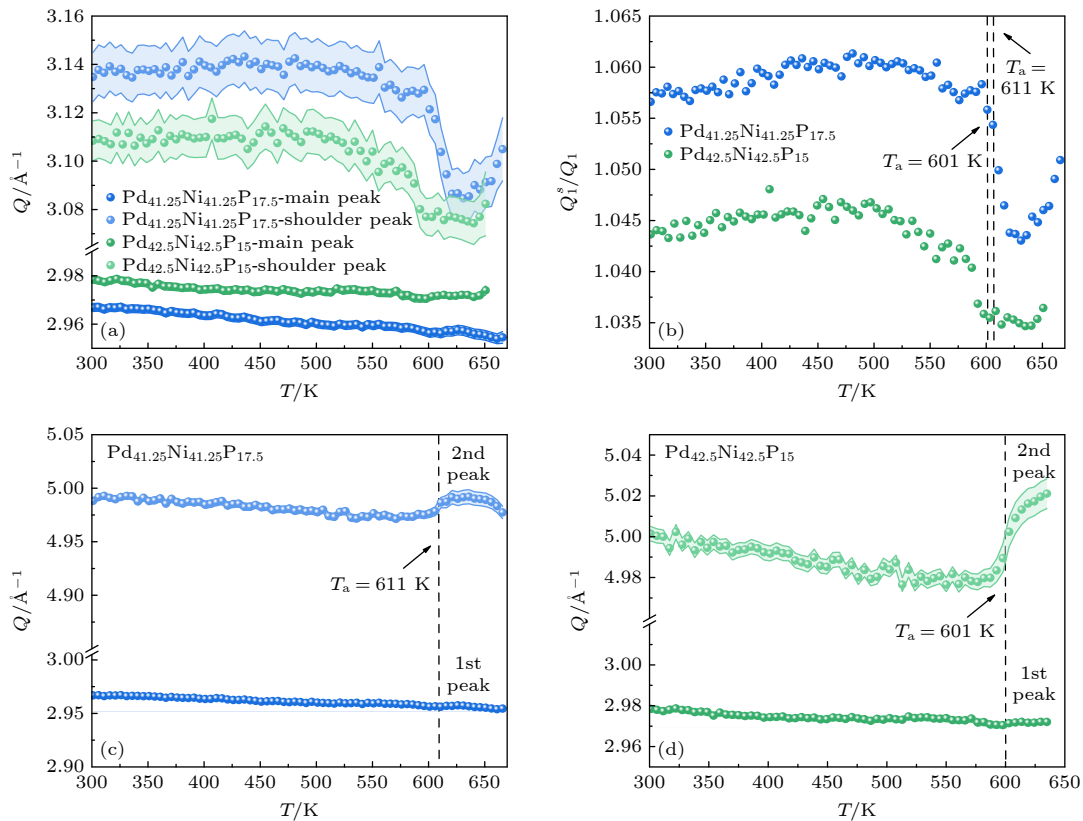


图 6 (a) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 第 1 峰主峰和肩峰峰位图; (b) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 第 1 峰肩峰峰位与主峰峰位比值图; (c) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 第 1 峰和第 2 峰峰位图; (d) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 第 1 峰和第 2 峰峰位图;图中虚线为异常峰放热温度 (T_a)

Fig. 6. (a) Plots of the main peak and shoulder peak positions of the first peak for $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ and $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$; (b) plot of the ratio of the shoulder peak position to the main peak position of the first peak for $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$; (c) plot of the peak positions of the first peak and second peak for $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (d) plot of the peak positions of the first peak and second peak for $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$; the vertical dashed lines indicate the peak temperature of the anomalous exothermic event (T_a).

601 K 前比值稳定在 1.04, 601 K 后降至 1.03. 这一比值反映了肩峰与主峰对应原子层间距的相对关系, 比值的降低表明次邻近原子层与最邻近原子层的间距比例发生优化, 暗示原子团簇的堆积方式在转变后更趋规整. 而这一转折点与该成分的 DSC 异常放热峰温度 (601 K) 严格对应, 进一步证明结构变化与热学信号的内在关联性.

图 6(c), (d) 分别展示了 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 第 1 峰位和第 2 峰位的变化. $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 的第 2 峰峰位在升温过程中持续降低, 但在 611 K 时出现短暂跃升 (从 4.97 \AA^{-1} 升至 4.99 \AA^{-1}), 随后恢复下降趋势; $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的第 2 峰峰位在 601 K 时同样出现突变, 从 4.98 \AA^{-1} 升至 5.02 \AA^{-1} . 第 2 峰对应更远程的原子排列, 其峰位的反常波动表明, 重入玻璃转变引发的结构有序化已延伸至中程尺度.

综上, 图 6 的峰位变化数据清晰显示, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在重入玻璃转变温度下, 短程至中程的原子排列特征 (肩峰、第 2 峰) 均出现显著且同步的突变, 且与 DSC 异常放热峰温

度严格匹配.

