物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶态合金表面的水润湿动力学

孙川琴　黄海深　毕庆玲　吕勇军

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass

Sun Chuan-Qin　Huang Hai-Shen　Bi Qing-Ling　Lü Yong-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176101 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176101
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

非晶合金的离子辐照效应
Ion irradiation of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 178101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101

非晶纤维的制备和力学行为
Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers
物理学报.2017, 66(17): 178102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

纳米粗糙度对胶体液滴蒸发图案的影响机制
Influence of nano-scaled roughness on evaporation patterns of colloidal droplets
物理学报.2017, 66(6): 066101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066101

应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性
Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser
物理学报.2015, 64(20): 206101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.206101

表面极化对弱锚定向列液晶盒饱和特性的影响
The influence of surface polarization on the saturation behaviour of a weak anchoring NLC cell
物理学报.2012, 61(15): 156102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156102

专辑: 非晶物理研究进展

编者按 非晶态物质 (又称玻璃物质) 是一类没有长程结构序的物态, 经典的凝聚态物理的范式和理论基本不能用于理解和描述这类广泛存在的物质. 非晶态物质及其过冷液态中粒子的强关联作用导致极端和奇异的宏观物理性质, 如玻璃转变、阻塞、流变局域化、复杂的动力学行为、振动态密度的奇异性、接近理论极限的强度等. 如何描述和理解这些行为对传统凝聚态理论提出了挑战. 2005 年,《科学》杂志在创刊 125 周年之际提出了 125 个科学前沿问题, 其中玻璃化转变和玻璃的本质被认为是最具挑战性的基础物理问题和当今凝聚态物理的重大前沿之一. 因此, 非晶态物理一直是凝聚态物理研究的前沿课题. 与非晶态相关的研究已产生 3 次诺贝尔物理奖, 1 次诺贝尔化学奖. 近年来开发出的非晶合金材料在强度、硬度、韧性、超塑性成型、软磁、耐磨、耐腐蚀、抗辐照等方面具有显著优于常规金属材料的特质, 在高技术、国防、信息和能源领域等方面有重要的应用前景. 非晶态合金材料揭开了非晶物理研究的全新篇章, 为发现新非晶材料、新效应和新物态, 建立新的理论提供了契机, 充满着惊奇、机遇和挑战. 另一方面, 非晶材料的探索方式也不同于传统探索材料的方法. 传统探索新材料的方法主要是通过改变和调制化学成分、调制结构及物相、调制结构缺陷来获得新材料, 而非晶材料则是通过调制材料的“序”或者“ 熵”来获得新材料. 如非晶合金就是典型的通过快速凝固或多组元不同元素的混合, 引入“结构无序”而获得的高性能合金材料. 通过改变和调制 “化学序”也可获得性能独特的新材料, 无序高熵合金就是近年来采用多组元混合引入“化学无序”获得的新型材料. 这种通过调制材料的构型“序”或者“熵”的方法将会导致更多类似非晶新材料的发现, 其基本的物理机制更值得关注和深入研究.

为了帮助读者系统了解非晶物理及材料领域的最新进展, 推动对非晶物理和材料研究的进一步深入. 本刊特组织“非晶物理研究进展”专辑, 邀请部分活跃在本领域前沿各方面的专家, 从物理、材料、力学、模拟、实验和理论诸方面, 以不同的视角综述介绍最新进展、问题、现状和展望. 鉴于非晶物理和材料交叉学科的特点、多样性及复杂性, 以及快速的发展, 本专辑只能重点介绍非晶合金及液态领域的一些方向. 请读者和同行谅解我们忽略了非晶领域中这样或者那样的重要问题、进展和成果.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 汪卫华)

非晶态合金表面的水润湿动力学*

孙川琴[1)] 黄海深[1)2)] 毕庆玲[1)] 吕勇军[1)†]

1) (北京理工大学物理学院, 北京 100081)

2) (遵义师范学院物理与电子科学学院, 遵义 563006)

(2017 年 5 月 15 日收到; 2017 年 6 月 15 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了改进的 Simple pointcharge 模型 SPC/E 水滴在 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶薄膜上的润湿行为和铺展过程. 通过与 CuZr (110) 和 (100) 晶面对比研究发现, 水滴在 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶薄膜表面上表现出较高的铺展速度. 水滴在非晶合金表面的铺展过程中形成了明显的吸附层; 而在晶态表面, 水滴铺展前沿呈脚状形态. 分析结果表明非晶表面的水分子在吸附层内呈现完全无序的单层排列方式, 而在晶态表面, 特别是 (100) 晶面, 吸附层水分子呈双层有序排列. 这种吸附层结构的差异导致了吸附层内水分子方向的差异: 非晶表面吸附层内水分子方向倾向平行于表面, 而晶态基底上吸附层内的水分子倾向于指向液滴内部. 由此造成了非晶表面吸附层中的水分子与液滴内部以相对较弱的氢键相互作用, 这使得上层水分子能够较容易扩散至吸附层前沿, 促进液滴铺展.

关键词: 非晶合金, 表面润湿动力学, 水滴, 分子动力学模拟

PACS: 61.30.Hn, 81.05.Kf, 02.70.Ns **DOI:** 10.7498/aps.66.176101

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171027) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yongjunlv@bit.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

1 引 言

润湿是自然界中常见的一种物理现象, 它在材料科学、生物医学和流体力学等研究领域有着广泛的应用[1−6]. 在平衡状态下, 液滴在固态表面的润湿行为满足杨氏方程[7]:

$$\gamma_{\rm SV} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LV}\cos\theta_0, \tag{1}$$

其中 $\gamma_{\rm SV}$, $\gamma_{\rm SL}$, $\gamma_{\rm LV}$ 分别表示固-气、固-液和液-气的界面张力; θ_0 表示在气、液、固三相交界处 $\gamma_{\rm SL}$ 与 $\gamma_{\rm LV}$ 之间的夹角, 称为平衡接触角或润湿角, θ_0 值的大小衡量着液滴的润湿程度. 当 $\theta_0 < 90°$, 液滴与基底润湿, $\theta_0 = 0°$ 表示完全润湿; $\theta_0 > 90°$ 液滴与基底不润湿, $\theta_0 = 180°$ 时表示完全不润湿.

在恒温恒压下, 液滴从与基底接触开始经历了铺展直至达到平衡态的动力学过程. 在完全润湿的铺展过程中, $\gamma_{\rm SV}$, $\gamma_{\rm SL}$ 和 $\gamma_{\rm LV}$ 应满足不等式 $\gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LV} < \gamma_{\rm SV}$. 然而, 该不等式与完全润湿条件下的杨氏方程等式 $\gamma_{\rm LV}\cos\theta_0 = \gamma_{\rm SV} - \gamma_{\rm SL}(\theta_0 = 0)$ 并不一致. 事实上, 驱动液滴铺展的固-气界面张力被认为应是干燥固体表面的表面张力 $\gamma_{\rm SO}$[8]. 一般情况下 $\gamma_{\rm SV} < \gamma_{\rm SO}$, 这合理解释了铺展驱动力与杨氏方程之间的矛盾. 通常, 将固相基底表面的铺展驱动力 $S = \gamma_{\rm SO} - (\gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LV})$ 定义为铺展系数. 当 $S > 0$ 时, 液滴经历铺展过程, 且 S 数值越大, 铺展驱动力越大. 由于 $\gamma_{\rm SV} < \gamma_{\rm SO}$, 铺展中在基底表面会优先形成一层吸附层. 吸附层对液滴的铺展动力学有重要的影响, 而影响吸附层形成的因素较为复杂: 基底的微观结构[9−11]、基底与液滴之间的扩散和化学反应[12,13]等都是潜在的因素. 目前, 铺展动力学在理论和实验上都有较深入的研究, 经验性地得到了一些铺展动力学规律. 例如, 认为铺展半径与时间遵循幂指数关系: $R^n \propto t$[14], 对于完全光滑的基底上的非反应铺展过程, $n \approx 10$[15]; 对于基底与液滴之间存在相互成键反应的铺展过程, $n \approx 7$[16]; 液态金属在固体基底上的铺展遵循 $n \approx 4$[17−19].

近年来, 计算机模拟为润湿行为微观机理的研究提供了可行的途径. 模拟研究发现, 水在金属表面的润湿行为与吸附层内水分子的结构有密切关系. 一般认为, 金属与液态水之间的界面能较低, 易表现出润湿行为[10]. 但是在某些金属表面如 Pt (100) 会优先形成二维氢键有序的水吸附层, 导致水与 Pt (100) 表面不润湿[20,21]. 而在 Pt (111) 表面这种有序附着层内存在大量空位缺陷, 使得吸附层与水滴内部键合增强, 进而增大了水滴的润湿性[21]. 非晶合金表面同样呈现出丰富的润湿现象. 通过对非晶合金进行表面处理, 实验获得了超疏水的非晶合金表面[22,23], 甚至在某些光滑的非晶合金表面也观察到了超疏水现象[24,25]. 相比于晶态表面, 非晶合金表面原子排列无序, 并且表面原子表现出较高的迁移率[26], 这些表面特征有利于水滴完全润湿. 因此非晶合金表面上水滴的润湿行为及微观机理仍然值得深入研究.

本文采用经典分子动力学模拟方法, 以 $Cu_{50}Zr_{50}$ 合金为例, 研究了水在非晶态表面的润湿过程. 与 CuZr 晶态表面的水润湿行为比较, 发现水滴在非晶态合金表现出较高的铺展速度. 通过分析不同表面上水吸附层的结构, 进一步揭示了导致非晶合金表面快速铺展动力学的内在机理.

2 模拟方法

2.1 分子动力学模拟

本文采用改进的 simple pointcharge (SPC/E) 水分子模型构建了一个包含 5000 个水分子的、密度为 0.977 g·cm^{-1} 的立方原胞. 将立方原胞在 $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 方向分别叠加长度与原胞边长相等的真空层, 整个系统在 T = 300 K 下弛豫 0.5 ns, 得到水滴模型. 构造包含 50000 个原子, 边长分别为 $L_x = L_y$ = 211.2 Å, L_z = 21.12 Å 的 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶体系. 将系统在 2000 K 下弛豫 1.5 ns, 得到平衡的液态系统, 在系统 $\pm z$ 方向附加两个真空层, 弛豫 1.5 ns, 形成平衡液膜. 将液膜以 6.7×10^8 K·s^{-1} 的冷却速度快速降温至 300 K, 形成非晶薄膜.

按照 B2 有序结构构造 CuZr 晶体薄膜, 分别选用 (100) 和 (110) 两个晶面作为自由表面, 两个系统的原子数分别为 49152 和 47104, 系统在 300 K 下弛豫 1.5 ns. 将水滴放置在三种不同的基底表面, 在 T = 300 K、等温等容系统下弛豫 2.0 ns, 观察并记录水滴的润湿过程. 模拟采用 Nose-Hoover 控温方法[27] 和 Verlet 积分方法[28], 时间步长为 1 fs. 所有的模拟采用 LAMMPS 软件包[29] 进行.

2.2 势函数

水分子之间的相互作用采用SPC/E模型[30](水分子的O—H键长为1.0 Å, ∠HOH键角为109.47°). 为了更真实地模拟基底的表面特征, 整个润湿过程中基底处于全弛豫状态, 其中Cu, Zr原子之间的相互作用采用嵌入原子势方法[31], O原子与Cu, Zr原子之间的相互作用采用Lennard-Jones (LJ) 势来计算, H原子与Cu, Zr原子之间的相互作用忽略不计. 表1所列为SPC/E模型参数, 以及O与Cu, Zr之间的LJ参数.

表1 水分子SPC/E模型参数, O-Cu, O-Zr之间的LJ参数[32−34]

Table 1. The SPC/E model parameters and the LJ parameters for O-Cu and O-Zr[32−34].

	σ/Å	ε/kJ·mol^{-1}	q/e
O-O	3.166	0.6500	−0.8476
H	—	—	0.4238
Cu-O	2.891	3.5834	—
Zr-O	2.9745	4.7504	—

3 结果分析与讨论

图1 (a)—图1 (c)所示为水滴在$Cu_{50}Zr_{50}$非晶合金薄膜表面的润湿过程. 可以看出水滴在非晶表面完全润湿, 润湿角接近0°, 这与CuZr (100)和(110)晶体表面上的润湿过程类似. 我们发现在模拟的初始0.1 ns内, 水滴在非晶合金表面迅速铺展, 基底与水滴之间形成一个单分子厚度的吸附层. 在(100)和(110)晶态表面上并没有明显的单层吸附层形成, 而是在液滴的边缘处形成了典型的脚状形态, 如图2所示. 我们分析了水滴在润湿过程中铺展半径随时间的变化规律. 从图3 (a)可以看出, 非晶表面吸附层的扩展速度要明显高于其他两种晶态表面水滴的铺展速度, 而(100)晶面上的速度高于(110)晶面. 铺展半径在经历了早期的迅速增加之后开始缓慢扩展, 整个铺展过程可以通过幂律公式来表示. 尽管非晶表面的铺展速度明显大于晶态表面, 但是三种表面上铺展半径随时间的变化过程都可以用相同指数的幂指关系来描述, $R^n \propto t$ ($n = 7$). 若忽略重力的影响, 微小液滴在固体表面的铺展过程是由表面能与黏滞阻尼共同决定的.

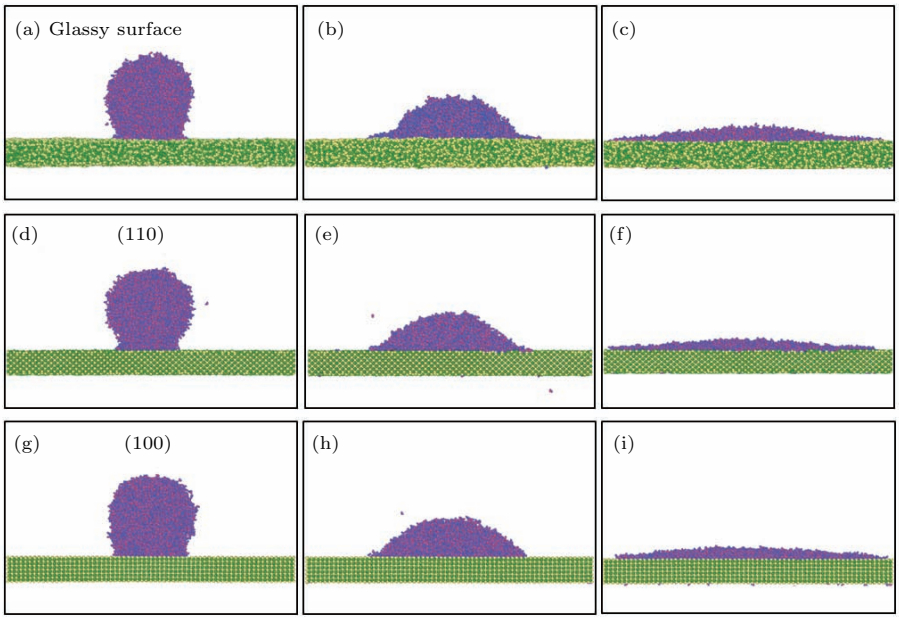


图1 水滴在三种薄膜表面上润湿动态过程 (a) t = 20 ps, (b) t = 90 ps, (c) t = 720 ps为非晶基底; (d) t = 20 ps, (e) t = 110 ps, (f) t = 1400 ps, 为CuZr (110)晶面基底; (g) t = 20 ps, (h) t = 120 ps, (i) t = 2000 ps, 为CuZr (100)晶面基底

Fig. 1. Water droplets on the three films: (a) t = 20 ps, (b) t = 90 ps, (c) t = 720 ps for glassy substrate; (d) t = 20 ps, (e) t = 110 ps, (f) t = 1400 ps for CuZr (110) substrate; (g) t = 20 ps, (h) t = 120 ps, (i) t = 2000 ps for CuZr (100) substrate.

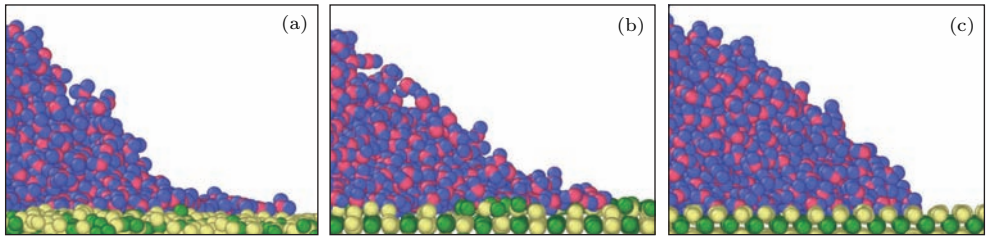


图 2 非晶和晶态表面上的水滴接触角附近的形态 (a) $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶表面; (b) CuZr (110) 表面; (c) CuZr (100) 表面

Fig. 2. The morphology of water droplets near the contact angle on glassy and crystal films: (a) $Cu_{50}Zr_{50}$ glassy surface; (b) CuZr (110) surface; (c) CuZr (100) surface.

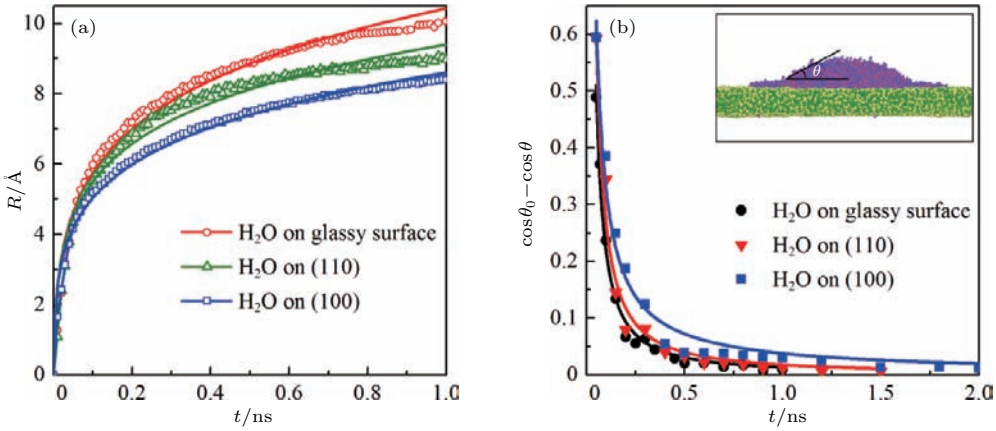


图 3 水滴在 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶合金表面、CuZr (110) 和 (100) 晶面上的铺展动力学 (a) 铺展半径与时间的关系; (b) 接触角与时间的关系, 点线表示模拟结果, 实线是根据幂指数关系的拟合结果

Fig. 3. Spreading kinetics of water droplets on $Cu_{50}Zr_{50}$ glass, CuZr (110) and (100) crystal planes: (a) The relationship between the radius and time; (b) the contact angle as a function of time, the dots represent the simulation results and the solid lines are the fits to the power function.

de Gennes [14] 认为在液滴铺展过程中在接触角附近的液体具有摇摆运动 (rolling motion) 特征, 这部分的能量耗散与接触角的大小有关. 据此, 他建立了铺展动力学的基本模型, 认为 $R^{3m+1} \propto t$, 并通过对部分实验结果的拟合得到 $m \approx 3$, 即 $n \approx 10$. Rieutord 等 [16] 在实验研究硅表面水滴的润湿时发现 de Gennes 的基本铺展模型 ($n \approx 10$) 并不能很好地描述水滴的铺展过程. 他们认为水滴在铺展中的能量耗散与接触角无关, 通过对 de Gennes 模型的修正得到了 $n = 7$ 的幂指关系, 并与实验观察符合得很好. 本文关于水滴铺展的拟合指数与 Rieutord 等 [16] 的实验和理论研究结果完全符合, 说明我们的模拟结果是可靠的. 我们也注意到某些模拟研究表明液态金属在金属基底上铺展指数约为 4 [17], 这暗示着液态金属在铺展过程中具有与一般液体和水不同的能量耗散机理.

计算动态接触角在铺展过程中的变化, 发现 $\cos\theta_0 - \cos\theta$ 与时间 t 的关系也符合幂指数函数 [16]: $\cos\theta_0 - \cos\theta \propto t^{\alpha}$, 如图 3 (b) 所示. 对于非晶薄膜、(100) 和 (110) 晶面 α 值分别为: 0.989, 0.976, 0.974, 这与文献 [16] 中关于水滴润湿过程的实验研究结果相近 ($\alpha = 0.855$). 需要指出的是在计算非晶表面上的动态接触角时, 接触角是指液滴与吸附层之间形成的夹角, 如图 3 (b) 中插图所示.

上述两个方面清晰地表明水滴在 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶薄膜表面上的铺展速度快于晶体表面. 从衡量铺展能力强弱的铺展系数的定义可以看出, 固相基底表面能与液-固界面能之差 $\gamma_{SO} - \gamma_{SL}$ 是决定非反应铺展快慢的决定性因素. 固相表面能要远大于液-固界面能, 因此前者占主导地位. 计算室温下 CuZr (100) 和 (110) 晶面的表面能, 分别为 1.424 和 1.200 $J\cdot m^{-2}$, 根据上述判据, 前者的铺展速度应高于后者, 这与模拟结果相符. 非晶态合金表面具有较高的原子迁移率, 实验研究表明, Pt-Cu 基非晶合金表面原子的扩散系数要比体扩散系数高出 10^5—10^8 倍, 由此推断前者的扩散激活能只有后者的一半 [35]. 这些特征暗示非晶合金的表面能要低于相应的晶态合金, 为此计算了 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶合

金的表面能, 在室温下其值约为1.131 J·m^{-2}, 小于(100) 和 (110) 晶面的表面能. 由此单纯从表面能角度推测非晶表面的铺展速度应小于晶态表面, 显然这与本文的模拟结果并不相符. 本研究没有涉及水滴与基底之间潜在的成键化学反应, 也未观察到水和基底原子间有明显的互扩散过程, 但基底与水滴间的非成键相互作用是解释非晶合金表面强铺展性的关键因素.

分析非晶薄膜表面上吸附层的分子结构. 图4所示为吸附层中O-O径向分布函数, 非晶薄膜表面上吸附层中的O原子呈无序排列, 与体相水中的O-O径向分布函数相比较, 前者最近邻距离稍小, 而次近邻距离较大. 与之形成鲜明对比的是, CuZr (100) 和 (110) 晶面上吸附层的水分子呈现有序的排列, 特别是吸附在 (100) 晶面上的水分子呈长程有序排列. 值得注意的是 (100) 和 (110) 晶面上吸附层由两层水分子构成, 这种结构符合金属表面吸附层的经典双层模型[9]. 其中 (100) 晶面上底层水分子吸附在Cu原子的顶部位置, 第二层水分子吸附在基底表层晶格间隙对应的位置. 水滴吸附层内分子排列结构的差异将对水分子方向乃至氢键结构产生影响, 继而影响铺展行为, 这是导致非晶合金表面快铺展动力学的关键因素.

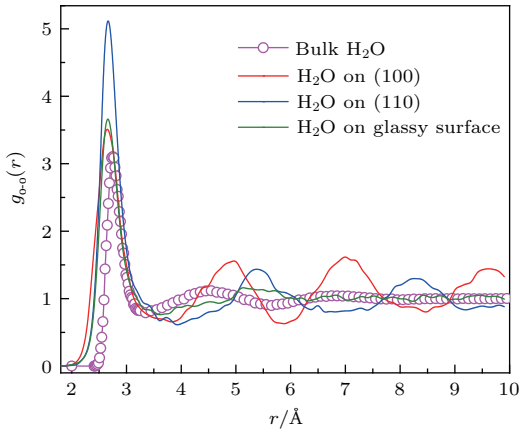


图4 CuZr合金非晶态基底以及 (100), (110) 晶面上吸附层中O-O径向分布函数

Fig. 4. The radial distribution function of O-O in the adsorption layer for $Cu_{50}Zr_{50}$ glass and (100), (110) planes.

为了明晰非晶表面吸附层内以及吸附层与内部水分子之间的氢键相互作用, 我们首先统计了吸附层内水分子的分子方向与z轴之间夹角φ的分布, 如图5所示. $Cu_{50}Zr_{50}$非晶薄膜表面上吸附层内水分子夹角φ的峰值约为90.0°, 这表明水分子方向倾向于平行于基底. 作为比较, CuZr (100) 晶面φ的峰值出现在84.7°处, 并且φ值的分布更分散一些. 从φ值的分布可以看出, 非晶合金表面吸附层内的水分子的两个O—H键倾向于指向层内水分子, 相对而言 (100) 表面吸附层内水分子倾向于指向水滴内部, 这暗示非晶吸附层内水分子以氢键结合的概率较大, 而 (100) 晶面吸附层与内部水分子形成氢键的概率更大. 为此, 估计了两类基底上位于吸附层内的平均氢键数. $Cu_{50}Zr_{50}$非晶表面和 (100) 晶面上吸附层内的平均氢键数分别为1.10和1.03, 这与基于层内分子方向分布的分析 (图5) 是一致的. 同样, 估算了$Cu_{50}Zr_{50}$非晶表面和 (100) 晶面吸附层内水分子与上部水分子间形成的平均氢键数, 分别为0.82和0.97, 非晶表面要少于晶态表面, 这与基于水分子夹角φ的推测一致.

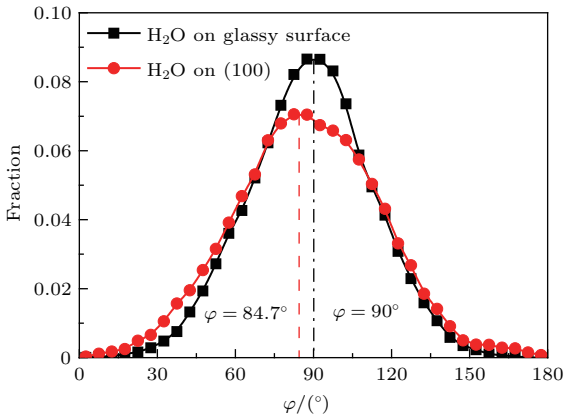


图5 吸附层内水分子的分子方向与z轴之间的夹角φ的分布

Fig. 5. The distribution of the angle between the water molecules orientation and the z axis in the adsorption layer.

上述分析表明, 相对于晶态表面上的吸附层, 非晶合金表面上形成的吸附层与水滴内部分子间的相互作用较弱, 这种特征将会影响到水滴的铺展过程. 我们计算了铺展过程中每一个水分子在$\Delta t = 6$ ps时间内的位移. 图6所示为$Cu_{50}Zr_{50}$非晶合金表面和 (100) 表面上水分子的位移矢量图. 从图中可以看出, 铺展过程中吸附层上部的水分子迅速向下运动, 而吸附层内的水分子大都被禁锢在基底表面, 少部分在缓慢且杂乱地移动. 由此可以推测吸附层的扩展主要是通过上部分子特别是上部表面分子沿着表面向下切向运动, 并逐步填充吸附层前沿位置而进行的, 而吸附层内分子并没有发生集体的定向移动. 从图6 (b) 中可见, 受 (100) 表面

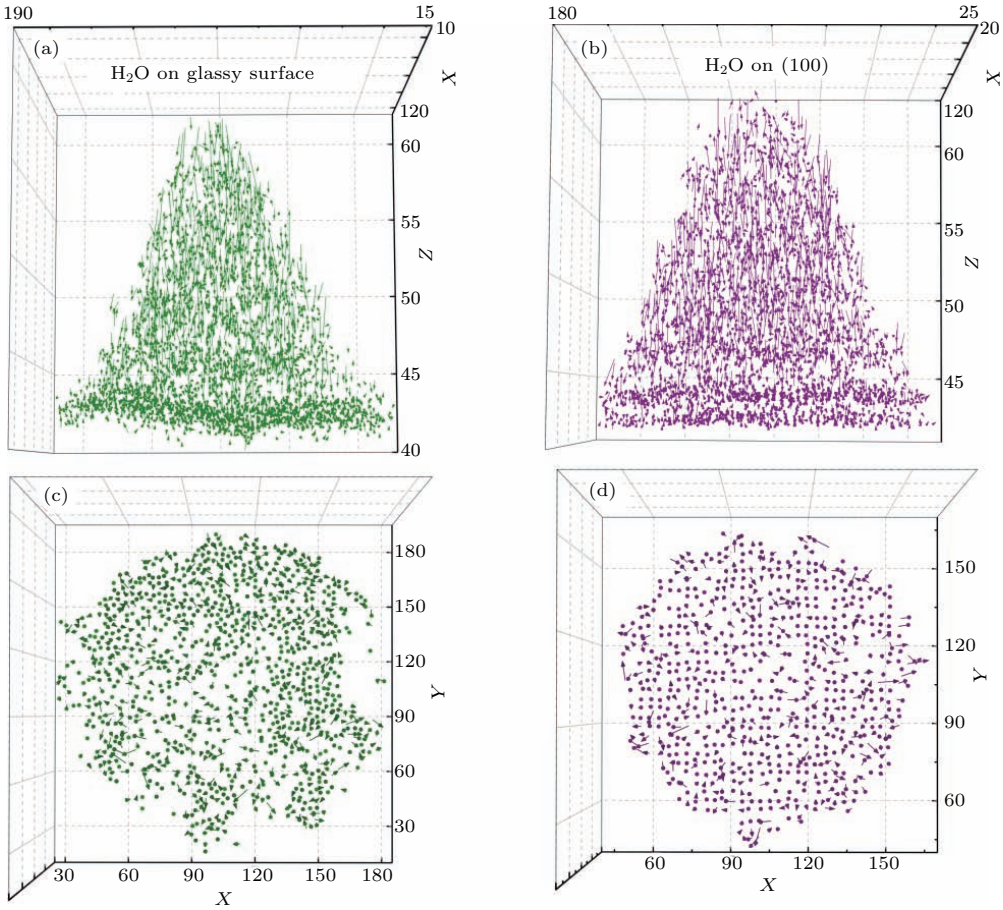


图 6 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶合金表面和 CuZr (100) 表面上水分子的位移矢量图 (a) 和 (b) 分别为非晶表面和 (100) 晶面上水分子位移的侧视图; (c) 和 (d) 分别为非晶表面和 (100) 晶面上吸附层内水分子位移的俯视图 ($t_{\rm glass}$ = 264—270 ps, $t_{(100)}$ = 100—106 ps)

Fig. 6. The displacement vector of water molecules on the $Cu_{50}Zr_{50}$ glass and (100) crystal plane. Side views for displacements of water molecules on $Cu_{50}Zr_{50}$ glassy substrate (a) and CuZr (100) plane (b). Top views for the displacements of water molecules in the adsorption layers on glassy substrate (c) and (100) plane (d) ($t_{\rm glass}$ = 264–270 ps, $t_{(100)}$ = 100–106 ps).

吸附层的双层有序结构影响, 对应的位移矢量也呈现双层现象. 由于非晶合金表面吸附层与上部水分子的相互作用相对较弱, 造成上部某些水分子能够较容易地运动到吸附层前沿位置. 而晶态表面有序的吸附层结构通过和上层水分子形成较多的氢键而制约了后者向吸附层前沿扩散, 整体上造成了较慢的铺展速度. 从热力学角度, 有序吸附层的形成可近似认为增大了液-固界面能, 导致铺展驱动力减小. 此外, 我们观察了吸附角附近的水分子运动轨迹, 没有发现明显的回流迹象, 这与 Rieutord 修正模型的主要假设是相符的, 也进一步表明我们的模拟结果较真实地再现了水滴的铺展过程.

我们检验了非晶合金成分与冷却速率对铺展速率的影响. 由于 Cu 原子能够有效降低表面张力, 在制备非晶薄膜过程中易形成表面 Cu 的富集. 为此我们模拟了 Zr 成分位于 35 at.% 至 70 at.% 的非晶体系的水润湿行为, 结果并未表现出明显的差异. 同时, 采用不同的冷却速率制备 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶薄膜, 得到的铺展速率也未表现出差异. 这说明决定水滴润湿行为的主要因素仍是界面微观结构的有序性. 通过调节表面原子排列的有序性有望实现对润湿性的主动调控.

4 结 论

采用分子动力学模拟方法研究了 $Cu_{50}Zr_{50}$ 非晶薄膜表面的水润湿行为与水滴铺展过程. 通过与 CuZr (100) 和 (110) 晶面上的润湿过程相比较, 模拟结果表明, 水滴在非晶合金表面的铺展速度快于相应的晶态表面. 水滴在非晶和晶态合金表面的铺展半径与时间都符合幂指数关系 $R^7 \propto t$, 这与理论

预测相符. 水滴在非晶合金表面的润湿过程中预先形成了明显的吸附层, 而晶态合金表面吸附层的形成与润湿过程同步. 分析发现, 与晶面表面形成二维结构有序的吸附层形成鲜明对比的是非晶表面的吸附层呈无序排列的单分子层. 由于吸附层结构的差异使得非晶表面吸附层与水滴内部水分子的相互作用相比于晶态表面显得较弱, 这导致前者的吸附层通过水滴表面分子扩散而进行的扩展更易发生. 本文结果揭示了非晶态合金表面水滴铺展的一般性机理, 有助于深入理解非晶合金的水润湿性规律.

参考文献

[1] Jin K, Loffler J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241909
[2] Zeng M Y, Holger M, Wu C X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 026101
[3] Qiu C L, Chen Q, Liu L, Chan K C, Zhou J X, Chen P P, Zhang S M 2006 *Scripta Mater.* **55** 605
[4] Nagayama G, Cheng P 2004 *Int. J. Heat. Mass. Transf.* **47** 501
[5] Oak J J, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1346
[6] Monfared A, Faghihi S, Karami H 2013 *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** 7744
[7] Young T 1805 *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **95** 65
[8] Swiler T P 2000 *Acta Mater.* **48** 4775
[9] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A 2012 *Nat. Mater.* **11** 667
[10] Hodgson A, Haq S 2009 *Surf. Sci. Rep.* **64** 381
[11] Carrasco J, Klimeš J, Michaelides A 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024708
[12] Saiz E, Tomsia A P 2004 *Nat. Mater.* **3** 903
[13] Yin L, Murray B T, Singler T J 2006 *Acta Mater.* **54** 3561
[14] de Gennes P G 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 827
[15] Ambrose J C, Nicholas M G, Stoneham A M 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 2395
[16] Rieutord F, Rayssac O, Moriceau H 2000 *Phys. Rev. E* **62** 6861
[17] Qiu F, Wang M, Zhou H G, Zheng X, Lin X, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 120203 (in Chinese) [邱丰, 王猛, 周化光, 郑璇, 林鑫, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 120203]
[18] Mortensen A, Drevet B, Eustathopoulos N 1997 *Scripta Mater.* **36** 645
[19] Voitovitch R, Mortensen A, Hodaj F, Eustathopoulos N 1999 *Acta Mater.* **47** 1117
[20] Xu Z, Gao Y, Wang C, Fang H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20409
[21] Limmer D T, Willard A P, Madden P, Chandler D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 4200
[22] Ma J, Zhang X Y, Wang D P, Zhao D Q, Ding D W, Liu K, Wang W H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173701
[23] Li N, Xia T, Heng L, Liu L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 251603
[24] Wang Y B, Li H F, Zheng Y F, Wei S C, Li M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251909
[25] Xia T, Li N, Wu Y, Liu L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 081601
[26] Berthier L, Ediger M D 2016 *Phys. Today* **69** 41
[27] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
[28] Verlet L 1968 *Phys. Rev.* **165** 201
[29] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
[30] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
[31] Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144113
[32] Graves D B, Brault P 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194011
[33] Ghosh P, Colón Y J, Snurr R Q 2014 *Chem. Commun.* **50** 11329
[34] Heinz H, Vaia R A, Farmer B L, Naik R R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17281
[35] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass*

Sun Chuan-Qin[1)] Huang Hai-Shen[1)2)] Bi Qing-Ling[1)] Lü Yong-Jun[1)†]

1) (*School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*School of Physics and Electronics, Zunyi Normal College, Zunyi 563006, China*)

(Received 15 May 2017; revised manuscript received 15 June 2017)

Abstract

Water absorption and wetting at metal surface have received considerable attention due to the important role in many relevant areas including catalysis and corrosion. The glassy surface has unique physical and chemical properties, displaying promising applications in surface science and technology. However, the water wetting of metallic glass surface is less studied than that of crystal metal surface. In this paper, the wetting kinetics of water droplets at the surface of $Cu_{50}Zr_{50}$ glass is studied by using molecular dynamics simulations. The water droplets show a complete wetting behavior at the glassy surface as in the cases of the CuZr (110) and (110) crystal surfaces. However, the spreading rate of water droplets on the glassy surface is remarkably fast. Despite different spreading rates, the time dependence of the spreading radius for crystal and glass surfaces consistently follows a power law, $R^n \propto t$ with the same exponent $n = 7$, which conforms with the universal law of the water spreading at non-reactive solid surfaces. An advancing adsorption monolayer of water is formed at the glassy surface, whereas the front of spreading water droplets displays a foot-like morphology at each of the (110) and (110) surfaces. The spreading of water droplets can be described as the process that water molecules diffuse from the droplet surface to the front of the adsorption layer. To reveal the microscopic mechanism of the fast spreading at the glassy surface, the interactions between surface and water are analyzed. We find that the water molecules in the adsorption layer at the glassy surface display a disordered arrangement in contrast to those of the ordered and double-layer structure. The structure of adsorption layer is closely related to the orientations of water molecules in it. The water molecules in the adsorption layer at the glassy surface are mostly parallel to the surface, and those at the crystal surface tend to point to the interiors of droplets. The molecular orientation is proved to determine the relatively weak hydrogen-bond interactions between the adsorption layer and the droplet interior at the $Cu_{50}Zr_{50}$ glassy surface, thus facilitating the diffusion of water molecules from the droplet surface to the front of the adsorption layer and improving the spreading. On the contrary, the strong interactions associated with the crystal surfaces hinder the droplet from spreading by slowing down the molecular diffusion. The present work provides an insight into the microscopic mechanism of water spreading at metallic glassy surfaces and conduces to in depth understanding the physical and chemical processes associated with metallic-glass/water interfaces.

Keywords: metallic glass, wetting kinetics, water droplet, molecular dynamics simulations

PACS: 61.30.Hn, 81.05.Kf, 02.70.Ns **DOI:** 10.7498/aps.66.176101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171027).

