

非晶合金中的流变单元

王峥 汪卫华

Flow unit model in metallic glasses

Wang Zheng Wang Wei-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

物理学报.2017, 66(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

基于分数阶微分流变模型的非晶合金黏弹性行为及流变本构参数研究

Research on viscoelastic behavior and rheological constitutive parameters of metallic glasses based on fractional-differential rheological model

物理学报.2016, 65(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046101>

基于分数阶流变模型的铁基块体非晶合金黏弹性行为研究

Investigation on the viscoelastic behavior of an Fe-base bulk amorphous alloys based on the fractional order rheological model

物理学报.2015, 64(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136101>

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金中的流变单元*

王峥[†] 汪卫华[‡]

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年5月26日收到; 2017年6月4日收到修改稿)

非晶合金是一类具有诸多优异性能先进金属材料, 同时也是研究非晶态物质的模型体系. 最近, 大量的实验和模拟证据显示, 在非晶合金中可能存在类似晶体中缺陷的“流变单元”, 这些动力学单元和非晶合金的流变、物理、力学性能密切相关. 本文主要综述了流变单元提出的背景、实验证据、流变单元的特征、激活与演化过程、相互作用以及相关的理论. 文中提供了大量实验证据证明流变单元模型不仅可以帮助理解非晶态物质中如形变、玻璃转变、弛豫动力学以及非晶结构和性能的关系等重要基本物理问题, 而且可以指导非晶合金性能的调控和设计, 获得性能优异的非晶合金材料.

关键词: 非晶合金, 流变单元, 玻璃转变, 形变**PACS:** 61.43.Dq, 61.72.-y**DOI:** 10.7498/aps.66.176103

1 非晶合金研究现状及挑战

1.1 问题的提出

非晶态物质, 也常被称之为玻璃态物质, 在人们日常生活中随处可见, 如玻璃、塑料、橡胶、沥青, 甚至松香、琥珀等都是典型的非晶态物质^[1,2]. 非晶合金(又称金属玻璃, metallic glass)是非晶材料家族中的一位新成员, 它是1960年代美国加州理工学院的Duwez教授采用快速冷却技术(冷却速度高达 10^8 K/s)首先制备出的新型金属材料^[3,4]. 在20世纪90年代, 非晶合金的成分设计和制备工艺又取得了许多新的突破, 制备出一系列尺寸超过毫米量级、具有很宽的过冷液态温区(10—100 K)的大块金属玻璃(bulk metallic glass, BMG)体系^[5]. 非晶合金因其兼具金属和玻璃的优异特性, 已在很多领域得到广泛应用. 同时, 作为一种全新的非晶态体系, 其相对简单的结构和价键结合, 使得非晶合金成为研究非晶态物质、凝聚态物理、材料科学

中一些重要物理问题的模型体系^[5,6].

据考证, 人类使用非晶态材料的历史可以追溯到上万年前^[2], 可是对非晶态中许多基本问题的认识还很肤浅, 这制约了非晶合金材料的高效研发和性能优化. 非晶态的原子排列长程无序, 不具备平移对称性和周期性. 这使得建立统一完备的、精确描述非晶结构的结构模型十分困难. 尽管非晶态材料在宏观上是均匀和各向同性的, 但越来越多的实验证据表明, 在纳米尺度上, 其结构表现出明显的不均匀性, 而这种结构不均匀性与材料的性能表现密切相关^[7,8]. 非晶合金的形变、流变行为不同于晶体材料, 在常规应力、应变条件下表现为应变局域化和脆性, 对应变速率、温度等条件很敏感. 非晶中的流变决定非晶材料得很多性能和特征, 同时对于理解地质演化、地质灾难的物理本质至关重要. 晶体材料的许多性能是与其缺陷运动紧密联系在一起, 缺陷是决定和控制晶态材料的性能、特别是力学性能的关键因素. 目前, 对晶体中缺陷的认识已经非常透彻, 完善的缺陷模型和理论已经建

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB856800)、国家自然科学基金(批准号: 51271195, 5141101072)和中国科学院前沿局重点项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wangzhenglofty@gmail.com

[‡] 通信作者. E-mail: whw@iphy.ac.cn

立, 如位错理论^[9]. 但是在非晶态物质中, 广泛接受的流变模型、系统完整的流变理论框架仍然没有建立. 非晶合金中的形变或者流变是如何发生、演化的, 流变和结构、性能的关系仍是未解之谜. 随着非晶合金材料研究的不断深入, 基于平均场理论和均匀性假设建立的相关非晶理论和模型越来越难以解释发现的许多新现象.

1.2 已有非晶流变模型

对非晶态物质中玻璃转变和形变的研究过程中, 人们发展了一些理论模型来解释非晶的流变或者形变现象, 已经有一些较有影响的理论模型可以较好地解释非晶态和过冷液体在一定温度区间内和外部条件下的某些行为. 主要的流变模型如下.

1) 自由体积理论 (free volume theory). Cohen 和 Turnbull^[10] 提出的自由体积理论的物理图像完整清晰, 数学形式简单, 可以定性地预言并解释许多玻璃转变、形变相关的重要实验结果, 是玻璃转变和非晶流变理论中最简单直观、也是应用最广泛的模型. 该理论认为非晶流动与结构重排的前提在于体系中存在粒子体积之外的过剩体积, 无量纲的自由体积定义为 $v_f = V_f/V$ (V_f 为过剩体积, V 为平均粒子体积). 自由体积只占非晶系统体积的很小一部分, 并且为所有粒子所共有, 体系中的自由体积是随机分布的, 并可以在不改变系统能量的情况下连续移动. 在从液态逐渐冷却的过程中, 整个体系的体积以及自由体积都会随之减小, 但当自由体积小于一个临界值时, 体系中的基本单元将不能再自由流动, 这时发生玻璃转变. 在玻璃态中, 自由体积的浓度不再是温度的函数, 而是由玻璃形成的条件和热历史决定的. 一般来说, 冷却速度越高, 玻璃中的自由体积越多. 哈佛大学的 Spaepen^[11] 将自由体积理论用于解释非晶合金中的流变行为. 他将局部的流动事件描述为一系列在高自由体积点附近单个原子的跳跃, 类似于原子的扩散, 并采用自由体积来度量体系的无序程度, 从而把流动性或形变与自由体积定量地联系起来^[12]. 尽管自由体积理论成功地解释了许多玻璃转变和形变的实验现象, 但它也存在着一些无法克服的根本问题. 首先, 自由体积在实验中无法直接测量, 在理论上无法给出明确的定义, 与材料的真实结构也很难建

立起直接对应. 其次, 这个理论对过冷液体以及玻璃态中的动力学行为描述很不完善, 特别是无法解释过冷液体中的不均匀性和弛豫的分裂等近年发现的重要实验现象.

2) 剪切转变区模型 (shear transformation zone, STZ). 美国麻省理工学院的 Argon^[13] 受肥皂泡筏实验的启发, 认为流动事件是由原子团簇整体参与, 而非单个原子在自由体积涨落下的跃迁. 该模型的基本假设是原子团簇是形变的基本单元, 在外部作用下, 这些原子被激活并产生相对于弹性基体的协同运动, 形成剪切转变区 STZ. STZ 的激活需要跨越一个势垒, 进入一个能量较低的状态, 需要有一定的临界激活能和激活体积. STZ 激活过程既可以是受外力激发, 也可以是受温度激发, 整体上表现为一种动态的缺陷. 通过将 STZ 看成是弹性基底限制下的 Eshelby 等效夹杂, 可以得到定量的 STZ 激活能的表达式:

$$\Delta F = \zeta(v) G \gamma_0^2 \Omega, \quad (1)$$

其中, $\zeta(v)$ 是和泊松比有关的量, G 是剪切模量, γ_0^2 是 STZ 的特征应变, Ω 是 STZ 的特征体积. 根据目前的理论和实验, 一般认为非晶合金中 STZ 大约包含 50—500 个原子, 通过计算其激活能在 1—5 eV, 大致对应 $(20—120)k_B T_g$. 通过 STZ 模型, 人们可以重现金属玻璃在低温下的形变和 T_g 附近的流变行为. Falk 和 Langer^[14] 将 STZ 模型进一步发展成为塑性流变理论, 并可以通过计算机模拟来直接观察 STZ 的运动. Johnson 和 Samwer^[15] 考虑了 STZ 与弹性基体之间的相互作用, 在 STZ 模型的基础上, 将 STZ 激活所需的能量和切变关联起来, 提出了协作剪切模型 (cooperative shear model). 最近, Schall 等^[16] 更是在胶体中直接观察到了这种 STZ 的演化过程. 然而, STZ 从一开始就被定义为一种动态的缺陷, 使得其很方便地用于计算和模拟, 但却缺失了与结构的关联, 很难在微观结构上找到明确对应的区域. 最近很多工作也在努力寻找非晶中不均匀结构和 STZ 之间的对应关系, 不过这就需要 STZ 的定义进行一定程度的修改. 而且, 现在计算机模拟中常用的 STZ 理论还是建立在平均场理论基础, 没有考虑单元之间的相互作用, 在不同温度条件下, 如果不考虑这种相互作用, 计算得到的信息可能与实际情况产生较大的差别.