3.2.2 约化分布函数 $G(r)$ 演化特征

为了进一步揭示真实空间下的原子结构演化细节, 将结构因子 $S(Q)$ 进行正弦傅里叶变换, 得到了约化分布函数 (reduced pair distribution function, $G(r)$). $G(r)$ 的定义如下:

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ, \quad (2)$$

式中, r 为原子间径向距离, $\rho(r)$ 为局域原子密度, ρ_0 为平均原子密度, Q 为散射矢量. $G(r)$ 直观地反映了以任意原子为中心, 距离 r 处的原子密度偏离平均密度的程度, 能够清晰地表征短程 (第 1 峰) 至中程 (第 2 峰及更远) 的原子排列特征.

图 7 为 4 种金属玻璃的约化分布函数 $G(r)$ 曲线叠加图, 从图 7(a), (d) 可以清晰观察到, 未发生异常放热转变的 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的 $G(r)$ 曲线在整个升温过程中始终保持连续平滑的变化趋势. 无论是反映最邻近原子分布的第 1

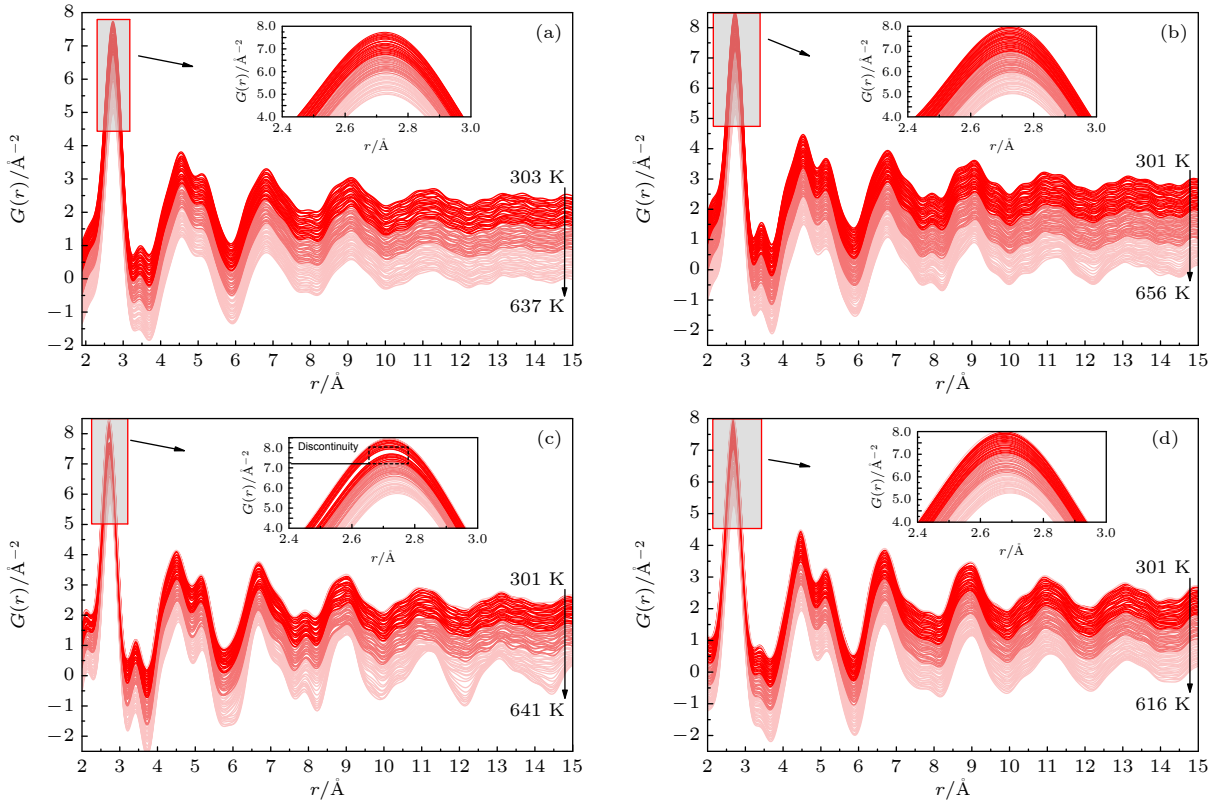


图 7 4 种金属玻璃的 $G(r)$ 叠加图 (a) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (b) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (c) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (图中黑色方块区域突出了发生不连续性变化的衍射峰位置); (d) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$

Fig. 7. Overlay of $G(r)$ plots for four metallic glasses: (a) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (b) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (c) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (the black square area in the figure highlights the positions of diffraction peaks undergoing discontinuous changes); (d) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$.