† Corresponding author. E-mail: yongjunlv@bit.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶合金的高通量制备与表征

柳延辉

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

Liu Yan-Hui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176106 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176106
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106
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

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 synchrotronsmall angle X-ray scattering
物理学报.2017, 66(17): 176109 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

准静态颗粒介质的弹性势能弛豫分析
Analysis of elastic energy relaxation process for granular materials at quasi-static state
物理学报.2016, 65(9): 096102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096102

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

颗粒介质弹性的弛豫
Relaxation of granular elasticity
物理学报.2015, 64(23): 236101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.236101

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

非晶合金的高通量制备与表征

柳延辉†

(中国科学院物理研究所, 极端条件物理实验室, 北京 100190)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 6 月 23 日收到修改稿)

非晶合金是一种不同于传统合金材料的新型合金, 其突出的机械、物理、化学等性能在工程应用领域备受关注. 作为一种具有无序原子结构的新型合金, 非晶合金中蕴含的丰富的物理现象在基础研究领域也备受瞩目. 非晶合金往往由多个组元构成, 这给成分优化和性能调制带来了巨大的挑战. 材料基因组方法是最近发展起来的新方法, 通过高通量制备和结构表征以及性能筛选有望加快新型非晶合金材料的探索, 在高通量表征中获得的大量实验数据可以帮助人们理解非晶合金中的科学问题. 本文主要介绍高通量制备和表征在非晶合金中的应用, 通过列举典型案例, 展示通过高通量方法探索新型非晶合金材料的作用.

关键词: 非晶合金, 金属玻璃, 材料基因组, 高通量

PACS: 61.43.–j, 61.43.Dq, 61.82.Bg **DOI:** 10.7498/aps.66.176106

1 引 言

从对人类文明的划分方式(石器时代、青铜时代、铁器时代等)可以看出, 人类的历史实际就是人类使用材料的历史, 每一个新时代的出现都和一种新材料有关. 材料不仅彻底改变了人类的生活方式, 更逐渐地变成了人类的一部分. 正如《迷人的材料》的作者、伦敦大学学院的米奥多尼克教授所说: “我们发明材料、制造材料, 而材料让我们成为我们”. 材料的创新不仅是发展各种颠覆性技术的核心要素, 更是现代高端制造业的基石和科技发展的载体. 然而, 新材料的发现却往往出于偶然, 在对新材料的需求日益增长的今天, 需要新的材料研发模式, 提高新材料发现的效率. 作为材料科学中的新理念, 材料基因组方法受到了广泛关注, 并被逐渐应用到不同类型的材料中, 相关的研究进展层出不穷. 本文以非晶合金为例, 介绍材料基因组方法, 特别是高通量制备和表征技术在新型非晶合金探索中的具体应用.

2 非晶合金

金属和玻璃是人们耳熟能详的两类材料. 它们性能迥异, 在不同的领域发挥着各自的作用. 非晶合金却兼具了金属和玻璃两类材料的特点, 它们既具有金属的光泽和导电性, 又能够采用“吹塑”的方式进行加工成型. 它们在低温下表现出比钢铁材料还要高的强度和硬度, 当温度高于软化点(玻璃转变温度)时又如同橡皮泥一样柔软[1]. 从最开始看似毫无用处的“愚蠢的合金”到实现工程应用, 非晶合金逐渐得到认可, 并被认为是继钢铁和塑料之后孕育着第三次材料技术革命的新型工程材料[2]. 这些成就的取得在很大程度上是因为人们发现了能够形成块材的非晶合金体系.

非晶合金是典型的多组元合金材料. 为了获得大尺寸样品, 人们研究了大量的不同元素的组合以及不同元素的配比变化对非晶合金形成的影响, 最终获得了能够形成块材的非晶合金材料[3]. 在以往的研究工作中, 对新合金体系和成分的开发和探索大多采用如图 1 所示的顺序迭代的试错法. 首先,

† 通信作者. E-mail: yanhui.liu@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

研究者根据某个理论模型初步选取一个有可能形成非晶合金的成分, 然后通过原材料准备、合金制备、结构表征、性能测试等一系列实验步骤进行确认. 遗憾的是, 通过一次实验就得到满足要求的合金的情况少之又少. 一个新的非晶合金的发现, 往往需要经过反复的成分调整, 对图 1 中的流程反复多次才有可能获得优化的合金成分. 一般情况下, 完成一个合金成分的全部实验大约需要一天的时间 [4]. 根据文献报道, 在非晶合金中已经用到的元素有几十个之多, 这些元素的排列组合构成一个巨大的成分空间. 用顺序迭代的试错法显然很难在短时间内发现新的材料. 因此必须改变传统的材料开发模式, 采用新的材料开发策略, 提高新材料探索的效率, 以满足对非晶合金日益增长的需求.

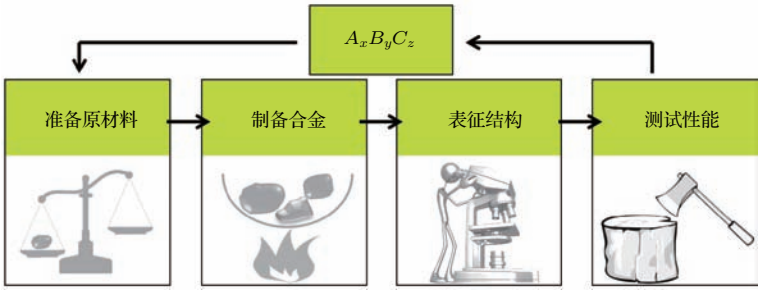


图 1 传统的 "试错法" 开发非晶合金的主要流程

Fig. 1. Illustration of the conventional "trial-and-error" approach of alloy development.

3 材料基因组

材料基因组是材料研发的一种新理念, 其主要目的是提高新材料探索的效率, 缩短从新材料研发到最终应用的时间, 降低新材料研发的成本 [5]. 材料基因组这一名称是在借鉴人类基因组的基础上提出的, 沿用了基因的概念, 同时暗含了样本多、需要高效率合成和快速筛选的思想, 但是目前尚没有统一的关于材料基因组的定义. 材料基因组这一理念包含了如图 2 所示的三方面内容: 高通量计算, 高通量实验, 数据管理. 高通量计算是通过理论和计算机模拟对材料的相形成和性能进行预测, 从而缩小实验搜索的范围, 缩短实验时间和成本. 高通量实验则是通过实验手段实现大量样品的快速合成、结构表征、性能测量, 从而筛选出性能得到优化的新材料. 数据管理则是将计算和实验获取的材料数据形成数据库, 并通过数据挖掘技术从海量数据中发现新的物理规律, 补充现有理论或形成新的理论, 进一步指导新材料的开发.

在材料基因组的三个要素中, 高通量实验是重中之重, 其核心内容是将传统的顺序迭代方法改变为并行或高效的串行实验, 通过快速的组合制备和高通量表征, 完成相图的绘制、材料性能的优化、新材料的快速筛选, 从而提高材料研发的效率. 高通量实验不仅可以直接实现材料的优化和快速筛选, 而且可以产生海量的实验数据. 这些数据一方面可以补充现有的理论模型, 提高计算材料学的材料预测能力, 还有可能导致新现象和新规律的发现. 高通量实验主要包含两个部分, 其一是实现大量样品的并行制备或快速串行制备, 其二是对这些样品进行快速结构表征和性能筛选, 从而在短时间内绘制出材料的相图, 确定性能得到优化的新材料.

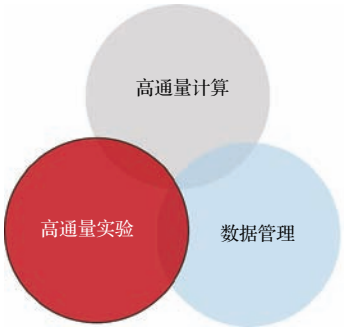


图 2 材料基因组的基本组成要素

Fig. 2. Key aspects of material genome approach.

4 非晶合金的高通量制备

高通量制备也称为组合制备, 是指采用某种方法在短时间内制备出传统方法难以获得的大量样品, 形成一个包含了一定成分范围的材料库 [6]. 组合制备的思想早在 20 世纪 70 年代就已经出现. 当时, Hanak [7] 在研究超导材料时采用共溅射的方法

实现了一次性合成完整的二元和三元超导材料的目的. 此后, 组合制备逐渐扩展到其他类别的材料, 新的组合制备技术也不断涌现出来. 对于非晶合金而言, 目前的高通量制备方法可以归结为四类: 物理掩膜法, 多靶顺序沉积法, 多靶共沉积法, 激光喷涂法.

物理掩膜法是利用镀膜技术通过掩膜制备多层薄膜[8]. 其过程如图3 所示, 衬底和沉积源之间安装可以移动的掩膜. 在沉积材料A的同时掩膜随时间从一端移动到另一端, 从而在衬底上形成具有厚度呈连续梯度变化的A薄膜层, 之后用同样的方法沉积材料B和C, 最终得到如图3 (d) 所示的多层膜. 之后, 通过固态反应获得薄膜厚度方向上成分均匀而水平方向成分具有梯度变化的组合薄膜材料库. 需要注意的是, 每层的厚度需要保持在纳米量级, 否则固态反应不能完全进行, 导致厚度方向上成分的不均匀. 通过这种方法, Yoo 等[8] 在Fe-Co-Ni 这一合金体系中确定了能够形成金属玻璃的成分范围.

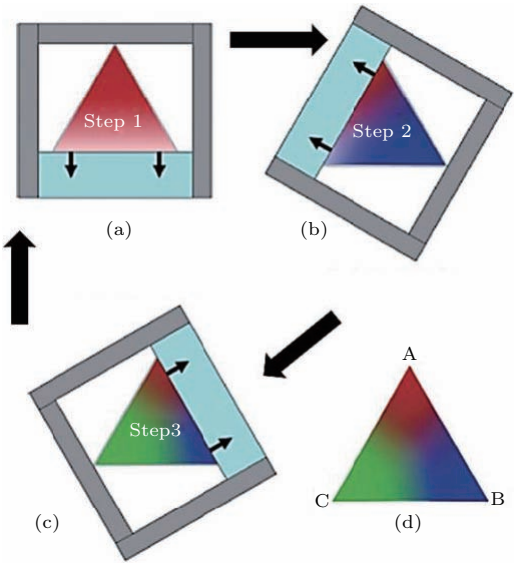


图3 物理掩膜法示意图[9] (a) 沉积元素A; (b) 沉积元素B ; (c) 沉积元素C; (d) 最终获得的三元相图样品

Fig. 3. Schematic of the moving mask method for fabrication of materials library[9]: (a) Deposition A; (b) deposition B; (c) deposition C; (d) finally obtained sample.

多靶顺序沉积法如图4所示, 这种方法同样是利用镀膜技术使各材料在沉积过程中形成具有厚度梯度的多层膜, 最终获得成分梯度. 不同的是, 沉积源和衬底之间不安装掩膜, 厚度梯度的形成依靠沉积源和衬底各处之间的距离来控制. 材料A沉积结束后将沉积源隔离或关闭, 之后用同样的过程沉积B和C, 经过多次循环后形成组合材料库. 在制备过程中, 每次沉积的薄膜的厚度只有几个纳米, 以保证成分在薄膜厚度方向上的均匀性. Hata 等[10,11] 利用这种方法获得了多个非晶合金体系的组合材料库.

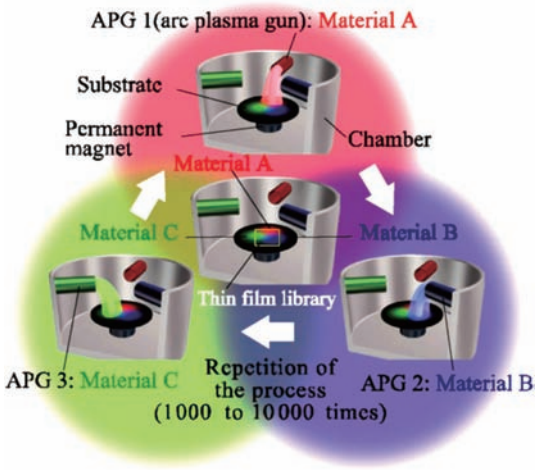


图4 电弧等离子沉积示意图[10]

Fig. 4. Illustration of arc plasma deposition for materials library fabrication[10].

多靶共沉积法的原理如图5 (a) 所示[12]. 沉积过程中, 多个沉积源同时打开, 由于各个沉积源和衬底之间具有一定的倾斜角度, 获得的薄膜中会因此而在水平方向上形成成分梯度. 薄膜的成分范围以及梯度变化可以通过多个参数进行控制, 比如沉积源的倾斜角度、位置、施加在各个沉积源上的功率等. 根据对衬底的不同处理方法, 通过多靶共沉积法既可以获得成分连续变化的组合薄膜, 也可以形成成分分立的组合薄膜. 图5 (b) 给出的是具有分立成分的组合薄膜[13]. 多靶共沉积法是非晶合金中应用较多的一种方法. 需要指出的是, 由于沉积过程中的等效冷却速率很高[14], 通过这种方法获得的非晶合金形成成分范围比传统的快速凝固技术获得非晶合金形成成分的范围要大得多[4]. 这为研究非晶合金形成的机理提供了有利条件. 采用合金沉积源, 还可以获得四元、五元等多组元合金体系的组合薄膜. 通过多靶共沉积法, 研究者们在多种非晶合金体系中进行了尝试, 比如Deng 等[15] 制备了Zr-Cu-Al三元合金, Li 等[13] 制备了Au-Cu-Si 三元合金, Ding 等[4] 制备了 Mg-Cu-Y三元合金, Liu 等[12] 制备了Zr-Cu-Al-Ag四元合金等.

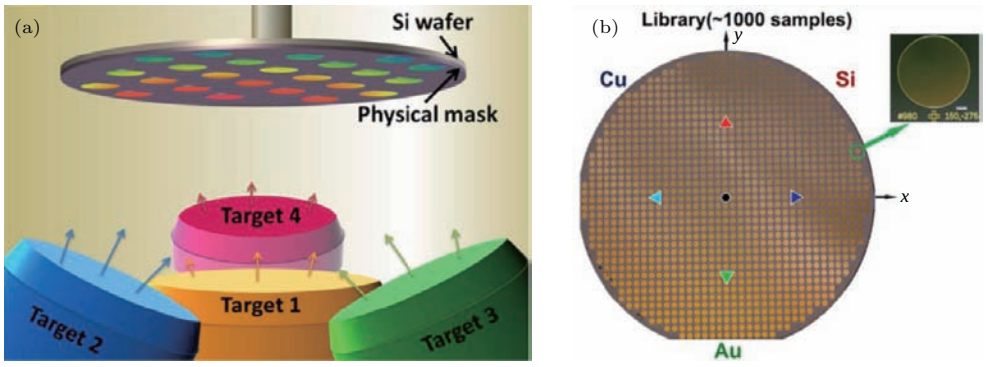


图 5 多靶共沉积示意图 (a) [12] 及组合薄膜材料库样品 (b) [13]

Fig. 5. Multiple target co-sputtering deposition (a) [12] and fabricated materials library (b) [13].

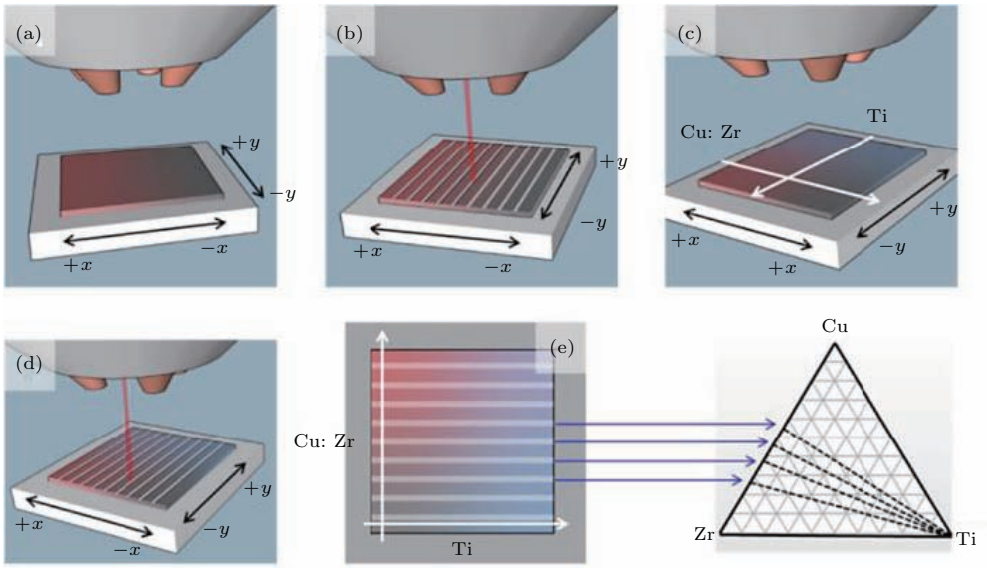


图 6 激光喷涂法示意图 [17]

Fig. 6. Illustration of laser deposition for material library fabrication [17].

激光沉积法利用了金属激光增材制造中的同轴送粉技术, 其原理如图 6 所示. 喷嘴与不同的粉末材料源连接, 通过激光熔融在衬底上喷涂不同材料的涂层, 通过控制各个喷组的送分量可以控制成分的变化及范围. 之后用激光对涂层进行重熔, 从而获得厚度方向成分均匀而水平方向有成分梯度的组合材料库. 通过控制激光功率和脉冲时间可以对冷却速率进行控制. 采用这种方法, Tsai 和 Flores 制备了二元 Cu-Zr [16] 和三元 Cu-Zr-Ti [17] 体系的金属玻璃组合材料库.

5 非晶合金的高通量表征

组合材料库制备完成以后, 需要分析材料库的成分分布以及各个合金的具体化学组分, 同时还需要对材料的结构进行表征, 以获得有关物相形成的信息, 实现相图的绘制. 分析材料成分的方法较多, 但为了在短时间内得到所需要的信息, 可以采用能谱分析仪进行成分分析. 这种方法的优点是操作简单, 能够实现自动化测量, 而且在普通的实验室中即可完成 [4]. 此外, 还可以通过 X 射线荧光光谱进行成分分析 [9], 这种方法的优点是能够和 X 射线衍射相结合. 结构及物相的确定可以采用 X 射线衍射仪或同步辐射光源 [4,9], 这两种方法各有优势, 能够互补. 虽然同步辐射光源能够给出更准确和精细的结果, 但同步辐射光源在各个国家都属于大型装置, 难以随时使用. 通过 X 射线衍射仪, Li 等 [13] 测定了 Au-Cu-Si 三元体系的非晶形成范围, 他们对组合薄膜进行重熔后进一步分析了各个成分的物性形成规律 (见图 7). 利用同步辐射光源, Gregoire 等 [18] 研究了成分及冷却速率对三元 Au-Cu-Si 合金体系的非晶形成的影响.

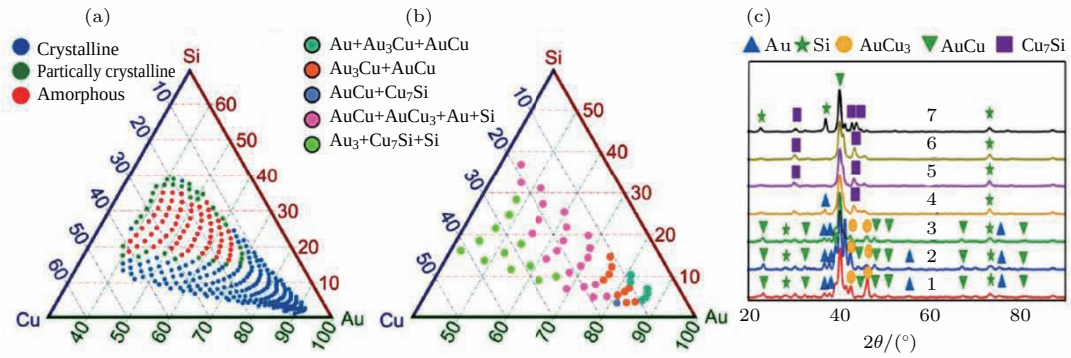


图 7 Au-Cu-Si 合金体系中非晶合金的形成 [13] (a) 沉积态的非晶合金形成范围; (b) 重熔冷却后物相的形成随成分的变化; (c) 典型的 XRD 图谱

Fig. 7. Formation of amorphous phase in Au-Cu-Si alloy [13]: (a) Compositional range in which amorphous phase forms during deposition; (b) phase formation after re-solidification; (c) representative X-ray diffraction patterns.

对组合材料库进行成分和结构分析是高通量表征中最基本的内容. 为实现快速筛选新材料, 对性能及基本物理参数的高通量表征是必不可少的. 然而材料性能所涵盖的内容及其广泛, 难以采用通用的方法对所有性能进行快速测量. 本节通过几个典型案例, 介绍高通量表征技术在探索非晶合金方面的作用.

玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 是非晶合金的基本热力学参数. Gregoire 等 [18] 开发了一种纳米扫描量热技术, 他们将组合薄膜沉积在由钨电极阵列构成的器件上 (图 8 (a)—(d)), 通过钨电极实现对薄膜材料的加热和温度测量 (图 8 (e)), 从而获得了非晶合金的基本热力学参数. 他们用这种方法研究了 Au-Cu-Si 三元合金体系, 给出了玻璃转变温度的分布图. 除了玻璃转变温度, 这种方法还能够给出晶化温度 (图 8 (f)) [19]. 此外, 这种纳米扫描量热器件可以大幅度改变加热和冷却的速率, 结合微区 X 射线衍射能够给出各合金成分的临界冷却速率 [18], 这一参数直接反映了非晶的形成能力. 通过这种方法, 他们给出了 Au-Cu-Si 体系中玻璃形成能力随合金成分的变化 (图 8 (g)). 这一技术的不足之处在于器件加工成本较高, 能够涵盖的样品数量较少.

Hata 等 [20,21] 则发展了另外一种可以测量非晶合金晶化温度的高通量技术 (图 9 (a)). 他们采用红外方法加热组合薄膜, 用红外热成像仪和热电偶同时监测加热过程中样品的温度. 在这一过程中, 红外热成像仪记录的温度 T_a 和实际温度 T 之间为线性关系: $T_a = (\varepsilon/\varepsilon')^{0.25}T$, 其中 ε 和 ε' 分别为材料表面辐射率和热成像设置的辐射率 [21]. 晶化发生时, 材料的辐射率发生明显变化,

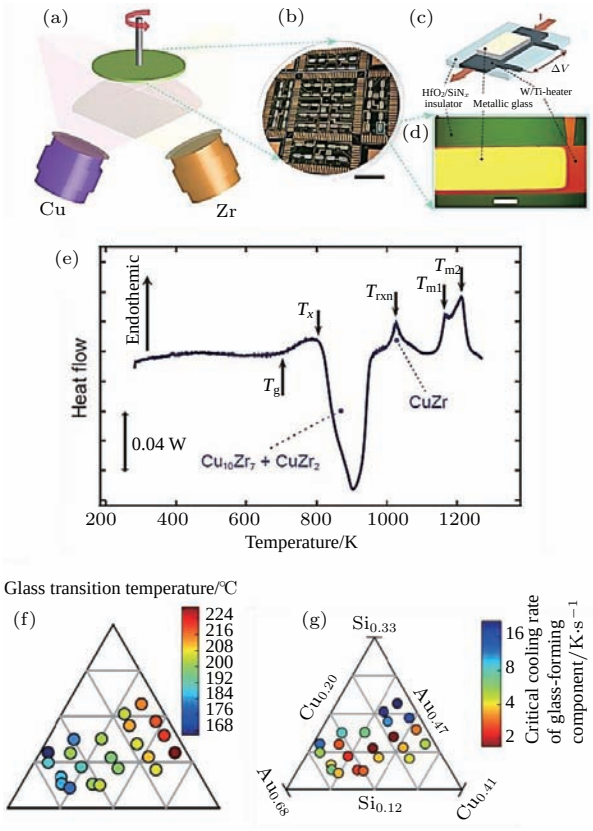


图 8 (a)—(d) 阵列式纳米扫描量热仪的装配与测量 [19]; (e) 用纳米扫描量热方法记录的热流随温度的变化 [19]; (f) Au-Cu-Si 合金体系的玻璃转变温度的分布 [18]; (g) Au-Cu-Si 体系的临界冷却速率 (玻璃形成能力) 随成分的变化 [18]

Fig. 8. (a)–(d) Fabrication and principle of nanocalorimeter [19]; (e) representative curves by nanocalorimetry [18]; (f) variation of glass transition temperature with composition [18]; (g) variation of critical cooling rate with compositions [18].

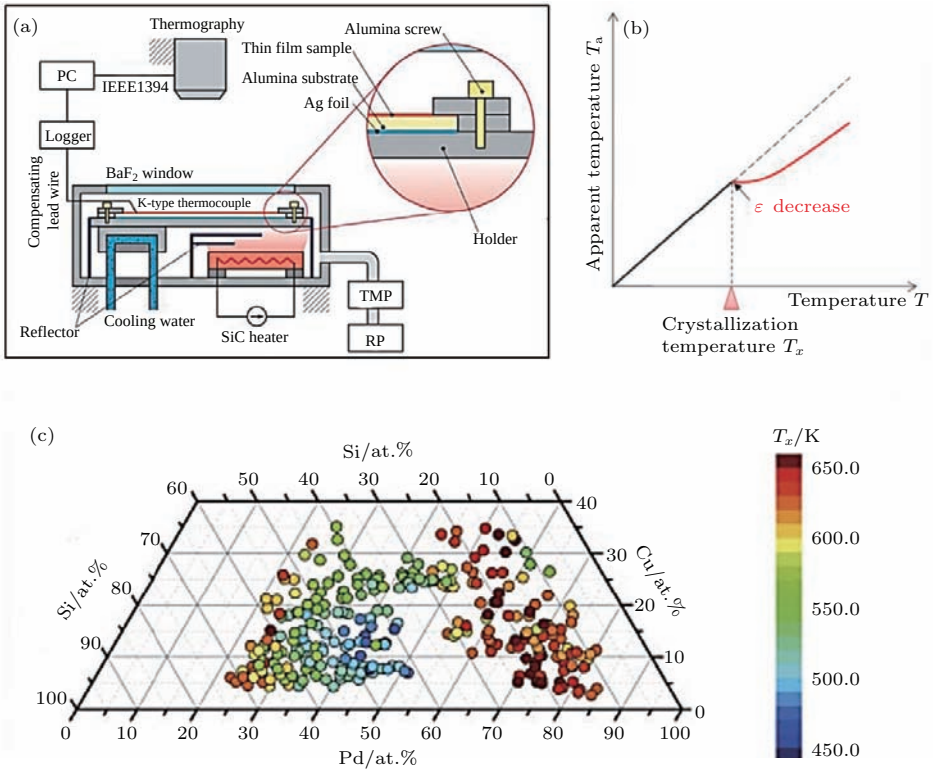


图 9 (a) 热成像法测量非晶合金晶化温度的装置示意图[20]; (b) 发生晶化时, 热成像记录的温度和实际温度之间关系的示意图[21]; (c) Pd-Cu-Si 三元合金的晶化温度分布图[21]

Fig. 9. Illustration of crystalline temperature measurement by thermography method[20]; (b) relationship between apparent temperature by thermography measurement and temperature measured by thermal couple upon crystallization[21]; (c) variation of crystallization temperature with composition for Pd-Cu-Si ternary alloys[21].

T_a 会偏离以上线性关系 (图 9 (b))[21]. 利用这种现象, 他们成功测量了 Pd-Cu-Si 三元体系中晶化温度的分布 (图 9 (c)). 因为玻璃转变过程中温度的变化较小, 用这种方法难以实现对玻璃转变温度的测量.

在过去几十年的非晶合金研究中, 大量的工作集中在探索具有强的非晶形成能力的合金成分上. 非晶形成能力表示一个合金体系形成非晶态的难易程度, 除了可以用临界冷却速率直接表示, 还可以用一定冷却速率下能够获得完全非晶的样品的尺寸进行比较. 获得的样品的尺寸越大, 则这一合金的非晶形成能力也就越强. 由于非晶合金是一种玻璃物质, 因此它们可以用热塑成型的方式进行加工, 表征其难易程度的参数称之为热塑成型能力. 这一参数可以通过吹塑的方法进行量化. 如图 10 (a) 所示, 吹塑的过程中, 如果最后得到的半球的高度越高, 则热塑成型能力越好. 有趣的是, Ding 等[4] 总结了大量文献数据后发现, 非晶合金的形成能力和其热塑成型能力之间存在一定的正比关系 (图 10 (b)). 也就是说, 热塑成型能力越好, 其非晶形成能力也就越强. 在这一关系的基础上, Ding 等发展了一种称之为并行吹塑的高通量表征技术 (图 10 (c)), 用以探索具有强非晶形成能力的新型合金 (图 10 (c)). 他们采用多靶磁控溅射沉积技术在硅衬底上制备出组合薄膜, 通过刻蚀的方法在硅衬底背面加工出约 3000 个直径为 0.5 mm 的通孔, 从而在一个组合样品中获得 3000 个分立的合金成分. 在这些小孔中填入可以分解成气体的粉末材料后将所有孔洞密封. 在连续加热过程中, 粉末在一定温度下开始分解出气体, 产生可以吹塑非晶薄膜的气压, 随着温度的升高, 非晶薄膜的塑性变形越来越大, 当温度达到晶化温度时, 非晶薄膜转变为晶态, 失去热塑成型的能力, 被吹起的非晶薄膜的形状得以保留 (图 10 (c)—(e)). 采用并行吹塑法, 可以在短时间内发现具有强非晶形成能力的合金成分, 从而提高新材料开发的效率.

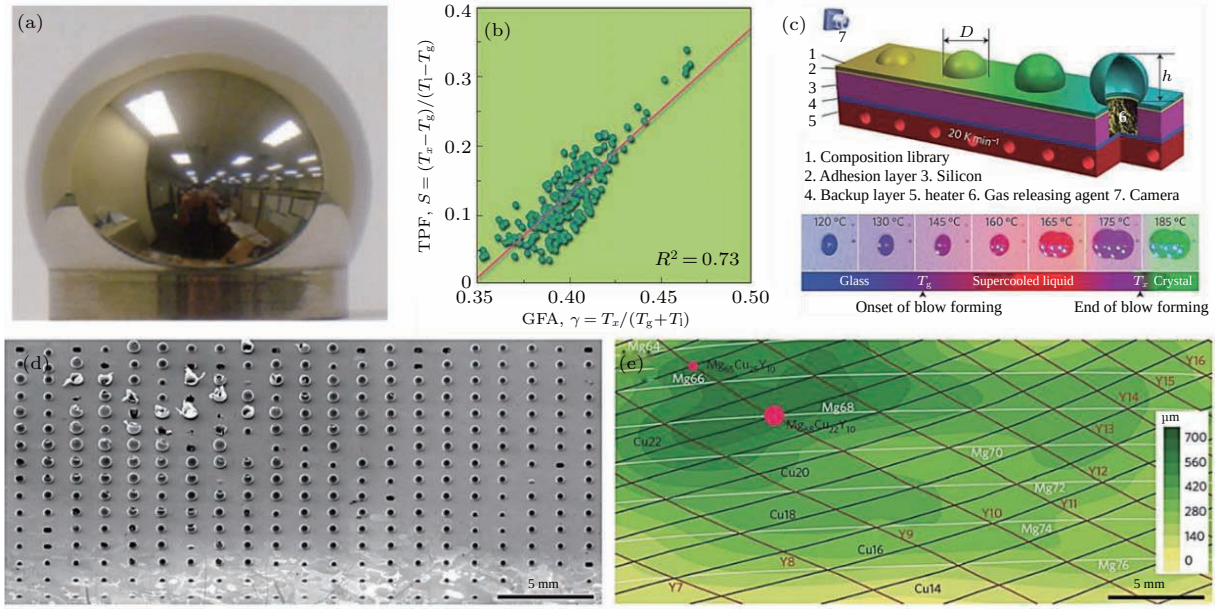


图 10 [4] (a) 非晶合金的吹塑; (b) 热塑成型能力 (TPF) 和非晶形成能力 (GFA) 之间的关系; (c) 并行吹塑示意图; (d) 并行吹塑实验完成后的样品形貌; (e) 吹塑样品高度分布与合金成分分布

Fig. 10. [4] (a) Blow forming of metallic glasses; (b) correlation between thermal plastic formability and glass forming ability; (c) schematic of parallel blow forming; (d) materials library after parallel blow forming; (e) height map of blow formed spheres and composition map of materials library.

此外, Guo 等 [22] 还开发了微型悬臂梁方法, 通过比较晶态和非晶态之间密度的差别来研究不同合金成分的非晶形成能力. Tsai 等 [17] 用激光喷涂方法制备组合材料库, 通过改变激光功率来调控冷却速率, 获得了非晶形成成分范围随冷却速率的变化, 从而确定具有最优非晶形成能力的合金成分.

6 结束语

材料基因组是材料研发的最新理念, 通过高通量制备和表征, 可以极大地加快新材料开发的效率, 缩短从材料研发到实际应用的周期, 降低研发成本. 本文以非晶合金为例, 介绍了相关的高通量制备技术, 其中包括物理掩膜法, 多靶顺序沉积法, 多靶共沉积法, 激光喷涂法等. 通过几个典型案例, 介绍了测量玻璃转变温度、晶化温度、非晶形成能力的高通量表征技术. 值得指出的是, 由于非晶合金具有原子排列无序的特点, 不存在晶体合金中的显微组织, 所以大部分情况下薄膜可以反映块材的性质, 这为高通量制备和表征在非晶合金中的应用提供了便利条件. 有理由相信, 利用高通量制备和表征技术, 一大批新型非晶合金将陆续涌现出来, 针对不同材料性质进行快速筛选后, 有望发现具有优异综合性能的特种非晶合金材料, 充分发挥非晶合金的优势和特点, 获得广泛应用.

参考文献

[1] Schroers J, Hodges T M, Kumar G, Raman H, Barnes A J, Quoc P, Waniuk, T A 2011 *Mater. Today* **14** 14

[2] Johnson W L 2002 *JOM-J. Min. Met. Mat. Soc.* **54** 40

[3] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540

[4] Ding S Y, Liu Y H, Li Y L, Liu Z, Sohn S, Walker F J, Schroers J 2014 *Nat. Mater.* **13** 494

[5] Phillips C L, Littlewood P 2016 *APL Mater.* **4** 053001

[6] Takeuchi I, Lauterbach J, Fasolka M J 2005 *Mater. Today* **8** 18

[7] Hanak J J 1970 *J. Mater. Sci.* **5** 964

[8] Yoo Y K, Xue Q Z, Chu Y S, Xu S F, Hangen U, Lee H C, Stein W, Xiang X D 2006 *Intermetallics* **14** 241

[9] Wang H Z, Wang H, Ding H, Xiang X D, Xiang Y, Zhang X K 2015 *Sci. Tech. Rev.* **33** 31 (in Chinese) [王海舟, 汪洪, 丁洪, 项晓东, 向勇, 张晓琨 2015 科技导报 **33** 31]

[10] Hata S, Sakurai J, Yamauchi R, Shimokohbe A 2007 *Appl. Surf. Sci.* **254** 738

[11] Hata S, Yamauchi R, Sakurai J, Shimokohbe A 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 2708

[12] Liu Y, Padmanabhan J, Cheung B, Liu J B, Chen Z, Scanley B E, Wesolowski D, Pressley M, Broadbridge C C, Altman S, Schwarz U D, Kyriakides T R, Schroers J 2016 *Sci. Rep.* **6** 26950

[13] Li Y L, Jensen K E, Liu Y H, Liu J B, Gong P, Scanley B E, Broadbridge C C, Schroers J 2016 *ACS Comb. Sci.* **18** 630
[14] Liu Y H, Fujita T, Aji D P B, Matsuura M, Chen M W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3238
[15] Deng Y P, Guan Y, Fowkes J D, Wen S Q, Liu F X, Phaff G M, Liaw P K, Liu C T, Rack P D 2007 *Intermetallics* **15** 1208
[16] Tsai P, Flores K M 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 3876
[17] Tsai P, Flores K M 2016 *Acta Mater.* **120** 426
[18] Gregoire J M, McCluskey P J, Dale D, Ding S Y, Schroers J, Vlassak J J 2012 *Scripta Mater.* **66** 178
[19] Lee D W, Zhao B G, Perim E, Zhang H T, Gong P, Gao Y L, Liu Y H, Toher C, Curtarolo S, Schroers J, Vlassak J J 2016 *Acta Mater.* **121** 68
[20] Aono Y, Sakurai J, Ishida T, Shimokohbe A, Hata S 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 125601
[21] Aono Y, Sakurai J, Shimokohbe A, Hata S 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 055601
[22] Guo Q, Noh J H, Liaw P K, Rack P D, Li Y, Thompson C V 2010 *Acta Mater.* **58** 3633

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

Liu Yan-Hui†

(*Key Laboratory of Extreme Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 23 June 2017)

Abstract

Metallic glasses, which exhibit outstanding mechanical, physical, and chemical properties and rich phenomena, are important technologically and fundamentally. The progress in the field of metallic glasses has largely relied on the development of new glass forming alloys. However, due to the multi-component nature of metallic glass, discovery of new alloy is slow. The fabrication combined with high-throughput characterization under the umbrella of materials genome initiative has been demonstrated to be helpful for accelerating the material discovery. In addition, the big data generated during high-throughput characterization can conduce to understanding the science behind the behaviors of various materials. In the paper, we summarize the techniques that can be used for the combinatorial fabrication of metallic glasses, and relevant approaches to realize the high-throughput characterization.

Keywords: amorphous alloys, metallic glasses, materials genome, high throughput

PACS: 61.43.–j, 61.43.Dq, 61.82.Bg **DOI:** 10.7498/aps.66.176106

† Corresponding author. E-mail: yanhui.liu@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶合金及合金液体的局域五次对称性

李茂枝

Five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses

Li Mao-Zhi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176107 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176107
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176107
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

非晶合金的离子辐照效应
Ion irradiation of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 178101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101

非晶纤维的制备和力学行为
Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers
物理学报.2017, 66(17): 178102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

$Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12)块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究
Study of $Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation
物理学报.2014, 63(11): 118101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101

通过AC-HVAF方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析
Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray
物理学报.2014, 63(7): 078101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系
Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses
物理学报.2014, 63(5): 058101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金及合金液体的局域五次对称性*

李茂枝†

(中国人民大学物理系, 北京 100872)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 7 月 18 日收到修改稿)

简要回顾了从 20 世纪 30 年代至今, 有关非晶合金及合金液体的局域结构五次对称性的实验、理论和模拟研究. 在简单液体的早期研究中, 人们已经意识到五次对称性在简单液体的无序结构、过冷和晶化等起着重要作用, 二十面体短程序作为五次对称性的典型代表受到了广泛关注. 自从 Frank 提出简单液体中二十面体短程序的结构单元, 大量的理论和实验研究已经明确在简单液体、合金液体和金属玻璃中存在局域五次对称性, 并且建立了局域五次对称性与合金液体复杂动力学行为、玻璃转变、液体 -液体相变以及非晶合金的形变等统一的定量描述和物理图像, 表明了局域五次对称性作为结构参量的简单、普遍和有效性.