1.3 结构及动力学不均匀性

越来越多的实验证据表明, 宏观上均匀的和各向同性的非晶态物质的微观结构和动力学行为都呈现出非均匀的特征. 这种隐藏在非晶无序混列表象下的不均匀性的发现, 使人们对非晶态的认识进入了一个更深的层次. 同时, 也使过去的许多理论和模型受到了挑战. 非晶微观结构不均匀分布的特点需要采取一些巧妙、精细的实验手段才能分辨. Wagner 等^[8]采用原子力超声显微镜 (atomic force acoustic microscopy) 对 PdCuSi 非晶样品进行局域超声模量的测量, 发现金属玻璃样品在不同区域存在高达 33% 的模量差别 (如图 1 所示), 证明了非晶合金中局域结构的不均匀性. Liu 等^[7]也在 Zr 基金属玻璃薄膜上通过测量其表面能量耗散的方式,

发现了在能量耗散较低的基体上分散分布着一些纳米尺度的高耗散区域, 而且这种能量耗散与薄膜表面粗糙度无关, 是一种本征的结构“缺陷”. 另外, Ichitsubo 等^[17]将 Pd 基金属玻璃在 T_g 的温度以下采用超声辅助退火, 发现材料中某些区域更容易晶化, 也就意味着其结构更加松散并且处于较高的能量状态, 并由此推断出金属玻璃中存在明显的不均匀的微观结构. 这些实验证据都表明, 在非晶合金中存在着明显的结构的不均匀性, 并且很可能有些区域表现出更加类似液体的性质, 更容易被外部作用所激活. 动力学上, 非晶体系中不同原子或区域运动性 (mobility) 存在差别, 如图 2 所示, 红色区域表示运动性较强的区域 (mobile), 而蓝色区域则表示运动性较弱的区域 (immobile)^[18].

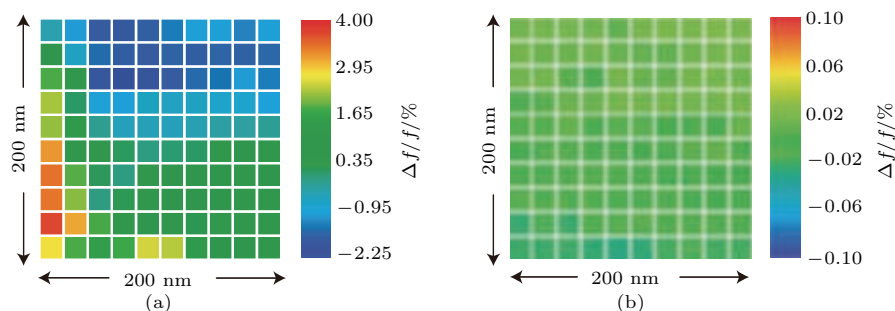


图 1 (a) 非晶态和 (b) 晶态 PdCuSi 样品的接触谐振频率分布图 (代表模量)^[8]

Fig. 1. Map of contact-resonance frequencies on (a) amorphous and (b) crystalline PdCuSi^[8].

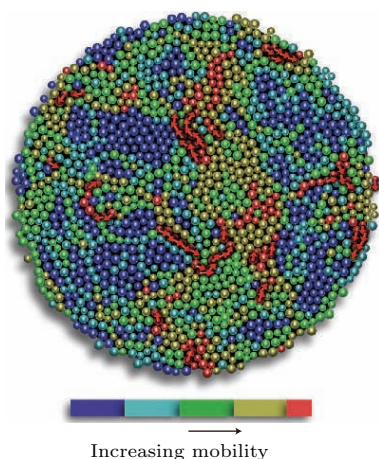


图 2 颗粒流体中的颗粒运动性差别^[18]

Fig. 2. Granular fluid with a colour scale showing the mobility^[18].

对于非晶材料而言, 目前的实验手段往往只能采集到静态或者说统计的信息, 而这些信息都不能体现出动力学的差异. 要直接观察到动力学不均

匀性, 必须采集一系列静态的结构信息, 通过时间累积用动态的方式加以呈现, 这就要求实验手段既具有很高的时间分辨率, 同时又要有相对宽泛的时间测量窗口, 这都是对现有实验技术的挑战. 现在, 通过计算机模拟等手段, 已经可以很好地观察和分析在过冷液态下的动力学不均匀性, 但在非晶合金玻璃态中的直接实验观测仍然需要进一步的研究. 好在动力学的不均匀性会反映在展宽的弛豫行为中, 如图 3 所示, 具有不同运动性的区域具有不同的特征频谱, 各个区域互相叠加, 会形成一个展宽的弛豫谱^[19]. 通过对弛豫频谱变化的研究, 也可以得到动力学不均匀性的信息. 弛豫频谱为研究非晶动力学和流变提供了很好的手段. 需要强调的是结构和动力学不均匀性之间是否直接对应, 目前还有争议. 一般来说, 结构不均匀性会导致动力学不均匀性, 反之则不一定必然成立.

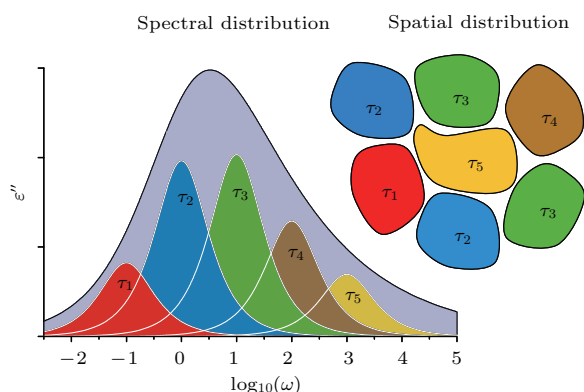


图3 动态不均匀性体系里弛豫时间在弛豫谱(左)与空间(右)分布的示意图^[19]

Fig. 3. Schematic outline of the spectral (left) and spatial (right) distribution of relaxation times in a system with heterogeneous dynamics^[19].

1.4 非晶中动力学行为和模式

液体中的动力学行为主要用物理参量黏度和扩散来表征. 在远高于熔点的高温液体中, 宏观的黏度 η 和微观的扩散系数 D 很好地符合 Stokes-Einstein 关系, 这时体系中也只存在单一的弛豫行为. 随着温度的降低, 当过冷液体的温度低于一个临界温度 $T_c \sim 1.2T_g$ 时, Stokes-Einstein 关系失效, 单一的弛豫模式也分裂为两种弛豫模式—— α 弛豫和 β 弛豫^[20]. α 弛豫是一种相对“慢”的弛豫过程, 符合非 Arrhenius 关系, 当温度继续降低接近 T_g 时其弛豫时间会迅速增大, 并在 T_g 处被冻结 (实验时间尺度意义上的); β 弛豫则是一种相对快的弛豫过程, 其行为符合 Arrhenius 关系, 并且会一直保留到玻璃态中. 玻璃态中的 β 弛豫行为早在 20 世纪 70 年代之前已经在高分子材料中被观测到, 但人们普遍认为这种主弛豫之外的次弛豫行为 (有些材料还会有两个以上的次弛豫) 是与高分子的支链或侧链的运动有关. 直到 Johari 和 Goldstein^[21] 在一些小分子体系及无支链的有机物中也发现了 β 弛豫的存在, 才证明了 β 弛豫是玻璃态的本征行为. 实验证据和理论都指出了 β 弛豫现象在非晶物质中存在的普遍性. 后来 Ngai 等^[22] 提出的耦合模型 (coupling model), 认为 β 弛豫是作为 α 弛豫的前驱 (precursor) 而存在的.

在高分子和氧化物玻璃中, β 弛豫的表征多是采用介电弛豫谱, 其优势在于可以测量的频率范围很宽, 可达 10^{10} Hz 以上, 可以在一个温度下同时观测到 α 弛豫和 β 弛豫. 而金属玻璃由于其导

电性, 多采用动态力学分析 (dynamic mechanical analysis, DMA) 的方式进行测量. 这两种测量方式在原理上是相通的, 得到的弛豫谱相似, 区别就在于施加的外部激励方式不同. 采用 DMA 的方式, 其频率范围要窄得多, 只有 3—4 个数量级, 但在时温等效原理适用的条件下, 可以将不同温度下的曲线通过平移的方式画到一条主曲线上. DMA 的方法也有其独到的优势: 在外力激发条件下得到的弛豫信息直接与样品的结构缺陷信息相关联. 其实, 这种探测方法很早就被 Kê 等^[23] 用于探测晶体中的缺陷. 此外, 还可以用热力学测量计算熵变来推算 β 弛豫的一些特征^[24], 如弛豫时间和激活能等. 对于非晶合金, 其 β 弛豫谱主要有以下三种形式^[25,26]: 1) 在 Zr 基和 Cu 基等金属玻璃中的过剩尾 (excess wing); 2) 在 Pd 基等金属玻璃中的肩膀状凸起 (shoulder); 3) 在稀土基等金属玻璃中观察到的弛豫峰 (peak). 具有明显弛豫峰的体系对于我们准确得到 β 弛豫的特征及激活能非常重要. 近几年, 中国科学院物理研究所在一系列稀土基金属玻璃中陆续发现了一些具有明显 β 弛豫峰的非晶合金体系^[27–30] (图 4), 这为深入研究非晶合金动力学和流变奠定了基础.

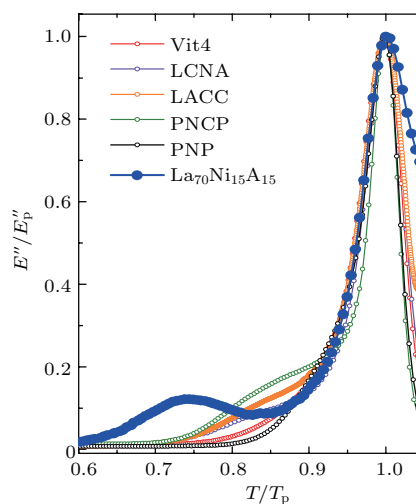


图4 常见金属玻璃体系弛豫行为的比较^[27]

Fig. 4. Temperature dependent relaxation behaviours of various metallic glass systems^[27].

2 流变单元的概念

2.1 什么是流变单元?

在大量实验工作的基础上, 我们引入了“流变单元”(flow unit) 的概念来定义非晶中的动力学“缺

陷”,表征非晶中结构和动力学的不均匀性,建立结构和性能的关系^[31,32].流变单元就是指非晶合金中存在的在空间结构和动力学都异于基体的、类似晶体中缺陷的微观区域,是由纳米尺度的原子团簇构成,它相比非晶态结构中的其他区域,具有较低的模量和强度、较低的黏滞系数和较高的能量及原子流动性,对应于原子排布较为疏松或原子间结合较弱的区域.由于这些流变单元所在的区域表现为类似液体的性质,在受外部温度或应力激发下,它是发生流变并耗散能量的起始点和基本运动单元.从能量的角度考虑,由于非晶结构的不均匀性,其不同位置所具有的势能也有高低差异,如图5中所示的起伏不平的能垒形貌图,而流变单元总是会处于那些能量较高的、不稳定的能峰位置^[32].