峰 ($r \approx 2.5\text{--}3.0 \text{ \AA}$), 还是体现中程原子排列的第 2 峰 ($r \approx 4.5\text{--}5.5 \text{ \AA}$) 及更高阶峰, 其峰位、峰强及半峰宽均随温度升高呈现缓慢且均匀的变化, 未出现明显的台阶式波动或形态突变. 这表明在加热过程中, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的原子堆积方式未发生实质性重构, 中程有序结构保持稳定, 与 DSC 曲线中无异常放热峰、 $S(Q)$ 曲线无显著变化的结果一致, 印证了其不发生重入玻璃转变的特性. 与之不同的是 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ (图 7(c)) 的 $G(r)$ 曲线呈现出显著的“突变”现象: 在温度升至 601 K (对应 DSC 异常放热峰温度 T_a) 前后, 曲线形态发生明显跃变. 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ (图 7(b)) 的 $G(r)$ 曲线未出现如 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 那般剧烈的“突变”, 但在 611 K (其 DSC 异常放热峰温度 T_a) 附近可观察到异常峰的出现. 通过 $G(r)$ 曲线的对比发现这种变化发生在结晶温度之前, 未伴随结晶相的生成.

图 8 为 4 种金属玻璃 $G(r)$ 转变前后的差值曲线. 由图 8 可以看出, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 转变前后的差异较小; $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在 6 \AA 以下, 其转变前后的结构差异相对较小, 但在 6—15 \AA 时差异较大, 这一结果直接证明, 原子有序性在中程尺度上得到了最明显的增强, 原子团簇通过调整连接方式形成更稳定的中程结构, 而这种变化与 DSC 异常放热峰的能量释放相对应, 是金属玻璃从常规非晶态向超稳定非晶态转变的核心结构特征.

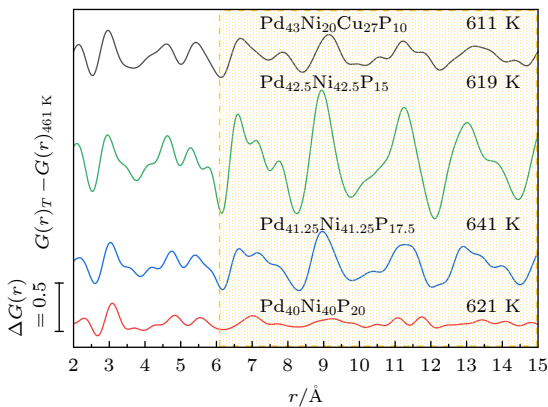


图 8 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$, $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 发生转变前与转变后的 $G(r)$ 差值曲线对比 (图中左下角线段代表 $G(r)$ 差值为 0.5 的单位长度)

Fig. 8. Comparison of the difference curves of $G(r)$ before and after the transformation for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ (the vertical bar in the lower left indicates a unit length of $\Delta G(r) = 0.5$).

通过进一步对 4 种金属玻璃的 $G(r)$ 曲线进行高斯双峰拟合可以看出, 4 种金属玻璃 $G(r)$ 第 1 峰的峰位均随温度升高呈缓慢上升趋势, 未出现明显波动 (图 9(a)). 而 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰位在各自的异常放热峰温度 (611 K, 601 K) 附近出现斜率突变, 峰位增速的提高暗示了重入玻璃转变过程中短程原子间距的热膨胀效应因结构有序化而略有增强.

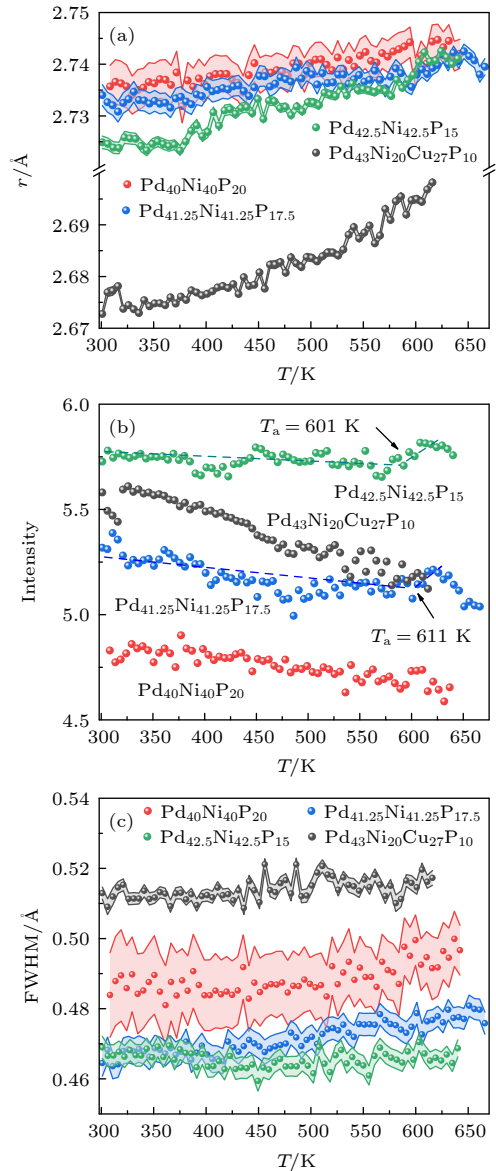


图 9 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$, $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ $G(r)$ 曲线高斯拟合第 1 峰的 (a) 峰位, (b) 峰强 (虚线代表发生重入转变前后的演化基线), (c) 半峰宽

Fig. 9. (a) Peak positions; (b) peak intensities (the dashed lines represent the evolution baselines before and after the reentrant transition); (c) FWHM of the Gaussian-fitted first peak in $G(r)$ curves for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$, and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$.