关键词: 非晶合金, 合金液体, 局域五次对称性

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.pe, 64.70.Q– **DOI:** 10.7498/aps.66.176107

1 引 言

探索物质的微观结构特征及其与宏观性能之间的关系一直是凝聚态物理和材料科学领域的核心科学问题. 非晶合金和合金液体的结构长程无序, 非常复杂, 现代微观结构分析和表征技术对其结构的分析能力非常有限, 也无法用现代晶体学对其认识和理解, 所以建立非晶合金和合金液体的微观结构和宏观性能的关系一直是科学难题 [1]. 难点主要体现在以下三方面: 第一, 微观结构的表征, 到目前为止, 还没有找到合适的结构参量、发展相应的理论方法来描述非晶合金和合金液体的微观结构特征 [1]; 第二, 合金液体的复杂动力学, 在快速冷却合金液体、制备非晶合金的过程中, 液体的黏度急剧增大十几个数量级, 然而, 黏度急剧变化的微观结构起源仍然是科学难题 [2−7]; 此外, 在冷却过程中, 合金液体还表现出复杂的动力学转变 (dynamic crossover), 包括结构弛豫时间由 Arrhenius 行为转变为 non-Arrhenius 行为, 扩散系数与黏度的关系由 Stokes-Einstein (SE) 关系转变为 Fractional SE 关系, 动力学由均匀性转变为非均匀性, 这些动力学转变的微观机理仍不清楚, 它们之间的因果关系更是存在很大的争议 [7]; 这些动力学转变都发生在玻璃转变之前, 因此探索它们的微观机理及相互关系对最终理解液体的性质和玻璃转变至关重要; 第三, 非晶合金的形变机理, 非晶合金结构无序, 没有晶体中的缺陷或位错等, 非晶合金如何耗散外力作用而发生形变、其微观结构起源等仍是关键难题, 严重制约着非晶合金材料的研发和工程应用 [8−10].

到目前为止, 大量的研究试图采用原子短程序 (原子团簇) 来理解非晶合金和合金液体的微观结构及性能关系 [1]. 然而, 原子短程序的种类繁多, 不同非晶合金或合金液体中的短程序种类和含量也各不相同, 用原子短程序描述其微观结构及性能关系缺乏统一性和普适性, 无法给出简单、清晰的物理图像. 找到一个简单、普适的结构参量成为解决非晶合金和合金液体的结构表征难题、建立结构

* 国家自然科学基金 (批准号: 51631003)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856800)、中央高校基本科研专项资金和中国人民大学科研基金 (批准号: 16XNLQ01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maozhili@ruc.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

与性能关系的关键[11,12].

本文简要回顾了从20世纪30年代至今, 有关合金液体和非晶合金微观结构的理论、实验和模拟研究, 总结了简单液体结构的早期研究中所提出的二十面体短程序和无规密堆模型中局域五次对称性的重要性, 以及80年代以来研究人员为寻找合金液体和非晶合金中的局域五次对称性在理论和实验等方面所做出的努力. 本文最后简单总结了近几年采用局域五次对称性为结构参量定量描述合金液体及非晶合金结构和性能关系的主要研究进展.

2 简单液体结构的早期研究

对液体结构的认识可以追溯到20世纪30年代, 研究人员通过衍射方法或者构建模型, 希望能够得到液体中分子的排列规律, 从而了解液体的微观结构并解释液体的各种性质. 早在20世纪30年代, Bernal和Fowler[13]研究了水和离子溶液, 并认为水的结构是类似于二氧化硅中的四面体结构的混合物, 根据这个结构模型, 可以估算出不同温度下水的X射线衍射结构因子. 为了认识简单液体, 如合金液体和惰性气体液体的微观结构, Bernal[14]将水的四面体结构模型应用到密堆的单原子液体, 试图通过配位数描述简单液体的结构. 后来, Bernal[15]自己也认识到该模型太过人为化, 并没有得到任何定量的结果. 之后的很长时间内, Bernal的注意力更多地集中于蛋白质和病毒, 还有战争. 在这期间, 研究人员对液体结构的研究付出了很大的努力, 形成以下三种观点. Born和Green[16]从高密度气体理论出发, 研究液体中分子之间的相互作用势, 先考虑两个分子对, 再处理三个, 依次类推. 该模型不可避免地要处理非常复杂的数学公式, 却无法得到非常有用的结果. 另一方面, Kirkwood等[17]把液体看成是具有非常多缺陷的固体, 也就是从固体中抽取一部分原子, 该模型也被称为液体的孔洞理论(hole theory of liquids). 当液体的密度变化不大时, 一般小于相应晶体的15%, 该模型能够对液体的动能和势能给出近似正确的结果. 然而, 该模型不能正确描述液体的熵以及与熵相关的其他性质. 第三种模型是以Eyring[18]为代表, 他们将液体看成是由微小晶粒构成的, 晶粒内部是有序的, 而晶粒之间是无序的或者存在缺陷或位错. 该模型介于上面两个模型之间.

与此同时, 实验上对简单液体的研究也取得了很大的进展. 20世纪40年代, Turnbull[19]发现不仅仅是二氧化硅和甘油, 简单金属液体也可以被过冷到熔点以下较低的温度而不发生晶化. 这使得人们意识到液体结构也许跟晶体有本质的区别. X射线衍射数据表明简单液体中原子的最近邻配位数与相应晶体结构的非常接近, 很容易晶化, 这可能是研究人员认为简单液体不能被过冷的主要原因. 基于Turnbull的实验结果, Frank[20]认为, 这种理论解释有可能是错的. Frank考虑了12个原子同时围绕一个原子的堆垛方式, 除了熟知的面心立方和六角密排堆垛方式外, 还有一种堆垛方式就是正二十面体. 前两种堆垛形成了晶体元胞, 具有晶体对称性, 可以重复并充满整个三维空间. 对于正二十面体, 该结构包含五次对称轴, 不具有晶体对称性, 因此不能连续扩展而充满整个三维空间. 如果采用Lennard-Jones两体势作为原子间相互作用势, Frank发现正二十面体的结合能比面心立方和六角密排大8.4%. 也就是说, 尽管简单液体的配位数与晶体很接近, 但堆垛方式可能有很大差别. 因此, Frank认为十二个原子围绕中心原子以二十面体方式堆垛形成的结构单元可能在简单液体中普遍存在, 并以此来理解简单液体的过冷以及晶化的形核率. 这可能是第一次将五次对称性引入到简单液体的结构中. 后来Bernal[21]提出硬球无规密堆模型来研究简单液体的结构, 通过几何方法研究结构特征, 并发现局域五次对称性广泛分布于简单液体中. Hoare等[22]进一步研究了颗粒团簇的能量, 发现包含上百个原子的颗粒仍然倾向于按照非晶体方式排列, 如二十面体方式. 他们猜想在过冷液体中这些非晶颗粒的尺寸随温度降低而增大直到发生玻璃转变, 形成几何阻挫效应, 从而将五次对称性与玻璃转变联系起来.

20世纪50年代末, Bernal重新开始关注简单液体结构的研究. Bernal[15]对前面提到的三种液体结构模型都不满意, 他认为, 这些模型都做了很多的近似, 但是只能解释液体的某些特定的性质. 例如, 基于晶体结构的液体模型, 尽管可以对能量给出很好的描述, 然而由于模型中存在一定的长程有序, 不能很好地符合液体的X射线衍射结果. Bernal[21]于1959年提出了新的液体结构模型——

硬球无规密堆模型. Bernal 把构成液体的原子或分子看成大小相同的硬球, 并且硬球是不可压缩的, 即硬球如果相互不接触, 相互作用为零, 一旦接触, 势能则为无穷大. Bernal 认为简单液体的结构可看作是均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子球的聚集, 其中不包含任何晶体结构区域, 并且不存在可以容纳一个硬球的孔洞. 在该模型中, Bernal 特别关注了无规聚集的原子或者分子的近邻关系. 他从 Frank 和 Kasper [23] 引入多面体来表征复杂合金的结构研究中得到启发, 意识到无序的单原子液体结构也可以采用类似的几何分析方法 [15]. 因此, Bernal 采用多面体方法分析无规密堆模型的原子结构, 并认为液体的性质可以通过不规则多面体的堆积来认识和理解, 而近邻多面体的无规性是液体区别于晶体的关键因素. Bernal 最初利用橡胶球和辐条构建了无规模型结构, 辐条长度在 2.75 和 4 英寸之间, 尽可能地使构建的结构无规则 [21], 如图 1 所示. Bernal 意识到分子或原子在三维空间的无规密堆与相同的球相切形成的各种多面体是一致的, 并试图通过数学和模型来描述这种无规特征.

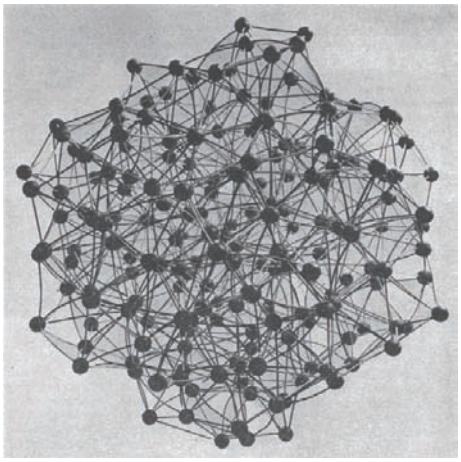


图 1 Bernal 利用橡胶球和辐条构建的无规结构模型 [21]

Fig. 1. Bernal's ball-and-spoke model of irregular structure [21].

Bernal [21] 利用多面体几何分析方法研究无规密堆结构, 发现了 32 种多面体, 并注意到在这些多面体中, 五边形的面占绝对主导. 这些多面体中包含 $\langle 0,0,12,0\rangle$, $\langle 0,1,10,2\rangle$, $\langle 0,2,8,2\rangle$, $\langle 0,3,6,4\rangle$ 等已经很熟悉的多面体类型. 更重要的是, 他发现五边形的面分布很广, 并且认为这是硬球无规聚集的本征几何特征. 在规则的三维原子排列中, 对称性仅限于 2, 3, 4 和 6, 而五边形的排列只能出现在复杂的无序结构中, 如合金液体. Bernal [21] 还认为, 无规密堆与五边形的排列有着紧密关联. 但是, 由于缺乏足够的几何统计, Bernal 无法提供相应的证据. 但是, 他已经意识到五次对称性在简单液体的结构中起着非常重要的作用, 并且与液体的性质也紧密关联, 他认为简单液体中原子以五次对称的方式排列一定对应着液体的流动性.

Bernal 的无规密堆模型能详细描述简单液体中粒子的几何平均位置, 所得到的径向分布函数能与实验结果很好地吻合. 更重要的是该模型能够通过计算机模拟实现, 有效而便捷地对比真实液体和非晶体系, 并与分子动力学模拟有效衔接. 在此基础上, Bernal [24] 还提出理想液体结构模型, 认为理想液体结构中包含五种多面体孔洞, 多面体孔洞的顶点为球心位置, 各面是等边三角形. 各种多面体靠这些三角形连接, 通常称为 Bernal 孔洞, 分别是四面体、八面体、三角棱柱、阿基米德反棱柱和四角十二面体. 在无规密堆模型中, 四面体结构占 73%. 四面体多、八面体少是非晶无序结构的重要特征. 四面体是一种短程的、局域的密堆结构. 此外, 后三种孔洞的存在阻止了任何长程序的形成. Bernal 也意识到, 即使在最无规的结构中也有可能存在由四面体相互连接构成的区域. 这些区域的密度可能比规则密排结构的要高, 但它们通常不是晶体, 而是非对称的或是包含五次对称性 [24]. 这些构型不能重复充满整个三维空间, 因此也不能作为晶体核. 这对当时理解过冷液体的形核和晶体生长等非常重要. 可以看出, Bernal 当时已经意识到简单液体结构中五次对称性的重要性.

因此, 在简单液体结构的早期研究中, 无论是 Frank 的二十面体短程序的猜想, 还是 Bernal 的无规密堆模型, 其核心内容是五次对称性. 对于二十面体短程序, 五次对称性是其本征性质. 而在无规密堆模型中, 五次对称性并不是显而易见的, 而是模型的其中一个结果, 表明了简单液体结构的几何统计性质, 并且 Bernal 已经意识到该性质与液体结构的无规性、流动性等相关联.

3 寻找简单液体中的局域五次对称性

Frank 从 13 个原子密堆形成的短程序结构出发, 猜想二十面体可能是简单液体中的结构单元. 由于二十面体短程序具有五次对称性, 能够很好地

理解金属液体过冷的微观机理, 因此研究人员一直试图从实验和理论方面证明简单液体中存在二十面体结构单元, 从而证明五次对称性的存在. 1960年, 加州理工学院Duwez教授等[25]制备出金属玻璃, 也称非晶合金, 更激发了研究人员对过冷液体和金属玻璃微观结构的兴趣和广泛关注, 并希望从微观结构的演化理解合金过冷液体的动力学性质和玻璃转变机理. 然而, 对于无序体系, 散射实验只能得到平均的结构信息, 无法获得微观结构的信息, 因此也无法明确二十面体结构单元的存在. 研究人员更多地从理论出发, 发展各种结构分析方法, 研究简单液体和合金过冷液体的微观结构特征, 寻找具有五次对称性的二十面体.

Steinhardt等[26,27]首先从局域结构的对称性出发, 提出了bond-orientational order (BOO)参数, 系统分析了面心立方、六角密堆和正二十面体结构单元的不同BOO所对应的数值. 考虑一个中心原子和其近邻原子组成的结构单元, 中心原子i与近邻原子j形成的键可以用球谐函数$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$表示如下:

$$Q_{lm}\equiv\frac{1}{Z}\sum_{j=1}^{Z}\mathrm{Y}_{lm}(\theta(\boldsymbol{r}_{ij}),\varphi(\boldsymbol{r}_{ij})),$$

这里$\boldsymbol{r}_{ij}=\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i$, Z代表中心原子i的近邻数或配位数. 由于Q_{lm}对于特定的l、不同的m相应的Q_{lm}变化较大, 通常考虑旋转不变性组合, BOO参数可以表示为

$$Q_l=\left(\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}|Q_{lm}|\right)^{1/2}.$$

相应的三阶不变量可以表示为

$$W_l=\sum_{\substack{m_1,m_2,m_3\\ m_1+m_2+m_3=0}}\begin{pmatrix}l&l&l\\ m_1&m_2&m_3\end{pmatrix}Q_{lm_1}Q_{lm_2}Q_{lm_3},$$

其中$\begin{pmatrix}l&l&l\\ m_1&m_2&m_3\end{pmatrix}$为Wigner 3-$j$符号. 归一化的三阶不变量为

$$\widehat{W}_l=\frac{W_l}{\left[\sum_{l=-m}^{m}|Q_l|\right]^{3/2}}.$$

这样, 可以计算不同结构的BOO参数, 从而表征这些结构单元的对称性. 图2给出了二十面体、面心立方、六角密排和体心立方结构单元的Q_l, 可以看出不同结构单元的Q_l不尽相同, 原则上可以通过Q_l值对这些结构单元加以区分.

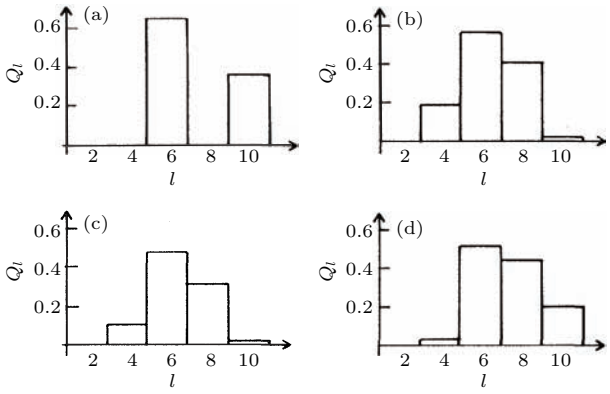


图2 二十面体(a)、面心立方(b)、六角密排(c)和体心立方(d)结构的Q_l值, 其中l=2, 4, 6, 8, 10[27]

Fig. 2. Q_l (l=2, 4, 6, 8, 10) values of iocsahedron (a), face-centered cubic structure (b), hexagonal closed-packed structure (c), and body-centered cubic structure (d), respectively[27].

对于fcc, bcc, hcp和icosahedron而言, $\widehat{W}_6$值分别为−0.01316, 0.01316, −0.01244和−0.16975. 可以看出, BOO参数$\widehat{W}_6$可以将五次对称性与晶体对称性完全区分开. 因此, 该参数被广泛用来分析合金液体和金属玻璃中原子短程序的局域对称性. Steinhardt等[26,27]利用他们所提出的BOO参量分析了Lennard-Jones (LJ)过冷液体的键向序, 发现当温度低于熔点温度10%左右时, 长程键向序涨落出现, 并且以二十面体键向序为主导, 表明了过冷液体中二十面体的存在.

1987年, Honeycutt和Andersen提出了新的表征合金液体中原子的堆积方式及特征, 通常被称为Honeycutt-Andersen (HA)指数[28]. HA指数用来描述两个键对原子及其共同近邻原子之间的多体关联, 通常用$ijkl$四个指标表征堆垛方式. i表示该键对原子对是否为最近邻原子, $i=1$表示近邻, $i=2$表示非近邻, 通常只考虑两个键对原子为近邻的情况; j表示两个键对原子共有的最近邻原子数; k表示j个共有近邻原子中所形成的键对数目; l则用来区分ijk指标相同、但所形成的键对方式不同的拓扑结构. 为了简单起见, 通常的分析中不区分l这个指标, 也就是用ijk三个指标来表征. 因此, 155指数代表了这两个键对原子的5个共同最近邻原子形成一个五边形的环, 而154或者153指数表示在这5个共同最近邻原子其中两个或

三个原子之间没有成键. 此外, 166, 165, 144, 142这些HA指数分别代表了晶体中的面心立方、体心立方和六角密堆结构中的键对特征. 因此, HA指数可以表征局域原子堆垛和对称性特征, 也被用来研究液体在冷却过程中微观结构的演化以及玻璃转变机理等. Jonsson和Andersen [29]利用HA指数研究了LJ液体在玻璃转变过程中微观结构的演化, 发现随着温度的降低, 以155指数为代表的局域五次对称性变得越来越多, 并且通过相互贯穿或面连接的方式发生逾渗, 表明了局域五次对称性的演化与玻璃转变的关联性.

另一方面, 研究人员通过发展新的实验技术探测液体和玻璃结构中的局域五次对称性, 从而从实验上验证Frank的猜想, 验证液体中五次对称性的存在. 2000年, Reichert等 [30,31]发展了对固液界面上液体结构敏感的totally internally reflected X-ray技术, 克服了当前散射实验技术的限制, 通过研究Si(111)表面上Pb液滴的结构, 观测到了Pb液体中的局域五次对称性. Wochner等 [32]发展了新的X射线cross correlation analysis, 该技术能够分辨出无序体系中隐含的局域结构序. 通过研究胶体玻璃, 他们发现不同的局域对称性对应着不同的波矢值, 而这些波矢值并不对应着无序结构的结构因子峰位. 在这些局域对称性中, 分布最多的就是局域五次对称性, 从而表明在胶体玻璃中存在局域五次对称性.

除了发展新的实验表征技术和理论分析方法, 研究人员还结合常规实验表征技术和模拟方法, 寻找过冷液体和非晶合金中的二十面体短程序. Di Cicco等 [33]结合X射线吸收边数据和逆蒙特卡罗方法, 利用逆蒙特卡罗方法拟合实验数据, 得到Cu过冷液体的原子构型, 并采用BOO方法分析了Cu过冷液体的$\widehat{W}_6$分布, 从而发现在Cu过冷液体中有一部分局域结构是很接近于二十面体构型, 表明简单过冷液体或合金过冷液体中存在二十面体构型. Luo等 [34]测量了Ni-Ag金属玻璃的扩展X射线吸收精细结构和X射线吸收近边结构, 并通过逆蒙特卡罗方法拟合这些实验测量数据得到原子构型. 他们通过分析NiAg金属玻璃中共同近邻原子对, 发现NiAg金属玻璃中存在极高程度的二十面体短程序. 这些研究结果都表明合金过冷液体或金属玻璃中都存在一定程度的二十面体短程序.

Kelton长期致力于合金液体中二十面体短程序及其与玻璃转变、晶化等关联的实验研究. 2003年Kelton等 [35]采用X射线技术研究了静电悬浮的金属液体, 观测到了在降温过程中晶化的形核势垒与增长的二十面体短程序之间存在紧密关联. Kelton等 [36]还通过对比TiZrNi合金的单晶相, 二十面体准晶相和多四面体相的约化过冷度, 发现液体形成准晶相的过冷度较小, 表明TiZrNi合金过冷液体中的局域结构是二十面体短程序, 与Frank的猜想是一致的.

2013年, 陈明伟研究组 [37]通过发展埃尺度电子束衍射技术并结合计算机模拟, 观测到非晶合金中的二十面体以及其他类型的原子短程序, 发现所观测到的二十面体短程序都发生了扭曲, 从实验上给出了二十面体在非晶合金中存在的直接证据. 不仅如此, 他们还发现这些扭曲的二十面体短程序不仅仅包含五次对称性, 还包含部分fcc晶体对称, 并且其他类型的原子短程序也具有类似的结构特征. 该结果不仅给出了非晶合金中存在二十面体短程序的证据, 还对扭曲的二十面体短程序以及其他类型短程序的对称性特征给出了新的认识.

以上这些理论和实验结果都直接或者间接地表明在简单液体、合金液体或者非晶合金中二十面体短程序或者五次对称性的存在, 一方面验证了Frank的猜想, 另一方面也表明二十面体或者五次对称性在这些体系中起着非常重要的作用.

4 二十面体短程序与性能的关联

研究人员一方面通过发展实验技术和理论分析方法寻找液体和玻璃中二十面体短程序存在的证据, 从而证明合金液体和玻璃态中存在五次对称性; 另一方面, 在凝聚态物理和材料科学领域, 建立材料的结构和性能之间的关系对理解材料的物理、化学、力学性质等至关重要. 然而, 合金液体和玻璃态的结构无序, 不存在晶体结构中的原胞或晶胞, 如何描述其微观结构成为建立结构和性能关系的关键. 二十面体短程序这样一个极具代表性的微观结构单元很自然地成为人们关注的焦点, 大量的研究试图从二十面体短程序出发理解液体的动力学、力学性质、玻璃转变的结构起源以及合金玻璃形成能力的微观机理等 [1,38–50]. Ma等在这方面做了大量系统的研究工作. 他们采用Voronoi空间分割法研究了各种原子短程序随温度、组分以及外力

作用的演化, 探讨了各种原子短程序与非晶合金和合金液体动力学、力学以及玻璃形成能力之间的关联性. 详见 Cheng 和 Ma [1] 于 2010 年发表在《Prog. Mater. Sci.》的综述文章. 可以看出, 二十面体短程序在合金液体的玻璃转变、动力学演化、非晶合金的形变和晶化以及玻璃形成能力等扮演着非常重要的角色. 然而, 在表征二十面体短程序及其与性能关联的研究中, 研究人员更多地从结构短程序的角度出发, 二十面体短程序作为一类特殊的结构单元, 其几何构型和密堆性质受到更多的关注, 也更容易与非晶合金和合金液体的微观结构特征、动力学和力学等性能之间建立直观的联系. 然而, 大量的研究也表明, 除了二十面体短程序, 其他一些含量较多的原子短程序在玻璃转变、形变、玻璃形成能力等也扮演着重要的角色 [51−57]. 由于这些原子短程序构型各异, 与非晶合金和合金液体的性能关联行为也不尽相同, 如何理解各种不同原子短程序与性能的关联性并没有统一的认识. 这也是从原子短程序出发建立非晶合金和合金液体的结构和性能的关系所面临的问题和困难. 此外, 如果仅仅考虑二十面体短程序, 只能从定性上理解结构和性能的关系, 而不能建立定量描述 [58].

Ma 等 [59] 仔细分析了非晶合金中不同构型的原子短程序参与准局域软模的程度, 将不同构型的原子短程序进行分类, 那些倾向于对软模有贡献的原子短程序定义为 geometrically unfavored motifs (GUMs), 而那些对软模贡献很小的原子短程序定义为 geometrically favored clusters (GFCs). 这样, 可以通过软模将不同构型的原子短程序统一起来. 可以看出二十面体短程序和 Kasper 多面体短程序属于 GFCs, 而 GUMs 则包含了除二十面体和 Kasper 短程序之外的多种原子短程序. 这样在一定程度上解决了短程序的多样性以及与性能关联性不明确的问题. 然而, GFCs 的种类和含量随着体系的不同有明显的差异, GUMs 所包含的原子短程序类型也随体系发生变化. 因此, 从原子短程序出发所面临的问题仍然存在.

Frank [20] 当时提出二十面体短程序, 强调的是其五次对称性的属性. Bernal [21] 也意识到五次对称性与无序密堆之间有着密切的关联. 大量的研究表明了二十面体的重要性, 其实更本质地反映了局域五次对称性在合金液体和玻璃态中的关键作用. 从这个意义上讲, 仅仅关注二十面体短程序是不够的, 因为除了二十面体短程序之外, 其他各种短程序也包含不同程度的五次对称性, 正如 Bernal [21] 当年指出简单液体的多面体中, 五边形的面占绝对主导.

5 原子短程序的共同特征: 局域五次对称性

尽管合金液体和金属玻璃的微观结构包含了多种多样的原子短程序, 但是不同原子短程序有着共同的特征, 那就是都具有局域五次对称性, 只是不同原子短程序中的局域五次对称性的程度不同, 这一点可以从 BOO 参量和 HA 指数的分析中可以看出. 在 BOO 参量中, 正二十面体结构的 $\widehat{W}_6$ 值是 −0.1697, 而面心立方、体心立方等晶体结构的数值在 0 附近. 在合金液体和金属玻璃中, $\widehat{W}_6$ 有着非常宽的分布 [33,37,60], 从 −0.17 到 0.15, 表明更多的原子短程序既不是完全的晶体对称, 也不是完全的五次对称, 而是兼而有之. HA 指数考虑的一对近邻原子及其共同近邻原子的堆垛, 反映了该 HA 键对的局域对称性. 如果考虑原子短程序的中心原子和其中一个近邻原子组成的近邻原子对及其共同近邻原子, 那么原子短程序可以拆分成多个 HA 键对, 每一个键对反映了中心原子与其不同的近邻原子堆垛方式, 表明原子短程序包含了五次对称等不同类型的局域对称性. 如果说五次对称性是合金液体和玻璃态的属性, 那么除二十面体以外的原子短程序中的局域五次对称性也应该考虑进来. Voronoi 空间分割法把合金液体和金属玻璃的结构分割成以每个原子为中心的多面体, 从几何构型上对局域原子短程序进行表征和分类, 并通过 Voronoi 指数来标识 Voronoi 多面体 [61,62]. 例如二十面体短程序可以用 $\langle 0,0,12,0\rangle$ 表征, 表示二十面体的 Voronoi 多面体包含 12 个五边形的面, 而没有其他类型的面. 尽管 Voronoi 多面体指数反映了该类原子短程序的局域对称性信息, 但是人们更多地从几何构型特征和短程序的角度出发去研究 Voronoi 多面体的分布及其对动力学、力学等性质的影响, 而忽略了 Voronoi 多面体的局域对称性.

事实上, 已经有研究在 Voronoi 多面体分析基础上, 考察了组成多面体的不同类型的面, 如三边形、四边形、五边形、六边形, 在玻璃转变和形变过程中的演化行为 [63,64]. 可以看出反映五次对称的

五边形的含量随温度降低而增加, 随着应变的增大而减少. 相反, 反映晶体对称的三边形、四边形和六边形的含量随温度的降低而减少, 随着应变的增大而增大, 反映了五次对称性的特殊性. 然而, 这样的分析只是反映了整个系统五次对称性的统计平均信息, 而没有更深入地分析原子短程序的局域五次对称性. 大量的实验和理论研究表明, 局域原子结构的信息更能够清晰地反映合金液体和玻璃态的结构特征、动力学非均匀性、弛豫动力学以及形变等与微观结构的关联性, 从而有助于深入理解玻璃转变、形变以及玻璃形成能力等的微观机理.

陈明伟等[37]通过发展埃尺度电子束衍射技术观测到非晶合金中的二十面体结构都发生了扭曲, 这样的二十面体短程序不仅仅包含五次对称性, 还包含部分的fcc晶体对称. 这些结果表明了即使对于Voronoi指数为$\langle 0,0,12,0\rangle$的二十面体短程序, 在非晶合金中的构型也是多种多样, 而其共同的特征是五次对称性. 不仅如此, 其他类型的原子短程序也具有类似的结构特征: 既包含五次对称性也包含部分晶体对称性. 该实验证实了合金液体和金属玻璃结构中各种各样的原子短程序的共同特征就是局域对称性, 同时也表明了原子短程序中不同的局域对称性是几何阻挫的起源, 导致玻璃转变的发生[37].

Xi等[65,66]认为局域结构在玻璃的形成和性能等扮演着非常重要的角色. 除了局域结构的拓扑短程序, 局域原子对称性是另一个重要性质, 但是人们对此却没有深入的认识. 他们发现随着Co的微量掺杂, CeAlCuCo合金的玻璃形成能力迅速增强, 同时他们利用核磁共振技术观测到该金属玻璃体系中Al原子周围环境的局域原子对称性也急剧增强[65], 表明了局域原子对称性对合金的玻璃形成能力起着非常重要的作用.

不仅在合金液体和非晶合金中, 五次对称性在颗粒物质、胶体玻璃等也广泛存在, 并且在结构阻挫、晶化、动力学变慢等起着非常关键的作用, 与液体的脆度、玻色峰等也密切关联[67−70].

6 原子短程序中局域五次对称性的定量表征

可以看出, 局域五次对称性是合金液体和金属玻璃微观结构的本征特性, 是普遍存在的. 如果能够对原子短程序的局域五次对称性进行定量表征, 就可以从这个普适的结构参量出发探索合金液体和金属玻璃的结构与性能的关联性. Feng等提出一个简单有效的表征方法. 基于Voronoi多面体分析, Voronoi多面体可以采用其含有的三边形、四边形、五边形和六边形面的个数来表征. 这里五边形的面可以认为代表着五次对称, 而其他面则可以粗略地认为具有部分晶体对称. 对于每一种多面体, 其中五边形面的含量可以用来表征该原子短程序中的五次对称性.

首先定义Voronoi多面体中各种面的含量[58,71]

$$f_i^k = n_i^k \Big/ \sum_{k=3,4,5,6} n_i^k, \tag{1}$$

这里i代表原子, n_i^k $(k=3,4,5,6)$表示原子i的多面体中k边形面的个数. 因此, Voronoi多面体中五边形的面所占的百分比为

$$f_i^5 = n_i^5 \Big/ \sum_{k=3,4,5,6} n_i^k. \tag{2}$$

根据上式, 各种类型原子短程序中的五次对称性的含量就可以定量计算. 对于晶体中FCC, BCC结构, 其Voronoi指数分别为$\langle 0,12,0,0\rangle$, $\langle 0,6,0,8\rangle$, 因此, 局域五次对称性含量的值都为0; 而二十面体$\langle 0,0,12,0\rangle$的局域五次对称性含量的值为1; 再如, 非晶中Voronoi指数为$\langle 0,2,8,2\rangle$的多面体, 其局域五次对称性含量的值为0.67. 根据方程(2), 能够从原子短程序的局域对称性特征上将合金液体和金属玻璃中多种多样的原子短程序统一描述出来. 此外, 合金液体或金属玻璃结构的平均五次对称性可以表示为

$$W = \sum_i f_i^k \times P_i, \tag{3}$$

这里P_i表示Voronoi多面体i的含量. 以上对局域五次对称性的定义较简单、粗糙, 但是基本反映了局域原子短程序中的所含有的五次对称的程度, 因此可以用来探索合金液体和金属玻璃的结构与性能的关系.

Hu等[58]发现, 合金液体的平均五次对称性在玻璃转变过程迅速增强. 不同合金液体在过冷液相区的平均五次对称性随温度的演化行为很类似, 但是在发生玻璃转变形成金属玻璃后, 不同体系中的平均局域五次对称性是不同的. 这一性质有可能与合金的玻璃形成能力密切相关. 可以看出, 玻璃形成能力越强的合金, 其金属玻璃中的平均五次对称

性越高. 局域五次对称性与玻璃形成能力的关联性还有待于进一步深入研究. 他们还建立了合金液体的黏度和结构弛豫时间与平均五次对称性之间的定量关系[58],

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{D}{(1-W)^{\delta}},$$
$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{D}{(1-W)^{\delta}}. \quad (4)$$

该方程与Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程形式上一致, 所不同的是方程(4)包含了一个描述五次对称性的结构参量, 建立了合金液体的结构和黏度和弛豫时间的关系, 从微观结构的演化给出了在玻璃转变过程中黏度或弛豫时间. 从图3中可以明显看出方程(4)很好地描述了不同合金液体的结构弛豫时间与平均五次对称性行为, 表明局域五次对称性参量反映了合金液体微观结构和动力学演化的本质, 具有普遍性. Lagogianni等[72]将局域五次对称性与原子间相互作用势联系起来, 从而对合金液体的脆度有了新的认识.

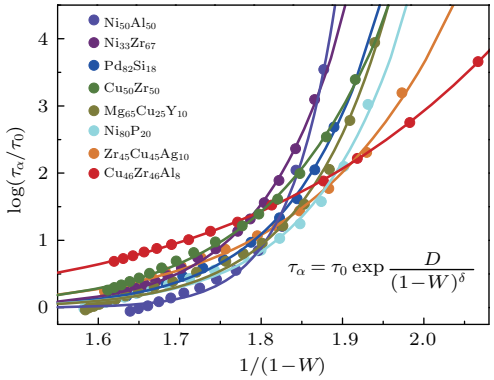


图3 不同合金液体的结构弛豫时间与平均五次对称性的关系, 散点为分子动力学模拟结果, 实线为方程(4)的拟合结果[58]

Fig. 3. Relation between structure parameter W and relaxation time. The dotted and solid curves are simulation data and the fittings with Eq. (4), respectively[58].

方程(4)与著名的过冷液体动力学理论——Adam-Gibbs理论提供了微观结构的演化机理. 20世纪60年代Adam和Gibbs建立了过冷液体黏度η与构型熵S_c之间的关系$\eta = A\exp(B/TS_c)$[73]. 根据Adam-Gibbs公式和方程(4), 可以建立构型熵与合金液体平均五次对称性之间的关系: $S_c \sim (1-W)^{\delta}/T$. 可以看出, 当$W \to 1$, 构型熵$S_c$将趋于0, 这意味着理想玻璃的形成. 以上结果意味着理想玻璃结构应只具有五次对称性, 并且其构型熵为0. 该结果还有待于进一步的实验验证. 从以上分析可以看出, 局域结构五次对称性参量为液体的构型熵提供了清晰的物理图像和微观结构基础, 从而能够进行解析理论推导, 为实验和理论进一步探索液体动力学演化奠定了理论基础.

此外, 我们的研究还表明局域五次对称性与合金熔体中存在的具有一级相变特征的"液体-液体相变"密切相关. Xu等[74]通过高温核磁共振技术观测到$La_{50}Al_{35}Ni_{15}$合金液体在熔点以上温度存在的具有一级相变特征的"液体-液体相变". 计算机模拟确认了实验结果, 并发现在相变过程中液体的密度并未发生突变, 但局域结构五次对称性却发生了突变, 表明了该"液体-液体相变"是由局域结构五次对称性为序参量的一级相变[74]. 这也充分表明在合金液体和金属玻璃中局域结构五次对称性的本质特性, 对确定合金液体结构和动力学性质、构建液体的理论框架是极其重要的. 日本东京大学Tanaka教授[75]提出了两序参量模型, 他认为要理解液体的动力学行为、液体-液体相变以及玻璃转变机理等, 除了密度以外, 还需要一个包含局域结构对称性的序参量. Xu等的模拟和理论分析结果确认了该两序参量模型中的局域结构对称性参量与液体的局域五次对称性相关.

以上结果都是从平均五次对称性出发理解合金液体的宏观动力学性质. 方程(2)定量地描述了原子短程序中的局域对称性, 因此, 还可以用局域五次对称性表征局域结构特征, 从而探索局域五次对称性与金属玻璃的结构非均匀性特征、局域化塑性形变的结构起源、合金过冷液体的动力学非均匀性以及Stokes-Einstein (SE)关系失效与微观结构演化的关联性等[12,71,76,77]. 其中的本质是局域五次对称性较高或较低的原子短程序倾向于聚集在一起, 产生空间关联, 形成团簇, 并且关联长度随温度的降低而增大, 从而影响合金液体和非晶合金的微观结构、动力学、力学等性质, 如图4所示. 可以发现与局域五次对称性相关的结构关联长度随温度的演化表现出两个特征行为, 对应的两个温度点T_A和T_S恰好与不同动力学转变温度相符合[76]. 当温度降至T_A, 合金液体的微观结构开始产生空间关联; 同时, 结构弛豫时间由Arrhenius转变为non-Arrhenius行为, 并且SE关系开始失效. 当温度降至T_S, 微观结构的空间关联达到一个临界态, 此时液体动力学开始表现出非均匀性, 扩散系数和

黏度的关系开始遵从Fractional SE关系[76]. 另外, 由于局域五次对称性较高的原子短程序, 与其相关的动力学也相对较慢. 相反, 局域五次对称性较低的原子短程序的动力学却相对较快, 这样合金液体的动力学在空间上分布是非均匀的. 这种非均匀性随着温度的降低而增强, 为合金过冷液体的动力学非均匀性提供了新的微观结构的演化机理[58]. 更详细的研究进展可参阅文献[11, 12]. 可以看出, 从局域五次对称性出发, 可以对合金液体的微观结构和复杂动力学行为、玻璃转变、非晶合金的微观结构、变形等给出统一的、简洁明了的数学描述和物理图像.