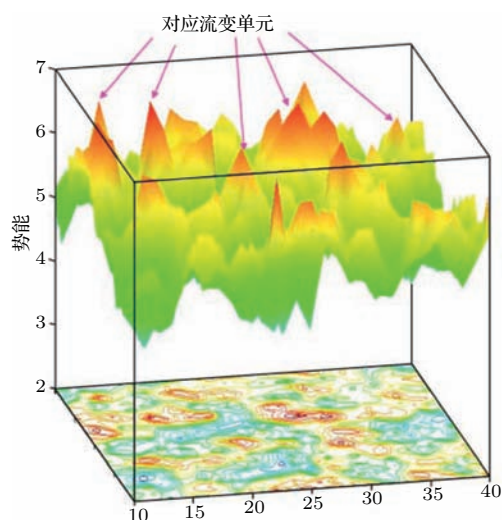


图5 流变单元对应能垒地貌图中的能峰位置^[32]

Fig. 5. Flow units correspond to the peaks in energy barrier landscape^[32].

非晶合金可以模型化为弹性的理想非晶和流变单元的组合:

$$\text{非晶合金} = \text{理想弹性基底} + \text{流变单元}, \quad (2)$$

这个模型如图6所示,其中红色原子所在的区域代表流变单元,其他部分是弹性基底.弹性基底可以看成是准固态相,流变单元可以看成是准液态项.固态相可储存外加能量,液态流变单元相可耗散能量.这样流变单元的激发、演化和相互作用等过程可以看成是类液相在基底上的形核、长大过程.流变单元可以解释非晶中流变、形变和玻璃转变变得很多现象,并和实验观察符合^[33].

在晶体中定义位错是在有序体系中区分无序的结构缺陷,概念清楚,而且在现在的技术条件下

相对容易实验观测;而非晶中的流动单元则是要在混乱无序的体系中甄别出另外一种无序程度有所差别的区域(主要是动力学上的差别),需要在空间和时间两个维度上加以分辨,加之非晶体系自身结构的复杂性,现有的实验技术包括同步辐射、电子显微镜、中子散射等,都很难同时满足如此高的时间(约ps量级)和空间(1—2 Å)的分辨能力^[32].超快X射线和自由电子激光能保证足够高的时间分辨,但是获取到的平均结构信息很难反映出非协同的、局部的原子动力学行为.现代电子显微技术已经可以达到原子级的空间分辨能力,但时间分辨能力还不足以获得足够的局域结构动力学信息.而且,现在的微观分析手段也无法建立非晶结构和动力学之间的准确的对应关系,因为基于一维信息重构出的三维原子结构,很难准确反映出复杂无序的非晶结构的细微变化.因此,目前还只能通过间接的手段来探测和表征流变单元及其与非晶合金中性能和玻璃转变之间的联系.对非晶合金中流变单元的直接探测和表征是既具有挑战又非常重要的研究前沿.

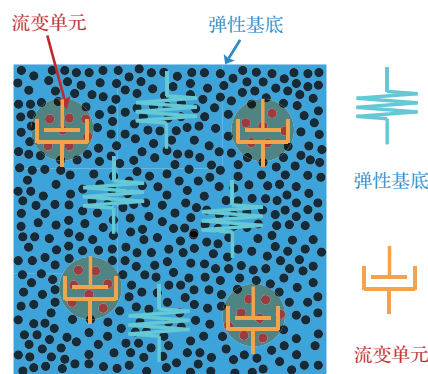


图6 流变单元结构及力学模型示意图

Fig. 6. Schematic diagram of flow unit model.

2.2 流变单元的本构关系

采用动态循环和应力弛豫等动力学试验手段可以有效地对流变单元进行研究表征.动态力学测试的方法既是一种内耗探测方法,对应于结构中的缺陷,又可以有效地探测非晶中弛豫这种动力学的信息.通过施加一个外力的微扰,通过动力学把流变单元区域与其他区域区分开来.因为流变单元是由非均匀性导致的、相对原子流动性更强的区域,这些区域的局域弛豫时间更短,即流变单元在动力学频谱上对应着那些弛豫相对较快、并且远离主弛豫峰的区域,这正好符合 β 弛豫的特征.如

图7所示, 在动态力学频谱上, 远低于 T_g 温度(α 弛豫峰附近)下的 β 弛豫峰就反映了流变单元区域的动力学性质^[34]. 根据动力学测量数据, 不仅能得到流变单元在不同温度下的特征频率, 还能得到其临界的激活能. 通过与 α 弛豫强度进行归一化对比, 还能得到不同体系或者材料在不同状态下流变单元区域所占的相对比例差异. 例如我们发现在 $\text{La}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{15}$ 金属玻璃中流变单元区域的密度比 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 金属玻璃中要高约30%^[35].

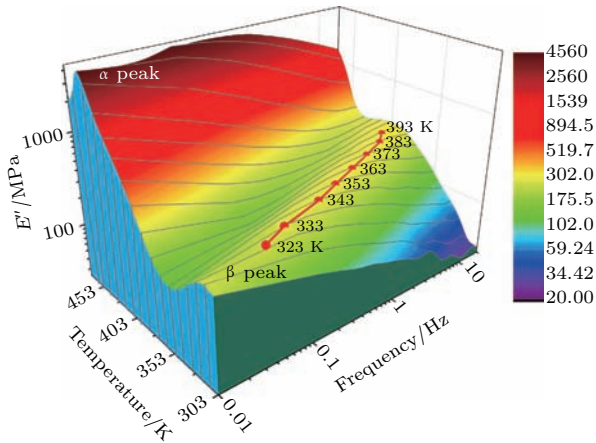


图7 三维动态力学弛豫图^[34]

Fig. 7. Three-dimensional dynamic mechanical relaxation map^[34].

通过更快加载速度和更大加载应力的动态循环方式进行测试, 能得到描述流变单元性质的本构关系. 随着应力加卸载速率的增加, 应变与应力也从几乎线性的对应关系变为存在着明显的相位滞后, 更加直观地表现为如图8应力应变曲线上明显的滞后回线^[35].

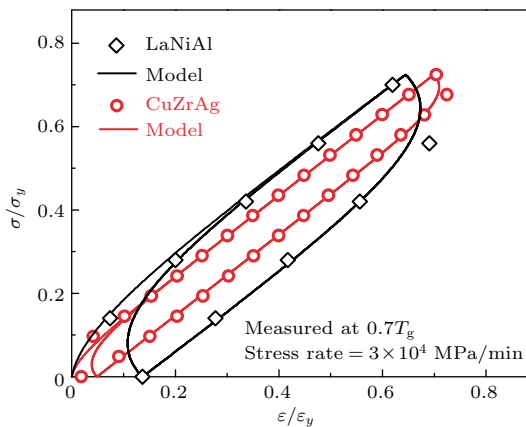


图8 金属玻璃在弹性区间的动态力学滞后回线^[35]

Fig. 8. Dynamic mechanical hysteresis loop in the apparent elastic regime of MGs^[35].

在Vogit模型的基础上, 通过引入的一个三参数力学模型, 可以很好地模拟实验得到的应力-应变滞后回线^[35,31], 得到的本构方程可以表达为

$$E_2\sigma + \eta \frac{d\sigma}{dt} = E_1E_2\varepsilon + (E_1 + E_2)\eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (3)$$

其中 E_1 和 E_2 分别代表基底和流变单元贡献的杨氏模量, η 是流变单元激活后的黏度. 用本构方程模拟应力应变滞后回线, 可以得到流变单元激活后的黏度 η 在1.5—4 GPa·s. 这个值和非晶合金过冷液体的黏滞系数类似, 说明流变单元的确表现出类似液体的行为. 据此可以得知, 不同体系中流变单元的密度和性质有很大的不同, 并且带来材料力学性能和弛豫行为的差异, 如图9所示.

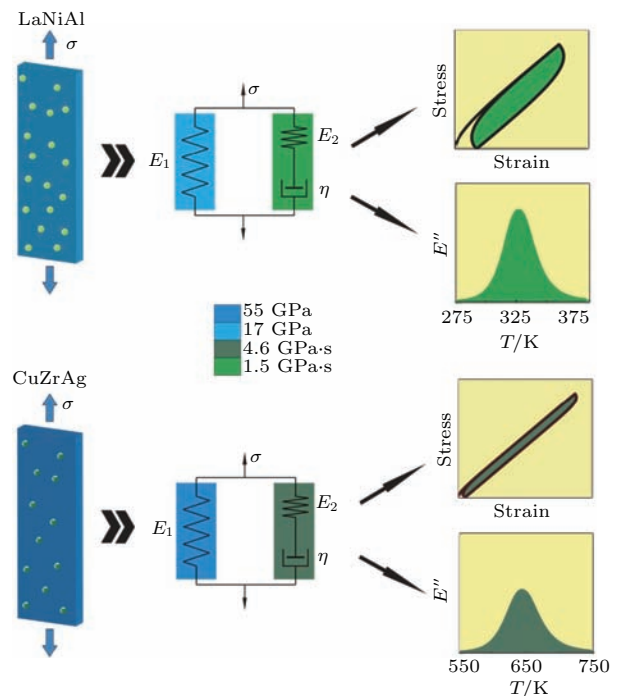


图9 不同体系中流变单元性质的不同及其对材料性能的影响^[31]

Fig. 9. Distinct properties of flow units in different MGs and its influence on mechanical performance^[31].