然而, 峰强的变化呈现出截然不同的成分依赖性 (图 9(b)), $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 的峰强随温度升高仅呈现微弱波动甚至略有下降 (增幅均小于 5%), 表明其短程有序性未发生显著改变; 与之形成鲜明对比的是, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的峰强在转变温度附近出现反常的明显跃升. 这种峰强的突变与 DSC 异常放热峰温度严格对应, 证实了重入玻璃转变显著增强了短程原子排列的有序性, 且 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 的增强效应更显著.

此外, 从半峰宽上的结果来看, 4 种成分的一半峰宽变化幅度均较小 (图 9(c)), 这是由于真实空间中的热宽化效应掩盖了部分结构锐化特征. 综合来看, $G(r)$ 第 1 峰反映的是短程最邻近原子空间分布, 其核心特征体现在峰强的反常跃升, 与图 8 的中程结构分析形成多尺度互补, 更加完善了对重入玻璃转变机制认知, 同时交叉验证 DSC 异常放热峰与结构变化的关联性, 排除了结晶干扰.

3.3 原子团簇连接分析

为了深入揭示重入玻璃转变过程中中程有序结构的拓扑重构机制, 采用原子团簇连接模型, 对约化分布函数 $G(r)$ 的第 2 峰进行四峰高斯拟合. $G(r)$ 的第 2 峰反映了次近邻原子壳层的分布, 其本质是中心原子与“相邻团簇中心原子”之间的关联. 根据 Ding 等^[31] 的研究, 两个相邻的配位多面体 (团簇) 主要通过共享原子进行连接, 不同的共享原子数 ($n = 1, 2, 3, 4$) 决定了两个团簇中心之间的特征距离 R . 共享程度越高, 团簇中心距离越近. 具体对应关系如下: 1) 原子连接 (顶点共享) 对应于 $G(r)$ 第 2 峰的远端 (理论距离 $2R_1$), 代表仅通过顶点连接. 2) 原子连接 (棱边共享) 对应于 $\sqrt{3}R_1$, 代表通过棱边连接. 3) 原子连接 (面共享) 对应于 $\sqrt{8/3}R_1$, 代表通过三角面连接. 4) 原子连接 (穿插/变形面共享) 对应于 $G(r)$ 第 2 峰的近端 (理论距离 $\sqrt{2}R_1$), 代表团簇间紧密穿插. 采用如下高斯函数对第 2 峰进行拟合:

$$G(r)_{2\text{nd}} = \sum_{n=1}^4 A_n \exp \left[-\frac{(r - C_n)^2}{2w_n^2} \right], \quad (3)$$

式中, A_n , C_n , w_n 分别代表第 n 个高斯子峰的峰强、峰位和峰宽. 为确保拟合结果具有明确的物理意义, 各子峰的峰位 C_n 被约束在理想几何特征距离

(即 $2R_1$, $\sqrt{3}R_1$, $\sqrt{8/3}R_1$, $\sqrt{2}R_1$) 附近进行优化.

图 10 展示了 4 种成分金属玻璃的四峰高斯拟合结果. 需要指出的是, 在高斯四峰拟合中, 代表 4 原子连接的高斯面积占比在 4 种成分各个温度阶段均趋近于 0 (占比约为 $10^{-4}\%$ 量级). 这一客观拟合结果表明, 由于强烈的空间位阻和溶质-溶质回避效应, 4 原子连接作为一种高度密集的连接模式, 会导致极高的局域构型能量, 因此在当前体系的结构演化中被极大地抑制. 基于此, 为了保持图形的直观性, 图 10 右侧的拟合示意图中未呈现 4 原子连接的拟合曲线. 对于 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, 随着温度升高, 1 原子连接数量增加, 2 原子连接数量减少, 而 3 原子连接基本保持恒定. 这种连续且平稳的变化趋势表明, 原子团簇在中程尺度上的拓扑连接未发生实质性重构, 始终保持热力学稳定的堆积状态, 这与该成分位于深共晶点、无异常放热峰的特征完全一致.

相比之下, 发生重入玻璃转变的 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 表现出明显的结构非线性调整. 特别是在 $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 中, 当温度超过 350 K 时, 1 原子连接 (顶点共享) 数量显著增加, 同时 2 原子连接 (边共享) 逐渐减少, 并在转变温度 ($T_a = 601$ K) 附近出现明显的动态调整与恢复. 这种变化表明, 重入玻璃转变伴随着中程尺度的显著重构, 其变化幅度与转变强度正相关 ($\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15} > \text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$).