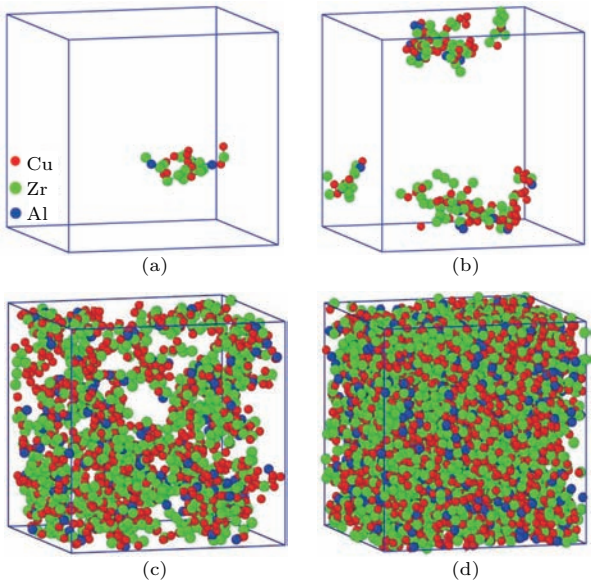


图4 $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$体系中由局域五次对称性$f^5 \geqslant 0.6$的原子形成的最大团簇在不同温度的空间分布 (a) $2.5T_g$; (b) $2.0T_g$; (c) $1.5T_g$; (d) $0.9T_g$ (T_g = 771 K), 团簇包含的原子数分别为32, 190, 1726和5684[58]

Fig. 4. Snapshots of the biggest cluster formed by atoms with $f^5 \geqslant 0.6$ at $2.5T_g$ (a), $2.0T_g$ (b), $1.5T_g$ (c) and $0.9T_g$ (d), respectively (T_g = 771 K) in $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ system. The number of atoms involved in is 32, 190, 1726 and 5684 for (a)–(d), respectively[58].

7 总结与展望

综上所述, 局域五次对称性在合金液体和非晶合金中普遍存在, 是其本征性质, 在Frank和Bernal的简单液体的结构模型中也体现出了这一点. 从Frank的猜想至今, 大量的研究致力于证明局域五次对称性在合金液体和玻璃态的存在, 并在理论和实验方面都得到了印证. 同时, 局域五次对称性在描述液体的动力学行为、玻璃转变以及液体-液体相变和非晶合金的形变等起着非常关键的作用, 表明了局域五次对称性的普遍性和有效性. 不仅如此, 人们可以通过调控合金液体和玻璃态的局域五次对称性的含量来改变其性质. 例如, 可以通过微量元素掺杂提高合金体系的五次对称性的含量, 提高体系的玻璃形成能力以及非晶合金的强度[1,65,71,78,79]. 还可以通过改变温度或施加外力, 改变合金液体和玻璃态中的局域五次对称性的含量, 从而改变其性能. Wu等还发现, 团簇的连接程度也可以改变合金液体或玻璃态局域结构的五次对称性, 从而影响系统的动力学和力学性质[50].

要实现对合金液体和非晶合金中局域五次对称性的调控, 首先需要在实验上实现对局域五次对称性的定量测量, 这方面还存在很大的困难, 需要发展新的实验观测技术和手段, 陈明伟研究组已经取得了实质进展[37]. 在理论方面, 还需要发展更精确的分析表征方法, 更好地描述合金液体和玻璃态的局域五次对称性. 目前的定义还很粗糙, 对局域五次对称性的描述也不精确, 还存在一定的问题.

到目前为止, 人们提出了很多描述合金液体和玻璃态的结构参量, 比如BOO参量[26,27]、HA指数[28]、自由体积[80,81]、软模[82]、结构熵S_2[83]、还有局域五次对称性[58,71]. 在描述合金液体和非晶合金的结构与性能的关系方面, 这些结构参量各有优缺点, 系统地分析和对比这些参量之间的相关性可以帮助我们更全面地认识合金液体和非晶合金的性质, 优化结构参量, 更好地描述无序体系结构与性能的关系.

参考文献

[1] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
[2] Royall C P, Williams S R 2015 *Phys. Rep.* **560** 1
[3] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
[4] Andersen H C 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 6686
[5] Roland C M 2008 *Soft Matter* **4** 2316
[6] Mallamace F, Branca C, Corsaro C, Leone N, Spooren J, Chen S H, Stanley H E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 22457
[7] Ngai K 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer) pp1–47
[8] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[9] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
[10] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. R* **74** 71

[11] Li M Z 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 551

[12] Li M Z, Peng H L, Hu Y C, Li F X, Zhang H P, Wang W H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 016104

[13] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515

[14] Bernal J D 1937 *Trans. Faraday Soc.* **33** 27

[15] Bernal J D 1964 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **280** 299

[16] Born M, Green H S 1946 *Proc. Roy. Soc. A* **188** 10

[17] Kirkwood J 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 919

[18] Erying H 1936 *J. Chem. Phys.* **4** 283

[19] Turnbull D 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 411

[20] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. Lond. A* **215** 43

[21] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141

[22] Hoare M R 1976 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279** 186

[23] Frank F C, Kasper J S 1958 *Acta Cryst.* **11** 184

[24] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68

[25] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869

[26] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1297

[27] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784

[28] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950

[29] Jonsson H, Andersen H C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2295

[30] Reichert H, Klein O, Dosch H, Denk M, Honkimaki V, Lippmann T, Reiter G 2000 *Nature* **408** 839

[31] Spaepen F 2000 *Nature* **408** 781

[32] Wochner P, Gutt C, Autenreth T, Demmer T, Bugaev V, Ortiz A D, Duri A, Zontone F, Grubel G, Dosch H 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 11511

[33] Cicco A D, Trapananti A, Faggioni S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 135505

[34] Luo W K, Sheng H W, Alamgir F M, Bai J M, He J H, Ma E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 145502

[35] Kelton K F, Lee G W, Gangopadhyay A K, Hyers R W, Rathz T J, Rogers J R, Robinson M B, Robinson D S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 195504

[36] Lee G W, Gangopadhyay A K, Croat T K, Rathz T J, Hyers R W, Rogers J R, Kelton K F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174107

[37] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376

[38] Saksl K, Franz H, Jovari P, Klementiev K, Welter E, Ehnes A, Saida J, Inoue A, Jiang J Z 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3924

[39] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419

[40] Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014207

[41] Wang S Y, Wang C Z, Li M Z, Huang L, Ott R T, Kramer M J, Sordelet D J, Ho K M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184204

[42] Li M Z, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201

[43] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801

[44] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501

[45] Hao S G, Wang C Z, Li M Z, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064203

[46] Wang Q, Liu C T, Yang Y, Dong Y D, Lu J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 215505

[47] Soklaski R, Nussinov Z, Markow Z, Kelton K F, Yang L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184203

[48] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054202

[49] Zemp J, Celino M, Schonfeld B, Loffler J F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 144108

[50] Wu Z W, Li F X, Huo C W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2016 *Sci. Rep.* **6** 35967

[51] Qi D W, Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884

[52] Sha Z D, Wu R Q, Lu Y H, Shen L, Yang M, Cai Y Q, Feng Y P, Li Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043521(R)

[53] Peng H L, Li M Z, Wang W H, Wang C Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021901

[54] Huang L, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 014108

[55] Senkov O N, Cheng Y Q, Miracle D B, Barney E R, Hannon A C, Woodward C F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 123515

[56] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501

[57] Leocmach M, Tanaka H 2012 *Nature Commun.* **3** 974

[58] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Nature Commun.* **6** 8310

[59] Ding J, Patinet S, Falk M L, Cheng Y Q, Ma E 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 14052

[60] Li M Z, Wang C Z, Mendelev M I. Ho K M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184202

[61] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309

[62] Borodin V A 1999 *Phil. Mag. A* **79** 1887

[63] Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S, Park J 2007 *Intermetallics* **15** 139

[64] Lee J C, Park K W, Kim K H, Fleury E, Lee B J, Wakeda M, Shibutani Y 2007 *J. Mater. Res.* **22** 3087

[65] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501

[66] Sandor M T, Ke H B, Wang W H, Wu Y 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 165701

[67] Royall C P, Williams S R, Ohtsuka T, Tanaka H 2008 *Nature Mater.* **7** 556

[68] Li J D, Cao Y X, Xia C J, Kou B Q, Xiao X H, Fezzaa K, Wang Y J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5014

[69] Shintani H, Tanaka H 2008 *Nat. Mater.* **7** 870

[70] Shintani H, Tanaka H 2006 *Nat. Phys.* **2** 200

[71] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503

[72] Lagogianni A E, Krausser J, Evenson Z, Samwer K, Zaccone A 2016 *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* **8** 084001

[73] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139

[74] Xu W, Sandor M T, Yu Y, Ke H B, Zhang H P, Li M Z, Wang W H, Liu L, Wu Y 2015 *Nature Commun.* **6** 7696

[75] Tanaka H 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 113

[76] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 205108

[77] Gao W, Feng S D, Qi L, Zhang S L, Liu R P 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 116101
[78] Lu Z P, Liu C T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3965
[79] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540
[80] Turnbull D, Cohen M H 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 120
[81] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
[82] Widmer-Cooper A, Perry H, Harrowell P, Reichman D R 2008 *Nature Phys.* **4** 711
[83] Yang X N, Liu R, Yang M C, Wang W H, Chen K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 238003

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses*

Li Mao-Zhi†

(*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 18 July 2017)

Abstract

In this article, we review the experimental, theoretical and simulation studies on five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses. In the early study on simple liquid structure, it has been realized that five-fold local symmetry plays a key role in irregular structures, supercooling and crystallization of simple liquids. In particular, icosahedral short-range order, representative of five-fold local symmetry, has attracted much attention. In addition, researches proposed a dense random packing model for simple liquid structure in 1959, and found a wide variety of polyhedra and absolute predominance of pentagonal faces in simple liquids, and also pointed out that pentagonal arrangements can only occur in very complex structures such as some of the alloy structures. Based on the Frank's hypothesis of icosahedral short-range order as blocking unit in a simple liquid, a lot of theoretical and experimental efforts have been made to confirm its existence in simple liquids, metallic liquids and glasses. So far, several theoretical methods have been developed for characterizing local atomic structures in simple liquids, such as bond-orientational order parameter, Honeycutt-Andersen index, and Voronoi tessellation. Although the local atomic symmetries in atomic structures in metallic liquids and glasses can be characterized by these methods and the geometries of the atomic structures in liquids and glasses have received much more attention, an atomic cluster model has been developed for establishing the structure-property relationship in metallic liquid and glass. Due to the diversity of the atomic clusters in both type and population of different metallic liquids and glasses, the atomic cluster model could not present a simple description of structure-property relationship. Based on the fundamental characteristics of metallic liquids and glasses, five-fold local symmetry, the structure-property relationship in metallic liquids and glasses, such as dynamic crossover, glass transition, liquid-liquid phase transition, and deformation can be well described in simple, quantitative and unified ways, and therefore a clear physical picture can be provided. All these studies indicate that five-fold local symmetry as a structural parameter is simple, general and effective.

Keywords: metallic glass, metallic liquid, five-fold local symmetry

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.pe, 64.70.Q– **DOI:** 10.7498/aps.66.176107

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51631003), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the Research Funds of Renmin University of China (Grant No. 16XNLQ01).

† Corresponding author. E-mail: maozhili@ruc.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属玻璃的键态特征与塑性起源

袁晨晨

Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses

Yuan Chen-Chen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176402 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176402
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402
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

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

金属玻璃液体中的强脆转变现象
Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquid
物理学报.2017, 66(17): 176403 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403

专辑: 非晶物理研究进展

金属玻璃的键态特征与塑性起源*

袁晨晨†

(东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 6 月 27 日收到修改稿)

由于缺乏位错、晶界等典型的晶格缺陷, 金属玻璃体系中承载力的形变单元为短程序或中程序原子团簇, 键的强度及成键方向是影响原子间协调变形能力主要因素. 本文通过与晶态合金对比, 指出金属玻璃中原子键合方式与宏观力学性能的潜在关系, 综述了金属材料电子结构与力学性能内在关系的最新研究进展, 并系统介绍了金属玻璃电子结构特征、表征参量和主要测试手段, 使读者对金属玻璃体系中原子间的键态特征有较清晰的认识, 对进一步探索本征塑性较好的金属玻璃体系具有一定指导意义.

关键词: 金属玻璃, 电子结构, 力学性能, 塑性

PACS: 64.70.pe, 71.23.Cq, 87.15.La, 62.20.fk **DOI:** 10.7498/aps.66.176402

1 引 言

长期以来, 人们试图通过建立结构和性能的定量关系[1,2]来计算材料的性能并从理论上设计新材料. 在晶态材料中, 研究者们通过结构计算解释了低温下金属的形变机理[3], 小原子半径非金属元素的晶界偏析现象[4−6]等. 而在非晶态材料中, 由于缺乏周期性的长程有序结构, 至今很难建立结构和性能的定量关系. 本文从电子结构角度出发介绍了近期国内外学者在建立微观电子结构和宏观塑性内在关系方面的研究工作, 期望对探索新型大塑性金属玻璃合金体系有一定借鉴和启发作用. 本文首先从晶态合金的电子结构和力学性能的复杂关系出发, 介绍了金属玻璃的电子结构特征以及电子结构与力学性能的内在关系的研究进展, 然后介绍了常用电子结构测试手段以及国内外学者在金属玻璃电子结构测试方面的最新研究成果.

2 电子结构与力学性能的内在关系

2.1 晶态材料中电子结构与力学性能的内在关系

关于合金体系的电子结构及其与力学性能相关性的研究已有很长的历史. 材料学中的一些基本问题, 如低温下 bcc 金属的位错滑移机理[3], B, C, P, S 等元素的晶界偏析现象[5], 均与微观电子结构密切相关. 通常影响晶态金属材料力学行为的因素非常复杂, 一般认为主要影响因素是微观尺度上的缺陷和晶体结构类型, 但这无法解释具有相同晶格类型和晶格参数的纯金属和合金呈现出迥异的力学行为. 例如密堆六方结构的纯金属 Be 在室温下很脆, 在变形时更易于孪生而不是滑移[7,8], 而同样结构的纯金属 Ti 拥有丰富的滑移带, 表现出良好的延展性[9]. 显然, 仅讨论原子排列及原子尺寸差异是不够的, 必须考虑原子结合性质或电子结构起

* 国家自然科学基金 (批准号: 51601038, 51631003)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20171354)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFB0300502) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2242017K40189) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanchenchenneu@163.com

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

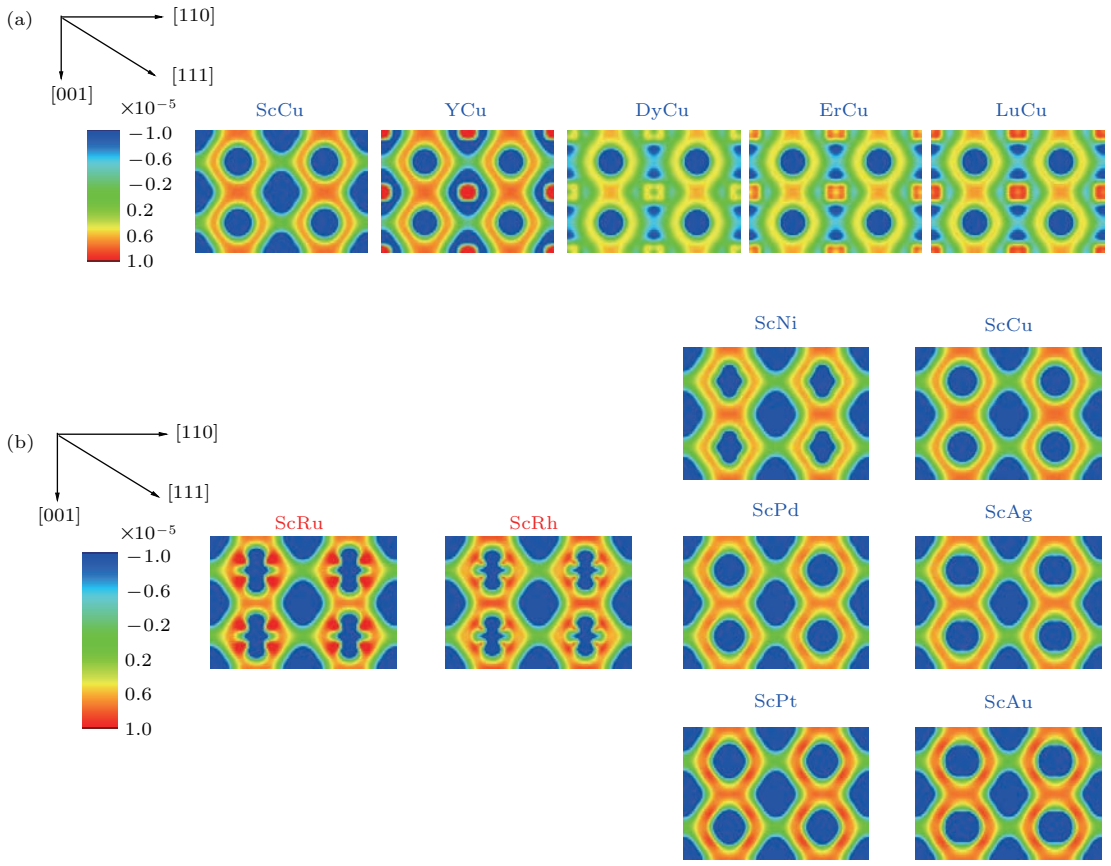


图 1 不同的 B2 结构金属间化合物 $RM\{110\}$ 面内键的电荷分布 [12] (a) 不同稀土元素组成的 Cu 基 B2 化合物; (b) 不同过渡族元素 (从第八族到十一族) 组成 ScM 相的键的电荷分布, 这里将电荷分布图按照过渡族金属的 d 电子数目 (从 7 到 10 依次增大) 排列; 稀土元素 R 在图片的中心, 周围被过渡族金属 M 包围; 红色代表成键后电子密度的增加, 蓝色代表电荷密度的流失

Fig. 1. Bonding charge distribution (BCD) on B2 {1 1 0} plane for various RM intermetallic compounds [12]: (a) The Cu-based B2 compounds with different earth elements; (b) the BCD panels arranged as the number of transition metal d electrons increase from 7 to 10 (i. e. from group 8 to group 11) in the ScM phases. The rare earth atom is in the center of each plot and is surrounded by four M metal atoms. Red means an increase of the charge accumulated (i. e. electron density) after bonding, deep blue means a charge density loss.

源 (化学因素). 理论计算表明, Ti 的位错滑移能仅为 Be 的 1/2 左右 [10], 使得纯金属 Ti 在变形过程中比 Be 更容易开动位错, 产生更多的滑移带.

当不同类型的原子形成合金时, 原子间的电子轨道杂化导致了金属键的方向性. 理论计算表明, 合金中存在化学短程序 (如 TM-Al 合金中 TM 偏好与 Al 最近邻, 而非 TM-TM/Al-Al 最近邻, 即异类原子间结合) [11], 这种短程序在一定程度上影响着合金的塑性. Gschneidner 等 [12] 的研究指出, 由于原子间的成键方式不同, B2 结构的金属间化合物塑性变形能力存在显著差别, 如图 1 所示. Maclaren 等 [13,14] 通过对晶体材料堆垛层错能的理论计算证实原子的置换将扰乱材料的化学短程序. Eberhart 和 Vvedensky [15] 通过理论计算证明晶界电子结构的局域化特征降低了力学行为的稳定性, 这是多晶体材料沿晶断裂的主要起因. 早在 1999 年, Eberhart 用金属键的方向性概念定量地解释了弹性剪切常数、弹性各向异性、同素异形体、合金结构以及为什么有些材料容易脆性断裂等诸多问题 [16], 通过系统的研究建立了电子结构和金属材料的强度、硬度、模量等力学参量的关系 [17]. 在纯金属 Al 中也存在这种由电荷分布不均导致的方向性键, Nakashima 等 [18] 通过会聚束电子衍射实验观察到了这一现象, 并由此建立了弹性各向异性和原子结合性质或电子态密度分布之间的关系. 金属的电荷密度分布能够反映金属键的方向性, 在实验中能够通过电子结构测试的方法对其进行测量. 合金材料的总电荷密度临界点 (critical points of the total charge density) 可以作为描述金属间化合物电子结构的参量, 表征结构和力学性能的关

系[19,20]. Eberhart 曾将化学反应的理论应用到现有的金属材料计算上来预测裂纹尖端的形变[21], 应用这些化学概念所提供的定性信息描述裂纹尖端韧性和脆性行为的竞争机理——伴随着键的滑移和断裂, 电荷的重新分布[22], 并用黏结 (cohesion and adhesion) 概念解释 bcc 金属的沿晶或穿晶断裂以及受外界环境影响的脆化现象[23]. 2012 年, Li 等[24] 通过第一性原理计算指出除了应变、沉淀、固溶等传统的基于位错运动的强化机理, 在 $Al_{12}W$ 类型的金属间化合物中还存在由过饱和电子导致的共价强化机理, 而化学键合的强弱可以通过引入“多余”电子 (extra-electron) 来调控. 如图 2, 可以看到随着 Al—Al, Al—X 共价键的形成, 弹性模量 (G, E) 显著增大.

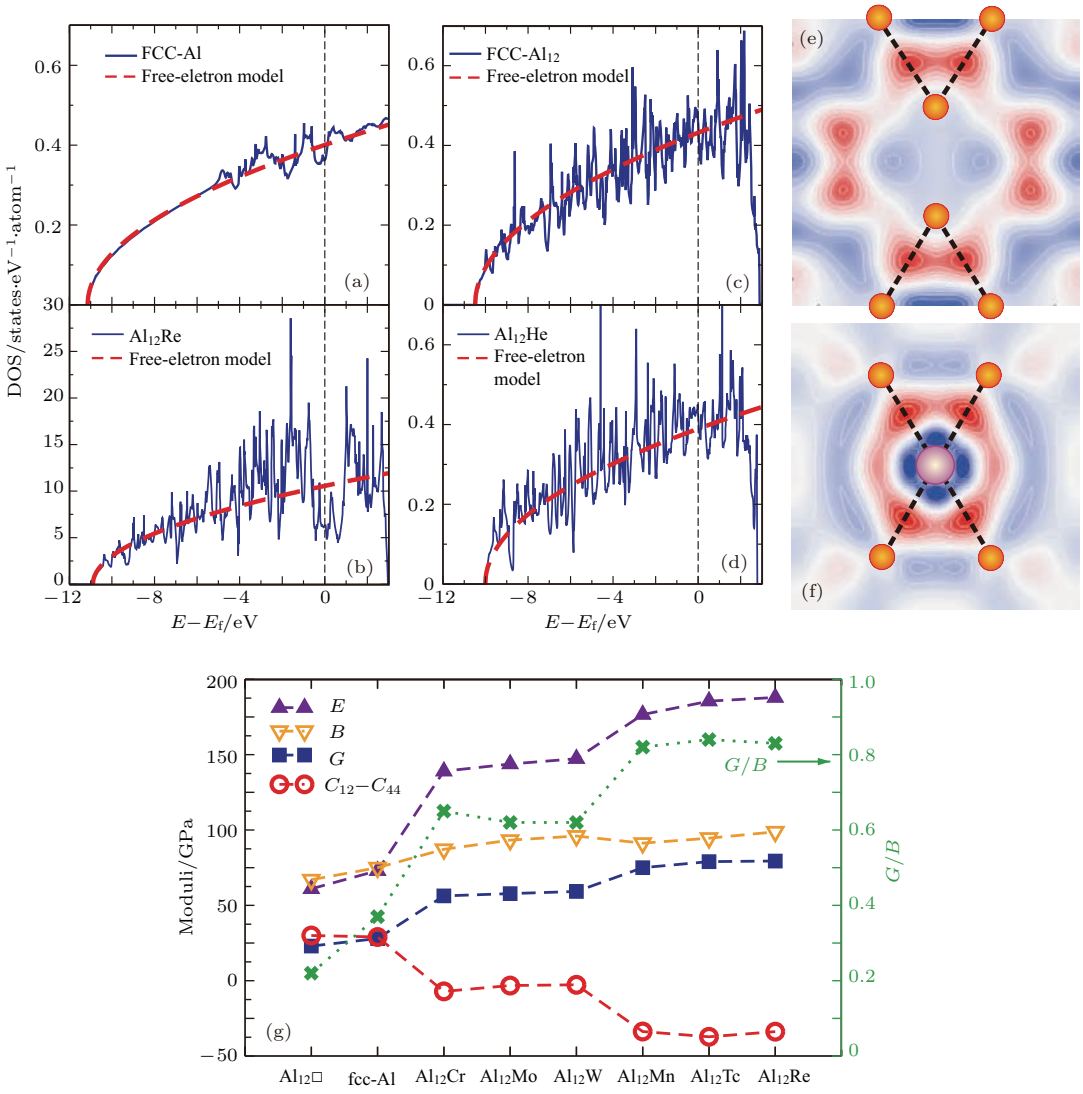
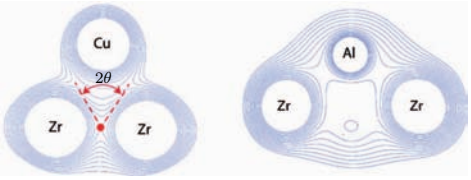


图 2 过饱和电子导致的共价强化 (a)—(d), FCC-Al, $Al_{12}W$ 类型 $Al_{12}X$ (X = Re, □, He) 的总电子态密度 (□ 代表元素 X 被空穴替换); (e) 和 (f) 分别代表 $Al_{12}Re$ 中 Al—Al 共价键所连接的最近邻二十面体电荷密度沿 (020) 面的截面图和 Al12 二十面体中 Al—Re 共价键沿 $(0y0)$ 面的截面图; 红色和蓝色等值线分别对应电荷的集中和分散程度; (g) Al_{12}□, FCC-Al, $Al_{12}X$ (X = Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re) 体系计算得到的体模量 (B)、杨氏模量 (E)、剪切模量 (G)、Cauchy pressure C12-C44、Pugh's 模量比 (G/B) 等各参量的比较[24]

Fig. 2. Extra-electron induced covalent strengthening: (a)–(d) Total DFT electronic densities of states of FCC-Al, $Al_{12}W$-type $Al_{12}X$ (X = Re, □ and He), □ denotes that X is replaced by a vacancy; (e) and (f), section contour maps of the difference of charge densities for (e) the Al—Al covalent bonds connecting the nearest-neighboring icosahedra as illustrated by the (020) plane and (f) the intra Al—Re covalent bonds within the Al12 icosahedron in the $(0y0)$ plane of $Al_{12}Re$, the red and blue isovalues correspond to the charge accumulations and depletions, respectively; (g) the comparison of calculated bulk moduli (B in GPa), Young moduli (E in GPa), shear moduli (G in GPa) and Cauchy pressure C12-C44 as well as Pugh's modulus ratio of G/B (right side) in the series of Al_{12}□, FCC Al, and $Al_{12}X$ (X = Cr, Mo, W, Mn, Tc and Re)[24].

2.2 金属玻璃的电子结构研究现状

在晶态材料中, 力学性能主要依赖于原子的周期性排列方式以及它们之间的相互作用[25−27], 结构和性能之间的内在关系已经被广泛地认识[3,15,22,28,29]. 然而, 对于金属玻璃这类无序材料, 关于结构和性能的关系尚未形成完备的理论体系. 不过人们已经发现, 除了长程无序, 短程及中程序原子结构、金属玻璃的力学行为对组元元素的物理化学性质也有很强的依赖性[30−33]. 但是, 在这种无序体系中寻找结构和性能的定量关系是一项非常艰巨的工作. 由于缺乏位错、晶界等典型的晶格缺陷, 研究认为金属玻璃体系中承载力的形变单元为几十至几百个原子组成的短程序或中程序原子团簇[34−37]. 在这样的一个个原子团簇中, 协调变形的能力与键的长短及成键方向密切相关, 也就是说金属玻璃的原子结合性质有可能成为影响力学性能的主要因素. 研究表明, 金属玻璃的强度、模量等力学参数与体系的密度、玻璃转变温度(T_g)、脆性指数(m)等物性参量密切相关[38,39], 取决于组成元素的本征特性以及不同种类原子间键的结合强度和极化方向[40], 因此金属玻璃成键方式的差异[30]可能对宏观性能产生直接影响. 2007年, Fukuhara等[41]从电子结构的观点提出金属玻璃的合成准则, 发现玻璃形成元素间的结合强度比晶态合金的理论预测值大很多, 暗示spd和spf杂化键的存在, 表明“共价键合”可能是提高金属玻璃形成能力的关键因素. 大量的电子结构计算和实验均表明玻璃态和液态金属中金属和类金属原子间容易形成方向性的“共价键”[42−45], 如Co-B[46], Fe-P-(B, C)[47], Zr-(Cu, Co, Ni)-Al[48], 它们的存在可能会对金属玻璃的力学性能产生不良影响[48], 但一直缺乏足够的实验证据. 2009年, Ma 等[49]在对金属玻璃体系电子结构和微观拓扑结构的第一原理计算中发现, 类金属原子Al和过渡族元素Zr之间的pd轨道杂化可能是合金中存在方向性键的主要起因, 导致Al-TM键缩短. 第一原理计算表明, 这一杂化会导致s电子在费米能级附近被d电子散射, 即费米能级s电子态密度g_s (E_F)降低[50], 而有方向性的d电子态密度的高低与金属玻璃的韧性和强度密切相关[48,51]. 2014年, Wang等[52]在与Eberhart的合作研究中, 通过第一性原理计算指出金属玻璃脆性行为对键的性质如在临界点处电荷密度的分布状态很敏感. 如图3, 在Cu-Zr体系中用Al原子置换Cu原子将破坏Zr—Zr键, 伴随着结构弛豫, Zr原子间的相对距离变大. Zr—Zr键的破坏使体系的亲电性大大降低, 因此这种替换导致泊松比降低, 表现为脆性断裂行为. 可见, 在金属玻璃体系中, 合金元素间的原子键合作用即电子结构对体系的宏观塑性影响显著. 虽然以上研究指出金属玻璃体系中的类金属元素如P, B, C, Al, 与过渡族元素间易形成杂化的类共价键[42], 显著恶化体系的力学性能[42,48,53], 但是为了提高金属玻璃的形成能力, 得到综合性能优异的大块金属玻璃体系, 人们通常在合金体系内添加了较多的类金属元素, 例如以铁族元素为基本组元的铁磁性金属玻璃体系Fe-Si-B[54], Fe-P-C[55], 或者以贵金属元素为基本组元的顺磁性金属玻璃体系Pd-Ni-Cu-P[56], Cu-Zr-Al[57]. 然而该类金属玻璃体系的室温塑性变形能力都差, 绝大多数大块金属玻璃体系的室温压缩塑性应变小, 特别是具有大非晶形成能力的“非晶钢”在弹性变形阶段即发生灾难性断裂[53,58,59], 极大地限制了金属玻璃作为功能和结构材料的工业应用前景. 因此, 对电子结构的系统研究对于深入理解电子结构和力学性能的内在关系, 进一步改善金属玻璃体系的宏观塑性至关重要.



(a) (b)

图3 Cu-Zr-Al的电荷密度截面图 (a) Cu-Zr环境的电荷密度截面图; (b) Al原子替换Cu原子的电荷密度截面图[52]

Fig. 3. Section contour maps of the charge density of Cu-Zr-Al: (a) Charge densities of all the CuZr environments; (b) charge densities resulting from a substitution of a single Al atom to a Cu site[52].

3 常用的电子结构测试手段

3.1 金属玻璃的电子结构特征

单电子近似是分析金属中电子结构和运动方式的理论基础. 该理论假设各个电子的运动相互独立, 每个电子在具有晶格周期性的势场$V(\boldsymbol{r})$中运动, $V(\boldsymbol{r})$为包括原子实和其他电子的平均势场. 理

想晶体的势场是周期性函数, 哈密顿量具有晶格的平移对称性, 存在平移对称量子数, 称为简约波数 $\boldsymbol{k}$. 通常用能量本征值 $E_n(\boldsymbol{k})$ 来表示晶体的能带结构, 其中 E 为 $\boldsymbol{k}$ 的函数. 而在无序的金属玻璃体系中 $V(\boldsymbol{r})$ 不是周期性函数, 因而不存在好的量子数 $\boldsymbol{k}$ 和 $E_n(\boldsymbol{k})$, 只能用基于单电子近似的能态密度函数 $g(E)$ 来描述能带结构 [60]. 金属玻璃虽然长程无序, 但是对于一些原子间化学作用势较强的体系, 仍然存在化学短程序或中程序结构 [49,61,62], 在外界条件如压力下表现出长程的拓扑序结构 [63]. 实验证据和理论计算表明金属玻璃的局域结构及电子态与其晶体对应物 (crystalline counterparts) 相似 [61,62,64], 主要取决于元素间的化学作用及排列的紧密程度或相互作用距离, 在计算中常用晶体化合物的 $g(E)$ 对相近成分的金属玻璃电子态密度进行预测 [64].

3.2 电子结构参量与表征手段

在晶体中, 对电子结构的研究主要集中于构建费米面. 费米面的形状和尺寸决定了电子输运、光学以及热平衡态性质. 几种常用的测试费米面的手段, 如回旋加速器谐振 (cyclotron resonance), 德哈斯-范·阿尔芬效应 (de Haas-van Alphen effect) 通常要求在较低的温度下对纯度较高的单晶体进行测试, 无序体系如金属玻璃成分均一, 低温下没有特征相变, 比较适合进行上面的研究 [65]. 简单的碱土基金属玻璃如 CaMgZn, CaAl 体系的电子散射很弱, 近似于自由电子状态, 费米面仍然存在且接近球形, 可以进行上述测试, 但对于大多数金属玻璃体系, 如典型的过渡族金属无序体系, 电子散射很强, $\boldsymbol{k}$ 不是一个好的量子数, 费米面的概念并不存在, 并不能用上面的方法进行电子结构的研究. 基于单电子近似的能态密度函数 $g(E)$ 并不依赖于平移波矢 $\boldsymbol{k}$, 可以用来描述这类无序系统的电子结构 [60]. 一些实验方法如紫外光电子能谱 (UPS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 可以直接测试 $g(E)$, 除此之外还有软 X 射线谱 (SXS)、俄歇电子能谱 (AES) [66−68]. 这些技术的原理相似, 都是用近单色的电子或光子束聚焦样品, 通过对反射的电子或光子进行能量分析获得体系的电子结构信息. 但是这些方法都不能选择性地测量单个组分元素的分波电子态密度的贡献. 以 $Zr_{70}Cu_{30}$ 金属玻璃为例, 它的 UPS 曲线由 Zr 的 4d, 5p, 5s 和 Cu 的 3d, 4p, 4s 电子态的多重轨道作用贡献 [67,68]. 此外, UPS 测试获得费米能级附近的强度值也不能够直接对应费米能级附近的电子态密度 $g(E_{\rm F})$, 因为不同的轨道贡献是通过跃迁概率加权平均得到, 最终的态密度取决于电子的跃迁概率 [69]. 但是对于不同的测试手段, d, p 和 s 电子态对 $g(E_{\rm F})$ 的贡献不同, 通过结合 XPS, UPS 和 AES 等测试手段可以大致区分各个分波电子态的作用.

除了这些实验测试手段之外, 也可以通过测试一些物性参量如比热、磁化率、核磁共振 (NMR) 金属位移等计算得到费米能级附近的电子态密度 $g(E_{\rm F})$. 这里对几个常用参数进行详细介绍, 它们均是 $g(E_{\rm F})$ 的函数, 其中能够直接反映电子态密度的是材料的电子比热 $C_{\rm el}$, 可表示为

$$C_{\rm el}=\frac{{\rm d}U}{{\rm d}T}=\int_0^{\infty}g(E)\left(\frac{{\rm d}f(E)}{{\rm d}T}\right){\rm d}E, \quad (1)$$

这里 $U=\displaystyle\int_0^{\infty}E\cdot g(E)f(E){\rm d}E$ 为金属玻璃电子的总能量, $f(E)=\left[\dfrac{1}{{\rm e}^{(E-E_{\rm F})/k_{\rm B}T}+1}\right]$ 为费米分布函数, 其中 $k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数. 用 Sommerfield 式对 (1) 式扩展并取第一项, 可得到电子比热的积分函数

$$C_{\rm el}=\frac{\pi^2}{3}g(E_{\rm F})k_{\rm B}^2T. \quad (2)$$

(2) 式成立的重要前提是 $g(E)$ 在接近 $E_{\rm F}$ 时不发生突变, 大多数金属玻璃体系均满足上述要求. 但也有电子比热项不能从总比热 C 中单独分离出来的情况, 如铁磁性金属玻璃体系 $Fe_{20}Ni_{60}P_{14}B_6$ 在低温下仍然有磁的贡献, 难以区分电子部分的贡献 [70]. 当然, 为了获得 $g(E_{\rm F})$ 的精确值, 还必须考虑电子-声子重整化作用 (electron-phonon renormalization) [71].

反映 $g(E_{\rm F})$ 的第二个主要参数是磁化率, 在自由电子近似中, 泡利顺磁磁化率 $\chi_{\rm P}$ 可表示为

$$\chi_{\rm P}=2\mu_{\rm B}^2g(E_{\rm F}), \quad (3)$$

其中, $\mu_{\rm B}$ 为玻尔磁子. 这一关系只对自由电子体系成立, 通常实验得到的磁化率为总磁化率 χ, 主要包括泡利顺磁 ($\chi_{\rm P}$) 和轨道 ($\chi_{\rm vv}$ 和 $\chi_{\rm d}$) 贡献, 后者在过渡族元素中占主导地位, 不可忽略. 因此需要参照其他的物理参量来获得更清晰的电子结构图像, 而最常用的参数是核磁共振各向同性金属位移

$K_{\rm iso}$, 可表示为

$$K_{\rm iso}=\frac{1}{\mu_{\rm B}N_{\rm A}}\left(H_{\rm s}\chi_{\rm p}+H_{\rm orb}\chi_{\rm vv}+H_{\rm core}\chi_{\rm d}\right), \quad (4)$$

其中 $H_{\rm s}$, $H_{\rm orb}$ 和 $H_{\rm core}$ 为不同电子作用在原子核位置的超精细场, $N_{\rm A}$ 是阿伏伽德罗常数. 通过分析金属位移和磁化率参量间的关系可以获得不同超精细场的作用[72,73]. 此外, 核磁共振技术本身也是研究金属材料电子结构的重要手段之一, 除了金属位移我们还可以获得核周围的电场梯度等物理参量. 由核磁共振频谱的线形分析, 我们可以获得很多结构方面的信息[74], 比如四极矩、偶极矩这些参量能够给出金属玻璃局域原子结构对称性[75,76]、短程序[77−79]、中程序[80]、原子间距[81]等结构信息. 理论上NMR可以给出任一组元原子核周围的电子结构信息以及不同分波电子态的贡献, 比如说在ZrTMAl金属玻璃体系中通过金属位移随成分的变化可以将Al核周围d电子的作用和其他电子超精细作用区分出来[51], 这对于建立清晰的结构和性能关系至关重要.