此外, 利用这个三参数模型得到不同合金体系中模量与流变单元的关系如下^[36,37]:

$$G_I = \frac{\mu}{1 + \alpha}, \quad (4)$$

$$G_{II} = \frac{\alpha\mu}{1 + \alpha}, \quad (5)$$

其中, $\alpha = \beta\Omega\mu/(KT)$ 是代表所有被激活的类液体区总体作用效果的一个因子, 它代表非晶合金中被激活的流变单元的多少. G_I 是准静态下样品的杨氏模量, μ 是没有流变单元情况下理想非晶的模量,

G_{II} 是流变单元对模量的贡献, 也就是说

$$G_I = \mu - G_{II}. \quad (6)$$

由此可以推出, 如果 α 趋于无穷大, 也就是非晶样品趋向完全液体化, 那么 G_I 就趋近于 0, 三参数模型就会退化为 Maxwell 模型 (也是过冷金属液体常用的流变模型); 如果 α 趋于 0, 那么样品就趋向于理想非晶, 更接近完全的弹性体. 通常, 非晶合金的 α 是介于两者之间, 因此可以通过比较 α 的改变来判断样品中流变单元的变化趋势. Makarov 等 [38] 基于格隙理论提出, 合金在弹性模量上的降低, 是由其内部缺陷密度决定的. 其关系符合

$$G(c, T) = G_x(T) \exp(-\beta'c), \quad (7)$$

其中 $G(c, T)$ 就是这里的 G_I , G_x 是晶态母合金的模量, 接近模型中的 μ . 在室温下, $\beta'c \approx 0.3$, 取一阶近似, 就能得到 $G(c, T) = G_x - \beta'cG_x$. 可以看出, 基于缺陷理论得到的结果在力学形式上与三参数模型是一致的, 也证明了流变单元的确是一种非晶合金内部的缺陷.

3 流变单元的性质及演化

3.1 流变单元与动力学不均匀性

动力学不均匀性也可以通过展宽的非指数弛豫行为来表征, 如对 α 弛豫峰进行 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 公式拟合, 可以得到代表其不均匀性分布的 β 值 [35], 如图 10 所示.

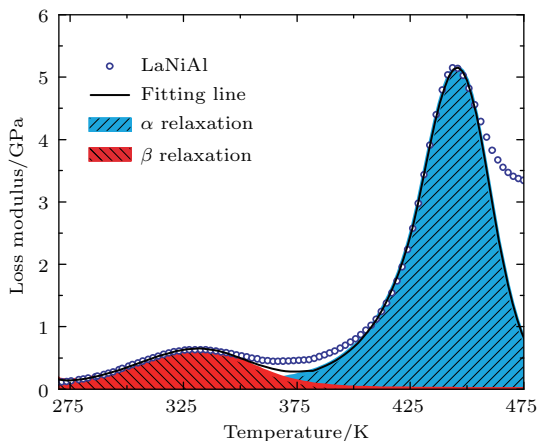


图 10 1 Hz 下损耗模量随温度变化的曲线及对应的 KWW 拟合 [35]

Fig. 10. Temperature-dependent loss modulus measured at 1 Hz and corresponding KWW fitting results [35].

通过对具有明显 β 弛豫峰的 La 基模型体系研究发现, 对于同一个玻璃成分, 其 β 弛豫峰可以用与 α 峰相同的 β 值来精确拟合, 这就暗示了这两种弛豫对应的不同尺度上的结构可能具有自相似的行为, 而这种自相似的不均匀结构可能就是动力学流变单元的结构起源 [35]. 不过对于大多数金属玻璃体系, 由于弛豫谱中并不能表现为明显分离的 β 弛豫峰, 只能通过叠加扣减的方式得到近似的峰形, 导致不能得到精确的 β 分布. 但是也可以通过如图 11 所示的应力弛豫的方法, 来得到表征不均匀性的 β 值 [34],

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_c)^\beta + \sigma_r, \quad (8)$$

σ_0 是初始应力, $\sigma(t)$ 是应力弛豫中随时间变化的实时应力, σ_r 是在无限长时间下可能的残余应力, τ 是被激活区域在测试温度下的临界弛豫时间.

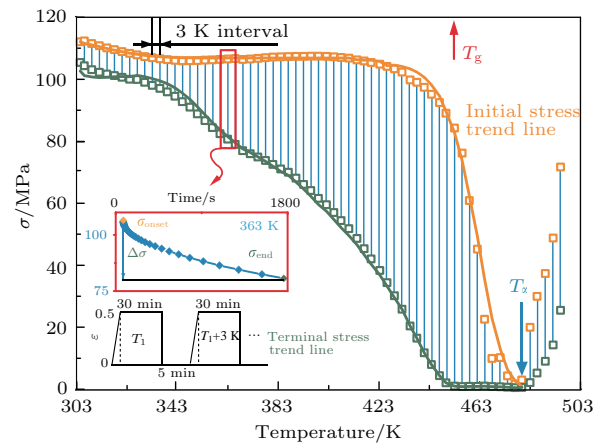


图 11 金属玻璃中潜在流动的应力弛豫谱 [34]

Fig. 11. Stress relaxation spectra of hidden flow in MGs [34].

用 KWW 公式进行拟合, 得到反映所有被激活区域不均匀性的信息. 假设材料体系是处于一种均匀 (homogeneous) 的无序状态下, 那么无论在哪个温度下进行测试, 应该都可以用一个 β 值进行拟合. 但实际实验得到的结果却并不是这样, β 值总是在低温时偏离这个标准值, 随着温度接近 T_g 而逐渐回归, 在非常接近或高于 T_g 时再迅速升高至接近 1 [34,39], 如图 12 所示.

在低温下, 表征不均匀性的 β 值明显偏离整个体系的平均值 0.5, 说明这时样品中并不是所有的区域都对外力做出响应, 而只有一部分能量比较高的流变单元在这个温度下被激活, 这一部分区域在弛豫谱上又远离系统整体的正态分布, 就使得采用

系统平均弛豫时间进行拟合得到的不均匀性程度较大(反映为 β 值偏低),而且不能很好地拟合.如果通过流变单元模型进行修正,引入一个弛豫时间明显较快的弛豫过程,则可以很好地拟合在低温下的实验数据,进一步证明这种偏离是由于玻璃态中动力学流变单元的存在导致的[34].随着温度升高,体系中被激活的区域逐渐增多, β 值也逐渐趋近于系统的平均值,在 T_g 以上,可以只用一个反映整个体系平均弛豫时间和不均匀性的KWW公式进行较好地拟合,说明这时体系中已经从孤立的个别区域的激活过程,转变为整个流变单元互相之间协同作用的过程.随着温度接近 T_g 时, β 趋近于1,是因为这时应力弛豫的时间尺度(一般为 10^3 s量级)已经接近甚至超过体系弛豫时间,从动力学上这时整个体系就表现为均一的.

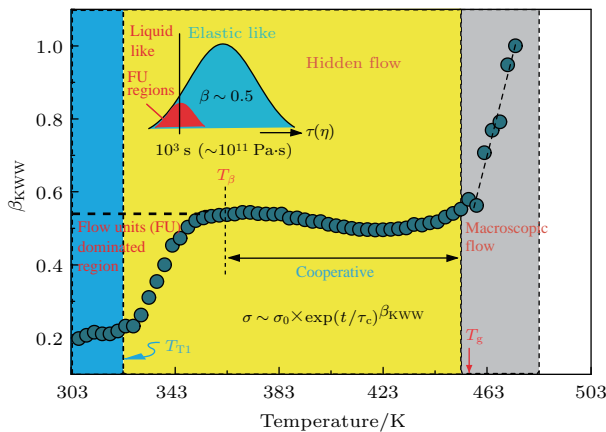


图12 反映动态不均匀性的 β 值随温度的变化[34]

Fig. 12. β values reflecting the dynamic heterogeneity change with temperature [34].

3.2 流变单元的激活与演化

流变单元是非晶态物质中隐藏的“缺陷”,在合适的外部刺激下就会被激发,表现出其动力学流动的特质.所以可以通过激发流变单元来研究其特征,如激活能及其分布、流变单元密度在不同条件下的演变过程.一般是通过施加外力和温度来激活体系中的流变单元,不过这两种外部刺激所产生的效果不完全相同.采用外力激发,其作用在于使体系中的能垒发生倾斜(如图13所示),实际上相当于降低了能垒的高度,从而使能量较高的流动单元区域首先被激活[40].

温度激发可提高体系中所有组成原子的本征能量,增大了弛豫时越过能垒的概率,从而缩短了

体系平均的弛豫时间,流变单元作为体系中最活跃和能量最高的区域,在这种条件下也会被激活.通过分子动力学模拟证明,力和温度对非晶合金中流动激活的贡献在一定条件下可以相互转换[41],符合

$$\frac{T}{T_0(\eta)} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_0(\eta)}\right)^2 = 1, \quad (9)$$

其中 $\frac{T}{T_0(\eta)}$ 和 $\frac{\sigma}{\sigma_0(\eta)}$ 分别代表归一化后的温度和应力效应.流变单元的激活还可看成是一个类似晶体形核长大的过程,如图14所示,得到的结果中支持力和温度对流变单元进行激活是等效的,并且可以解释屈服和玻璃转变都是一种临界现象的原因[33,42].

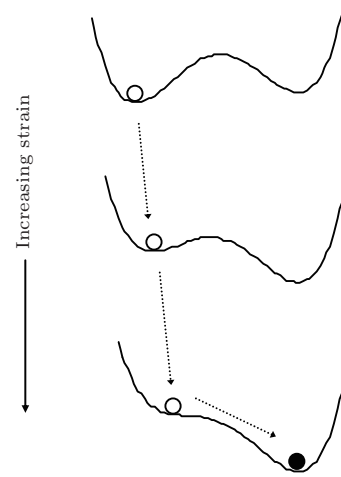


图13 受应力时能量地形图的变化示意图[40]

Fig. 13. Schematic representation of the changes of the energy landscape upon strain [40].