值得注意的是, 对比图 10 中各成分的总体分布, 除含 Cu 的 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 外, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ 在连接模式的静态占比上表现出高度的相似性. 这一现象揭示了中程有序结构的拓扑遗传性. 由于三者均属于 Pd-Ni-P 原型体系, 其短程有序均由以 P 为中心的类三棱柱 (tri-capped trigonal prisms, TTPs) 主导, 这种短程有序的一致性决定了其形成的中程有序连接具有相似的统计特征. 这解释了为何它们与化学环境改变 (引入 Cu) 的 $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ 在连接模式上表现出截然不同的分布特征.

上述关于团簇连接方式的演变 (即边共享向顶点共享的转变), 本质上反映了 P 原子局域化学环境的优化过程. 这一微观几何重组可以基于溶质原子回避原则^[32] 及有效致密堆积模型^[33] 得到深入解释. P 作为类金属溶质原子, 倾向于形成以 P 为中心的溶质团簇. 为了降低体系能量, P 原子极力

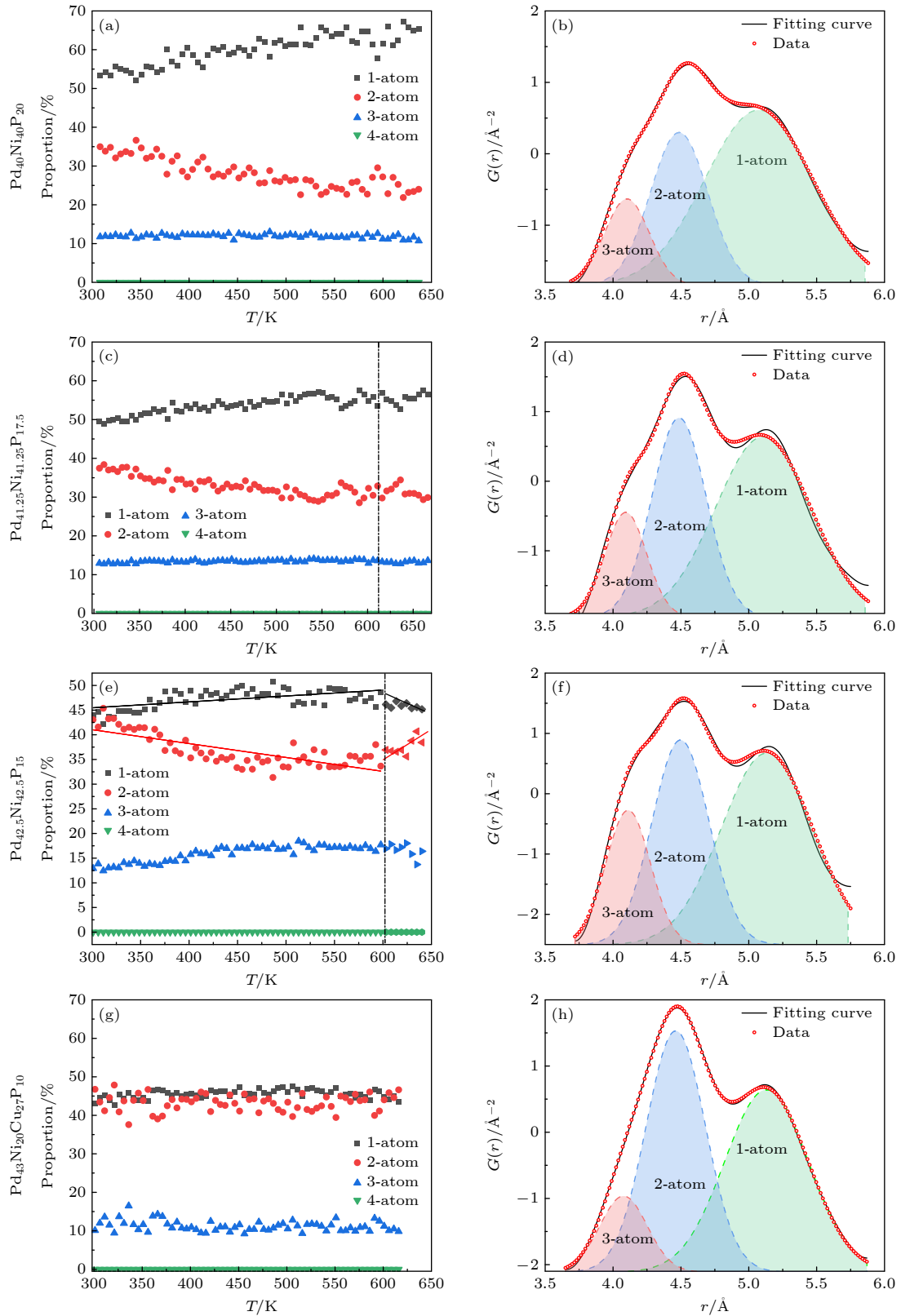


图 10 4 种金属玻璃不同原子连接模式比例随温度的演化及 $G(r)$ 第 2 峰高斯拟合示意图 (a), (b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (c), (d) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (e), (f) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$; (g), (h) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ (在四峰拟合中, 4 原子连接模式因其拟合面积趋近于 0, 导致其对应的高斯曲线振幅极低, 故在图中未予呈现)