近期我们通过 ^{27}Al[82] 和 ^{93}Nb[83] 核磁共振谱研究了含Al, Nb元素的金属玻璃及金属间化合物的局域电子结构或结合方式、韧脆转变过程中模量和电子结构的变化及其与力学性能的关系. 由图4可以看到, 随着Sn含量的变化, $Zr_{61}Cu_{18.3-x}Ni_{12.8}Al_{7.9}Sn_x$ 块体金属玻璃体系 ($0\leqslant x\leqslant 2.5$) 的断裂能和 ^{27}Al金属位移具有相似的变化趋势, 也就是说金属玻璃的塑性变形能力与核磁共振谱揭示的费米能级s电子态密度 $g_{\rm s}(E_{\rm F})$ 的高低相关联, 直接反映了体系内原子尺度上裂纹尖端能量耗散的物理机理[82].

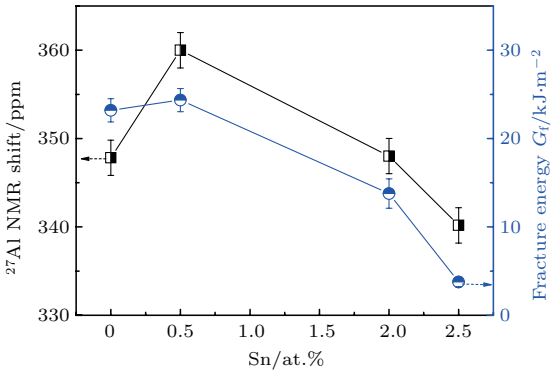


图4 $Zr_{61}Cu_{18.3-x}Ni_{12.8}Al_{7.9}Sn_x$ 块体金属玻璃体系 ($0\leqslant x\leqslant 2.5$) 的 ^{27}Al核磁共振金属位移 (左侧坐标轴) 和断裂能 (右侧坐标轴) 随Sn含量的变化[82]

Fig. 4. The correlation of ^{27}Al NMR line shift (left coordinate) and fracture energy (right coordinate) with Sn concentration[82].

2011年, He等[48]报道了Zr(Cu/Ni) Al金属玻璃和化合物的电子结构的第一原理计算的结果, 发现将Ni替换Cu, Ni将与Al的sp轨道发生强烈的杂化作用而降低合金材料的断裂韧性, 表现为Ni的半填满d电子态更接近费米能级. 对于所有3p和4d TM-Al化合物稳态相, 电子结构计算显示Al原子的p轨道和TM原子的d轨道在能量空间上重叠, 表现出由杂化导致的方向性键, 见图5[84]. 虽然由于费米能级附近有较高的d电子态, 这类化合物仍然具有较好的金属性. Al原子和过渡族金属原子间强烈的pd杂化是导致Al-Al原子sp能带劈裂以及Al元素的3s电子态密度在费米能级附近较低的主要原因, 这里Al元素的3s和TM元素的3d电子态密度的变化可以分别由金属位移和磁化率反映[84]. Al原子的3s电子跃迁到费米能级以下的较低能态, 该能态接近基态能级, 是非成键态. 在我们研究的Zr-Cu-Ni-Al-Sn体系中Sn原子的添加使Al原子周围的3s电子态进一步减小, 从而增加了Al原子周围金属键的方向性. 由于pd杂化原子轨道的范围仅在一个原子距离内, 而s轨道的范围超出两个最近邻原子, 拥有更大的重叠度, 在剪切过程中类s原子轨道重叠度基本保持不变, 而pd杂化原子轨道容易剪切超过某一平衡位置使得键的轨道重叠度减少到远低于类s轨道, 使结合键断开, 表现出较差的宏观本征塑性, 如图6所示. 该项研究指出 $g_{\rm s}(E_{\rm F})$ 可以作为结构序参量评估金属玻璃的本征塑性. Shen等[85]在Fe基金属玻璃体系Fe-Ni-P-C中也发现了类似的Fe族元素的3d与非金属元素P和C电子态的pd杂化现象, 他们利

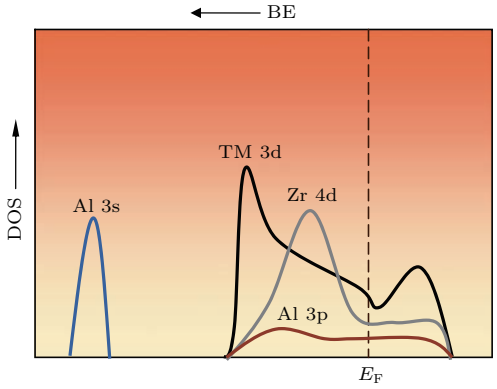


图5 电子态密度分布示意图, 仅显示了Al 3s, Al 3p和过渡族金属TM (Co, Ni, Cu) 3d和Zr 4d态[84]

Fig. 5. A schematic diagram of density of states (DOS) shape against binding energy (BE). For clarity, only Al 3s, Al 3p and TM (Co, Ni, Cu) 3d and Zr 4d states are illustrated[84].

用XPS监测到$Fe_{80-x}Ni_xP_{13}C_7$ $(0 \leqslant x \leqslant 30)$ 金属玻璃体系中, 费米能级上总的电子态密度随Ni含量的变化而变化的现象. 该研究表明费米能级附近总的电子态密度变化是由电子轨道杂化而导致的s电子态密度的散射造成的, 即高的s电子态密度与弱的pd杂化相对应. 而$g_s(E_F)$越高, 原子团簇内键的柔顺度则越高, 使金属玻璃体系中存在均匀分布的剪切带, 表现出较好的塑性变形能力.

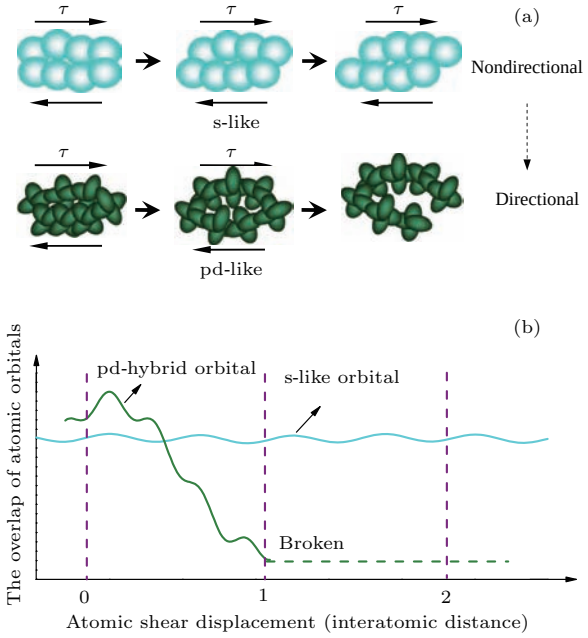


图6 (a) 剪切过程中非极化类s和pd杂化原子轨道重叠程度示意图; (b) 原子轨道的重叠度和原子剪切位移关系图[82]

Fig. 6. (a) A schematic illustration of the overlap of nonpolarizable s-like and pd hybrid atomic orbitals during shear; (b) the overlap of atomic orbital versus the atomic shear displacement [82].

4 结 论

在金属玻璃体系中, 短程序或中程序原子团簇是承载力的基本单元, 团簇内部原子间协调变形的能力与原子结合强度及成键方向密切相关. 而费米能级附近的电子态密度$g(E_F)$的变化则直接反映了材料中方向性键的形成. 费米能级附近s电子态密度g_s (E_F) 越高(原子键的杂化程度越低)则键的柔顺度越高, 表现为本征塑性越好. 实验上我们可以通过改变成分配比等内在因素调节合金材料$g_s(E_F)$的大小来改善金属玻璃的本征脆性, 甚至还可以通过改变体系的环境压力、温度等外在因素适当地调控费米能级附近的电子态密度$g(E_F)$. 在计算机模拟中, 我们用晶体化合物的电子态密度$g(E)$对相近成分的金属玻璃电子态密度进行预测. 除此之外, 还可以利用XPS, UPS 和AES等实验测试手段结合一些物理参数如比热、磁化率、NMR金属位移获取金属玻璃体系费米能级附近的电子态密度$g(E_F)$. 然而, 由于测试手段的限制, 常用的电子结构和物性测试手段如XPS, UPS 和AES等只能给出各元素总的电子态密度贡献, 这使得我们很难明确建立微观电子结构和宏观力学性能的关系, 这就需要研究者们相互合作, 探究更有效的结构测试手段.

感谢中国科学院物理研究所汪卫华研究员的讨论以及东南大学侯龙硕士在文献资料整理方面提供的帮助.

参考文献

[1] Eberhart M E, Clougherty D P 2004 *Nat. Mater.* **3** 659
[2] Eberhart M E, Giamei A F 1998 *Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **248** 287
[3] Jones T E, Eberhart M E, Clougherty D P, Woodward C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 085505.
[4] Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q 1997 *Acta Mater.* **45** 1837
[5] Krasko G L, Olson G B 1990 *Solid State Commun.* **76** 247
[6] Lejcek P 2010 *Grain Boundary Segregation in Metals* (Vol. 136) (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Press) p1
[7] Sloman H A 1932 *J. I. Met.* **49** 365
[8] Lee H T, Brick R M 1952 *J. I. Met.* **4** 147
[9] Rosi F D, Dube C A, Alexander B H 1953 *Trans. Am. I. Min. Metall. Eng.* **197** 257
[10] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
[11] Bader R F W 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 7314
[12] Gschneidner K A, Ji M, Wang C Z, Ho K M, Russell A M, Mudryk Y, Becker A T, Larson J L 2009 *Acta Mater.* **57** 5876
[13] Maclaren J M, Crampin S, Vvedensky D D, Eberhart M E 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 2586
[14] Maclaren J M, Gonis A, Schadler G 1992 *Phys. Rev. B* **45** 14392.
[15] Eberhart M E, Vvedensky D D 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 61
[16] Eberhart M E 1999 *Sci. Am.* **281** 66
[17] Eberhart M E 1996 *Acta Mater.* **44** 2495
[18] Nakashima P N H, Smith A E, Etheridge J, Muddle B C 2011 *Science* **331** 1583
[19] Eberhart M E, Clougherty D P, Maclaren J M 1993 *Philos. Mag. B: Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **68** 455
[20] Eberhart M E, Jones T E, Sauer M A 2008 *JOM* **60** 67
[21] Eberhart M E 1996 *Philos. Mag. A: Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* **73** 47

[22] Beltz G E, Selinger R L B, Kim K S, Marder M P 1999 *Fracture and Ductile Vs. Brittle Behavior-Theory, Modelling and Experiment* (Vol. 539) (Cambridge: Cambridge University Press) p13

[23] Eberhart M E, Donovan, M M, Maclaren, J M, Clougherty, D P 1991 *Prog. Surf. Sci.* **36** 1

[24] Niu H Y, Chen X Q, Liu P T, Xing W W, ChengX Y, Li D Z, Li Y Y 2012 *Sci. Rep.* **2** 718

[25] Ogata S, Li J, Yip S 2002 *Science* **298** 807

[26] Morinaga M, Saito J, Yukawa N, Adachi H 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 25

[27] Heredia F E, Pope D P 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 2017

[28] Lejcek P, Hofmann S 1995 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **20** 1

[29] Datta A, Waghmare U V, Ramamurty U 2008 *Acta Mater.* **56** 2531

[30] Cheng Y Q, Cao A J, Ma E 2009 *Acta Mater.* **57** 3253

[31] Weaire D, Ashby M F, Logan J, Weins M J 1971 *Acta Metall.* **19** 779

[32] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Acta Mater.* **59** 1800

[33] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540

[34] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[35] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47

[36] Spaepen F 2006 *Scr. Mater.* **54** 363

[37] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501

[38] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481

[39] Wang W H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093506

[40] Rouxel T 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3019

[41] Fukuhara M, Takahashi M, Kawazoe Y, Inoue A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 073114

[42] Mayou D, Nguyenmanh D, Pasturel A, Cyrotlackmann F 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3384

[43] Tamura R, Takeuchi T, Aoki C, Takeuchi S, Kiss T, Yokoya T, Shin S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 146402

[44] Huang L, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 014108

[45] Yuan C C, Yang F, Kargl F, Holland-Moritz D, Simeoni G G, Meyer A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 214203

[46] Amamou A, Krill G 1979 *Solid State Commun.* **31** 971

[47] Amamou A 1979 *Phys. Status Solidi A: Appl. Res.* **54** 565

[48] He Q A, Cheng Y Q, Ma E, Xu J A 2011 *Acta Mater.* **59** 202

[49] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501

[50] Weinert M, Watson R E 1998 *Phys. Rev. B* **58** 9732

[51] Sandor M T, Kecskes L J, He Q, Xu J, Wu Y 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 3937

[52] Wang X F, Jones T E, Wu Y, Lu Z P, Halas S, DurakiewiczT, Eberhart M E 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 024503

[53] Gu X J, Poon S J, Shiflet G J, Widom M 2008 *Acta Mater.* **56** 88

[54] Mitra A, Jiles D C 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **168** 169

[55] Duwez P, Lin S C H 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 4096

[56] Nishiyama N, Inoue A 1996 *Mater. T. JIM* **37** 1531

[57] Xu D H, Duan G, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245504

[58] Shen J, Liang W Z, Sun J F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 121908

[59] Inoue A, Shen B L, Yavari A R, Greer A L 2003 *J. Mater. Res.* **18** 1487

[60] Mott N F, Davis E A 1979 *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press) Chaps. 5

[61] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697

[62] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419

[63] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, Wang L, Yang W, Jiang J Z, Mao W L, Mao H K 2011 *Science* **332** 1404

[64] Xi X K, Sandor M T, Wang H J, Wang J Q, Hwang W, Wu Y 2011 *J. Phys.-Condes. Matter* **23** 115501

[65] Johnson K H, Leon F A, Eberhart M E 1982 *J. I. Met.* **34** 58

[66] Oelhafen P, Hauser E, Guntherodt H J 1980 *Helvet. Phys. Acta* **52** 378

[67] Oelhafen P, Hauser E, Guntherodt H J, Bennemann K H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1134

[68] Amamou A 1980 *Solid State Commun.* **33** 1029

[69] Park R L 1975 *Phys. Today* **28** 52

[70] Onn D G, Johnson W D, Gleeson P F, Donnelly T A, Egami T, Liebermann H H 1977 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** 639

[71] Butler N H 1977 *Phys. Rev. B: Solid State* **15** 5267

[72] Yang D P, Hines W A, Tsai C L, Giessen B C, Lu F C 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6225

[73] Hines W A, Glover K, Clark W G, Kabacoff L T, Modzelewski C U, Hasegawa R, Duwez P 1980 *Phys. Rev. B* **21** 3771

[74] Narath A 1969 *Phys. Rev.* **179** 359

[75] Panissod P, Guerra D A, Amamou A, Durand J, Johnson W L, Carter W L, Poon S J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1465

[76] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501.

[77] Zhang Y D, Budnick J I, Ford J C, Hines W A 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **100** 13

[78] Pokatillov V S 2007 *Phys. Solid State* **49** 2217

[79] Imafuku M, Saito K, Kanehashi K, Saida J, Sato S, Inoue A 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3587

[80] Breitzke H, Luders K, Scudino S, Kuhn U, Eckert J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014201

[81] Panissod P, Bakonyi I, Hasegawa R 1983 *Phys. Rev. B* **28** 2374

[82] Yuan C C, Xiang J F, Xi X K, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 236403

[83] Yuan C C, Yang Y F, Xi X K 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 213511

[84] Yuan C C, Shen X, Cui J, Gu L, Yu R C, Xi X K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 021902

[85] Yang W M, Liu H S, Zhao Y C, Inoue A, Jiang K M, Huo J T, Ling H B, Li Q, Shen B L 2014 *Sci. Rep.* **4** 6233

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses*

Yuan Chen-Chen†

(*School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 27 June 2017)

Abstract

Understanding the structure-property relationship of metallic glasses (MGs) at an atomic- or electronic level is a challenging topic in condensed matter physics. MGs usually exhibit low macroscopic plasticity, owing to the localized plastic flow in nano- and micro-meter scale shear bands upon deformation, which impedes their wide application as new structural materials. Thus, a detailed description of internal structure and establishing the structure-property relationship would underpin our knowledge of the mechanisms for the ductility/brittleness of MGs and further improve their plasticity. Due to the lack of structural defects such as dislocations and grain boundaries, the short- or middle-ranged ordered clusters are the typical deformation units in MGs, where the bonding strength and direction between atoms are the key factors that affect the cooperative displacements inside deformation unit. However, the bonding nature of MGs and their structure-property relationship are little studied systematically, which hinders our comprehensive understanding the basic problems about mechanical behaviors of MGs, such as fracture and plasticity deformation mechanism.

In this paper, the potential correlation between the flexibility of bonding and ductility of MGs is discussed in detail. The first section gives a simple introduction of this topic. In the second section, the latest research progress of the electronic structural study of MGs is presented. Here, the corresponding studies of electronic structures of crystal alloys and their relationship with the mechanical properties are also presented for comparison. In the third section, the traditional and new experimental techniques employed for electronic structure measurements are presented, such as X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet photoemission spectroscopy and auger electron spectroscopy and the parameters such as nuclear magnetic resonance knight shift, susceptibility (χ) and specific heat (C) are also given in order to introduce electronic structure analysis methods of MGs and further reveal the bonding character of MGs and recent experimental findings of the relationship between the electronic structure and the mechanical properties of MGs.

Numerous studies show that in the typical transition metal (TM)—metalloid metallic glass systems, the bond flexibility or mobility of atoms at the tip of crack that depends on the degree of bonding hybridization, determines the intrinsic plasticity versus brittleness. For instance, in these transition metal (TM)-based MGs, when metalloid element M with sp-element shells is alloyed in the TM matrix, the s-density of states (DOS) at M sites is scattered far below the Fermi level due to the pd hybridization between the p orbitals of M element and the d orbitals of TM. This causes the reduction of s-DOS at the Fermi energy ($g_{\mathrm{s}}(E_{\mathrm{F}})$) at the solute M sites and exhibits a strong directional boning

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51601038, 51631003), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20171354), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFB0300502), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2242017K40189).

† Corresponding author. E-mail: yuanchenchenneu@163.com

character. Thus, it is proposed that the $g_s(E_F)$ can be employed as an effective order parameter to characterize the nature of bonding, especially in the aspect of evaluating bond flexibilities in amorphous alloys. This shows that the plastic flow and fracture process of MGs on an atomic scale can be well described using a simple bonding model where the deformation process is accompanied with the broken-down and reforming of atomic bonding inside short- or middle-ranged ordered clusters, since the defects are absent in MGs. We hope that this introduction can provide a much clearer picture of the bonding character of MGs, and further guide us in understanding the mechanism for ductile-to-brittle transition in MGs and exploring the novel MGs with intrinsic plasticity.

Keywords: metallic glasses, electronic structure, mechanical properties, ductility

PACS: 64.70.pe, 71.23.Cq, 87.15.La, 62.20.fk **DOI:** 10.7498/aps.66.176402

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属玻璃液体中的强脆转变现象

胡丽娜 赵茜 张春芝

Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids

Hu Li-Na Zhao Xi Zhang Chun-Zhi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176403 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176403
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403
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

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

$Ca_{70}Mg_{30}$ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究
Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $Ca_{70}Mg_{30}$ metallic glass
物理学报.2012, 61(13): 136401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401

专辑: 非晶物理研究进展

金属玻璃液体中的强脆转变现象*

胡丽娜[1)†] 赵茜[1)] 张春芝[2)]

1) (山东大学, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

2) (山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266590)

(2017 年 5 月 23 日收到; 2017 年 6 月 10 日收到修改稿)

强脆转变是玻璃形成液体在从低温到高温升温过程中由强性液体转变为脆性液体的现象, 反之从高温到低温冷却过程即为脆强转变. 由于其意味着液体的结构发生了某种快速、非连续的变化, 强脆转变现象成为异常动力学的典型代表. 自 1999 年《Nature》杂志首次报道了水的强-脆转变现象之后, 液体的强脆转变现象就作为凝聚态物理和材料科学领域中的前沿和热点问题被广泛关注. 越来越多的研究表明, 强脆转变现象在金属玻璃形成液体中普遍存在. 为阐明金属玻璃强-脆转变现象对于深入理解玻璃转变本质、探讨液固遗传微观结构特征、揭示晶化过程相互竞争规律、提高玻璃形成能力、促进金属玻璃制备和处理工艺标准化等方面的重要意义, 综合评述了强脆转变现象在金属玻璃形成液体中的普遍性、特殊性、定量表征、热力学表现以及结构起源等研究领域的最新进展, 并指出了该领域今后的发展方向.

关键词: 金属玻璃, 强脆转变, 弛豫, 结构起源

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj **DOI:** 10.7498/aps.66.176403

1 引 言

作为描述非晶态物质的重要动力学参数, 液体的脆性概念自建立伊始就受到了广泛的关注. 为了用一个统一的标准来研究液体的动力学行为以及液体结构的非线性弛豫, 1985 年, 美国科学家 Angell [1] 采用了一种约化的画法来表示物质黏度在过冷态的变化 (如图 1 所示). 受固体的脆性启发, 可以认为当过冷液体的黏度受温度的影响较大时, 即液体的结构容易随温度发生改变, 则液体表现为脆性 (fragile liquids), 此时它的行为符合 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程, 在 Angell 图上表现为一条曲线, 如 $K^+Ca^{2+}NO_3^-$, glycerol. 当黏度变化随温度的变化表现为一条直线, 接近 Arrhenius 方程时, 表明该过冷液体的黏度受温度的影响较小, 液体结构不容易受温度的影响, 因此被称之为强的液体 (strong liquids), 如图 1 中 GeO_2 和 SiO_2. 介于两者之间的过冷液体, 如 $ZnCl_2$, 则被称之为中等脆性的液体. 为了对不同过冷液体的脆性进行量化, Angell 将图中过冷液体在玻璃转变点处的斜率定义为脆性系数, 即

$$m = \left.\frac{\mathrm{d}\log_{10}\tau(T)}{\mathrm{d}(T_\mathrm{g}/T)}\right|_{T=T_\mathrm{g}} = \left.\frac{\mathrm{d}\log_{10}\eta}{\mathrm{d}(T_\mathrm{g}/T)}\right|_{T=T_\mathrm{g}},$$

其中, τ 和 η 分别表示温度 T 时的平均弛豫时间和剪切黏度, 两者呈正比关系.

可以看出, 液体脆性系数 m 的大小反映了液体结构在玻璃转变温度 T_g 附近的稳定性. 液体脆性概念的优势在于可以将不同体系过冷液体的动力学性质用统一的标准来衡量, 这为研究材料的性质提供了方便. 目前, 液体的脆性概念已经在研究材料的非指数弛豫过程、玻璃形成能力、材料的力学性质、势能图谱等诸多研究领域得到了广泛的应用, 并推动了液体宏观动力学性质与热力学性质相关性、微观结构与宏观性质的密切联系、玻璃形

* 国家科技重大专项 (批准号: 2016YFB0300501) 和国家自然科学基金 (批准号: 51571131, 51501104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hulina0850@sina.com

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

成机理等前沿物理难题的快速发展. Angell [3] 建立了过冷液体脆性和势能图谱之间的关系, 指出与强的液体的单一势能谷底不同, 脆性液体的势能图谱上存在多个能量极小值点. 这一观点进一步得到了 Stillinger 等 [4] 的证实. Novikov 和 Sokolov [5] 在《*Nature*》上报道了液体脆性和泊松比之间的定量关系. Hu 等 [6] 则报道了液体脆性、金属玻璃的热稳定性以及团簇演变之间的内在联系, 并通过实验表明脆性越大的液体, 其中程有序团簇越不稳定.

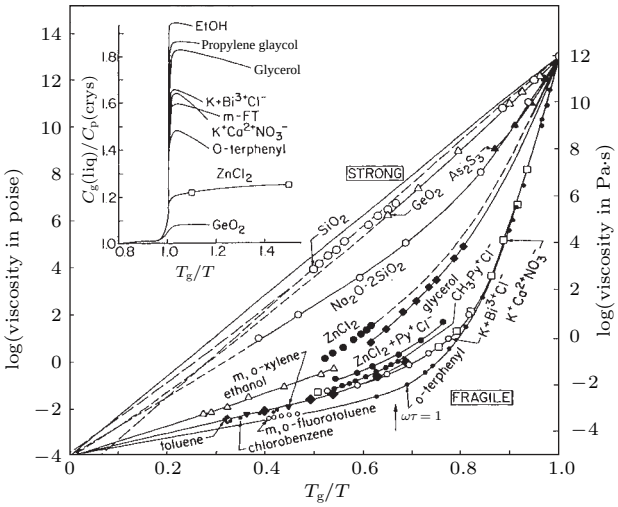


图 1 几种非高聚物玻璃形成体的脆性比较 [2]

Fig. 1. Comparisons of fragility in several non-polymers glass-forming liquids [2].

尽管液体的脆性概念有其独特的优势, 但液体的脆性概念并不能满足我们最终揭示玻璃转变本质的需要. 这是因为 Angell 的脆性定义以过冷液体为研究目标, 本质上仅体现了液体在接近玻璃转变温度 T_g 附近的结构稳定性, 忽视了液体性质从高温 (即液相线附近) 到低温 (即玻璃转变温度附近) 这一温度范围的动态变化. 而这一温度范围正是液体在冷却过程中微观不均匀介质不断形成并演化的区域, 是决定玻璃转变过程中多尺度结构弛豫以及最终材料性能的关键.

根据抽象液体脆性的定义, 过热液体 (接近熔点) 也存在强和脆的问题. 1999 年《Nature》杂志最先报道了水的动力学异常行为, 即随着温度的升高水存在强脆 (strong-to-fragile) 转变现象 [7]: 在 225—230 K 的温度范围内, 与玻璃转变密切相关的主弛豫 (即 α 弛豫) 发生了明显的非 Arrhenius 特性向 Arrhenius 特性的转变 (参见图 2). 进一步研究发现, 水的玻璃态存在高密度 (HDA) 和低密度 (LDA) 两种形式. 与表现出一般玻璃态特征的 HDA 不同, LDA 的熵值异常的小, 没有 TLS (two level systems), 并且其密度相关函数随频率的变化以及声子光谱均呈现出类似于晶体的变化曲线 [8,9]. 2001 年, 强脆转变现象在 SiO_2 中再次发现 [10,11]. 根据 SiO_2 相关的实验数据分析, BKS (Beest, Kramer 和 Santen) 模型表明 SiO_2 液体在大约 3300 K 时发生了强脆转变 [12]. 同年, Hemmati 等 [13] 报道了 BeF_2 液体的强脆转变现象.

液体的强脆转变现象说明液体从低温到高温的升温过程中存在着动力学机理的改变, 该机理变化的背后必然对应着微观结构某种快速、非连续的变化. 这一现象促使人们认识到许多重要的新的问题的存在, 如液体为什么会发生强脆转变? 强脆转变的本质究竟是什么? 强脆转变会对最终形成的玻璃固体造成怎样的影响? 发生强脆转变的具体温度区间与玻璃转变温度是否存在关系等. 尽管对这些问题的回答对科研工作者是新挑战, 但强脆转变现象的提出无疑为进一步理解玻璃转变难题指出了有价值的方向. 对这一现象的理解不仅对于揭示玻璃转变本质和液体凝固特征具有重要的理论价值, 而且在理解玻璃转变过程和晶化过程相互竞争的规律、提高玻璃性能以及过冷液体 (特别是金属玻璃) 的玻璃形成能力方面具有重要的指导意义.

2 金属玻璃液体中的强脆转变特征

对于大部分非金属液体, 液体的脆性在整个温度区间并没有发生明显变化, 因此, 以上研究结果似乎表明液体中的强脆转变现象只是个别材料的异常行为, 只在极少数非金属液体中存在. 2007 年, Busch 课题组 [14] 报道了 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ 液体在 1026—1225 K 处存在黏度突变的现象. 通过测量比体积, Johnson 课题组 [15] 进一步确认了 ZrCu-系列合金在过冷液相区存在的强脆转变. 以 10 多种大块金属玻璃液体和边缘合金过冷液体为研究对象, 本课题组分别对其高温和低温黏度进行了测量, 结果均发现在 T_g 附近金属玻璃合金的液体脆性表现出与强的液体 (SiO_2 和水) 类似的动力学行为, 而在液相线 T_{liq} 以上温度区间内的黏度变化外延到玻璃转变点处后, 则具有明显的脆性液体特性 (和 OTP 相似)(见图 2 (a)—图 2 (d)) [16−18]. 实验与理论模拟结果也证实, Pd

基合金的最近邻原子间距在$1.2T_g$—$1.4T_g$存在明显的突变[19,20]. Wang等[21]对$Zr_{64}Cu_{16}Ni_{10}Al_{10}$体系进行研究发现, Zr基金属玻璃在玻璃转变温度附近存在一种由强到超强的转变. Bendert等[22]也报道了与此相对应的热膨胀系数变化. 他们发现, 相比于形成能力差的CuZr二元金属玻璃液体, 形成能力越强的液体在T_g附近的热膨胀系数越小, 而在液相线T_{liq}附近($2T_g$处)的热膨胀系数却越大. $2T_g$—T_g之间热膨胀系数变化趋势的显著不同预示着在降温过程中, CuZr基合金的过冷液相区存在从脆性液体到强性液体的转变. 利用类似的研究思路, 美国Kelton教授课题组[23]利用静电悬浮技术分别研究了金属玻璃固体和过冷液体的结构因子, 从而推断出其在凝固过程中必然存在异常的结构演变. Yavari教授课题组的研究工作进一步证实了这一点. 利用气动悬浮技术, 他们系统研究了ZrAlCu从液相线温度以上至玻璃转变点温度以下的结构相关信息的变化, 发现在液相线温度以下140 K处发生了结构随温度降低的快速变化[24]. 不仅金属玻璃形成液体中存在强脆转变, 近期的研究工作发现, 在相变记忆合金Ag-In-Sb-Te (AIST)以及具有半导体性质的合金液体中同样存在强脆转变现象[25,26]. 即使在简单相互吸引的Jagla模型以及纯的排斥模型中, 模拟结果也显示了强脆转变现象的存在[27−29]. 因此, 金属合金液体中普遍存在强脆转变现象的观点越来越被人们所接受.

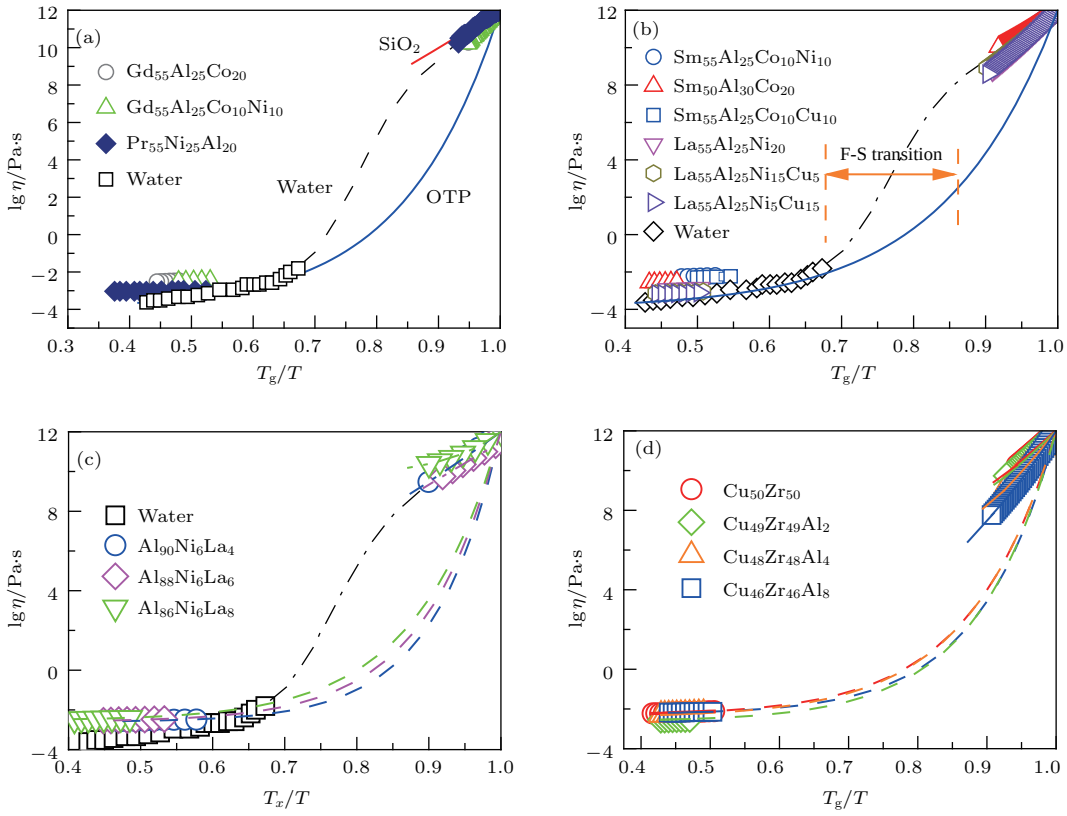


图2 (a) Gd基、Pr基和水[16]; (b) Sm基、La基和水[16]; (c) Al基和水[17]; (d) Cu基的黏度对数($\lg\eta$)随约化玻璃转变温度T_g/T(Al基为T_x/T)的变化趋势和拟合情况[18]

Fig. 2. Logarithm of viscosities ($\lg\eta$) as functions of the T_g(T_x for Al-based) scaled temperature T for: (a) Gd-based, Pr-based and water[16]; (b) Sm-based, La-based and water[16]; (c) Al-based and water[17]; (d) Cu-based metallic glass-forming liquids[18].

对于具有强脆转变现象的金属玻璃液体, 其整个温度区间内的黏度变化不能用单一的Arrhenius公式或VFT公式进行拟合. 强脆转变现象的发生意味着金属玻璃液体在高温(接近熔点)和低温(接近玻璃转变温度)时微观结构动力学性质的不同, 强脆转变发生的温度区间正是两者共存或竞争的区域. 基于上述考虑, 在Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA)模型$\log\eta = \log\eta_\infty + (B/T)\exp(C/T)$基础上发展起来的广义黏度模型可以很好地描

述金属玻璃液体在整个温度区间的动力学变化[16]. 该广义黏度模型结合了 Adam-Gibbs 公式 $\log\eta = \log\eta_\infty + B/(TS_c)$[30] 和起始温度相关的约束条件概念[31−33], 能够提供更具有物理意义的极限高温处的黏度 η_∞:

$$\log\eta = \log\eta_\infty + \frac{1}{T\left[W_1\exp\left(-\frac{C_1}{T}\right)+W_2\exp\left(-\frac{C_2}{T}\right)\right]}. \quad (1)$$

该广义黏度模型可以看作五参数的黏度模型, 当 $C_1 = C_2$ 时, 该公式即变成标准的三参数 MYEGA 公式, 同样适用于不具有强-脆转变特性的液体. 两个参数 W_1 和 W_2 分别对应着控制低温 (强的液体) 和高温 (脆的液体) 的两个约束机制, C_1 和 C_2 分别对应于这两个约束机制的起始温度常数. 图 3 给出了利用广义黏度模型对 LaAlNi 和 LaAlNiCu 的黏度数值拟合的曲线. 可以看出, 该拟合曲线不仅能很好地对整个温度区间的黏度进行拟合, 而且可以确立深过冷液相区即金属玻璃液体无人区 (no man' land) 的黏度变化曲线. (1) 式的双指数形式

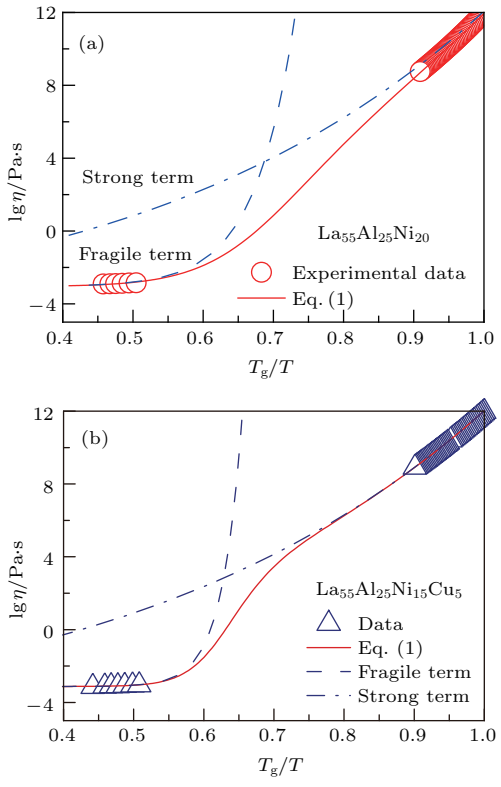


图 3 两种金属玻璃液体黏度的拟合结果[16] (a) $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$; (b) $La_{55}Al_{25}Ni_{15}Cu_5$

Fig. 3. Fitted results of two metallic glass-forming liquids[16]: (a) $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$; (b) $La_{55}Al_{25}Ni_{15}Cu_5$.

涉及对金属玻璃形成液体的黏性行为的两种作用: 脆性相在 T_{liq} 以上温度区间起主导作用, 而刚性相在过冷液相区内起主导作用, 这两相相应于两种不同的弛豫机制, 在强-脆转变的过程中具有相当的时间尺度. 利用势能图谱, Mauro 等[34] 详细分析了液体的脆性、激活焓和熵之间的关系, 指出随着温度的降低, 液体只能发生脆强 (fragile-to-strong, F-S) 转变现象. 凝固过程中, 相反的强-脆转变, 即液相线附近的强性液体向过冷液相区的脆性液体的转变不可能存在. 为了量化脆强转变的强度, 引入了脆强转变系数 f[16]. 在 Angell 图中, 将高温熔体的黏度用 VFT 或 MYEGA 模型外延到玻璃转变点处, 其曲线在玻璃转变点处的斜率用 m' 来表示. 通过低温时的黏度, 我们同样可以得到另一个脆性系数 m. 脆强转变系数 $f = m'/m$; $f = 1$ 则意味着液体中无强脆转变现象. 大量的实验结果表明, 金属玻璃形成液体的 f 普遍大于 1[16,35].