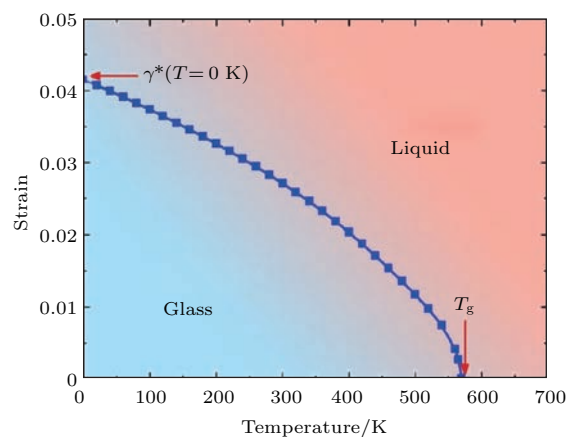


图14 温度或应变导致的金属玻璃中的玻璃转变相图[33]

Fig. 14. Diagram of glass transition in MGs achieved by lifted temperature or applied strain [33].

通过动力学弛豫谱可以得到流变单元的特征激活能,结合协作剪切模型,进而可得到流变单元

的临界特征体积及所包含的原子数的公式^[43]

$$n = \Omega\rho N_0 / (C_f M), \quad (10)$$

其中 C_f 是一个与自由体积有关的常数, Ω 是特征尺寸, ρ 是密度, N_0 是阿伏伽德罗常数, M 是摩尔质量. 大部分非晶合金体系中流变单元都由 200 个原子左右构成, 其特征体积约在 2—10 nm³, 通过不同体系中流变单元特征体积的对比, 初步建立了与泊松比以及与材料性能的关联^[43]. 双球差校正的扫描透射显微镜 (Cs-STEM) 直接观测生长在衬底上的 PdSi 纳米液滴, 发现最大的非晶化临界尺寸大概为 (2.3 ± 0.1) nm^[44], 这个临界尺寸与理论估算得到的流变单元的大小很接近. 最近 Krausser 等^[45] 通过原子间相互作用势, 推导出控制非晶合金液态及过冷液态动力学演变趋势的基本单元大小, 其结果与我们从玻璃态得到的流变单元的大小

非常一致, 既证明了流变单元模型在微观结构上的合理性, 又说明流变单元是非晶合金的本征特性.

3.2.1 流变单元在不同温度条件下的激活与演变特征

在相对低温区间, 在动力学弛豫谱上我们能观察到近乎恒定的损耗 (nearly constant loss, NCL), 这种现象在很多非晶态物质中都普遍存在. 按照流变单元模型的观点, 这种动力学模式对应于流变单元区域里的部分原子在做没有能量损耗的来回跳跃^[46,47], 这时整个体系中流变单元的密度并不会发生改变. NCL 弛豫模式之后, 随着温度的升高或者外力的作用, 流变单元内部开始发生整体的原子重排和流动. 按照能量地形图理论 (energy landscape theory), NCL 对应系统在小的能谷之间跳跃. 当温度继续升高, 被激活的流变单元比例达

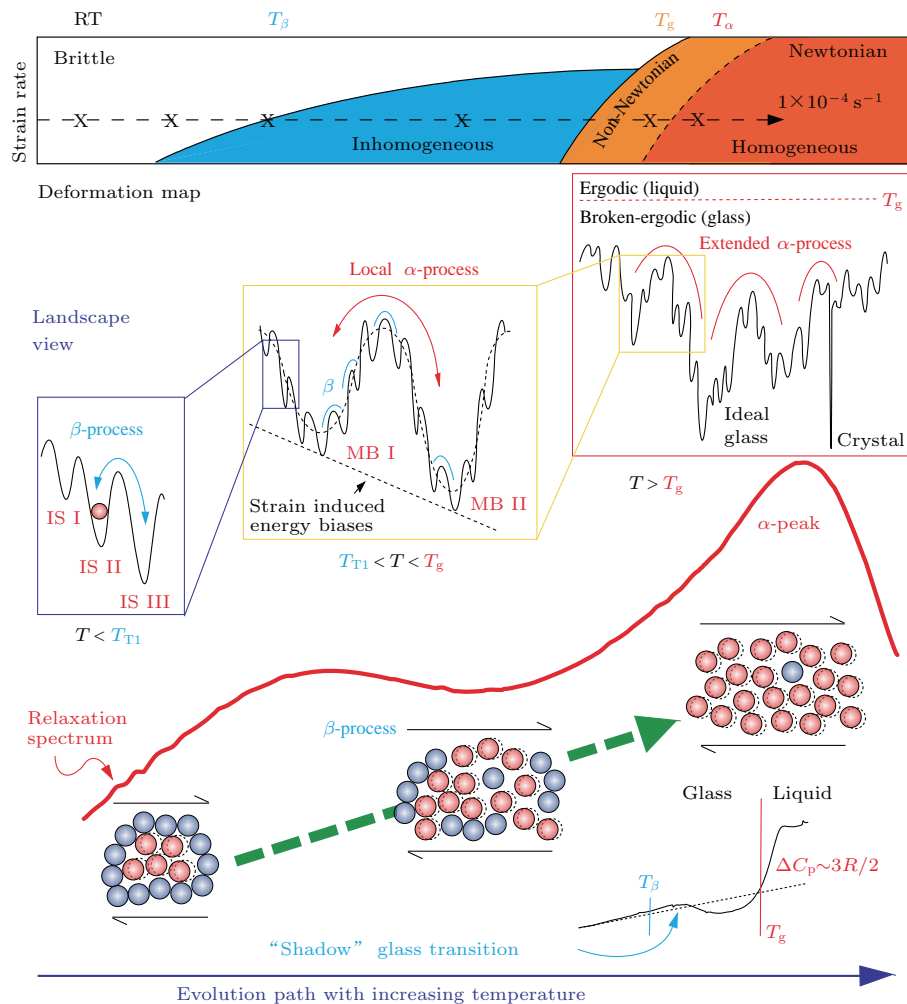


图 15 玻璃液态转变过程中流变单元、形变、弛豫和能量地形的关系图^[34]

Fig. 15. Correlations between evolution of flow units, deformation map, relaxation spectrum and energy landscape during glass-to-liquid transition^[34].

到一个联通逾渗(connectivity percolation)的临界值, 这时相邻的流变单元开始互相影响、协同作用, 一起作为样品中形变的承载单元, 如果受力继续变大, 则会联通形成剪切带甚至沿贯通的流变单元通道断裂^[34]. 在热力学上, 这种贯通的联通逾渗会导致一个吸热峰的出现, 并常被称之为“影子”玻璃转变(shadow glass transition)^[48]. 之后, 随着温度的继续升高到接近玻璃转变点 T_g 时, 体系会经历从遍历性破缺(broken-ergodic)到完全遍历(ergodic)的转变, 同时平移自由度的增加也会在热力学上出现一个 $3R/2$ 的吸热台阶, 这时样品也会因为刚性逾渗(rigidity percolation)整体进入液体状态. 这样就可以将热力学、弛豫、形变、玻璃转变以及能量地形图, 通过流变单元理论建立起完整的联系^[34], 图 15 就形象地表达了这个转变的过程. 在这个过程中, 我们也可以通过表征动力学不均匀性的 β 值, 结合扩展的Maxwell模型, 得到不同温度下流变单元的连续弛豫时间分布图谱^[49]. 还可以基于流变单元模型, 来计算材料的屈服强度随温度的变化趋势, 得到的结果也与实验符合, 并且可以解释屈服强度在 T_g 附近快速下降的原因^[50].

3.2.2 流变单元在不同应力应变下的激活与演变特征

在非晶合金屈服之前, 应力、应变也能激活流变单元. 可以利用激活能谱模型计算得到非晶合金在不同应变下加载时流变单元的分布、流变单元激活能分布的半高宽及平均激活能随应变的变化趋势, 如图 16 所示. 随着金属玻璃在弹性区加载应变的增加, 越来越多的流变单元逐渐被激活, 流变单元的平均弛豫时间越来越大. 流变单元的演化也存在随机激活、协同运动以及贯通三个阶段^[51].

图 17 从能量地形图的角度给出了金属玻璃在屈服之前的弹性区的缓慢的流动性图像. 在随机激活阶段, 金属玻璃中势垒比较低, 原子排列比较疏松, 能量比较高, 活动能力比较强的区域的流变单元最先被随机激活, 对应于能量地形图中能量差异非常小的势阱之间的可逆跳跃. 随着更多的流变单元被激活, 相互临近的流变单元之间开始协同运动, 对应于能量地形图中能量差异比较大的势阱之间的可逆跳跃. 最后这些被激活的流变单元开始相互贯通, 连接为一个整体. 从而导致金属玻璃的大规模流动, 也即开始发生永久塑性变形. 这一阶段

中流变单元的贯通对应于能量势垒图中能量差异非常大的势阱之间的不可逆跳跃.

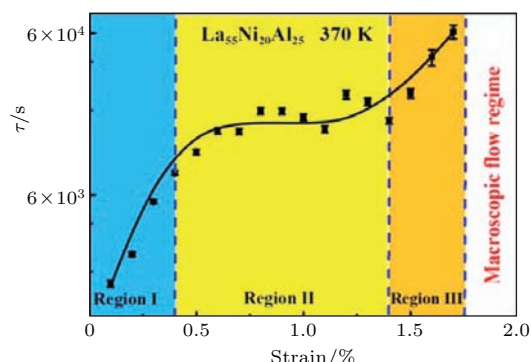


图 16 $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ 金属玻璃中流变单元的平均弛豫时间随应变变化的演化规律^[51]

Fig. 16. The variation of average relaxation time on strain of $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG^[51].