Fig. 10. Evolution of the proportions of different atomic connection modes with temperature and schematic diagram of Gaussian fitting for the second peak of $G(r)$ for four metallic glasses: (a), (b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$; (c), (d) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$; (e), (f) $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$; (g), (h) $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$ (in the four-peak fitting, the fitted area of the 4-atom connectivity pattern approaches zero, resulting in an extremely low amplitude of its corresponding Gaussian curve, which is therefore not prominently displayed in the figure).

避免形成高能的 P-P 近邻键. 相比于致密但可能导致溶质原子距离过近的边共享或面共享连接, 顶点共享模式能更有效地拉开 P-P 间距, 从而更好地满足溶质回避原则. 因此, 对于 P 原子含量为 15%—17.5% 的合金其快速急冷态处于化学序较低的亚稳态, 局域结构中存在未被优化的 P 原子团簇连接. 当加热至转变温度区间时, P 原子的短程扩散被激活, 体系通过消除不稳定的 P-P 近邻、最大化使 P 原子与其他原子形成键合以及增加团簇间的顶点共享连接, 实现了向更致密有序态的跃迁. 这一显著的结构重排释放了大量的构型焓, 从而产生了 DSC 曲线中的异常放热峰.

相比之下, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 位于深共晶点附近, 其铸态结构已处于能量极低的状态, 具有高度优化的团簇堆积结构. 由于其初始结构与理想玻璃态差异极小, 缺乏发生大规模结构重排的热力学驱动力, 未观测到显著的重入玻璃转变行为.

Du 等^[27] 以 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 金属玻璃为研究对象, 首次发现金属玻璃中存在常压下热诱导的可重入玻璃转变现象, 该金属玻璃加热时在 T_{g1} (561 K) 与 T_x (660 K) 间出现 $T_{L-G} = 601$ K 的异常放热峰, 此过程无结晶与相分离, 而是从初始非晶态 (Glass I) 经超冷液体 (SCL I) 转变为超稳定非晶态 (Glass II); Glass II 的 T_{g2} (612 K) 较 Glass I 提升 50 K, 密度、硬度、弹性模量分别提高, 电阻率降低, 且中程 (6—20 Å) 原子有序性显著增强. 本研究进一步扩展至 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 和 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 这 4 种成分体系, 明确了“发生转变” (Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅) 与“不发生转变” (Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀) 的成分. 通过高能 XRD 的高斯拟合与差值分析, 量化了 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 的 $S(Q)$ 峰强 (提升 29%), 半峰宽 (降幅约 38%) 及 $G(r)$ 中程区间 (6—15 Å) 的有序化特征, 并通过原子团簇连接模式揭示了中程结构的重构规律.

基于上述多组分对比分析, 本文揭示了重入玻璃转变行为对 P 含量及其热力学状态具有高度的敏感性: 在偏离共晶点的亚共晶成分, 如 Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5} 和 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 中, 由于过冷液相的亚稳性较高, 更容易被热激活发生结构重排, 因此观测到了显著的异常放热峰及相应的局域结构突变; 与之形成鲜明对比的是, 位于深共晶点的 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 以及具有高玻璃形成能力的 Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 表现

出极高的热力学稳定性, 抑制了该转变的发生. 这一机理阐释不仅解释了成分依赖性, 更将 DSC 异常放热峰 (611 K, 601 K) 与结构突变严格对应; 同时, 极低的焓变比例 (仅为结晶焓的 10%—20%) 有力排除了相变干扰, 最终强化了“非晶态内结构优化”的核心结论.

4 结 论

本文以 Pd-Ni-P 系金属玻璃 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5}, Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅, Pd₄₃Ni₂₀Cu₂₇P₁₀ 为研究对象, 结合差示扫描量热法与同步辐射技术, 系统探究了不同成分金属玻璃在加热过程中出现的异常转变行为, 得出以下结论.

1) 通过差示扫描量热法对热事件的精确监测发现, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5} 和 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 在玻璃化转变温度与结晶峰之间存在显著的放热峰. 这一现象表明, 该温度区间内发生了特殊的能量变化过程, 其热效应与传统结晶或相分离截然不同, 为重入玻璃转变提供了关键的热学证据. 同时, 通过对放热峰相关焓变等数据的精确计算, 进一步量化这一转变过程的能量变化特征, 为深入理解其热力学机制奠定了基础.