3 强脆转变的热力学表现

根据描述强脆转变的广义黏度模型, 金属玻璃的高温液体 (脆性液体) 和低温液体 (强的液体) 具有不同的约束机制和玻璃转变温度. 如图 4 (a) 所示, 高温液体的玻璃转变温度明显高于低温液体的玻璃转变温度[36]. 随着温度的降低, 其强液体的特征结构逐渐体现, 形成与脆性液体特征结构的相互竞争, 从而导致在中间温度区域黏度变化出现转折. 强-脆转变温度正是脆性相与刚性相的作用相等时的温度, 如图 4 (a) 所示. 此时两者的平衡可以表示为

$$W_1\exp\left(-\frac{C_1}{T}\right) = W_2\exp\left(-\frac{C_2}{T}\right). \quad (2)$$

对 (2) 式求解可得强-脆转变温度 $T_{f\text{-}s}$,

$$T_{f\text{-}s} = \frac{C_1 - C_2}{\ln\dfrac{W_1}{W_2}}. \quad (3)$$

利用 (3) 式, 图 4 (b) 给出了 98 种玻璃形成液体的强脆转变温度 $T_{f\text{-}s}$[18]. 可以看出, 金属玻璃的 $T_{f\text{-}s}$ 集中在 450—700 K 之间, 高于有机单体, 低于无机玻璃. $T_{f\text{-}s}$ 值随着玻璃转变温度的增加而增加. T_g 和 $T_{f\text{-}s}$ 存在线性关系: $T_{f\text{-}s} \approx (1.36\pm0.03)\,T_g$. 金属玻璃体系在 $T_{f\text{-}s}$ 处的平均黏度值为 $10^{0.86}$ Pa·s, 比非金属液体的 10^2 Pa·s 要小[37]. 图 4 (b) 给出的

$T_{\text{f-s}} \approx 1.36T_{\text{g}}$ 关系也是玻璃形成液体的强脆转变的重要特性之一.

强脆转变温度 $T_{\text{f-s}}$ 的计算有助于得到脆强转变的大概温度范围. 对应于该温度范围, 其热力学性质的变化也值得我们关注. Starr 等 [38] 通过假定比热在通过无人区的连续性, 提出如果用 Adam-Gibbs 方程拟合黏度数据, 发生强脆转变的液体其黏度曲线应该出现两个转折点. Wei 等 [26] 则利用 $Ge_{85}Te_{25}$ 和水的比热均出现异常的相似性特点, 进一步验证了这两个转折点的存在. 同样, 热力学性质的测量不仅能用于了解玻璃在不同温度下的放热吸热过程, 同样可以用于研究玻璃在凝固过程中的弛豫特性 [39,40].

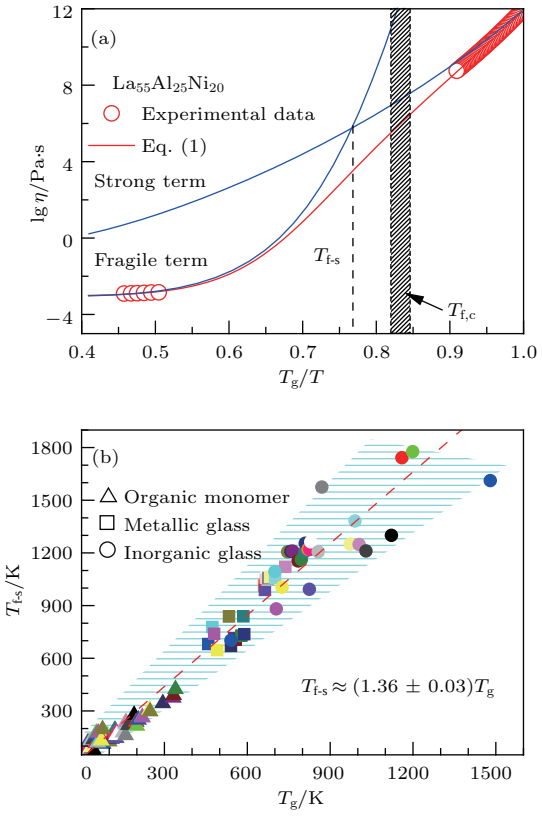


图 4 (a) $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 金属玻璃液体的脆性图 [36]; (b) 98 种玻璃形成液体的 T_{g} 与 $T_{\text{f-s}}$, 虚线为线性拟合结果 [18]

Fig. 4. (a) Fragility diagram of the $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ liquids[36], (b) T_{g} dependence of the $T_{\text{f-s}}$ for 98 GFLs[18], dashed line is a linear fit to the data.

由于金属玻璃其深过冷液体不稳定, 在冷却过程中非常容易晶化, 因此直接测量玻璃转变温度至熔点温度范围内的过冷液体的热力学性质比较困难. 在这种情况下, 可以选择利用超快速冷却技术将金属液体冻结在深过冷区的某一虚拟温度 T_{f}, 该温度可以视为液体冷却过程中的玻璃转变温度, 高于非晶固体升温过程中测量的 T_{g}. 此时, 玻璃固体的结构恰好对应 T_{f} 处的过冷液体的结构. 凝固过程中的冷却速度越大, 虚拟温度 T_{f} 越高. 利用面积相等原理 [40], 对过剩焓的研究分析可以算出金属玻璃液体在 T_{f}—T_{g} 范围内的热力学或结构演变规律 [41]. 前期的研究表明, 对超快速冷却得到的非晶条带 (高的 T_{f}) 进行系列退火处理, 条带中的过剩熵或焓逐渐释放, 体系能量往往呈现出降低的趋势, T_{f} 降低, 条带的热稳定性变好 [36]. 如图 5 所示, 可以看出, 保持退火时间不变, 随着退火温度 T_{a} 的增加, CuZrAl 非晶条带 (冷却速度 49 m/s) 在升温过程中的起始放热点 T_{onset} 单调增长, 其过剩焓单调减少. 这反映出条带对应的过冷液体的能量随 T_{f} 的降低单调递减. 这一单调的变化趋势在许多快速冷却的非晶物质都已经得到, 并且符合 Adams-Gibbs 理论 [42]. 然而, 近期的研究结果证明, 该单调的变化趋势受液体冷却速度的影响 (图 6). 将冷却速度降低到 17—35 m/s 之间, 条带的焓弛豫以及 T_{onset} 随 T_{a} 的变化呈现出三阶段的弛豫模式, T_{onset} 先增加后降低再增加 [36,43]. 这意味着非晶合金液体在凝固过程中的动力学机理发生变化. 利用热焓面积相等方法可得到 T_{onset} 降低的温度区间 T_{f}, c 为 $T_{\text{g}}/T_{\text{f}}$, $c = 0.800$—0.820, 比利用广义黏度模型算出的 $T_{\text{f-s}}$ 略低 ($T_{\text{g}}/T_{\text{f-s}} = 0.765$). CuZrAl 上述异常三阶段的焓弛豫过程同样与非晶条带的异常

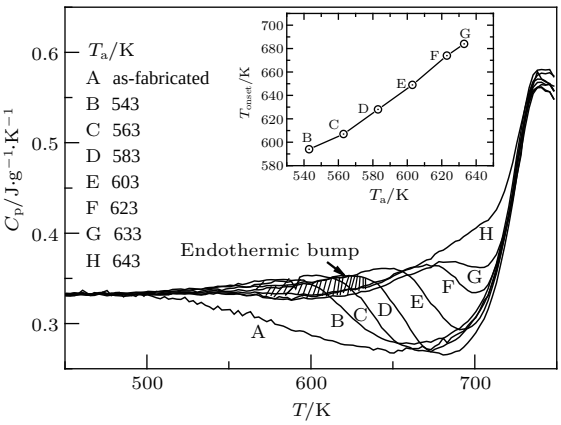


图 5 快冷速度为 49 m/s 的 $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ 条带不同退火温度 T_{a} 退火 1 h 的等压热容曲线, 插图为放热峰开始温度 T_{onset} 与退火温度 T_{a} 的关系 [36]

Fig. 5. The isobaric heat capacity (C_{p}) versus temperature (T) for the $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ glass ribbons cooled at 49 m/s after annealed 1 h at different temperature. The insert shows the relation of the onset temperature of the exothermic peak T_{onset} and the annealed temperature T_{a}[36].

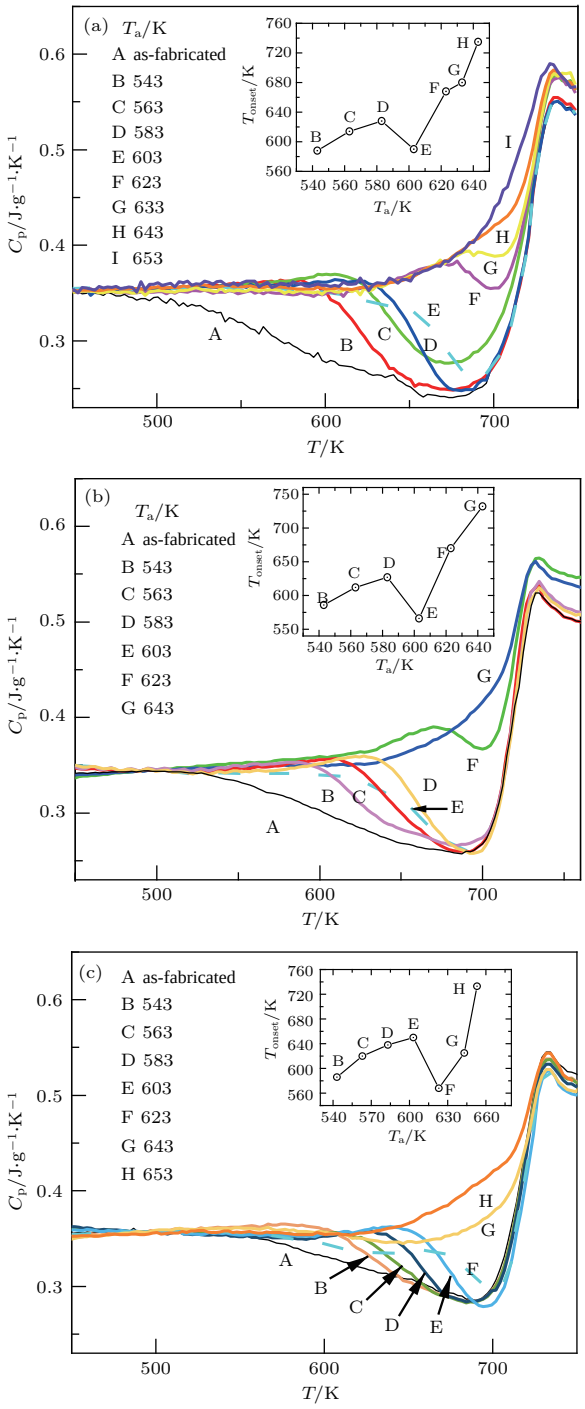


图 6 不同冷却速度 ((a) 35 m/s, (b) 25 m/s, (c) 17 m/s) 的 $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ 非晶样品经过不同退火温度 T_a($T_a < T_g$) 保温 1 h 后得到的等压热容曲线, 插图为放热开始温度 T_{onset} 与退火温度 T_a 关系, 没有放热峰的曲线, 玻璃转变峰温度为 T_{onset}[36]

Fig. 6. The isobaric heat capacity (C_p) versus temperature (T) for the three $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ samples annealed at different temperatures (T_a) below T_g for 1 h. The three fresh samples are hyperquenched at (a) 35 m/s, (b) 25 m/s, and (c) 17 m/s, respectively. Insets: the relationship between the onset temperature of the exothermic peak (T_{onset}) and the annealing temperature (T_a). For the curves without an exothermic peak, the peak temperature of the glass transition is used as T_{onset} in the insets[36].

晶化行为相对应. 研究发现, 冷却速率为 25 m/s 的条带仅有一个晶化峰, 且该晶化峰不随 T_a 的大小而改变. 比较而言, 冷却速率为 12 m/s 的条带却呈现出两个晶化峰. 在经过一定的热处理后, 两个晶化峰转变为一个晶化峰, 并与 25 m/s 的晶化峰位置相同. 这表明过冷液体随温度的变化其结构的演变非单调, 高温液体和低温液体的微观结构构型存在明显差异.

对于稀土基金属玻璃, 焓弛豫的异常三阶段现象并不明显. 研究表明, 其晶化行为具有明显的反常现象. 其晶化温度随着制备时冷却速率的增加, 存在一个极小值, 并且此时晶化峰的形状以及晶化激活能也明显改变[44]. 由于冷却速度直接和虚拟温度 T_f 对应, 晶化的异常现象表明稀土基金属玻璃在过冷液相区同样存在微观结构的非单调连续变化. 这是金属玻璃液体中存在强脆转变的又一热力学例证. 目前, 越来越多的工作发现了金属玻璃液体在过冷液相区发生结构转变的证据, 如一些金属玻璃中在过冷液相区存在的异常放热峰现象[45,46]. 利用小角度中子散射实验和同步 X 射线衍射仪, 王循礼教授和兰司教授课题组[47] 证明该现象来源于金属玻璃过冷液体中存在的中程有序结构的明显改变. Samwer 课题组[48] 将金属玻璃固体从过冷液相区超快速升温至高温熔体, 结果发现了比热容和微观结构的明显变化. 他们排除了晶粒或纳米晶化过程对实验数据可能产生的影响, 最终将该变化归结为金属玻璃液体中可能存在的一级液液相变.

4 强脆转变的根源

强脆转变现象的发生, 可以通过势能图谱进行唯象的理解. 分析广义黏度模型 ((1) 式) 对金属玻璃强脆转变现象的拟合结果发现, 无论对于大块 (如 Cu—, La—等) 还是边缘金属玻璃 (如 Al—等), 高温脆性相的 C_1 和 W_1 分别远远大于低温强 (或刚) 性相的 C_2 和 W_2. 这意味着, 在势能图谱上, 与刚性相相比, 脆性相具有更浅的势阱 (体系焓) 和更多的转变路径 (体系熵). 由于熵的数量可以变化几个数量级[34], 因此熵在高温熔体的脆性特性中占主导地位. 体系熵和焓之间的竞争对于强-脆转变的存在非常必要. 其两者的竞争同样可解释金属过冷液相区的异常放热现象[47].

到目前为止, 关于强脆转变的结构根源还不清楚. Jagla 等[49]将水的强-脆转变归因于两个不同局部结构的竞争, 认为水在高温处的脆性特性与两个结构本身的构形熵有关, 而低温处较强的特性取决于两种结构之间的局部选择组合熵(combinatorial entropy). 在液体的有序参数 TOP (two-order-parameter) 模型中, Tanaka[50]指出水的强-脆转变本质上是一种从常规非玻璃形成液体向高压玻璃形成液体之间转化的两径情景(two-branch-scenario). 同样以水为主要研究对象, Liu[51]等则认为强-脆转变是液体结构发生了从低密度液体到高密度液体的变化. 在多种玻璃的非晶形研究基础上[52−55], Saika-Voivod[11]进一步明确提出强-脆转变与多非晶形转变(polyamorphic transformation)的密切联系. Sheng 等[52]的研究证实了 $Ce_{55}Al_{45}$ 金属玻璃在压力作用下确实可以产生两种明显不同的多非晶形(polyamorphs), 即存在一种从高密度玻璃向低密度玻璃的转变. 这两种多非晶形之间的较大的密度差是由其不同的电子和短程原子结构导致的, 尤其是与 4f 电子离域有关. 温度也可导致稀土元素(如 Gd, Pr, Sm)的 4f 电子离域, 这似乎与 $Ce_{55}Al_{45}$ 金属玻璃也具有脆强转变现象相对应[16]. Barrat[10]等则指出 SiO_2 的脆-强转变特性对应了在高温高压下从几乎完美的四配位向非完美的五配位或六配位的结构转变. De Marzio 等[56]利用密度自相关函数发现水发生强脆转变的区域对应了分子跳跃(hopping)现象的开始. 强脆转变现象还有可能对应两体过剩熵的改变[57].

目前, 针对金属玻璃液体中强脆转变现象的结构根源研究开展得较少. 结合上述非金属液体的研究进展以及广义黏度模型, 可以认为金属玻璃液体中的强脆转变同样来源于两种结构的相互竞争, 一种在高温时占主导, 一种在低温时占主导. 发生强脆转变的区域即是两者发生相互竞争的过程. 已经观察到, CuZr(Al)过冷液体中的程序结构呈现出三阶段的变化过程. 据此, 图 7 给出了 CuZr(Al)金属玻璃液体发生强脆转变的结构示意图. 可以看出, 强脆转变现象可以理解为具有不同近程有序构型(或团簇)的相互竞争[18].

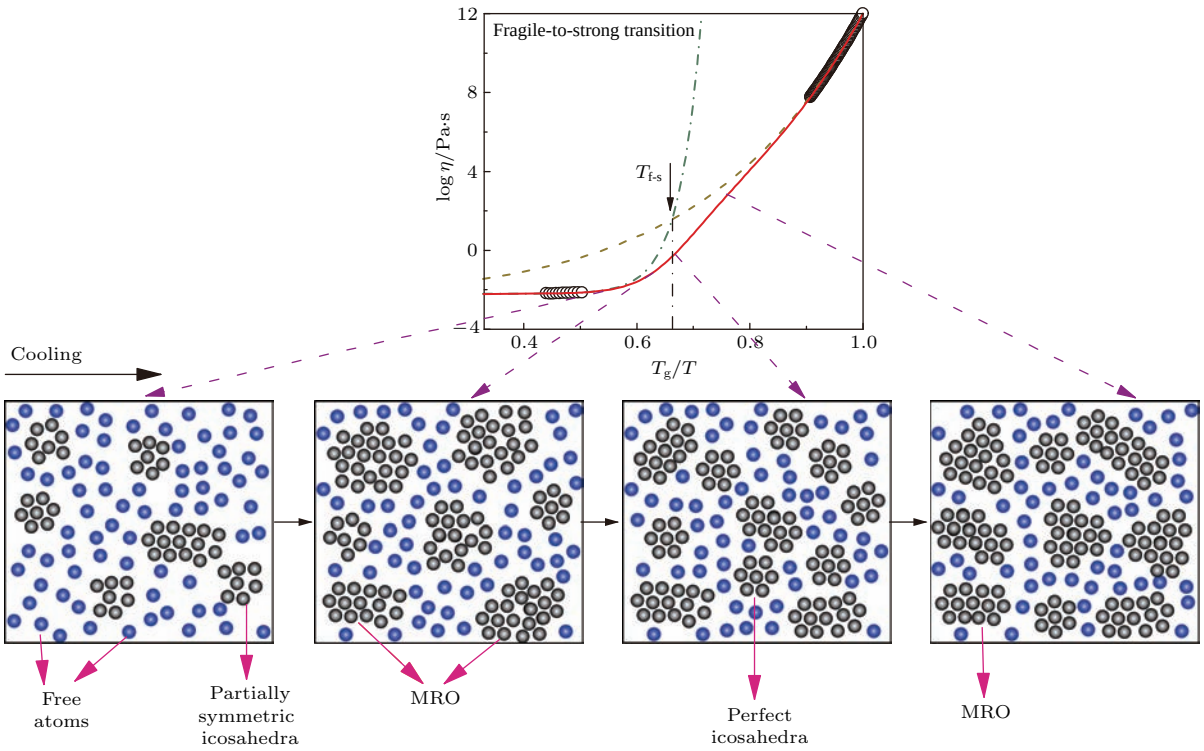


图 7 强脆转变的结构示意图[18]

Fig. 7. Schematic structural evolution scenario of the F-S transition[18].

另外, 液-液相变也被认为极有可能是金属玻璃液体强脆转变现象的根源. 已经证实, 压力和温度均有可能诱导金属玻璃液体或固体发生液-液相变[58,59]. 利用核磁共振技术, 吴跃和柳林课题组[60]观察到了La基金属玻璃熔体中存在微观动力学机理的突然改变. Wei等[61]采用高温量热实验和静电悬浮条件下进行原位X射线衍射(XRD)测量得到的热力学和动力学证据证实了Vit1高温熔体中液-液相变的存在, 并指出该液-液相变现象与过冷液体中的强脆转变现象密切相关. Johnson课题组[15]观察到了ZrCuNiAlNb液体的热膨胀系数在过冷液相区的突然转折, 并把它归因于液-液相变. 基于对ZrCuAl合金的结构研究, Yavari教授则明确指出液-液相变就是过冷液体中发生强脆转变的根源. 同时, CuZr, CuZrAl等金属玻璃液体的黏度变化也存在异常[62], 在远高于液相线温度处可观察到显著的黏度突变, 并伴有明显的热效应出现. 通过对Cu基、La基、Pr基等近10种金属玻璃的系统研究, 进一步发现冷却过程中存在黏度突变的高温合金熔体, 在20—30 m/s冷却速度下制备的金属玻璃固体均呈现出明显的异常Sub-T_g焓弛豫模式; 反之, 没有观察到动力学和热力学异常现象的高温熔体, 其玻璃固体的焓弛豫行为随温度的变化是单调的, 该单调性几乎不受样品制备过程中冷却速度的影响[63]. 上述工作进一步证实了熔体中液-液相变、强脆转变现象以及金属玻璃固体的异常焓弛豫行为之间的密切联系. 然而, 液-液相变与强脆转变两者的关系比较复杂. 有研究认为, Si发生的高密度至低密度的液-液相变本质上对应了强脆转变现象[38,64]. 然而, 通过模拟Si和Ge液-液相变过程中的剪切黏度变化, Antonelli等[65]发现, 发生液-液相变后, 这两种物质依然属于非常脆的液体.

基于对近20种金属玻璃固态弛豫和液体强脆转变现象的研究, 发现强脆转变强度参数f以及表征α弛豫和慢β弛豫的相互竞争参数r之间存在近指数的负相关关系[35] (如图8所示). 该负相关关系还可以很好地解释聚合物或许多小分子液体不存在强脆转变现象的原因, 即这些物质的r值均大于7.2. 这一结果暗示过冷液体的强脆转变现象与α弛豫和慢β弛豫具有密切的联系. 该结果与Hedström等[66]以及Monasterio等[67]的观点相符, 即认为液体的脆强转变现象是α弛豫和慢β弛豫随温度升高自然结合的结果.

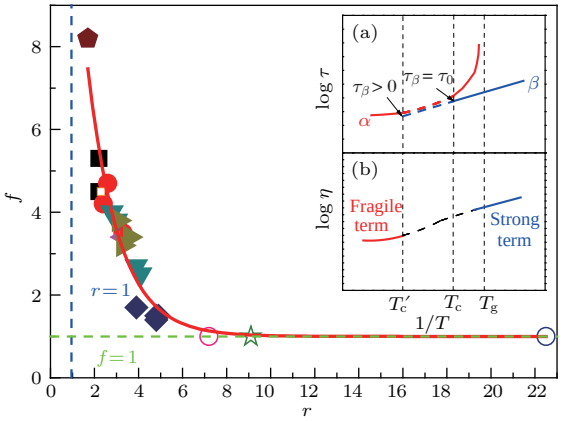


图8 19种金属玻璃形成液体强脆转变系数f随弛豫竞争系数r的变化[35] 实线是公式$f=21.50\exp(-0.71r)+1$对从文献中收集的f-r数据的拟合结果, 三种没有强脆转变现象的非金属玻璃体系(邻三联苯、山梨醇和聚氯乙烯)也已在图中标注出来; 典型的强脆转变液体水包含在图中, 插图(a) 弛豫模式; (b) 强脆转变现象示意图

Fig. 8. The F-S transition extent parameter f as a function of the relaxation competition parameter r for 19 MGFLs[35]. The solid line is the fit of the equation $f=21.50\exp(-0.71r)+1$to the f-r data for MGFLs collected from the literature. The f-r data of the three nonmetallic systems such as OTP, sorbitol and PVC, which do not exhibit the F-S transition, are also plotted. The data of water (a typical F-S transition liquid) are also included. The inset is the schematic diagrams of (a) relaxation modes; (b) the fragile-to-strong transition.

5 强脆转变现象的前景展望

强脆转变现象在金属玻璃液体中普遍存在, 金属玻璃液体是进一步研究强脆转变现象的合理且有效的载体. 鉴于团簇是金属玻璃液体中普遍存在的结构单元, 我们有理由相信, 强脆转变这一动力学异常行为必然与金属玻璃液体中团簇的相互竞争或重组有关. 如上所述, 目前对强脆转变现象结构起源的研究主要集中在水、SiO_2等非金属物质中, 对金属玻璃液体中强脆转变现象的研究才刚刚开始, 仍主要集中在对过冷液体宏观性质的测量上(如比体积、黏度等). 这一现状与金属玻璃过冷液相区的不稳定性密切相关(与聚合物、小分子液体相比). 王循礼和兰司教授近期利用同步XRD和中子散射实验研究Pd基过冷液相区的工作, 为研究金属玻璃液体强脆转变现象的微观结构本质提供了实际操作的可行性[47]. 对这一现象微观结构本质的研究, 不仅可以明确其结构根源和相变本质,

而且对于理解金属玻璃和非金属玻璃凝固过程中的共性和特性问题具有极其重要的意义, 例如, 可以帮助理解金属玻璃普遍存在强脆转变, 而非金属玻璃液体只有极少数存在这种转变的主要原因, 从而对不同种类液体在凝固过程中影响动力学性质的关键结构因素具有更清晰的认识.

除强脆转变的结构根源, 液体的强脆转变特性与非晶固体宏观性质的联系也同样值得关注. 前期的工作已经表明, 金属玻璃液体的强脆转变强度参数和过冷液体中不同弛豫行为的竞争具有可量化的负相关关系[35]; 而金属过冷液体中不同弛豫行为的竞争又决定了非晶固体的泊松比[68]. 因此, 金属过冷液体的强脆转变与非晶固体的宏观力学性质存在相关性, 分析认为这种相关性极有可能来源于金属玻璃液体微观结构不均匀性在非晶固体中的遗传. 强脆转变同样可以影响材料的功能性应用. Orava 等[25,69] 发现, $Te_{85}Ge_{15}$ 以及 Ag-In-Sb-Te 的过冷液体均存在强脆转变现象, 该转变可以解释形核控制和生长控制介质的不同, 并对相变存储器的性能产生明显的影响: 高温时的脆性特征有利于相变存储器的快速切换, 而低温时强的液体特性会阻碍晶化过程, 提高数据存储的稳定性. 关于强脆转变对非晶固体的性质的影响研究还远远不够, 考虑到脆性概念在衡量玻璃形成能力、材料的热力学性质等方面的应用, 液体的强脆转变现象对玻璃形成能力的影响更应该进行研究. 作为衔接高温熔体和非晶固体的中间桥梁, 结合对强脆转变现象发生的临界热力学条件以及结构本质的认识, 发现强脆转变现象与非晶固体最终的宏观性质的影响规律, 可以实现对固体性能的有效控制.

参考文献

[1] Angell C A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 1
[2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
[3] Angell C A 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **102** 205
[4] Debenedetti P G, Stillinger F H, Truskett T M, Roberts C J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 7390
[5] Novikov V N, Sokolov A P 2004 *Nature* **431** 961
[6] Hu L N, Bian X F, Wang W M, Zhang J Y, Jia Y B 2004 *Acta Mater.* **52** 4773
[7] Ito K, Moynihan C T, Angell C A 1999 *Nature* **398** 492
[8] Agladze N I, Sievers A J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4209
[9] Speedy R J, Debenedetti P G, Smith R S, Huang C, Kay B D 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 240
[10] Barrat J L, Badro J, Gillet P 1997 *Mol. Simul.* **20** 17
[11] Saika-Voivod I, Poole P H, Sciortino F 2001 *Nature* **412** 514
[12] van Beest B W, Kramer G J, van Santen R A 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1955
[13] Hemmati M, Moynihan C T, Angell C A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6663
[14] Way C, Wadhwa P, Busch R 2007 *Acta Mater.* **55** 2977
[15] Li J J Z, Rhim W K, Kim C P, Samwer K, Johnson W L 2011 *Acta Mater.* **59** 2166
[16] Zhang C Z, Hu L N, Yue Y Z, Mauro J C 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 014508
[17] Zhang C Z, Hu L N, Bian X F, Yue Y Z 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 116401
[18] Zhou C, Hu L N, Sun Q J, Zheng H J, Zhang C Z, Yue Y Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064508
[19] Georgarakis K, Louzguine-Luzgin D V, Antonowicz J, Vaughan G, Yavari A R, Egami T, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 708
[20] Guo Y F, Yavari A R, Zhang T 2012 *J. Alloys Compd.* **536** S91
[21] Wang D, Peng H Y, Xu X Y, Chen B L, Wu C L, Sun M H 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 036401
[22] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, Kelton K F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 185901
[23] Mauro N A, Blodgett M, Johnson M L, Vogt A J, Kelton K F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4616
[24] Georgarakis K, Hennet L, Evangelakis G A, Antonowicz J, Bokas G B, Honkimaki V, Bytchkov A, Chen M W, Yavari A R 2015 *Acta Mater.* **87** 174
[25] Orava J, Weber H, Kaban I, Greer A L 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 194503
[26] Wei S, Lucas P, Angell C A 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 034903
[27] Xu L M, Ehrenberg I, Buldyrev S V, Stanley H E 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** S2239
[28] Xu Li M, Kumar P, Buldyrev S V, Chen S H, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558
[29] Bertolazzo A A, Barbosa M C 2014 *Physica A: Statist. Mech. Appl.* **404** 150
[30] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
[31] Mauro J C, Yue Y, Ellison A J, Gupta P K, Allan D C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 19780
[32] Gupta P K, Mauro J C 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 094503
[33] Mauro J C, Gupta P K, Loucks R J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 234503
[34] Mauro J C, Loucks Roger J 2008 *Phys. Rev. E* **78** 021502
[35] Sun Q J, Zhou C, Yue Y Z, Hu L N 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1170
[36] Hu L N, Zhou C, Zhang C Z, Yue Y Z 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 174508
[37] Mallamace F, Branca C, Corsaro C, Leone N, Spooren J, Chen S H, Stanley H E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 22457
[38] Starr F W, Angell C A, Stanley H E 2003 *Physica A: Statist. Mech. Appl.* **323** 51
[39] Hu L N, Yue Y Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15001

[40] Hu L N, Yue Y Z 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 9053
[41] Hu L N, Zhang C Z, Yue Y Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 221908
[42] Johari G P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 9063
[43] Hu L N, Yue Y Z, Zhang C Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 081904
[44] Yang X N, Zhou C, Sun Q J, Hu L N, Mauro J C, Wang C Z, Yue Y Z 2014 *J. Phys. Chem. B* **118** 10258
[45] Zheng H J, Lü Y M, Sun Q J, Hu L N, Yang X N, Yue Y Z 2016 *Sci. Bull.* **61** 706
[46] Na J H, Sohn S W, Kim W T, Kim D H 2007 *Scripta Mater.* **57** 225
[47] 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
[48] Küchemann S, Samwer K 2016 *Acta Mater.* **104** 119
[49] Jagla E A 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 10251
[50] Tanaka H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** L703
[51] Liu L, Chen S H, Faraone A, Yen C W, Mou C Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 117802
[52] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 192
[53] Mishima O, Calvert L D, Whalley E 1985 *Nature* **314** 76
[54] McMillan P F 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 1506
[55] Greaves G N, Wilding M C, Fearn S, Langstaff D, Kargl F, Cox S, van Q V, Majérus O, Benmore C J, Weber R 2008 *Science* **322** 566
[56] de Marzio M, Camisasca G, Rovere M, Gallo P 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 084502
[57] de Marzio M, Camisasca G, Conde M M, Rovere M, Gallo P 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 084505
[58] Li G, Wang Y Y, Liaw P K, Li Y C, Liu R P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 125501
[59] Cadien A, Hu Q Y, Meng Y, Cheng Y Q, Chen M W, Shu J F, Mao H K, Sheng H W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 125503
[60] Xu W, Sandor M T, Yu Y, Ke H B, Zhang H P, Li M Z, Wang W H, Liu L, Wu Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 7696
[61] Wei S, Yang F, Bednarcik J, Kaban I, Shuleshova O, Meyer A, Busch R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2083
[62] Zhou C, Hu L N, Sun Q J, Qin J Y, Bian X F, Yue Y Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171904
[63] Wang C W, Hu L N, Wei C, Tong X, Zhou C, Sun Q J, Hui X D, Yue Y Z 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 164507
[64] Jakse N, Pasturel A 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 104503
[65] Cajahuaringa S, de Koning M, Antonelli A 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 224504
[66] Hedström J, Swenson J, Bergman R, Jansson H, Kittaka S 2007 *Eur. Phys. J. Special Topics* **141** 53
[67] Monasterio M, Jansson H, Gaitero J J, Dolado J S, Cerveny S 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 164714
[68] Sun Q J, Hu L N, Zhou C, Zheng H J, Yue Y Z 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 164504
[69] Orava J, Hewak D W, Greer A L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4851

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids*

Hu Li-Na[1)†] Zhao Xi[1)] Zhang Chun-Zhi[2)]

1) (*Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Ji'nan 250061, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China*)

(Received 23 May 2017; revised manuscript received 10 June 2017)

Abstract

It has been observed that many glass-forming liquids are transformed from fragile to strong liquids in a supercooled region upon cooling. This is the so-called fragile-to-strong (F-S) transition. Since its discovery in water, the F-S transition, as a frontier problem, as well as a hot issue, in condensed matter physics and material science, has aroused the considerable interest of researchers. It has been generally accepted that the F-S transition might be a universal dynamic behavior of metallic glass-forming liquid (MGFL). Studying the F-S transition is important not only for better understanding the nature of glass transition, uncovering the microstructural inheritance during the liquid-solid transformation, clarifying the structural competition during crystallization, improving the stability of MGs, but also for promoting the standardization during the production and treatment technology of MGs. In this paper, the general and special features of the F-S transition for bulk and marginal MGFLs are studied and described in terms of a physical model. A characteristic parameter f is introduced to quantify the F-S transition. With two relaxation regimes, on the basis of Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan model, we propose a generalized viscosity model for capturing the liquids with the F-S transition. Using this model, we calculate the F-S transition temperature for metallic glass. From the calculation results, the F-S transition might occur around $(1.36 \pm 0.03)\ T_{\mathrm{g}}$. By using the hyperquenching annealing-calorimetric approach, we find that the anomalous crystallization behavior occurs in both LaAlNi and CuZrAl glass ribbons. This phenomenon implies the existence of a thermodynamic F-S transition, which could be used as an alternative method of detecting the F-S transition in MGFLs. To date, the origin of the F-S transition is far from understanding. We find that the F-S transition in CuZr(Al) GFLs is attributed to the competition among the MRO clusters composed of different locally ordering configurations. By comparing the parameter f with the parameter r that characterizes the competition between the α and the slow β relaxations in 19 MGFLs, we find that the slow β relaxation plays a dominant role in the F-S transition and the extent of the F-S transition is mainly determined by the degree of the comparability in structure units between the α and the slow β relaxations. The existence of the liquid-liquid phase transition might also be the root of the F-S transition. The tendency of investigation of the F-S transition is also evaluated.

Keywords: metallic glass, fragile-to-strong transition, relaxation, structural origin

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 64.70.qj **DOI:** 10.7498/aps.66.176403

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2016YFB0300501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571131, 51501104).

† Corresponding author. E-mail: hulina0850@sina.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶材料玻璃转变过程中记忆效应的热力学

金肖　王利民

Enthalpy relaxation studies of memory effect in various glass formers in the vicinity of glass transition

Jin Xiao　Wang Li-Min

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176406 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176406
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176406
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

非晶物质中的临界现象
Critical phenomena in amorphous materials
物理学报.2017, 66(17): 1764061　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176401

ZnO-Bi_2O_3系压敏陶瓷缺陷弛豫特性的研究进展
Recent research progress of relaxation performances of defects in ZnO-Bi_2O_3 varistor ceamics
物理学报.2017, 66(2): 027701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027701

直流老化对$CaCu_3Ti_4O_{12}$陶瓷介电性能的影响
Effect of direct current degradation on dielectric property of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic
物理学报.2015, 64(12): 127701　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127701

Al-Ni-RE非晶合金的晶化行为和热稳定性
Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses
物理学报.2013, 62(13): 136401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136401

$CaCu_3Ti_4O_{12}$陶瓷松弛损耗机理研究
Investigation on relaxation loss mechanism of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic
物理学报.2013, 62(8): 087702　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087702

专辑: 非晶物理研究进展

非晶材料玻璃转变过程中记忆效应的热力学*

金肖 王利民†

(燕山大学材料科学与工程学院, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2017 年 6 月 12 日收到; 2017 年 6 月 28 日收到修改稿)

低温下处于非平衡态的非晶材料升温到玻璃转变以上, 要先后发生弛豫和回复最终达到平衡过冷液态, 其中弛豫过程中释放的能量在回复过程中以等量的方式获取, 表现出明显记忆行为. 本文基于氧化物、金属与小分子等多种非晶形成体系, 全面探讨了在围绕玻璃转变的一个冷却加热循环过程中的焓弛豫特征, 建立了弛豫谱, 发现弛豫焓在数值上与熔化焓密切相关. 基于弛豫焓与非晶材料动力学 Fragility 之间的关联, 展示了非晶体系在动力学极限 ($m = 175$) 条件下的玻璃转变热力学基本特征, 与热力学二级相变进行了对比. 研究深化了对非晶弛豫与玻璃转变热力学的理解.

关键词: 玻璃转变, 弛豫, 强弱性因子

PACS: 64.70.Q–, 64.70.pm, 77.22.Gm **DOI:** 10.7498/aps.66.176406

1 引 言

非晶材料由于结构上原子或分子在三维空间的排列而表现出长程无序的特征, 使其具有众多独特的性能, 得到广泛应用, 已成为人类文明发展的基本物质形态之一. 无论是传统的无机氧化物玻璃、高分子非晶材料, 还是新型金属玻璃与分子非晶药物等, 在很多方面均表现出明显优于传统晶体材料的性能. 近些年, 对于玻璃基本属性以及行为特征的理解在不断深入, 例如, 对结构弛豫 [1−7]、二级弛豫 [8−15], 快速弛豫与 boson-peak 以及振动特征等 [16−18] 动力学行为及其物理起源的理解不断推进. 尤其是结构弛豫动力学三个基本的“非”特征的提出 (non-Arrhenius, non-exponential, non-linear), 极大地推动了对过冷液体与非晶材料动力学的认识 [1,19−22].