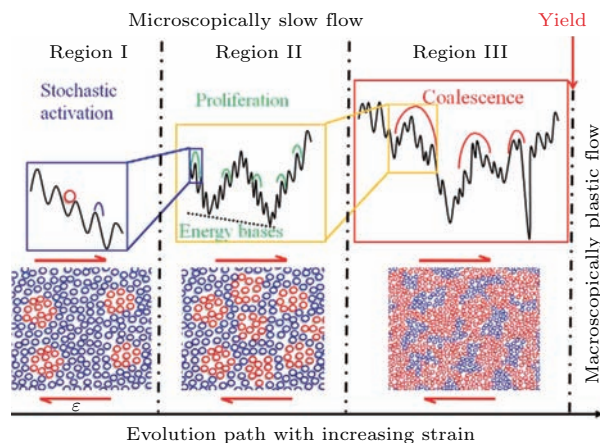


图 17 从流变单元角度及能量地形图角度描述随着施加应变增加, 金属玻璃局域流变到塑性流变的转变过程的示意图^[51]

Fig. 17. Evolution path from microscopically localized flow to macroscopically plastic flow with increasing strain. Correlations between evolution of flow units and energy landscape are established during the localized flow to macroscopic flow transition^[51].

3.2.3 流变单元在不同应变速率下的激活与演变特征

非晶合金在同一温度、不同的应变速率下也会表现出不同的力学行为, 在非常慢的加载速率下, 甚至在通常情况下表现出脆性的样品也能具有很大的塑性和流变, 这种力学行为和应变速率的关系也与流变单元的激活有关. 在应力应变曲线上, 总应力由非晶基底和流变单元两部分贡献, 符合

$$\sigma = (1 - c)\sigma_e + c\sigma_f, \quad (11)$$

其中 c 代表流变单元的密度, $\sigma_e = \varepsilon E_1$ 是理想非晶对应力的贡献部分(如图 18 (a) 蓝色实线所示),

$\sigma_f = \sigma_s[1 - \exp(-\varepsilon E_2/\sigma_s)]$ 是流变单元对应力的贡献部分 (如图 18 (a) 红色实线所示) [52,53].

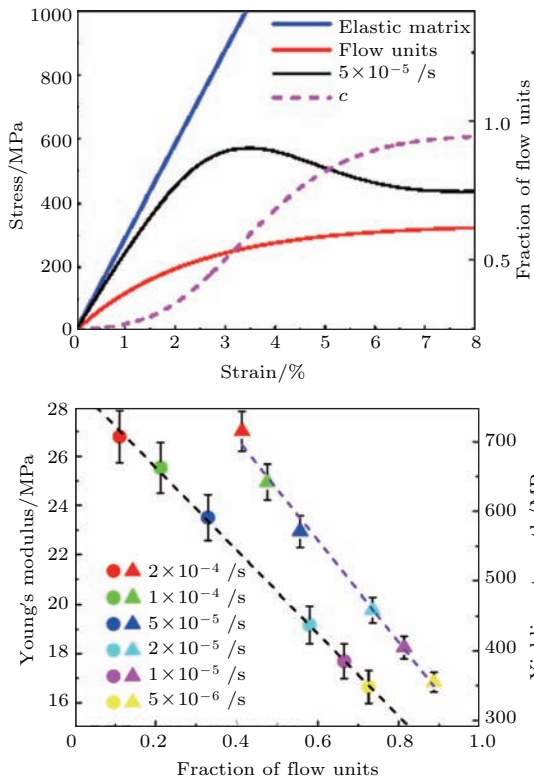


图 18 (a) 不同应变下流变单元密度的演变; (b) 不同应变速率下杨氏模量、屈服强度和流变单元密度的关系 [52]

Fig. 18. (a) The fraction evolution of flow units under increasing strain; (b) the relationship among Young's modulus, yielding strength and fraction of flow units under different strain rates [52].

流动单元的密度在不同的应变速率下符合如下关系 [52]:

$$dc/dt = -k(c - c(0))(c - c(\infty)), \quad (12)$$

$c(0)$ 和 $c(\infty)$ 分别是起始和终止时的流变单元密度. 用方程 (10) 和 (11) 拟合实验曲线得到不同应变和应变速率下流动单元的密度 (如图 18 (a) 紫色虚线所示). 可以看到随着应变的增大, 被激活的流变单元密度也不断增加, 在样品达到屈服应变后进入稳定流动状态, 流变单元密度迅速增加到接近 100%, 这和升温到 T_g 附近的情况非常相似, 说明可以通过流变单元来解释屈服和玻璃转变之间的联系, 再次证明了流变单元模型的有效性. 在 1% 应变的情况下, 通过改变应变速率, 也可以观察到流变单元被激活的比例与样品塑性大小的关系. 如图 18 (b) 所示, 在应变速率较快时 ($2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 非晶合金中被激活的流变单元比例较低 (约 10%), 样品表现为脆性; 而当应变速率较

慢时 ($5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), 非晶合金中被激活的流变单元比例会大幅增加到 80% 左右, 因此样品具有很大的塑性和流变. 在不同冷却速率下, 流变单元密度也会随冷却速率的增加而增大, 这也解释了冷却速率大的样品往往更不均匀以及具有更大塑性的原因 [54].

4 流变单元与非晶性能

4.1 流变单元与性能的关联

流变单元和玻璃转变以及形变都有着密不可分的关系, 也决定着非晶合金许多其他的重要性能. 非晶合金中塑性可以用材料的泊松比 μ 来预测, 如图 19 (a) 所示, 泊松比大的材料往往塑性也越好, 这已经被许多实验所验证, 但是其结构起源和动力学原因还不清楚 [55]. 流变单元模型可以解释这个经验规则. 通过对比多个非晶合金的主流成分发现, 流动单元的密度与泊松比 μ 具有非常好的

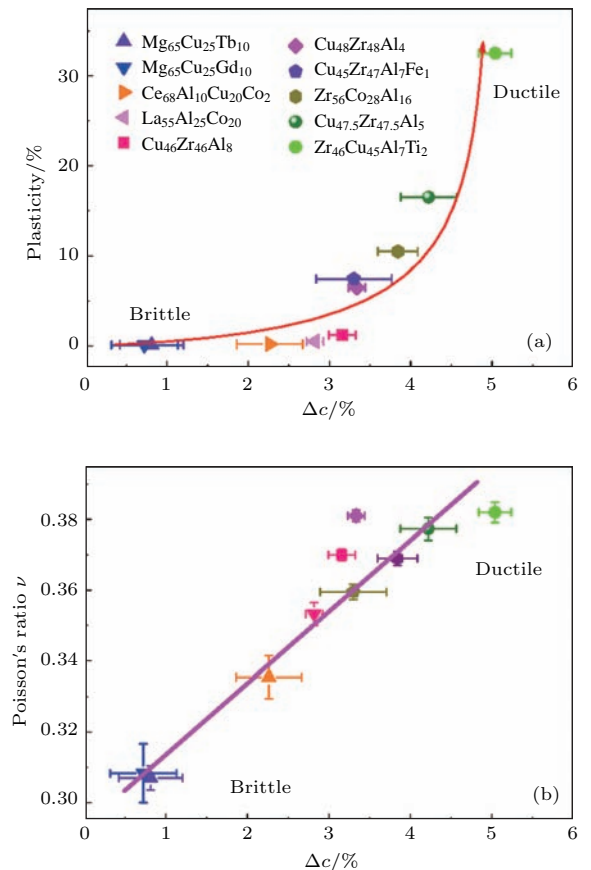


图 19 (a) 塑性和泊松比以及 (b) 泊松比和流变单元的相对密度之间的关联 [56]

Fig. 19. The correlation between (a) plasticity and Poisson's ration and (b) Poisson's ration and relative concentration of flow units [56].

线性关系, 如图 19 (b) 所示, Δc 代表材料中流变单元的有效密度, 流动单元密度越大, 材料的泊松比也越大, 对应的力学塑性也越好, 反之亦然 [56]. 这是因为流动单元作为运动的起始单元, 其起始密度越高, 就意味着材料中有更多的可以耗散能量的区域, 同时也有更大的可能形成交织的剪切带, 来提高材料的塑性.

非晶合金材料断裂后的断面形貌也可以通过流变单元模型来解释. 非晶合金经过退火会发生从韧到脆的转变, 这种韧脆转变的机制一直不是很清楚. 裂纹尖端的韧窝 (dimple) 的大小 w 与材料的

断裂韧性 K_c 有如下关系: $w = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_c}{\sigma_Y} \right)^2$ [57], 这意味着可以通过韧窝大小的变化来判断材料的韧性. 通过对典型的 Zr 基非晶 Vit05 在 543 K 进行等温退火, 观察不同退火时间下韧窝大小及分布的变化, 发现随着退火时间的延长, 韧窝的分布从幂律型 (power law) 变为高斯型 (Gaussian-like), 韧窝的尺寸也在变小. 将韧窝尺寸的变化结合 (3) 式就可以计算出对应的流变单元密度 $c_{M/mt}(a)$. 韧窝尺寸的分布也可以用流变单元的密度得出, 符合如下关系:

$$p(D) \sim D^{-\beta} \exp(-2\sigma D^2), \quad (13)$$

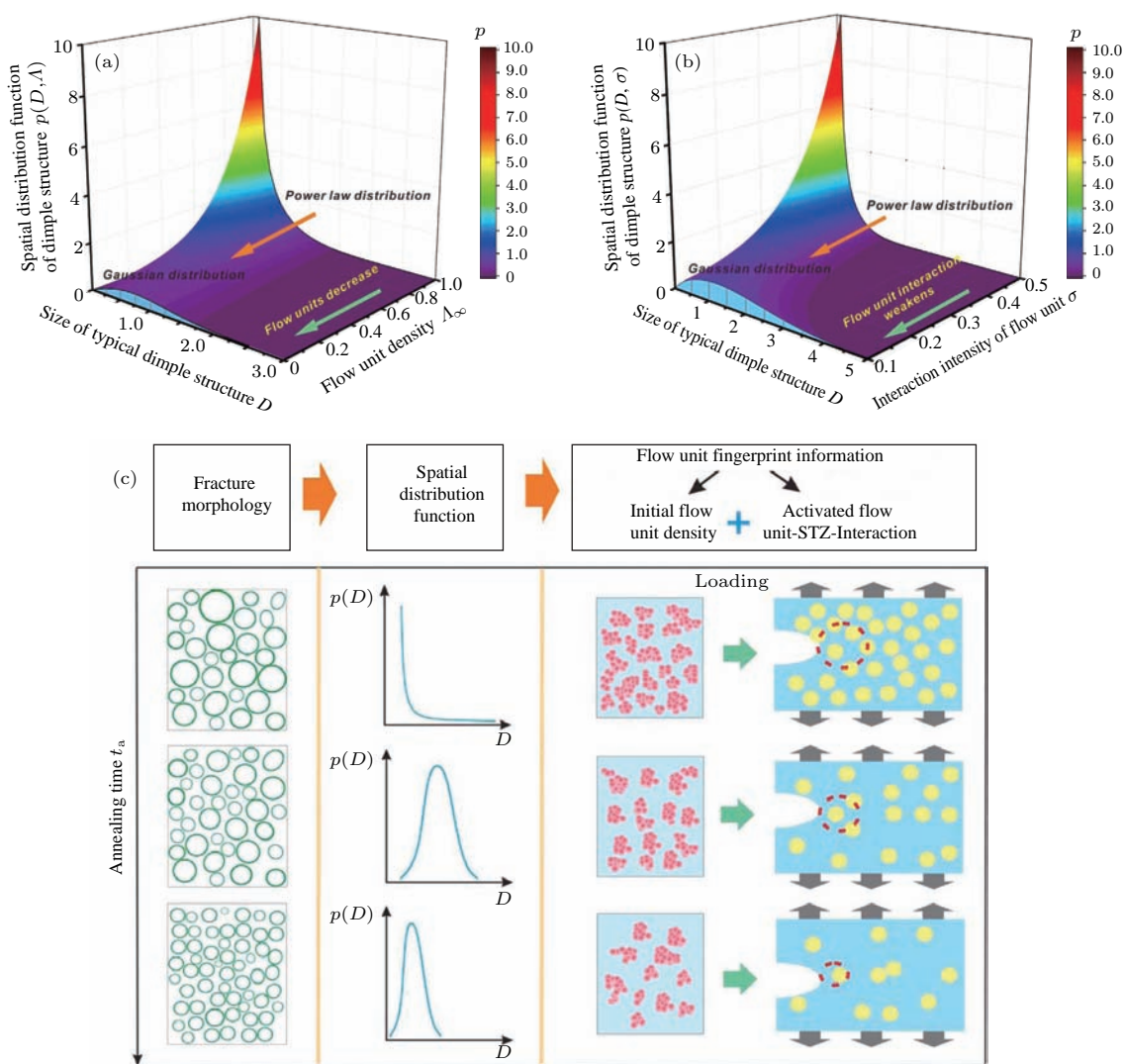


图 20 (a) 流变单元密度和 (b) 流变单元相互作用强度导致的韧窝分布从幂律型到高斯型的转变; (c) 断裂形貌和流变单元模型的关系图 [59]

Fig. 20. The transition of dimple distribution from power law to gaussian driven by (a) the density of flow units and (b) the interaction intensity of flow units; (c) the correlation map between fracture morphology and flow units model [59].

其中 $\beta = 4\sigma c(0) - 1$, $c(0)$ 代表起始流动单元的密度, σ 代表流动单元之间相互作用的强度 [58,59]. 如图 20 所示, 随着起始流动单元密度的降低和流动单元之间相互作用的减弱, 韧窝的分布会呈现从幂律型到高斯型的转变, 同时发生了韧脆转变.

另外, 还发现玻色峰 (Boson peak) 也会随着流变单元密度的降低而减弱, 说明玻色峰很可能也是由流变单元中的原子振动所贡献的 [60].

4.2 基于流变单元的性能调控

流变单元与非晶合金性能之间关系的获得有助于通过调制流变单元的性质来调控非晶合金的性能. 基于流变单元模型, 非晶合金中流变单元的密度和分布可以通过动力学 β 弛豫来探测和表征. 这样可以通过调控 β 弛豫来调控流变单元, 进而调控甚至设计非晶的性能. 下面是几个典型的通过流变单元模型调控非晶合金性能的例子.

低温退火可以明显调制样品中流变单元的密度 [61]. 根据实验数据, 可以得到表征流变单元密度 c 和材料性能 P 的更普适的关系

$$P = \frac{P_\infty}{1 + c}, \quad (14)$$

P_∞ 就是理想非晶中对应的性能, 符合这个普适关系的性能包括密度、弹性模量、玻璃转变温度、密度、维氏硬度和塑性等 [61,62]. 如图 21 中所示, $\Delta c = c - c(0)$ 是流变单元密度的变化, 可以看出随着退火时间的延长, 流变单元密度在降低, 塑性和泊松比也随之减小. 这些性能与流变单元的联系为人们调控非晶合金的性能提供了思路. 最近, 通过对超稳玻璃的研究, 人们发现在这种接近理想非晶的材料中, 代表流变单元存在的 β 弛豫峰消失了 [63], 这进一步验证了我们关于非晶态物质是理想非晶和流变单元结合模型.

室温缠绕法 (mandrel winding method) 也可以用来调制非晶合金中流动单元的浓度 [64]. 这种方法可以实现非晶合金中的室温塑性变形, 同时避免产生剪切带, 是一种只有纯形变单元承载形变的均匀形变过程, 并且有足够的时间窗口来测量流动单元浓度的变化与宏观性能变化的关系. 通过这种方法还可以研究和确定一个非晶体系流变单元的激活能、体积、激活时间分布和弛豫时间等重要参量, 如图 22 所示.

通过精细的调整成分, 在 La 基三元非晶合金的基础上, 添加 Co 元素, 可以明显增强该体系的 β 弛豫峰, 即采用微掺杂提高了体系的流变单元密度, 从而探索出一种在室温下具有拉伸塑性的 $\text{La}_{68.5}\text{Ni}_{16}\text{Al}_{14}\text{Co}_{1.5}$ 非晶合金成分 [65].

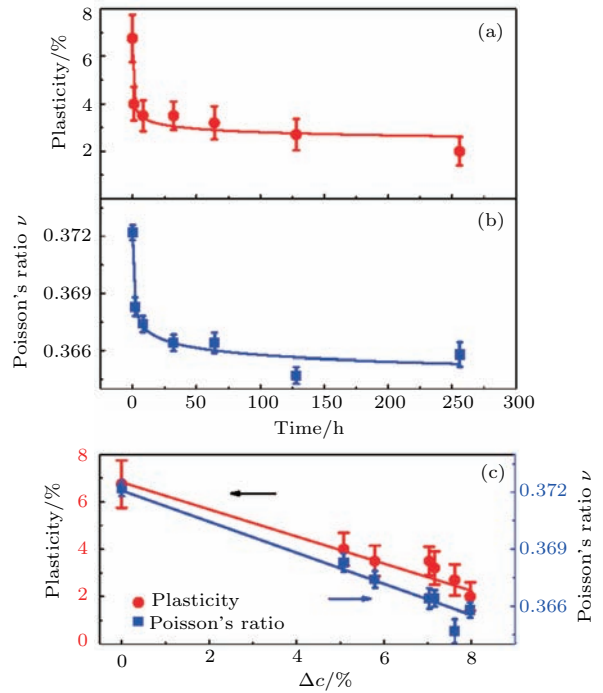


图 21 退火过程中塑性、泊松比和流变单元密度变化的关系 [61]

Fig. 21. The relationship among plasticity, Poisson's ratio and the concentration of flow unit change during annealing process [61].

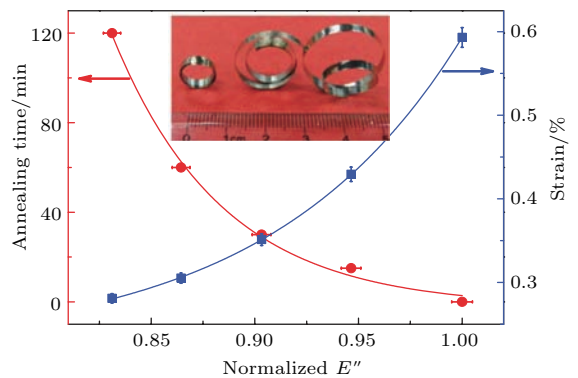


图 22 应变、退火时间和流变单元密度之间的关系, 插图是缠绕后的金属玻璃样品 [64]

Fig. 22. The relationship among strain, annealing time and the concentration of flow units. The inset is the picture of coiled MG samples [64].

通过在室温 (293 K) 和液氮温区 (77 K) 进行冷热循环的处理工艺, 经过数十次循环之后, 发现非晶合金整体能量升高, 合金的硬度有明显降低, 压缩塑性增加到 7% 以上, 且表面剪切带的数量增加. 并且动态力学频谱上的损耗峰的位置向低温区移动, 且强度提高, 表明经过冷热循环处理之后流变单元的数量显著增加, 非晶合金的结构更加不均匀, 使合金发生恢复效应 (rejuvenation), 即经过处理的非晶合金抗老化能力大大增强 [66]. 冷热循环方法及与流变单元的对应关系如图 23 所示. 这个简单的流变单元调控方法可有效地改变非晶合金的力学性能.