2) 借助同步辐射技术的高分辨率和原位探测能力, 可在原子尺度上清晰观察到金属玻璃的结构演变细节. 实验发现, 当加热至异常放热峰温度时, 虽未检测到结晶相的生成, 但结构因子 $S(Q)$ 、约化分布函数 $G(r)$ 等数据的变化, 有力证实了金属玻璃在短程至中程尺度上的结构有序性发生了显著改变. 例如, 峰强的增大与半峰宽的减小, 直观反映出原子排列更趋有序, 结构稳定性显著提升.

综合两种实验技术的结果可知, 在特定条件下, Pd_{41.25}Ni_{41.25}P_{17.5} 和 Pd_{42.5}Ni_{42.5}P₁₅ 发生了热诱导的重入玻璃转变. 在这一过程中, 原子通过重排实现了结构的优化, 形成了更为有序的结构, 从而使金属玻璃转变为超稳态. 这一发现不仅从原子尺度清晰地阐述了重入玻璃转变的机制, 还进一步加深了对超稳金属玻璃形成过程的理解.

参考文献

- [1] Qin H R, Hou Y J, Yang K, Jin C C, Lyu Y J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 166403 (in Chinese) [秦海蓉, 侯翊洁, 杨昆, 靳灿灿, 吕勇军 2025 物理学报 **74** 166403]

- [2] Gao K, Zhu X G, Chen L, Li W H, Xu X, Pan B, Li W R, Zhou W H, Li L, Huang W, Li Y 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **131** 115
- [3] Sun F, Deng S T, Fu J N, Zhu J H, Liang D D, Wang P F, Zhao H, Gong F, Ma J, Liu Y H, Shen J 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **158** 121
- [4] Sarac B, Eckert J 2022 *Prog. Mater. Sci.* **127** 100941
- [5] Wang L L, Shi F L, Shen Y W, Fei T, Chu W, Wang Z, Hu L N 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2412523
- [6] Sohrabi S, Fu J N, Li L Y, Zhang Y, Li X, Sun F, Ma J, Wang W H 2024 *Prog. Mater. Sci.* **144** 10128
- [7] Huang B B, Hao Q, Lyu G J, Qiao J C 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 136101 (in Chinese) [黄蓓蓓, 郝奇, 吕国建, 乔吉超 2023 物理学报 **72** 136101]
- [8] Hong Y R, Wang H, Li X, Zhong L, Chen H M, Zhang Z, Cao P H, Ritchie R O, Wang J W 2023 *Matter* **6** 1160
- [9] Ouyang D, Zhao L, Li N, Pan J, Liu L, Chan K C 2023 *Comput. Mater. Sci.* **217** 111918
- [10] Cui J X, Luo Q, Zhang Z G, Zhu J T, Shen B L 2023 *Rare Met.* **42** 3430
- [11] Spieckermann F, Şopu D, Soprunyuk V, Kerber M B, Bednarčík J, Schökel A, Rezvan A, Ketov S, Sarac B, Schafner E, Eckert J 2022 *Nat. Commun.* **13** 127
- [12] Duan Y J, Qiao J C 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086101 (in Chinese) [段亚娟, 乔吉超 2022 物理学报 **71** 086101]
- [13] Zhao Z X, Li C Y, Liu Y C, Li C L, Kou S Z 2023 *J. Mater. Eng. Perform.* **32** 8430
- [14] Zhang X S, Lv Y, Zhao T X, Liang Y F, Aman Y, Ning Z L, Sun J F, Huang Y J 2025 *J. Non-Cryst. Solids* **668** 123790
- [15] Luo P, Zhu F, Lv Y M, Lu Z, Shen L Q, Zhao R, Sun Y T, Vaughan G B M, Di Michiel M, Ruta B, Bai H Y, Wang W H 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 40098
- [16] Bu H T, Luan H W, Kang J Y, Jia J L, Guo W H, Su Y S, Ding H P, Chang H S, Wang R B, Wu Y, Shi L X, Gong P, Zeng Q S, Shao Y, Yao K F 2025 *Nat. Commun.* **16** 562
- [17] Luan H W, Zhang X, Ding H Y, Zhang F, Luan J H, Jiao Z B, Yang Y C, Bu H T, Wang R B, Gu J L, Shao C L, Yu Q, Shao Y, Zeng Q S, Chen N, Liu C T, Yao K F 2022 *Nat. Commun.* **13** 2183
- [18] Sun Q J, Miskovic D M, Laws K, Kong H, Geng X, Ferry M 2020 *Appl. Surf. Sci.* **533** 147453
- [19] Zhao Y, Shang B S, Zhang B, Tong X, Ke H B, Bai H Y, Wang W H 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn3623
- [20] Ouyang L F, Shen J, Huang Y, Sun Y H, Bai H Y, Wang W H 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 085105
- [21] Xu D, Zhang S Y, Tong H, Wang L J, Xu N 2024 *Nat. Commun.* **15** 1424
- [22] Shen J, Zhang H P, Chen Z Q, Ouyang L F, Wang F R, Lu Z, Li M Z, Sun Y H, Bai H Y, Wang W H 2023 *Acta Mater.* **244** 118554
- [23] Shen J, Sun Y H, Orava J, Bai H Y, Wang W H 2022 *Acta Mater.* **225** 117588
- [24] Du Q, Liu X J, Cao Y H, Zeng Q S, Wang H, Wu Y, Jiang S H, Zhang X B, Lu Z P 2023 *Sci. China Mater.* **66** 4189
- [25] Yang Q, Yang X M, Zhang T, Liu X W, Yu H B 2024 *Acta Mater.* **266** 119701
- [26] Egami T, Billinge S J 2003 *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Vol. 16) (Oxford: Pergamon) pp137–216
- [27] 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
- [28] Chen H S 1976 *Mater. Sci. Eng.* **23** 151
- [29] 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, Jiang S H, Zhang X B, Zeng Q S, Liu X J, Lu Z P 2024 *Nat. Commun.* **15** 6702
- [30] 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
- [31] Ding J, Ma E, Asta M, Ritchie R O 2015 *Sci. Rep.* **5** 17429
- [32] Sheng H W, Luo W K, Alangir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [33] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697