在热力学方面, 非晶材料两个最显著的特征是非平衡与熵危机特征. 之前也提出了系列玻璃转变相关的热力学特征参量, 主要包括: 1) Beaman-Kauzmann 的 $T_g/T_m \sim 2/3$ 规则, 即对于纯物质玻璃形成体系, 正常实验冷速下 (如 10 K/min) 的玻璃转变温度与熔点之比基本为 2/3 [23], 而对于多组元体系, 尤其是金属多组元玻璃形成体系, 当使用液相线 T_l 温度代替 T_m, 基本满足 $T_g/T_l \sim 1/2$ [24] 规则; 2) $\Delta C_p/\Delta S_m \sim 1.5$ 规则, 即纯物质发生玻璃转变时的玻璃转变热容差与稳定晶体的熔化熵之比为 1.5 [25]; 3) 玻璃转变温度处, 液体过剩熵与熔化熵之比为一常数 [26,27], 即 $\Delta S_g/\Delta S_m \sim 1/3$ 规则, 或者在玻璃转变温度处的液体过剩焓与熔化焓之比的 $\Delta H_g/\Delta H_m \sim 1/2$ 规则 [28,29]; 4) 基于对部分非晶体系的研究, 也提出 $T_g\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha$ 是过冷液态和玻璃态在 T_g 处的热膨胀系数差) 数值分布在一个小范围内, 可看作为一常数, 0.112 ± 0.2 [30,31]. 近些年的研究发现, 这些热力学特征值与玻璃转变相关动力学参量有着一定的关联, 例如我们发现, $\Delta C_p/\Delta S_m$ 与描述玻璃转变温度附近过冷液体黏度对温度变化敏感程度的液体 Fragility 因子 (m 因子, 定义为 $m = (\mathrm{d}\log x/\mathrm{d}T_g/T)|_{T=T_g}$, 其中 x 为黏度或者弛

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856805)、国家自然科学基金 (批准号: 11474247) 和河北省自然科学基金 (批准号: A2014203260) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: limin_wang@ysu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

豫时间[32])直接相关: $\Delta C_{\rm p}/\Delta S_{\rm m} \sim m/40$[33]. 强液体(低$m$值)通常为物质内部化学键具有强方向性的共价键体系如SiO_2与GeO_2等, 而弱液体(高m值)更多存在于分子液体和离子液体以及简单金属合金体系[12,22,34]. 而$\Delta C_{\rm p}/\Delta S_{\rm m} \sim 1.5$所对应的$m$因子(即$m \sim 60$)正是处于$m$统计分布中最大概率的位置(纯物质的$m$参数表现出以50—70为中心的分布特征)[23,34,35]. Privalko[36]对大量非晶材料进行了分析, 也发现$\Delta S_{\rm g}/\Delta S_{\rm m}$为常数的提法同样不准确, 进而建立了$\Delta S_{\rm g}/\Delta S_{\rm m}$与$T_{\rm K}/T_{\rm g}$的函数关系, 考虑到Angell认为后者随Fragility而增加[37], 显然这个$\Delta S_{\rm g}/\Delta S_{\rm m}$比值也与动力学参量Fragility直接相关. 相比丰富的动力学研究结果, 对非晶热力学基本特征以及热力学行为的认识明显缺乏系统性和深入性. 关于玻璃转变, 争论焦点之一是对其相变热力学基础的理解[7]. 按照热力学相变的经典理论, 热力学二级相变中转变温度与压力的关系需要满足Ehrenfest方程, 即满足熵连续$\Delta S = 0$和体积连续$\Delta V = 0$条件下的两个方程[38−40]. 然而, 基于大量非晶材料的实验研究发现[41], 玻璃转变只满足热力学二级相变中的熵连续方程, 而不满足体积连续方程. 由于理想玻璃转变(即在远低于$T_{\rm g}$温度的熵危机发生温度$T_{\rm K}$处, 即Kauzmann温度, 平衡态过冷液体的熵与稳定晶体的熵相等)在实验中难以达到, 即使目前超稳定玻璃的形成也难以达到$T_{\rm K}$温度[42], 因此, 理想玻璃转变温度是否热力学二级相变依然难以验证.

本文从非晶材料弛豫行为入手来探讨玻璃转变热力学的基本特征. 研究表明, 非晶材料中存在明显的记忆效应[43], 表现形式之一是在一个围绕玻璃转变的冷却-加热循环过程中的焓弛豫与焓回复现象, 即按一定速率冷速到达低温的非晶态, 在升温过程中达到一定温度后先经历弛豫, 释放能量, 之后经玻璃转变又发生焓回复, 吸收能量回到平衡态过冷液态. 其中, 在弛豫过程中释放掉的能量与回复过程中获得的能量数值相等, 遵循能量守恒原理. 因此, 焓回复行为为确定非晶态在弛豫过程中释放掉的能量提供了一个有效的研究手段[40,44,45]. 本文通过分析一个围绕玻璃转变的降温/升温循环中所表现出的记忆效应来理解弛豫焓的基本特征与规律, 建立焓弛豫谱, 为深入认识非晶材料的弛豫过程提供参考.

2 研究思路

为了揭示具有不同动力学的非晶体系的玻璃转变热力学行为, 选择氧化物、半导体、金属合金和小分子等从强液体到弱液体的多种典型非晶形成体系作为研究对象. 非晶态处于非平衡态, 常压下从非平衡态到平衡态发生弛豫, 释放的能量(弛豫焓)是温度与时间的函数. 为了在不同材料体系中进行有效的对比分析, 需要在规范条件下定义弛豫焓. 为此, 借鉴以往结构序参量研究中使用的路径[46−48], 选择在一定降温/升温速率条件下围绕过冷液态-玻璃转变的一个循环中所释放/吸收的焓作为参量进行对比研究. 这一循环中热力学参量的变化如图1所示, 选用的降温和升温速率均为20 K/min. 图1 (a)是冷却与随后加热中的焓曲线. $T_{\rm f}$是表征非平衡非晶态的一个常用参量, 也称为结构温度[49,50], 定义为与玻璃具有同样性能的过冷液体(平衡态)的温度. $T_{\rm f}$已成为描述非晶态的一个重要参量[51,52], 可以看到, 加热焓曲线(图1 (a)红色曲线)在玻璃转变附近开始偏离冷却焓曲线, 在平衡线($T_{\rm f} = T$ 图1 (a)中绿色虚线)的两侧, 左侧发生弛豫($T_{\rm f} > T$, 红色曲线在绿色

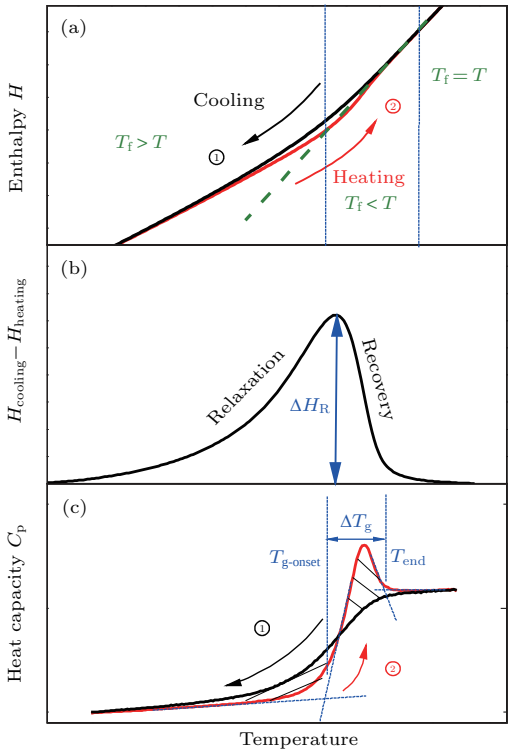


图1 围绕玻璃转变的冷却加热循环中焓与热容曲线

Fig. 1. Enthalpy and heat capacity curves involved in a cooling-heating cycle.

虚线左侧) 行为, 右侧发生回复 ($T_{\rm f} < T$, 红色曲线在绿色虚线右侧) 行为. 冷却和升温过程所对应的焓差定义了弛豫焓或者回复焓 $H_{\rm R}$, 如图 1 (b) 所示. 图 1 (c) 给出了相对应的冷却 (标记为数字 1) 与随后的升温 (标记为数字 2) 热容 $C_{\rm p}$ 曲线, 焓回复的发生导致在升温热容曲线上出现明显的 Overshoot 情况. 其中 $T_{\rm g\text{-}onset}$, $T_{\rm g\text{-}mid}$ 和 $T_{\rm g\text{-}end}$ 表示玻璃转变初始温度、中间温度和结束温度, $T_{\rm g\text{-}end}$-$T_{\rm g\text{-}onset}$ 定义了量热学上的玻璃转变宽度.

3 结 果

图 2 显示了围绕玻璃转变的冷却-加热循环中不同材料的焓弛豫谱 (3PG-7H_2O 全称是 30% propylene glycol-70% H_2O). 表 1 给出了这些非晶形成体系的相关热力学 (熔化焓、弛豫焓、玻璃转变热容差、结构温度差) 与动力学 (玻璃转变温度, 脆性 (强弱性) 因子) 参数. 弛豫焓尽管不是材料的一个特征参量, 但当保证同一测量条件 (即在固定降温与升温速率), 不同体系之间的比较能反映内在差别. 可以观察到, 同一类非晶形成材料中, 如小分子体系, m 值越小, 如 glycerol ($m = 54$), 弛豫焓会相对较高, 对于具有最高 m 值的玻璃形成液体 decalin [44,53] ($m = 145$), 弛豫焓最低. ΔH 通常可以表示为 $\Delta C_{\rm p} \cdot \Delta T_{\rm f}$, 最高值 $H_{\rm R}$ 因此对应着冷却与升温循环中的最大 $T_{\rm f}$ 差, $\Delta T_{\rm f}$. 图 2 (b) 显示了多种非晶材料的 $\Delta T_{\rm f}$ 谱. 容易看到, 液体强弱性参数高的体系, $\Delta T_{\rm f}$ 基本上具有相对较低的值.

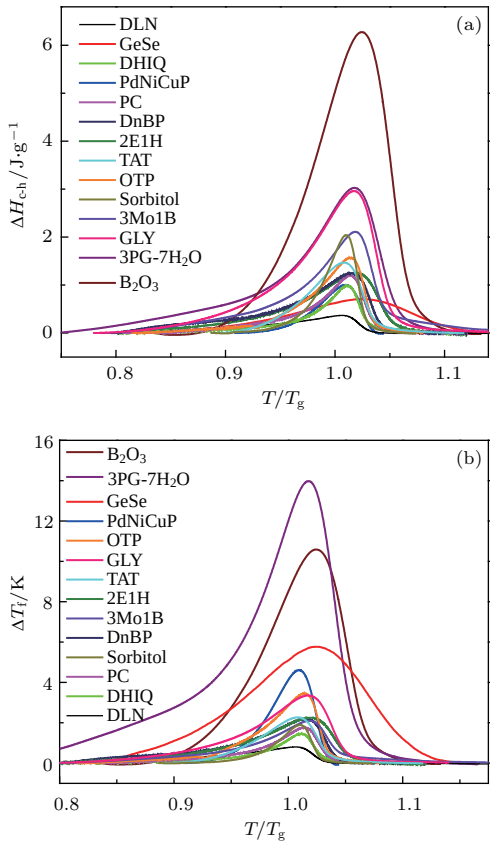


图 2 不同材料在围绕玻璃转变的冷却-加热循环中的焓变与结构温度之差

Fig. 2. Enthalpy and fictive temperature difference involved in the cooling-heating cycle of glass transition of different glass formers.

表 1 非晶形成体系在围绕玻璃转变的冷却-加热循环的焓弛豫与焓回复过程中的相关热力学与动力学参数

Table 1. Thermodynamic and kinetic parameters involved in a cooing-heating cycle around the glass transition in amorphous forming systems.

	熔化焓 $H_{\rm m}$/J·mol^{-1}	弛豫焓 $H_{\rm R}$/J·mol^{-1}	$\Delta T_{\rm f}$/K	$T_{\rm g}$/K	$\Delta C_{\rm p}$/J·g^{-1}·K^{-1}	m
B_2O_3	24000	440	10.600	557.6	0.59	36
Glycerol(GLY)	18300	270	3.290	188.9	0.88	51
PdNiCuP	6820	71	4.530	560.6	0.22	50
Decalin(DLN)	9460	49	0.820	138.4	0.46	145
Propylene carbonate(PC)	7770	120	1.740	159.5	0.68	99
Oterphenyl(OTP)	17200	350	3.300	245.9	0.45	81
Glycerol triacetate(TAT)	25800	340	2.380	201.8	0.65	69
Benzophenone	18190	250	2.570	211.48	0.54	106
Sorbitol	29500	370	1.890	269.42	1.08	100
Tributyl phosphate(TBP)	—	180	1.176	140	0.57	103
2-ethyl-1-hexanol(2 E1 H)	—	110	1.496	145.9	0.55	72
Di-n-butyl phthalate(DnBP)	21810	300	1.877	178.5	0.57	85
Decahydroisoquinoline(DHIQ)	—	120	1.300	181.03	0.68	128
3-methoxy-1-butanol(3 Mo1 B)	—	170	1.630	147.75	1.00	62

关于弛豫焓, 一个关键问题是这个量与材料热力学特征参量之间是否存在着关联. 图3绘制了不同种类非晶形成材料的弛豫焓与稳定晶态熔化焓的关系. 可以看到, 二者之间的确存在一定的关系, 熔化焓越高则弛豫焓越高, 这表明非晶在弛豫过程中释放的能量与熔化焓密切相关. 能量上的关联也反映出弛豫过程中原子的重排在某种程度上与熔体在凝固过程中原子重排之间的相似性. 过去已有研究指出玻璃转变与熔化过程具有相似性[54], 图3显然在二者关联性的研究上提供了新的参考.

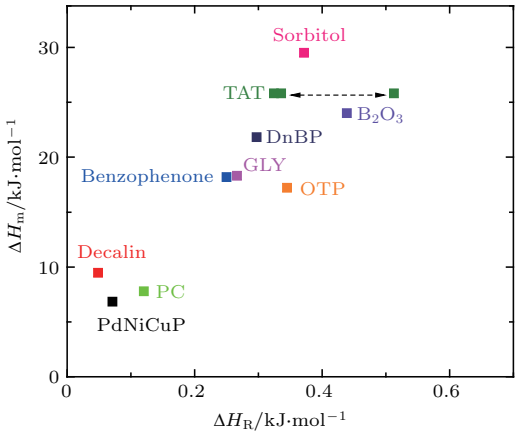


图3 不同种类非晶形成材料的弛豫焓与稳定晶态熔化焓的关系

Fig. 3. Relationship between relaxation enthalpy of various glass forming materials and enthalpy of fusion of corresponding crystals.

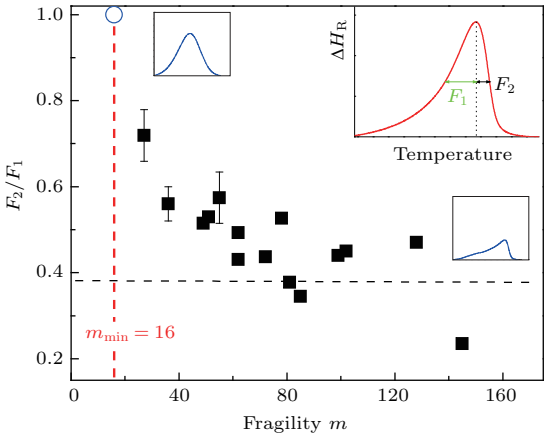


图4 非晶材料焓弛豫谱的对称性参数与动力学强弱性参数的关系, 插图中给出了对称性参数的定义, F_1 与 F_2 分别表示谱左侧与右侧的半高宽

Fig. 4. Relationship between symmetry of enthalpy relaxation spectra and fragility. F_1 and F_2 are defined by the FWHMs at left and right sides.

图4分析了焓弛豫谱的对称性. 弛豫左、右侧分别反映焓的弛豫和回复过程, 由于焓回复过程发生在相对较高的温度下, 此时体系的动力学 (kT) 较高, 造成焓弛豫谱右侧曲线普遍比左侧更陡. 插图中定义一个对称参数 $S = F_2/F_1$, 其中 F_1 与 F_2 是谱线在左侧和右侧的半高宽. 可以预计 m 值越高, 液体的黏度或弛豫时间对温度变化越敏感, 随温度增加而快速降低, 因此具有小的 F_2. 从图4中也可以看出, 大体上 m 值越高焓弛豫谱的对称性越低, 而当 m 大于80后 (例如 di-n-butyl phthalate 与 o-terphenyl)[44], 对称参数 S 基本趋于一个常数. 因此可以推断焓弛豫谱左侧宽度也在此区间上随着 m 值的增加而快速变窄, 即具有小的 F_1 值. 这表明, 在冷却-加热循环过程中, 焓弛豫发生的起始温度随非晶材料 m 值的变大逐渐接近 T_g.

由图2可知, 对于大多数的非晶形成液体, ΔT_f 最大值随 m 的增大而降低. 图5绘制了 $\Delta T_f/T_g$ 与 m 之间的关联. 对于17种非晶形成体系, 数据显示出了很好的一致性, 表现出一定的线性关联, 数据拟合容易得到 $m = 175 \pm 3 - 25\Delta T_f/T_g$. 需要指出的是, 图5表明 m 有一个最高值, 即 $m_{max} = 175$, 从实验上证实了液体动力学强弱程度存在一个上限. 需要指出的是, 一些高 m 数值也曾被报道, 例如模拟工作中发现纯金属锗的 Fragility 达到200[55]; 高分子中也发现 m 值甚至可能超过200(例如 polyetherimide, $m = 214$[56]), 一方面模拟的结果还没有得到实验验证, 另一方面, 对于高分子材料, 其弛豫来源于分子链段的运动, 不是分子整体的运动, 与金属和小分子材料不同, 由于其高度的复杂性, 本文的研究结果主要是针对非高分子体系. 之前, 基于 Kauzmann 温度 T_K 的热力学定义[23] 并结合 $T_K < T_g$ 的基本关系, 我们通过理论

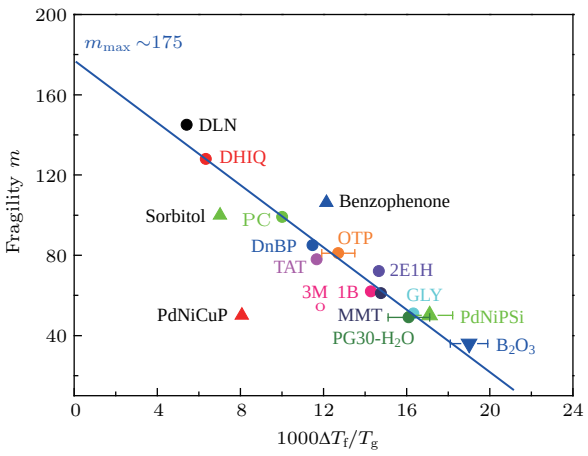


图5 $\Delta T_f/T_g$ 与 m 之间的关系

Fig. 5. Relationship between $\Delta T_f/T_g$ and m, giving the upper limit of fragility $m = 175$.

推导得到了 Fragility 最高值为172, 显然目前实验研究得到的数值与理论推导相一致[22]. 另一方面, 图5也表明, 随着 m 参数达到动力学上限, $\Delta T_{\rm f}$ 趋向于零, 这意味着焓弛豫与焓回复的完全消失.

4 讨 论

4.1 玻璃转变、熔化与热力学二级相变

图3在实验上展示了非晶态中的弛豫过程与晶体熔化之间的相似性. 在以往研究中, 人们也观察到了二者之间的关联. 首先, 对于绝大多数玻璃形成体系, 玻璃转变温度与熔点之间表现出较为明显的 $T_{\rm g}/T_{\rm m}\sim 2/3$ 经验规则, 该规则已经成为评估材料非晶形成能力强弱的关键判据[54,57]. 其次, 动力学研究认为晶体熔化与玻璃转变都是原子振动幅度达到某一程度、或者软模数目积累到一定程度的结果[58,59]. 基于 Lindemann 的熔化模型[60], 系统的原子振动幅度超过最近邻的原子间距的10%时, 晶体发生熔化, 而对于非晶合金的研究显示, 当原子的热振动幅度超过原子间距的6%—8%时, 发生玻璃化转变[61]. 此外, 与原子结合程度密切相关的三个参量, 熔点 $T_{\rm m}$、玻璃转变温度 $T_{\rm g}$ 以及 Debye 温度 $\theta_{\rm D}$ 之间存在一定的关联, 发现非晶合金中, $T_{\rm m}$, $T_{\rm g}$ 分别与 $M\theta_{\rm D}^2$ 成正比关系 (M 代表平均原子质量), 并把玻璃化转变看作类似熔化的一种软化过程[62,63]. 最近, 对 $T_{\rm g}$ 与 $T_{\rm m}$ 随压力变化的研究显示, 二者的压力关系在多个非晶材料体系 (例如 Se[64]) 中均存在一个最大值现象, 在最大值两侧的低密度与高密度区间分别表现出正或负的 ${\rm d}T_{\rm g}/{\rm d}P$ 与 ${\rm d}T_{\rm m}/{\rm d}P$[65−68], 表现出很强的相似性与相关性[69].

图5表明当体系的动力学达到 Fragility 上限时, 在一个冷却与加热循环中, $\Delta T_{\rm f}$ 将接近于零. 这意味着经冷却过程得到的非晶态, 在加热到玻璃转变发生过程中, 升温焓曲线始终沿着冷却焓曲线返回到过冷液态 (平衡态). 也就是说, 当体系达到动力学极限, 加热过程中没有焓弛豫发生. 这可能意味着非晶态中非平衡特征消失, 围绕玻璃转变冷却与加热循环中, 焓曲线表现出可逆特征, 表现出与热力学上的二级相变相似的特征.

我们最近的研究表明[45], $C_{\rm p}$ 曲线上的量热学玻璃转变宽度仅仅取决于强弱性因子和非指数参数, 而非线性因子的影响非常微弱, 以至可以忽略. 研究发现, 强弱性越高、非指数因子越高则玻璃转变宽度越窄. 当使用 $m=175$, 并借助 m 与 $\beta_{\rm KWW}$ 的 Bohmer 关联[20], 有 $\beta_{\rm KWW}\sim 0.23$, 则容易计算出动力学最弱液体的玻璃转变宽度 $\Delta T_{\rm g}/T_{\rm g}$ 约为0.069.

4.2 动力学极限情况下体系的热力学特征

非晶材料在动力学上差别较大, 简单的共价氧化物玻璃通常具有较低的 m 值, 而离子体系如 $60{\rm Ca(NO_3)_2}$-$40{\rm KNO_3}$ 等通常具有高 m 值[70]. 对于金属体系, m 值通常随组元数目的增多而降低, 多组元的块体非晶金属体系通常具有较低的 m 值[71], 而小分子体系的 m 则分布在中等或者偏弱范围内 ($m>45$). 图5在实验上确定了液体动力学上限的存在, 那么动力学上最弱的液体在热力学上有哪些基本特征? 基于 Wang-Angell 关联[33], $m=cT_{\rm g}\Delta C_{\rm p}(T_{\rm g})/\Delta H_{\rm m}$, 并使用 $\Delta C_{\rm p}=K/T$ (其中 K 为常数), 得到了液-固 Gibbs 自由能差 ΔG 新的表达式, $\Delta G=\Delta S_{\rm m}[\Delta T+m\Delta T/56-mT_{\rm m}\ln(T_{\rm m}/T)/56]$. 早期对 ΔG 的研究中, 建立了多种公式来表达实验上 ΔG 值偏离 $\Delta G=\Delta S_{\rm m}\Delta T$ 的现象[72−74], 但是关于这一偏离程度是否与材料的本征参量相关, 尚缺乏明确认识. 在此新公式中, 除温度以外, 其他三个变量 m, $\Delta S_{\rm m}$, $T_{\rm m}$ 均为材料特征参量. 图6绘制了具有不同 m 值的非晶材料液-固 Gibbs 自由能差 $\Delta G/\Delta H_{\rm m}$ 随温度变化的曲线, 发现一个共特征是, 随过冷度的增加, 曲线在理论上达到一个最大值, 对于具有高 m 值的非晶体系, $\Delta G/\Delta H_{\rm m}$ 曲线偏离程度较大且最大值在相对较低过冷度下出现; 相反, 低 m 值液体的 ΔG 曲线相对于 $\Delta H_{\rm m}$ 的偏离程度较小, 其最大值只能出现在过冷度极大的情况下. 显然, 图6表明以往观察到的不同材料体系 ΔG 相对于 $\Delta H_{\rm m}$ 偏离实际上与材料本身的动力学 (m 值) 直接相关. Inoue 和 Takeuchi[75] 详细分析了 ${\rm Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}}$ ($m=55$[37]) 合金的液固 ΔG 曲线, 显示最大值出现在 $T_{\rm K}$ 处. 根据 ${\rm d}\Delta G/{\rm d}T=-\Delta S$, 以及液固过剩熵 $\Delta S\geqslant 0$, 可知 ${\rm d}\Delta G/{\rm d}T$ 最大值出现在 $\Delta S=0$ 的 $T_{\rm K}$ 温度下 (由于熵危机而导致液态相对于晶态的过剩熵归零). 同时, 可以断定实验中不能得到 ${\rm d}\Delta G/{\rm d}T>0$ 的情况 (即图6中虚线部分). 从图6也可看出, 随着 m 值的增加 $T_{\rm K}$ (ΔG 最大值位置) 逐渐接近 $T_{\rm m}$.

图6也给出了动力学最弱的($m = 175$)液体的ΔG曲线的变化规律, 发现最大值出现在$T/T_{\rm m} \sim 0.75$下, 这个值接近了纯物质$T_{\rm g}/T_{\rm m}$实验数据的上限. Angell系统分析了$T_{\rm K}/T_{\rm g}$与m的关系[76,77], 发现$T_{\rm K}/T_{\rm g}$基本上随m而变大, 可以预计对于$m = 175$的动力学极限情况下, 二者基本相当.

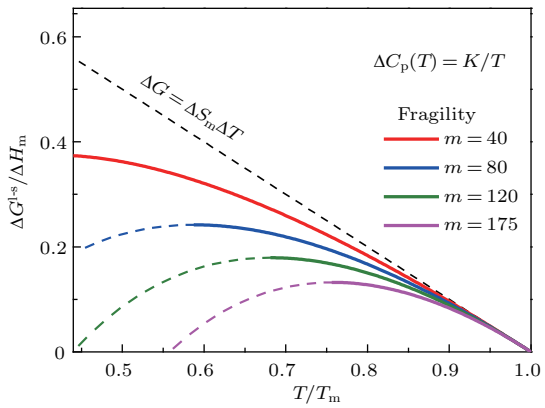


图6 不同m值体系液-固Gibbs自由能差ΔG

Fig. 6. Liquid-crystal Gibbs difference ΔG of typical glass forming systems with different fragility.

需要说明的是, 以往关于金属合金的非晶形成能力的研究通常认为, m越小, 动力学上越有利于非晶形成[78]; 而ΔG越小, 热力学上则有利于非晶形成[79]. 根据图6所显示的m与的$\Delta G/\Delta H_{\rm m}$的关系可以推断, 在热力学与动力学上均有利的非晶形成条件是体系具有低的$\Delta S_{\rm m}$. 这与实验测量中所观察到的具有高玻璃形成能力的材料往往有低$\Delta S_{\rm m}$值这一特征是一致的[80,81]. 需要补充的是, 关于非晶形成的理论研究通常认为高熔化熵有利于非晶形成[82], 这主要基于形核-生长理论中匀质形核速率在表观上与熔化熵呈反比, 但是显然这与实验中普遍观察到的低熔化熵有利于非晶形成相左.

5 结 论

研究了不同非晶形成材料在围绕玻璃转变的冷却与加热循环中的热力学行为. 建立了焓弛豫谱, 展示了弛豫焓的基本特征, 并揭示了弛豫焓与其他相关参量之间的关联. 在实验上证实了非晶材料的玻璃转变与稳定晶相熔化过程的相似性. 通过建立弛豫谱与液体强弱性之间的关系, 展示了在达到动力学极限条件下体系发生玻璃转变的热力学特征.

参考文献

[1] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
[2] Richert R 2011 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 65
[3] Huang D, Simon S L, McKenna G B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 084907
[4] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
[5] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
[6] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
[7] Schönhals A, Kremer F, Schlosser E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 999
[8] Rivera A, León C, Varsamis C P E, Chryssikos G D, Ngai K L, Roland C M, Buckley L J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 125902
[9] Hu L, Yue Y 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15001
[10] Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, Wang L M, Ngai K L 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 735
[11] Paluch M, Roland C M, Pawlus S, Ziolo J, Ngai K L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 115701
[12] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer Science & Business Media) p306
[13] Richert R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 085702
[14] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
[15] Kudlik A, Tschirwitz C, Benkhof S, Blochowicz T, Rössler E 1997 *Europhys. Lett.* **40** 649
[16] Luo P, Li Y Z, Bai H Y, Wen P, Wang W H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 175901
[17] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z, Chen D T N, Yunker P J, Henkes S, Brito C, Dauchot O, Saarloos W V, Liu A J, Yodh A G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501
[18] Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10386
[19] Hodge I M 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **169** 211
[20] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
[21] Hodge I M 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **202** 164
[22] Angell C A 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **131** 13
[23] Kauzmann W 1948 *Chem. Rev.* **43** 219
[24] Sakka S, Mackenzie J D 1971 *J. Non-Cryst. Solids* **6** 145
[25] Wunderlich B 1960 *J. Phys. Chem.* **64** 1052
[26] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys* **43** 139
[27] Bestul A B, Chang S S 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 3731
[28] Gutzow I, Hench D K L L, Freiman S W 1971 *Advances in Nucleation and Crysallization in Glasses* (American Ceramic Society) p116
[29] Gutzow I, Dobreva A 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **129** 266
[30] Simha R, Boyer R F 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 1003
[31] Angell C A, Sichina W 1976 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279** 53
[32] Angell C A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 1
[33] Wang L M, Angell C A, Richert R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 074505
[34] Wang L M, Richert R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064201
[35] Qin Q, Mckenna G B 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 2977
[36] Privalko V P 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 3307

[37] Chen Z M, Li Z J, Zhang Y Q, Liu R P, Tian Y J, Wang L M 2014 *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **37** 1
[38] Angell C A, Klein I S 2011 *Nature Phys.* **7** 750
[39] Defay R, Bellemans A, Prigogine I 1966 *Surface Tension and Adsorption* (London: Longmans) p432
[40] Wang L M, Liu R, Wang W H 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 164503
[41] Rao C N R, Rao K J 1977 *Phase Transitions in Solids* (New York: McGraw-Hill) p115
[42] Swallen S F, Kearns K L, Mapes M K, Kim Y S, McMahon R J, Ediger M D, Wu T, Yu L, Satija S 2007 *Science* **315** 353
[43] McKenna G B 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3820
[44] Wang L M, Velikov V, Angell C A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10184
[45] Chen Z M, Zhao L R, Tu W K, Li Z J, Gao Y Q, Wang L M 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **433** 20
[46] Prigogine I, Defay R 1954 *Chemical Thermodynamics* (London: Longmans) p543
[47] Moynihan C T, Gupta P K 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **29** 143
[48] Gutzow I S, Mazurin O V, Schmelzer J W P, Todorova S V, Petroff B B, Priven A I 2011 *Glasses and the Glass Transition* (New Yorlk: John Wiley & Sons) p128
[49] Tool A Q 1946 *J. Am. Ceram. Soc.* **29** 240
[50] Narayanaswamy O S 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 491
[51] Angell C A, Wang L M 2003 *Biophys. Chem.* **105** 621
[52] Badrinarayanan P, Zheng W, Li Q, Simon S L 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2603
[53] Duvvuri K, Richert R 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 4414
[54] Angell C A 2008 *MRS Bull.* **33** 544
[55] Molinero V, Sastry S, Angell C A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 075701
[56] Echeverria I, Su P C, Simon S L, Plazek D J 1995 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **33** 2457
[57] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
[58] Naumis G G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172202
[59] Naumis G G, Flores-Ruiz H M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094203
[60] Kato H, Chen H S, Inoue A 2008 *Scripta Mater.* **58** 1106
[61] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251902
[62] Wang W H, Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang R J 2003 *J. Mater. Res.* **18** 2747
[63] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
[64] Deb S K, Wilding M, Somayazulu M, Mcmillan P F 2011 *Nature* **414** 528
[65] Kechin V V 2001 *Phys. Rev. B* **65** 052102
[66] Svenson M, Thirion L, Youngman R, Mauro J C, Bauchy M, Rzoska S J, Bockowski M, Smedskjaer M M 2016 *Front Mater.: Glass Sci.* **3** 00014
[67] Tonkov E Y, Ponyatovsky E G 2004 *Phase Transformations of Elements under High Pressure* (United States of America: CRC Press) pp172
[68] Voigtmann T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 095701
[69] Drozd-Rzoska A 2005 *Phys. Rev. E* **72** 041505
[70] Li P F, Gao P, Liu Y D, Wang L M 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 754
[71] Shadowspeaker L, Busch R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2508
[72] Turnbull D 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 1022
[73] Thompson C V, Spaepen F 1979 *Acta Metall.* **27** 1855
[74] Mondal K, Chatterjee U K, Murty B S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 671
[75] Inoue A, Takeuchi A 2002 *Mater. Trans.* **43** 1892
[76] Angell C A 1997 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **102** 171
[77] Angell C A, Smith D L 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 3845
[78] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, Kelton K F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 185901
[79] Fecht H J, Perepezko J H, Lee M C, Johnson W L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 4494
[80] Busch R, Kim Y J, Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4039
[81] Zaitsev A I, Zaitseva N E, Alekseeva Y P, Kuril'chenko E M, Dunaev S F 2003 *Inorg. Mater.* **39** 816
[82] Tanaka H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 678

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Enthalpy relaxation studies of memory effect in various glass formers in the vicinity of glass transition*

Jin Xiao Wang Li-Min†

(*State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

(Received 12 June 2017; revised manuscript received 28 June 2017)

Abstract

The glass is in a non-equilibrium state in nature, and relaxation might occur towards the equilibrium state at a certain temperature. When heating a quenched glass, relaxation can be resolved as temperature approaches to the glass transition, and further heating leads to enthalpy recovery as the system turns into an equilibrium supercooled liquid. The released energy involving the relaxation relative to the original quenched state is, in magnitude, identical to the gained energy in enthalpy recovery, showing a memory effect. In this paper, we discuss the enthalpy behaviors involved in a cooling and reheating cycle around the glass transition in various glass forming systems such as oxides, metal alloys, and small molecular systems. The cooling and heating rates are fixed to be −/+ 20 K/min with the related cooling and heating heat capacity curves being determined. It is found that the relaxation enthalpy involved in the cooling/heating cycles is closely related to the enthalpy of fusion for the glass forming materials, and the basically linear correlation implies the similarity between the glass transition and melting behaviors with regard to the atomic rearrangements involved in the relaxation and solidification processes. The determining of the cooling and heating heat capacity curves also helps establish the enthalpy relaxation/recovery spectra of various glasses, and the symmetry of the spectrum is associated with the fragility of glass-forming material. For the material of low or medium fragilities, the symmetry of the enthalpy relaxation spectrum is observed to be somehow dependent on the fragility, while for the high fragility glass, the symmetry keeps almost constant. The dependence of fragility on the glass transition thermodynamics is also discussed, and low melting entropy and high fragility are shown to reduce effectively the liquid-crystal Gibbs free energy difference. Using the correlation between the relaxation enthalpy and kinetic fragility reported in our previous studies, the glass transition thermodynamics for the case of the most fragile glass with $m = 175$ is evaluated, especially compared with the second phase transition of thermodynamics. The results provide a new understanding of the thermodynamics of the relaxation in glassy material and the glass transition.

Keywords: glass transition, relaxation, fragility

PACS: 64.70.Q–, 64.70.pm, 77.22.Gm **DOI:** 10.7498/aps.66.176406

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856805), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474247), and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2014203260).

† Corresponding author. E-mail: limin_wang@ysu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

熵在非晶材料合成中的作用

李蕊轩　张勇

Entropy and glass formation

Li Rui-Xuan　Zhang Yong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 177101 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.177101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.177101
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

源于非晶合金的透明磁性半导体
Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys
物理学报.2017, 66(17): 177102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.177102

基于表面势的氢化非晶硅薄膜晶体管直流特性研究
DC characteristic research based on surface potential for a-Si:H thin-film transistor
物理学报.2012, 61(23): 237104　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237104

非线性强度任意二聚的非线性链的透射性质
Transport properties of nonlinear chains with random dimer nonlinearity parameters
物理学报.2012, 61(17): 177103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177103

退火态 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金在轧制过程中的自由体积演化
Free volume evolution of pre-annealed $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass during rolling
物理学报.2012, 61(8): 087102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.087102

专辑: 非晶物理研究进展

熵在非晶材料合成中的作用*

李蕊轩 张勇†

(北京科技大学, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 6 月 21 日收到修改稿)

熵作为系统的状态函数, 对于真实物质体系而言是一个极为重要的物理量. 在非晶态合金的制备过程中最具代表性的指导原则有“混乱原理”和井上三原则, 二者皆与熵有着紧密的联系. 在过去很长一段时间内, 这些经验准则指导了大量新型非晶体系的发现, 但近些年的实验结果对这些理论提出了质疑. 除组元数目之外, 还有其他尚待研究的因素也影响着合金体系的玻璃形成能力. 本文总结了玻璃转变过程中熵在热力学条件、动力学条件和结构条件中所扮演的角色, 阐述了其对玻璃形成能力产生的或正或反的影响. 特别是对近几年发展起来的高熵非晶体系的研究有助于开发出临界尺寸更大的非晶合金, 也有助于进一步探索多组元合金和非晶形成能力之间的关系.

关键词: 熵, 非晶形成能力, 高熵非晶, 块体非晶

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 78.55.Qr **DOI:** 10.7498/aps.66.177101

1 引 言

20 世纪 30 年代初, 通过多次蒸发沉积实验, 德国物理学家 Kramer [1] 制备出了 Sn 的非晶态金属薄膜, 这是人类首次发现非晶态金属. 1952 年, Turnbull 通过水银过冷实验总结得出提高冷却速度可以使得金属熔体达到远离平衡态的深过冷温度区间而不发生结晶, 冷却速度越快这一现象越明显; 随后他又提出, 对于任何成分的金属熔体, 只要冷却速率足够快, 都可以以一种无扩散的方式凝固而形成玻璃 [2]. 因此, 在这一领域, Turnbull 是公认的非晶合金的理论奠基人. 1960 年, 这一猜想得到证实, 加州理工学院的 Duwez 及其团队 [3] 利用冷却速率高达 10^6 K/s 的快冷技术制备出了厚度仅有 20 μm 的 $Au_{75}Si_{25}$ 非晶合金样品, 这是史上第一次用人工的方法得到的真正意义上的非晶合金. 然而, 传统合金体系的玻璃形成能力通常较弱, 必须通过极高的冷却速率来满足制备需求, 这在很大程度上阻碍了金属玻璃的进一步发展.