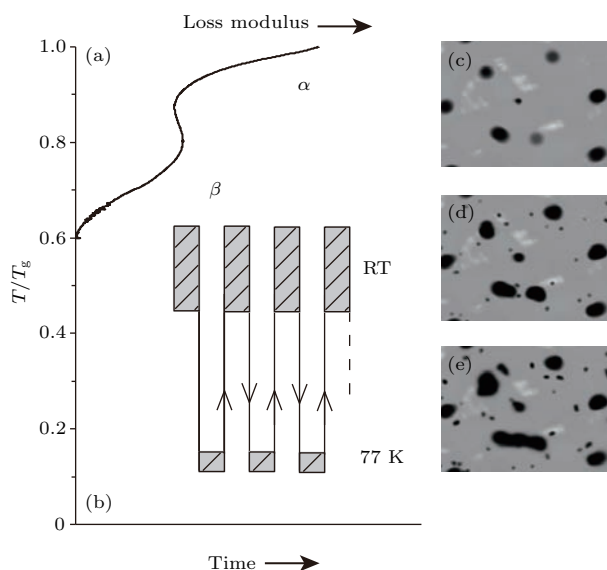


图 23 金属玻璃样品冷热循环和对应流变单元分布变化示意图 [66]

Fig. 23. Schematics of thermal cycling of MG samples and corresponding flow units distribution change [66].

另外, 发现高压可以使流变单元区域协同重排, 原子间结合更紧密, 具有更高的密度和强度, 可得到超稳玻璃 [67]. 通过调节压力还可以得到原子排列密度高于基底的所谓“负流变单元”, 甚至能大大提高非晶合金的能量状态从而制备出含能金属玻璃 [68]. 这些基于流变单元模型初步实现了对非晶合金性能进行的调控, 对非晶合金在未来的应用具有极其重要的指导意义, 并提供了更广阔的可能.

5 结论和问题

流变单元作为非晶合金中的动力学“缺陷”, 与非晶态物质的许多重要特性和性能紧密联系. 同

时, 流动单元的激活和演化又可以解释许多非晶中重要的物理问题, 如形变与玻璃转变, 并且已经初步证明了流变单元的性质与非晶合金性能之间的联系, 为性能调控打下理论基础. 大量实验证明流动单元模型为认识和理解非晶态物质提供了可能有效的方法和思路. 当然, 目前流变单元理论还远非完美, 如由于实验手段的限制, 还不能直接原位观测, 以及理论上还需要进一步严格完善, 这都是具有挑战和非常重要的课题. 这里我们提出几个值得探索的问题: 流变单元的原位直接观测; 流变单元更加准确的数学定义和描述; 更有效地调控流变单元性质的手段; 基于流变单元模型来解释玻璃转变的完整理论等. 相信随着技术手段的不断进步, 以及非晶研究的不断深入, 人们对非晶合金乃至整个非晶态物质的了解必将更加深入全面, 而流变单元相关的理论及实验作为其中关键的一环, 也将是未来研究中的重要方向之一.

参考文献

- [1] Macfarlane A, Martin G 2011 *The Glass Bathyscaphe: How Glass Changed the World* (Profile Books)
- [2] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [3] Turnbull D 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 411
- [4] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [5] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [6] Greer A, Ma E 2007 *MRS Bull.* **32** 611
- [7] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [8] Wagner H, Bedorf D, Kuchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
- [9] Hirth J P 1968 *Theory of Dislocations* (New York., McGraw Hill Book Company)
- [10] Cohen M H, Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164
- [11] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [12] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [13] Argon A 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [14] Falk M, Langer J 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192
- [15] Johnson W, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
- [16] Schall P, Weitz D A, Spaepen F 2007 *Science* **318** 1895
- [17] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [18] Keys A S, Abate A R, Glotzer S C, Durian D J 2007 *Nat. Phys.* **3** 260
- [19] Richert R 2010 *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **189** 223
- [20] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259

- [21] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
- [22] Ngai K, Lunkenheimer P, Leon C, Schneider U, Brand R, Loidl A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1405
- [23] Kê T S 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 274
- [24] Hu L N, Yue Y 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 9053
- [25] Yu H B, Wang W H, Samwer K 2013 *Mater. Today* **16** 183
- [26] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 429
- [27] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys. : Condens. Matter* **23** 142202
- [28] Zhu Z G, Li Y, Wang Z, Gao X Q, Wen P, Bai H Y, Ngai K, Wang W H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 084506
- [29] Luo P, Lu Z, Zhu Z G, Li Y Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 031907
- [30] Xue R J, Zhao L, Zhang B, Bai H Y, Wang W H, Pan M X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 241902
- [31] Wang Z 2013 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [王峥 2013 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [32] Wang W H 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **4** 6 (in Chinese) [汪卫华 2014 中国科学: 物理学 力学 天文学 **4** 6]
- [33] Liu S T, Jiao W, Sun B A, Wang W H 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **3** 76
- [34] Wang Z, Sun B A, Bai H Y, Wang W H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5823
- [35] Wang Z, Wen P, Huo L S, Bai H Y, Wang W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121906
- [36] Huo L S, Zeng J, Wang W H, Liu C T, Yang Y 2013 *Acta Mater.* **61** 4329
- [37] Huo L S 2013 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [霍利山 2013 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [38] Makarov A, Khonik V, Mitrofanov Y P, Granato A, Joncich D, Khonik S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 091908
- [39] Li Y Z, Zhao L Z, Wang C, Lu Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 041104
- [40] Lacks D J, Osborne M J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255501
- [41] Guan P, Chen M, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205701
- [42] Lu Z, Yang X, Sun B A, Li Y, Chen K, Wang W H, Bai H Y 2017 *Scr. Mater.* **130** 229
- [43] Liu S T, Wang Z, Peng H, Yu H, Wang W H 2012 *Scr. Mater.* **67** 9
- [44] Sun Y T, Cao C, Huang K, Shi J, Zhao L, Li M, Bai H, Gu L, Zheng D, Wang W H 2016 *Intermetallics* **74** 31
- [45] Krausser J, Samwer K H, Zacccone A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 13762
- [46] Wang Z, Ngai K, Wang W H 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 034901
- [47] Jiang H Y, Luo P, Wen P, Bai H Y, Wang W H, Pan M 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 145106
- [48] Yue Y, Angell C A 2004 *Nature* **427** 717
- [49] Jiao W, Wen P, Peng H, Bai H Y, Sun B A, Wang W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [50] Cao X F, Gao M, Zhao L, Wang W H, Bai H Y 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 084906
- [51] Zhao L Z, Xue R, Li Y, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 244901
- [52] Ge T P, Gao X, Huang B, Wang W H, Bai H Y 2015 *Intermetallics* **67** 47
- [53] Ge T P, Wang W H, Bai H Y 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 204905
- [54] Zhao L Z, Xue R, Zhu Z, Lu Z, Axinte E, Wang W H, Bai H Y 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 103516
- [55] Lewandowski J, Wang W H, Greer A 2005 *Philos. Mag. Lett.* **85** 77
- [56] Wang D, Zhao D, Ding D, Bai H Y, Wang W H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123507
- [57] Xi X K, Zhao D, Pan M X, Wang W H, Wu Y, Lewandowski J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 125510
- [58] Gao M, Ding D, Zhao D, Bai H Y, Wang W H 2014 *Mater. Sci. Eng. A* **617** 89
- [59] Gao M, Cao X, Ding D, Wang B, Wang W H 2017 *Mater. Sci. Eng. A* **686** 65
- [60] Huang B, Bai H Y, Wang W H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 153505
- [61] Wang D, Zhu Z, Xue R, Ding D, Bai H Y, Wang W H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 173505
- [62] Xue R J, Wang D, Zhu Z, Ding D, Zhang B, Wang W H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 123514
- [63] Yu H B, Tyllinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501
- [64] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501
- [65] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [66] Ketov S, Sun Y, Nachum S, Lu Z, Checchi A, Beraldin A, Bai H Y, Wang W H, Louzguine-Luzgin D, Carpenter M, Greer A L 2015 *Nature* **524** 200
- [67] Xue R J, Zhao L Z, Shi C, Ma T, Xi X, Gao M, Zhu P W, Wen P, Yu X H, Jin C Q, Pan M X, Wang W H, Bai H Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 221904
- [68] Wang C, Yang Z Z, Ma T, Sun Y T, Yin Y Y, Gong Y, Gu L, Wen P, Zhu P, Long Y W, Yu X H, Jin C Q, Wang W H, Bai H Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 111901

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Flow unit model in metallic glasses*

Wang Zheng[†] Wang Wei-Hua[‡]*(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

(Received 26 May 2017; revised manuscript received 4 June 2017)

Abstract

Metallic glass is a promising metallic material with many unique properties, and also considered as a model system to study the mysteries of amorphous materials. Recently, many experimental and simulation results supported the existence of “flow unit” in metallic glass. In this paper, we review the background, the theoretical and experimental evidences of flow unit model. Flow units are considered as those loosely packed regions embedded inside the elastic matrix and behave like viscous liquid. Compared with the matrix, flow unit regions have low modulus and strength, low viscosity, high atomic mobility and stand in the saddle points on energy landscape. Therefore, flow units can be treated as dynamical defects in metallic glass. The feature, activation and evolution process of flow unit region in metallic glass as well as their correlation with property in metallic glass are also reviewed. Through dynamical mechanical methods like dynamical mechanical spectra and stress relaxation, flow unit region and its properties can be distinguished and studied. A three-parameter physical model is proposed to describe the mechanical behaviors of flow units. The activations and evolutions of flow unit under different temperature and strain conditions are studied. A three-stage evolution process is found and the relation with mechanical performance and relaxation behavior is established. The characteristics of flow units are also related to various properties of metallic glass, like plasticity, strength, fracture and boson peaks. By using the thermal, mechanical and high pressure aging procedures, the properties of metallic glass can be manipulated as desired through adjusting the density of flow units. We show that the flow unit model not only helps to understand the mechanism behind many long-standing issues like deformation, glass transition dynamic relaxations, and the connection between structure and properties and performance of metallic glasses, but also is crucial for tuning and designing the properties of metallic glasses.

Keywords: metallic glass, flow units, glass transition, deformation**PACS:** 61.43.Dq, 61.72.-y**DOI:** 10.7498/aps.66.176103

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271195, 5141101072), and the Key Project of Chinese Academy of Sciences.

[†] Corresponding author. E-mail: wangzhenglofty@gmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: whw@iphy.ac.cn