Anomalous glass transition behavior in Pd-Ni-P metallic glasses*

REN Jiang^{1) #} YU Pengfei^{2) #} ZENG Long²⁾ GAO Quan^{1) †} XIA Mingxu^{1) ‡}

1) (School of Materials and New Energy, Ningxia University, Yinchuan 750001, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 17 December 2025; revised manuscript received 4 March 2026)

Abstract

The structural stability of metallic glasses (MGs), a key requirement for their practical application, can be significantly enhanced by accessing low-energy configurational states. The reentrant glass transition offers a promising route toward achieving such ultrastable glassy configurations. However, the atomic-scale topological mechanisms underlying this anomalous macroscopic behavior remain poorly understood. In the present work, we systematically investigate the composition-dependent transition behaviors of a series of Pd-Ni-P metallic glasses ($\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$, $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$, and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$) to elucidate the microscopic physical origin of the reentrant phenomenon and its role in the formation of ultrastable glasses. Samples were prepared via arc-melting and characterized through differential scanning calorimetry (DSC) and *in situ* high-energy X-ray diffraction (HE-XRD) at a synchrotron radiation facility. DSC results show that $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ and $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ exhibit distinct anomalous exothermic peaks within the temperature range between the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_x), which are located at 611 K and 601 K, respectively. The associated configurational enthalpy changes account for only 10%–20% of the crystallization enthalpy, thereby ruling out the occurrence of phase separation or macroscopic crystallization. In contrast, no such intermediate events were observed for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$. *In situ* HE-XRD measurements confirmed the absence of crystallization during these exothermic processes. Instead, profound structural evolution was observed: the intensity of the first peak in the structure factor $S(Q)$ increases by up to 29% (for $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$), while its full width at half maximum (FWHM) decreases significantly by 38%, indicating highly enhanced short-to-medium-range order. Furthermore, analysis of the reduced pair distribution function $G(r)$ revealed a dramatic restructuring of atomic cluster connectivity during the transition. Specifically, an increase in 1-atom (vertex-sharing) connections and a concurrent decrease in 2-atom (edge-sharing) connections were confirmed, which point toward the formation of a more ordered medium-range topological network. The key findings of this work are as follows: 1) Composition-specific macroscopic response, the reentrant glass transition exhibits a strong composition dependence, occurring specifically in $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ and $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{15}$ while remaining absent in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{27}\text{P}_{10}$; 2) microscopic structural origin: the anomalous exotherm fundamentally corresponds to an intrinsic amorphous-to-amorphous polymorphic ordering process within the glassy state; 3) topological restructuring mechanism: the transition is governed by the evolution of atomic cluster connectivity modes, which drives the amorphous network toward an ultrastable low-energy configuration. These findings provide atomic-level insights into the reentrant transition mechanism and offer valuable guidelines for the rational design of metallic glasses with tailored stability.

Keywords: metallic glasses, reentrant glass transition, synchrotron radiation, local structural ordering

DOI: [10.7498/aps.75.20251731](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251731)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251731](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.75.20251731)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U24A2006).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: gaoquan@nxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: mingxu.xia@sjtu.edu.cn

Pd-Ni-P金属玻璃中异常的玻璃化转变行为

任疆 于鹏飞 曾龙 高权 夏明许

Anomalous glass transition behavior in Pd-Ni-P metallic glasses

REN Jiang YU Pengfei ZENG Long GAO Quan XIA Mingxu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 110806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251731

CSTR: 32037.14.aps.75.20251731

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251731>

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

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>

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>

键合特征对金属玻璃弹性变形机制的影响

Influence of bonding characteristics on elastic deformation mechanism of metallic glasses

物理学报. 2026, 75(4): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251679>

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>

基于准晶结构设计的Ti基金属玻璃实现比强度与塑性的协同提升

Synergistic improvement of specific strength and plasticity achieved in Ti-based metallic glass designed based on quasicrystal structure

物理学报. 2026, 75(2): 196402 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251415>

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>