人们并未停下探索未知世界的脚步, 研究人员一直以来尝试各种办法制备更大尺寸的非晶态合金. 20 世纪 60 年代末, 陈鹤寿 [4] 研究了钯基合金体系的玻璃形成能力, 第一次制备出直径为毫米级的 Pd-Cu-Si 金属玻璃棒. 1989 年, 日本东北大学的井上明久等 [5,6] 采用非贵金属元素制备出毫米级金属玻璃 Mg-Cu-Si 和 La-Al-Ni. 随后性能优良的 Zr, Zn, Cu, Sr, Ti 等非晶体系也相继问世 [7−9], 其临界尺寸均超过了 1 mm, 对制备条件的要求不再苛刻. 此后, 三维尺度在毫米量级的金属玻璃被称为块体金属玻璃 (bulk metallic glass, BMG). 20 世纪 90 年代初, Greer 提出“混乱原理”, 在这一原理的启迪下, 日本和美国的两个课题组几乎同时制备出多组元的块体金属玻璃, 临界尺寸达到厘米级, 并将临界冷却速率减小至 1 K/s [10−14]. 井上明久在实践的基础上不断归纳总结出块体非晶合金的形成规律, 提出了高玻璃形成能力的合金体系应该遵守三个准则: 1) 合金体系由至少三个元素组成; 2) 3 个主要的组成元素必须具有足够大的原子尺

* 国家自然科学基金 (批准号: 51471025, 51671020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: drzhangy@ustb.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

寸差; 3) 组成的组元之间应当存在较高的混合放热值. 在这以后, 块体非晶的发展迎来高峰期, 相继制备出了不同成分的块体金属玻璃.

然而, 2004 年 Cantor 等 [15] 基于实验结果对 Greer 的混乱原理提出质疑, 他最多合成了含有 20 种金属元素的合金体系, 但对这些合金进行铸造和熔融纺丝都不能获得非晶态结构, 因此他指出混乱原理并不能完全描述非晶态结构形成的规律, 其他因素也发挥着重要作用.

在统计物理中, 熵 (S) 是一个用来描述体系混乱程度的物理量, 其表达式为

$$S = k \ln \Omega, \tag{1}$$

其中 Ω 为在宏观态中包含微观态的总数, k 为玻尔兹曼常数. 在热力学中, 克劳修斯则给出在可逆过程中熵的变化:

$$\mathrm{d}S = \delta Q/T, \tag{2}$$

其中 δQ 是在此过程中体系与外界所交换的热量.

一般而言, 一个真实的物质体系的熵包括构型熵 S_{con}, 振动熵 S_{vib}, 电子熵 S_{elec} 和磁性熵 S_{mag}, 因此,

$$S = S_{\mathrm{con}} + S_{\mathrm{vib}} + S_{\mathrm{elec}} + S_{\mathrm{mag}}. \tag{3}$$

在金属和合金体系的总熵中, 电子熵和磁性熵所占比例一般很小. 因此, (3) 式可简化为

$$S = S_{\mathrm{con}} + S_{\mathrm{vib}}. \tag{4}$$

一般而言, 金属玻璃样品在恒压条件下制备, 因此用吉布斯自由能 ($G = H - TS$) 来描述、判断整个过程是非常方便的. 随着吉布斯自由能不断减小, 描述微观状态的熵 S 和描述体系内能的焓 H 将协同作用, 在不同的温度范围内, 二者应该有着分明的主次关系. 本文突出强调熵在整个玻璃转变过程中所起的作用, 同时阐述了其在近些年新发展的高熵金属玻璃中的地位.

2 非晶形成的热力学条件

过冷液体的晶化包括两个方面: 一是晶核的形成, 涉及固-液两相的自由能差和二者界面能的相对关系, 与构型熵和振动熵密切相关; 二是晶核的长大, 涉及原子的扩散能力. 当温度低于熔点 T_{m} 时, 合金熔体进入过冷液相区, 随着温度进一步降低, 过冷度逐渐增大, 此时, 从过冷液体到晶态固体的相变驱动力亦逐渐增大, 形核临界半径逐渐减小, 这意味着形核愈来愈容易, 但是原子的扩散随着温度的降低而变得困难, 晶核的长大被抑制. 因此, 通常在某一温度区间形核与生长能够相互妥协而大大缩短晶化时间, 即在这一最优温度区间, 既能形核又能使晶核快速长大. 从形成金属玻璃的角度来看, 一方面要尽量缩短熔体在这一温度区间所停留的时间, 另一方面要延长晶化时间. 前者与冷却速率有关, 主要取决于实验手段、样品尺寸和合金本身的导热能力, 后者则与合金相变驱动力、固液两相界面能和原子的扩散系数相关. 从凝固形核角度考虑, 在过冷液体中能够稳定存在的临界形核半径 r_{c} 为

$$r_{\mathrm{c}} = \frac{2\sigma}{\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}}}, \tag{5}$$

其中 $\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}}$ 为液固两相的自由能差, σ 为两相界面能. 那么, 形成此晶核所需的临界能量 E_{c} 为

$$E_{\mathrm{c}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}}^2}. \tag{6}$$

显而易见, 临界半径 r_{c} 越大, 临界能量 E_{c} 越大, 晶化越不容易发生, 也即越容易形成玻璃态. 要想获得较大的临界能量, 增加玻璃形成能力, 就要减小固液两相之间的自由能差.

根据 Thompson 提出的凝固过程中固液两相自由能差的公式:

$$\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}} = \Delta S_{\mathrm{f}} \Delta T \frac{2T}{T_{\mathrm{m}}+T}, \tag{7}$$

其中 ΔT 表示过冷度, ΔS_f 表示熔化熵, 也就是固液两相在熔点附近的熵值差. 由 (7) 式可知过冷度越大, 固液两相吉布斯自由能差 $\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}}$ 越大, 此时容易形成晶体. 但如果减小固液两相之间的熵值差 ΔS_{f}, 就会使 $\Delta G_{\mathrm{l\text{-}s}}$ 减小, 在这种情况下就更容易形成非晶体.

相对于晶态固体, 合金的过冷熔体因为其能量更高, 原子分布更加混乱, 所以液态的熵值通常较大. 在液体状态中, 因为原子处于较高能量状态, 可以认为由温度主导的振动熵对总熵的贡献较大, 而较大的原子间距使得构型熵的作用很小, 所以液态时多组元合金和单质金属的熵值相差无几. 当温度降低, 熔体凝固后, 原子基本被限制在平衡位置附近, 振动熵大大减小, 而构型熵在总熵中所占比例增大, 因此多原子排列组合的构型使得构型熵的作

用在竞争中更明显, 即多组元合金的熵比单组元金属的熵高得多. 就此意义而言, 在多组元合金中液固两相熵值差减小, 凝固过程中的某一瞬时中, 熔体中的原子排布状态就与液态中的原子排布状态更为接近, 此时过冷液体和结晶相的吉布斯自由能差 $\Delta G_{\text{l-s}}$ 较小, 所以就有利于非晶的形成, 即多组元高熵合金体系的非晶形成能力更强, 如图 1 所示.

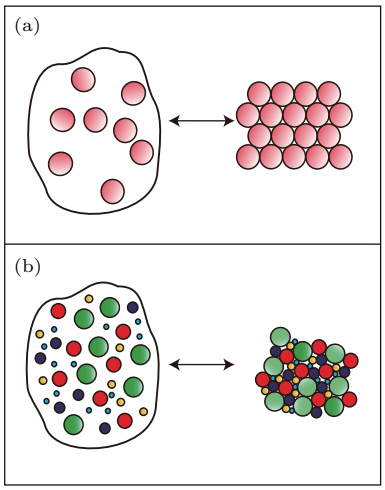


图 1 (a) 总熵值较小; (b) 总熵值较大的合金体系液固两相原子的排布状态

Fig. 1. The atomic arrangement of liquid and solid phases in (a) low-entropy alloy, (b) high-entropy alloy.

由剑桥大学的 Greer 提出的“混乱原理”在很长一段时间内指导了大量高玻璃形成能力的合金体系的发现, 即合金组元越多, 玻璃形成能力越强. 这就是基于热力学条件下熵对非晶形成过程的促进作用. 在熵的玻尔兹曼定义式中, N 种元素组成的理想熔体的构型熵可以表达为

$$S_{\text{con}} = -R\sum_i c_i \ln c_i, \tag{8}$$

其中 c_i 表示原子分数, R 表示理想气体常数. 假设当合金为等原子比时, 各元素的原子分数都相等, 也就是说 $c_i = 1/N$, 因此

$$S_{\text{con}} = R\ln N, \tag{9}$$

即组元越多, 混合熵越高. 尽管“混乱原理”没有直接说明各原子的相对含量, 但表示了多组元和高混合熵对非晶态形成的促进作用.

非晶态是一种亚稳态, 无时无刻不在趋向稳定态, 如最初合成的 $Au_{75}Si_{25}$ 非晶态薄膜只能在室温下存在几个小时. 因此, 形成非晶除了要提高熔体冷却过程中的玻璃形成能力之外, 还要提高非晶相的稳定性. 研究表明, 非晶的稳定性与其玻璃形成能力密切相关[10], 具有高稳定性的非晶态体系通常具有高的玻璃形成能力和宽的过冷液相区.

所以从热力学上讲, 可以通过熵值的增加来提高玻璃形成能力和非晶的稳定性. 也就是说增加熵值有利于非晶的形成.

3 非晶形成动力学条件

从热力学上讲, 大过冷度下相变驱动力极大, 过液体变得极不稳定. 但是热力学只是非晶形成的必要条件, 动力学对非晶的形成和抑制晶化也至关重要. 单组元金属的晶化是一个同素异型转变, 没有成分的变化, 再加上金属键无方向性, 原子只需要在近程调整位置即可晶化, 所以此类晶化过程几乎无法抑制. 而对于二元甚至多元合金, 结晶相和液相成分差别大, 又有多相竞争生成, 晶化的形核和生长需要原子做长程运动, 因此晶化过程容易从动力学上被抑制, 有利于非晶态合金的生成.

形成非晶是一个避免非均匀形核和推迟均匀形核的过程, 这一过程可以通过控制两个方面来实现, 即提高冷却速度和改变合金体系.

根据非晶态合金形成的动力学原理, 对于给定的合金熔体, 当温度降至熔点 T_{m} 以下时, 它可以通过两种途径凝固 (如图 2 所示): 当冷却速度 $R < R_{\text{c}}$ (如 R_1) 发生晶化转变, 需要形核与长大过程; 而当 $R > R_{\text{c}}$ (如 R_2) 时, 形核和长大过程没有充分的时间, 熔体进入过冷状态, 随着温度的进一步降低, 液体黏度将会逐渐升高到 10^{12} Pa·s, 或者弛豫时间达到 10^2 s. 此时, 粒子在有限的时间内很难改变位置形成新的构型, 从而导致体系偏离平衡态, 最终进入了非晶态.

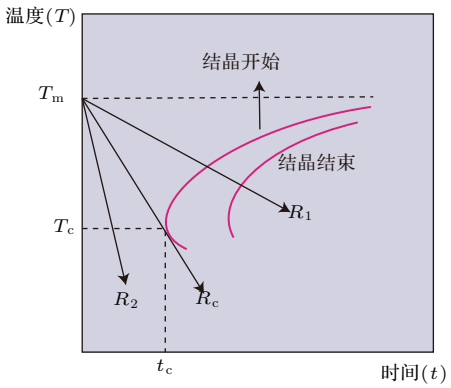


图 2 过冷液体连续冷却转变曲线

Fig. 2. TTT curves of the supercooled liquid.

最初使用提高冷却速度的方法获得非晶, 当冷却速度高于鼻尖温度所对应的冷却速度, 就能抑制非均匀形核并阻止晶核长大. 加州理工学院的Duwez及其同事获得的$Au_{75}Si_{25}$非晶合金样品就是利用冷却速度达到10^6 K/s的快冷技术制备成的. 后来发展的甩带法等制备非晶条带的技术也是依照这一原理.

现在, 通过调整合金体系成分可以在较低冷却速度下获得大块非晶. 从晶核生长方面看, 如果晶核长大过程中熔体的黏度较大, 原子扩散能力就差, 在凝固时原子就不容易长程扩散从而进行形核、长大, 这时就容易克服热力学熵的阻力而获得非晶形成的动力学优势, 得到原子排列混乱的、短程有序的非晶体.

熵和黏度的关系使其对于非晶的形成和稳定非常重要, 液体的构型熵和黏滞系数η的关系可用Adam-Gibbs模型描述:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{TS_{\rm con}}\right), \tag{10}$$

其中A为常数, η_0为一个大气压下的参考动力学黏滞系数. 可见, 构型熵越高, 熔体的黏滞系数越低. 熔体的流动在微观上可以理解为原子排布的一个构型向另一个构型的转变, 这一转变越容易、进行的速度越快, 熔体的流动性越好、黏度就越小. 当熔体的构型熵增加, 也就是熔体中原子可能存在的构型数目增加时, 不同构型之间的转变就会变得容易, 因而使得熔体流动性增强, 黏度减小. 再根据Stokes-Einstein关系描述的液体的黏度和有效扩散系数的关系

$$D_{\rm eff} = \frac{kT}{3\pi\eta a}, \tag{11}$$

其中a为原子间距, η表示液体的黏滞系数. 熔体黏滞系数的降低导致扩散系数增大, 原子充分扩散和重新排列的机会增大, 原子长程扩散使得晶核形成和长大的可能性增大, 此时倾向于形成有序的金属间化合物, 而不是非晶体.

因此, 从非晶形成的动力学条件上讲, 高熵合金体系的玻璃形成能力较差.

4 非晶形成的结构条件

在构型熵中还包含错配熵S_σ, 通常使用标准化错配熵$S_\sigma/k_{\rm B}$来描述体系中原子的错配度, 反映体系中弹性能的大小. 大量玻璃形成体系的计算表明, 随着$S_\sigma/k_{\rm B}$的增加, 混合焓$\Delta H_{\rm mix}$减小, 较大的错排度使得原子倾向于混乱随机排列, 原子间应力就较大, 从而使得有序相不稳定, 易于表现出无序排列的非晶结构. 例如将原子尺寸很小的铍元素加入锆基合金中将大幅提高玻璃形成能力. 错配熵的大小可能还与晶化相复杂程度相关. 单质硅等非金属元素结晶态下共价键的旋转, 使得它比由金属键结合的单质金属复杂程度要高, 所以单一组元的Si, Sn等比单质金属更容易形成非晶, 以此类比至多组元合金中, 随着S_σ的增加, 我们可以认为晶化相由于原子相差较大而变得更加复杂, 此时即使在过冷液体中原子扩散速率很快, 也不容易发生结晶. 因此, 可以使用错配熵值来预测玻璃形成能力, 高的玻璃形成能力的合金体系$S_\sigma/k_{\rm B}$临界值是0.1, 而非晶体系中的平均值可以达到0.33[16].

已有计算表明$S_\sigma/k_{\rm B}$~$(\delta/22)^2$[17], 可见错排熵与原子尺寸差δ有关, 原子尺寸差越大, 错排熵越大. 从非晶形成的结构条件来看, 错排熵的提高有利于非晶形成能力的提高, 这也与井上经验准则中要求的"组成元素之间必须具有足够大($>12\%$)的原子尺寸差"相一致.

除错排熵外, 还可以将与原子尺寸和原子堆垛比率有关的结构因素导致的熵值的变化统一归结成$S_{\rm E}$, 这相当于实际硬球混合模型与理想固溶体的差, 此时总熵等于构型熵加由结构因素导致的额外构型熵, 即$S = S_{\rm con} + S_{\rm E}$. 计算表明, 在能够形成非晶相的合金体系中, 随着原子堆垛比率的增加, $S_{\rm E}$的值明显增大, 而在固溶体体系中$S_{\rm E}$的值相对较小[18].

因此, 不管是用S_σ或是$S_{\rm E}$衡量结构因素, 均表现为熵值越大, 非晶形成能力越强.

5 高熵非晶

根据最初的非晶形成"混乱原理"和井上三原则, 由多组元的等原子比或近等原子比金属元素组成的合金体系可能具有优良的非晶形成能力. 台湾清华大学Yeh等[19]于2004年首次提出高熵合金的概念. 高熵合金是具有5种及5种以上等原子比成分的合金体系, 它表现出四大突出效应: 高混合熵效应, 迟滞扩散效应, 晶格畸变效应和鸡尾酒效应. 人们一开始认为, 从已有的非晶形成理论方面讲,

高熵合金天然满足多组元的要求, 且近等原子比的成分使得溶质溶剂的区分并没有那么明显, 复杂的成分使得凝固瞬间满足晶体相的成分的形成要求比较困难, 严重的晶格畸变和迟滞扩散效应阻碍了原子扩散, 所以高熵合金体系理论上存在形成非晶相的倾向. 但是实验证明, 高熵合金通常会形成以简单的面心立方或体心立方为主的固溶体结构. 因为高熵效应在玻璃形成过程中多面性的影响, 高熵合金的玻璃形成能力并没有人们期待的那么大.

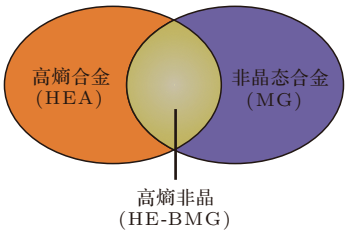


图 3 高熵非晶的概念图

Fig. 3. A concept map of high-entropy-glass.

如图3所示, 高熵非晶是高熵合金和非晶态合金集合的交集. 2011年, 汪卫华课题组[20]第一个提出了这一概念并制备出了块体$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$高熵非晶, 它具有极低的玻璃转变温度并能在室温下表现出类似于高分子的热塑性变形行为. 接着, Takeuchi等[21]首次制备出了同时含有金属和非金属元素的高熵非晶$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$. 此后, 人们又开发出多种具有良好性能的高熵非晶体系. 如具有良好生物相容性的$Ca_{20}Mg_{20}Zn_{20}Sr_{20}Yb_{20}$[22], 提高了移植生物体内的降解性; $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(P_xC_{0.8-x}B_{0.2})_{25}$具有良好的软磁性能[23], 矫顽力仅为1.2 A/m; GeNbTaTiZr具有良好的热稳定性, 在750 °C经1 h退火后仍能保持非晶态结构[24]. 表1总结了到目前为止发现的所有高熵非晶. 一开始人们希望通过替换或增加周期表中的同族或化学性质相近的元素, 由已有的非晶形成能力强的体系获得高熵非晶体系, 如高熵非晶$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$和$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$分别是由已有的非晶合金体系$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$和$Zr_{41.2}Ti_{13.9}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$通过相似元素替换满足等原子比要求而实现的. 替换后合金体系熵值增加, 但这并不表示玻璃形成能力也会增加, 相反, 实验证明玻璃形成能力在替换元素后大大减小. 如$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$体系临界直径为25 mm, 而高熵非晶$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$[21]的临界直径只有10 mm. $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$[25]体系非晶的临界直径仅为3 mm, 虽然经过研究添加Hf后可以提高玻璃形成能力, $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}(Cu_{7.5}Ni_{12.5})$的临界直径也只能增加至30 mm[26]. 可见已有的高熵非晶体系玻璃形成能力都不高, 所以最佳的非晶形成体系并不一定适用于高熵范围.

表 1 目前为止发现的高熵非晶

Table 1. High-entropy-glass systems discovered till now.

高熵非晶	临界尺寸/mm	时间	参考文献
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}(Li_{0.55}Mg_{0.45})_{20}Zn_{20}$	3	2011	[20]
$Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$	10	2011	[21]
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{20}$	5	2011	[27]
$Sr_{20}Ca_{20}Yb_{20}Mg_{20}(Zn_{0.5}Cu_{0.5})_{20}$	5	2011	[27]
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$	3	2013	[25]
$Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$	15—20	2014	[26]
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}M_{20}(M$ = Fe, Co, Ni)	1	2015	[28]
$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$	12	2015	[29]
$Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B_{0.7}Si_{0.3})_{25}$	1.5	2015	[30]
$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}(Cu_{7.5}Ni_{12.5})$	30	2015	[31]
$Ge_{20}Nb_{20}Ta_{20}Ti_{20}Zr_{20}$	thin film	2016	[24]
$B_{20}Nb_{20}Ta_{20}Ti_{20}Zr_{20}$	thin film	2016	[32]
$Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}$(P, C, B) $_{25}$	1	2017	[23]

2008年, 北京科技大学张勇等[33]总结了多组元合金体系的相形成规律. 多组元合金形成固溶体相或者非晶相由固有原子尺寸差δ和化学混合焓$\Delta H_{\rm mix}$共同决定. 定义原子尺寸分散度和混合焓分别为

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}, \tag{12}$$

其中$\bar{r}=\sum_{i=1}^{n} c_i r_i$, c_i和r_i分别是第i个组元的原子百分比和原子半径.

$$\Delta H_{\rm mix} = \sum_{i=1, i\neq j}^{n} c_i c_j \Omega_{ij}, \tag{13}$$

其中$\Omega_{ij}=4\Delta H_{\rm mix}^{\rm AB}$, $\Delta H_{\rm mix}^{\rm AB}$是二元液态等原子合金的混合焓. 当$\delta$足够大或者$\Delta H_{\rm mix}$是足够大的负数时, 就倾向于形成非晶相[34]. 在较负的$\Delta H_{\rm mix}$下, 除了可能形成非晶相外, 还可能形成长程有序的金属间化合物, 此时需要考虑影响原子排布的构型熵$S_{\rm con}$, 也有文献将构型熵称作混合熵, 用$\Delta S_{\rm mix}$表示. 绘制$\Delta H_{\rm mix}$-δ图和$\Delta S_{\rm mix}$-δ图, 可以发现非晶相的形成区域为$\delta \geqslant 9$, $-49 \leqslant \Delta H_{\rm mix} \leqslant -5.5$ (kJ/mol), $7 \leqslant \Delta S_{\rm mix} \leqslant 16$ (J/(K·mol)), 也就是说, 当所涉及的合金成分参数落在这一范围内时, 多组元合金才会形成非晶. Li等[23]通过计算证实12种已有的高熵非晶体系的参数均落在这一范围内, 这间接证明了这一预测的准确性.

6 结 论

非晶态结构的形成是熔体冷却过程中多相竞争、形核长大过程被充分抑制的结果, 这一过程的影响因素多且复杂. 从熵的角度讲, 它对非晶形成的作用具有多面性, 如图4所示. 从非晶形成的热力学条件和结构条件而言, 熵值的增加通过分别作用于固液两相自由能差和原子尺寸差而使玻璃形成能力提高, 但从动力学条件而言, 熵值增加会使黏度减小, 因而使玻璃形成能力降低. 所以, 单纯基于多组元高混合熵的“混乱原理”并不能完全描述玻璃形成能力, 多组元高熵合金在不同条件下可以形成固溶体、金属间化合物或非晶相, 高熵非晶只是其中的一部分, 只有满足由原子尺寸差、混合焓和混合熵限定的成分区域才能形成非晶相. 对高熵非晶体系的研究有助于进一步探索多组元合金和非晶形成能力之间的关系, 从而进一步提高非晶形成能力.

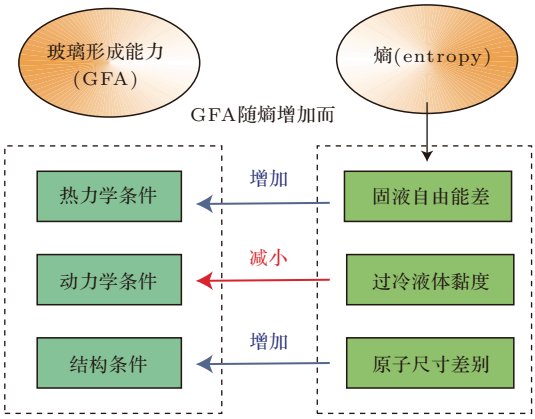


图4 熵在非晶形成过程中的多方面作用

Fig. 4. A schematic about the influence on glass forming ability by entropy.

感谢日本东京大学王建国博士的有益建议和讨论.

参考文献

[1] Kramer J 1934 *Annln. Phys.* **19** 37
[2] Johnson W L 1986 *Prog. Mater. Sci.* **30** 81
[3] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
[4] Chen H S 1974 *Acta Metall.* **22** 1505
[5] Inoue A, Kato A, Zhang T, Kim S G, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 609
[6] Inoue A, Kita K, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 722
[7] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 177
[8] Jiao W, Zhao K, Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1867
[9] Li H F, Zhao K, Wang Y B, Zheng Y F, Wang W H 2012 *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* **100** 368
[10] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
[11] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
[12] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, Masumoto T 1992 *Mater. Trans. JIM* **33** 937
[13] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
[14] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohba K, Masumoto T 1993 *Mater. Trans. JIM* **34** 1234
[15] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A J B 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375–377** 213
[16] Takeuchi A, Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1372
[17] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K, Zhang W, Makino A 2013 *Entropy* **15** 3810
[18] Samaei A T, Mohammadi E 2015 *Mater. Res. Express* **2** 096501
[19] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299

[20] Zhao K, Xia X X, Bai H Y, Zhao D Q, Wang W H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 141913
[21] Takeuchi A, Chen N, Wada T, Yokoyama Y, Kato H, Inoue A, Yeh J W 2011 *Intermetallics* **19** 1546
[22] Li H F, Xie X H, Zhao K, Wang Y B, Zheng Y F, Wang W H, Qin L 2013 *Acta Biomater.* **9** 8561
[23] Li Y, Zhang W, Qi T 2017 *J. Alloy. Compd.* **693** 25
[24] Cheng C Y, Yeh J W 2016 *Mater. Lett.* **181** 223
[25] Ding H Y, Yao K F 2013 *J. Non-Cryst Solids* **364** 9
[26] Ding H Y, Shao Y, Gong P, Li J F, Yao K F 2014 *Mater. Lett.* **125** 151
[27] Gao X Q, Zhao K, Ke H B, Ding D W, Wang W H, Bai H Y 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 3557
[28] Huo J, Huo L, Men H, Wang X, Inoue A, Wang J, Chang C, Li R W 2015 *Intermetallics* **58** 31
[29] Zhao S F, Yang G N, Ding H Y, Yao K F 2015 *Intermetallics* **61** 47
[30] Qi T, Li Y, Takeuchi A, Xie G, Miao H, Zhang W 2015 *Intermetallics* **66** 8
[31] Zhao S F, Shao Y, Liu X, Chen N, Ding H Y, Yao K F 2015 *Mater. Design* **87** 625
[32] Cheng C Y, Yeh J W 2016 *Mater. Lett.* **185** 456
[33] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
[34] Guo S, Hu Q, Ng C, Liu C T 2013 *Intermetallics* **41** 96

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Entropy and glass formation*

Li Rui-Xuan Zhang Yong†

(*State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 21 June 2017)

Abstract

Entropy is a state function of the real physical system, which relates to the chaos of a system. During the long-term exploring glass-forming systems, many empirical rules are put forward, including "confusion principle" and three empirical rules.

Over a long period of exploring, many glass-forming alloys are developed based on those principles, while some questions have been raised in recent years based on the experimental results, because some other uncertain factors also have influence on the glass-forming ability (GFA) except a number of constituents, e.g., entropy. Greer claimed that in the "confusion principle" the higher the entropy value, the better the glass-formation ability will be, which does not accord with the recent experimental results.

The effects of entropy on the glass-formation ability are summarized from the viewpoints of thermodynamics, kinetics, and complexity of atomic structures. In the aspects of thermodynamics and structure, the increase of entropy has a positive effect on glass formation, while in kinetics, the influence is negative. From the viewpoint of thermodynamics, the increase of entropy leads to the decrease of the entropy difference between solid phase and liquid phase, and therefore, the difference in Gibbs free energy between these two phases decreases. At a certain time during solidification, compared with the low-entropy alloy, the high-entropy alloy in the solid phase has an atomic arrangement close to that in the liquid, and it is more likely to form the amorphous phase.

In the aspect of kinetics, the increase of entropy results in the decrease of the viscosity of the system according to the Adam-Gibbs equation. As a result, atoms diffuse easily in the system and the ordered-phase is more likely to form, which means that the glass-formation ability decreases with the increase of entropy. Furthermore, in the aspect of atomic structure, the increase of mismatch entropy relates to the big misfit degree between atoms, i. e. , the large atomic size difference. Atoms in the high-entropy alloy tend to distribute disorderly in the system, and therefore the stress between atoms increases. As a result, with the increase of the entropy, the ordered-phase becomes unstable and the GFA will be enhanced.

Furthermore, the high-entropy-glass is briefly reviewed and analyzed, which is a new system between high-entropy alloy and amorphous alloy. There have been many high-performance high-entropy-glass systems reported up to now. Researches about this unique system will contribute to developing some new amorphous alloys with excellent performances, and more importantly, to exploring the complex relationship between GFA and multicomponent alloys.

Keywords: entropy, glass-forming ability, high-entropy-glass, bulk metallic glass

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 78.55.Qr **DOI:** 10.7498/aps.66.177101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51471025, 51671020).

† Corresponding author. E-mail: drzhangy@ustb.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶合金的离子辐照效应

卞西磊　王刚

Ion irradiation of metallic glasses

Bian Xi-Lei　Wang Gang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 178101 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.178101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101
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

非晶纤维的制备和力学行为
Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers
物理学报.2017, 66(17): 178102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

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 synchrotronsmall angle X-ray scattering
物理学报.2017, 66(17): 176109　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

$Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12)块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究
Study of $Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation
物理学报.2014, 63(11): 118101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101

通过AC-HVAF方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析
Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray
物理学报.2014, 63(7): 078101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系
Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses
物理学报.2014, 63(5): 058101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金的离子辐照效应*

卞西磊 王刚†

(上海大学材料研究所, 微结构重点实验室, 上海 200444)

(2017 年 5 月 31 日收到; 2017 年 6 月 26 日收到修改稿)

非晶合金作为一种快速凝固形成的新型合金材料, 引起了材料研究者的极大兴趣. 微观结构上长程无序、短程有序的特征使其具有独特的物理、化学和力学性能, 在许多领域展现出良好的应用前景, 尤其是有望成为核反应堆、航空航天等强辐照环境下的备选结构材料. 本文深入探讨非晶合金的辐照效应, 主要讨论离子辐照对非晶合金微观结构、宏观力学性能以及其他物理化学性能的影响, 可为进一步理解非晶合金的微观结构和宏观力学性能之间的关系提供有效的实验和理论基础, 也可为非晶合金在强辐照环境下的服役性能预测提供实验依据, 对推进非晶合金这一先进材料的工程化应用具有重要的理论与实际意义.

关键词: 非晶合金, 离子辐照, 微观结构, 力学性能

PACS: 81.05.kf, 61.43.Dq, 62.20.F–, 61.80.Jh **DOI:** 10.7498/aps.66.178101

1 引 言

在核反应堆运行中, 其结构材料长期处在高温高压强中子辐照环境下, 对材料的结构和性能造成损伤. 强烈的辐射还能分解腐蚀性介质, 营造含有多种自由基的侵蚀环境, 提高了应力腐蚀的敏感性, 加快了材料的腐蚀. 因此, 材料的抗辐照性能直接决定着反应堆的安全运行和使用寿命[1]. 此外, 航天器长期在空间环境的运行过程中, 诸如电子、离子、γ 射线等太空辐射会对航天器材料以及电子设备等产生重要的影响, 甚至导致零部件失效而发生灾难性事故[2]. 因此寻找高性能的金属材料, 使之能够长久地安全应用于核反应堆、外太空等恶劣环境中, 是结构材料研究领域的最基础的问题之一.

自 20 世纪 90 年代初多组元成分非晶合金成功开发至今, 对非晶合金在成分体系、玻璃形成能力、微观结构、力学性能以及物理性能等方面的研究获得了巨大进展. 非晶合金是指结构类似于玻璃的无固定形态的金属或合金, 通过快速凝固技术而得到的一种新型金属合金材料[3–5]. 金属熔体来不及结晶形核, 固态合金保持了熔体状态下原子杂乱无序排列的结构, 故非晶合金又被人们形象地称为“被冻结的液体”[4]. 相对于传统金属材料, 非晶合金由于不含晶体缺陷, 表现出了较高的硬度、断裂韧度和屈服强度[6–8]. 因此, 非晶合金有望成为应用于强辐照环境下的备选材料.

为了拓宽非晶合金在核反应堆、航空航天等领域的应用, 开展非晶合金的辐照效应相关研究至关重要. 基于此, 本文深入探讨非晶合金的辐照效应, 主要讨论离子辐照对非晶合金的微观结构、宏观力学性能以及其他物理化学性能的影响, 从而进一步理解非晶合金的微观结构和力学性能之间的关系, 为推动非晶合金在离子辐照环境下的应用提供实验依据和理论基础.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856800) 和国家自然科学基金 (批准号: 51671120) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: g.wang@i.shu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

2 非晶合金的离子辐照效应

非晶合金的离子辐照效应是指离子与非晶合金的相互作用而引起非晶合金的微观结构、物理化学和力学性能的变化. 从热力学角度讲, 单个离子所涉及的能量仅为几个电子伏, 然而高能离子的能量为keV数量级, 甚至达到GeV级别. 当高能离子与固体材料相互作用时, 入射离子与原子发生碰撞而造成能量损失, 其能量损失主要是电子能量损失和核能量损失[1]. 电子能量损失是指入射离子与原子发生非弹性碰撞, 原子被激活并使得核外电子发生电离, 入射离子的部分能量转换为原子的内能. 电子能量损失可能造成绝缘体和半导体中空位和电子密度的改变, 从而影响材料的性能. 当入射离子与原子核发生弹性碰撞时, 会把部分能量传递给原子核, 因此而造成的能量损失称为核能量损失[1]. 对于非晶合金而言, 主要以核能量损失造成的结构缺陷和辐照损伤为主. 即入射离子与非晶合金中靶原子发生碰撞, 造成靶原子的离位, 产生大量的空位和间隙原子, 空位和间隙原子分离形成离位峰, 而离位峰周围的间隙原子动能较小, 会把自身的能量转换成热能, 大量间隙原子共同产生的热能形成热峰, 使得材料局部区域发生熔化, 热峰的温度快速下降导致非晶合金凝固, 其非晶相的结构发生改变, 从而影响了非晶合金的物理、化学和力学性能[1,9−11].

2.1 离子辐照对非晶合金微观结构的影响

由于没有晶界、位错等晶体缺陷, 非晶合金经离子辐照后, 其微观结构最明显的变化就是非晶相发生晶化转变. Klaumunzer等[12]研究了O, Ar, Ke离子辐照对$Pd_{80}Si_{20}$非晶合金的影响, 认为离子辐照对非晶合金具有剧烈的损伤, 能够表现出类似于传统晶体合金的缺陷、空位、团簇和辐照肿胀等行为. 最近Luo等[13]研究了300 keV Ar^+辐照对热稳定较好的$Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$非晶合金的影响, 结果如图1 (a)所示. 离子通量为1×10^{16} cm^{-2}时, 高分辨透射电镜(high resolution transmission electron micrograph, HRTEM)图片显示有直径约为5 nm的纳米晶体析出, 通过傅里叶变换(Fourier transformation, FT)和逆傅里叶变换(inverse Fourier transformation, IFT)发现晶体为完美的面心立方单晶体(图1 (b)和图1 (c)). 当离子通量增大到3×10^{16} cm^{-2}时, 晶化现象更明显且晶粒尺寸变大(见图1 (d)), 然而FT和IFT表明晶体中含有缺陷(图1 (e)和图1 (f)), 这说明离子辐照不仅能够诱导非晶转变成纳米晶, 还能造成析出的纳米晶产生晶格畸变[13]. 尽管从HRTEM结果发现了纳米晶的析出, 但是由于纳米晶的数量非常少, 故无法从X射线衍射图谱中探测到晶体相. Shao等[14]利用1 MeV Cu^+对$Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$非晶合金进行辐照, 认为离子辐照可以引入更多的自由体积, 加快了原子的运动能力, 从而造成了$Cu_{10}Zr_7$和$CuZr_2$纳米晶的析出(图1 (g)). 当$Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$非晶合金被能量为140 keV, 束流为2×10^{17} cm^{-2}的He^+辐照时, 纳米晶弥散分布在非晶相中, 晶化伴随着氦泡的产生, 氦泡之间较强的相互吸引作用和较高的运动能力促进了原子间发生弹性碰撞, 从而有利于晶化的发生[15,16]. 然而, 利用能量为170 keV的N^+辐照$Ti_{45}Cu_{40}Zr_5Ni_5Sn_5$非晶合金时, 非晶合金的结构在束流$5\times10^{15}$—$2\times10^{16}$ cm^{-2}之间均保持非晶态, 没有出现任何晶化现象[17].

最近, Bian等[18]研究了7 MeV的Xe^{26+}辐照对Zr基非晶合金结构的影响. 如图2 (a)所示, 微区X射线衍射(X-ary diffraction, XRD)结果表明, 在0—5 dpa范围内, 样品保持着完全非晶结构, 但是衍射峰峰位和半高宽(full width at half maximum, FWHM)发生了变化. 在0—1 dpa, 半高宽随辐照剂量的增加而增加, 表明非晶结构更加无序化, 5 dpa的半高宽稍微有点减小, 说明非晶相结构可能发生了无序到有序的转变. 衍射峰峰位随辐照剂量的增加而减小, 表明非晶相的平均原子间距变得越来越大, 即辐照造成了非晶合金的膨胀, 结果如图2 (b)所示. 根据Mayr等[9−11]的模型, 剧烈的原子核原子核碰撞产生位移级联和热峰, 级联中心就会形成富空位区域, 进而吸收足够多的能量使得局部发生熔化. 因此, 非晶合金在0.5 dpa离子辐照作用下, 能够在样品表面产生黏性流动, 从而在级联中心产生大量的缺陷, 比如自由体积, 因此结构更加无序[18]. 辐照剂量增加到1 dpa或5 dpa时, 尽管样品表面的黏性流动加强, 但是Xe^{26+}的热效应大幅提高, 造成非晶结构的破坏, 从而导致无序到有序的结构转变(见图2 (b)). 由此可见, 非晶相结构是否发生晶化强烈地依赖于入射离子的能量和非晶合金成分[13−25], 具体结果列于表1.

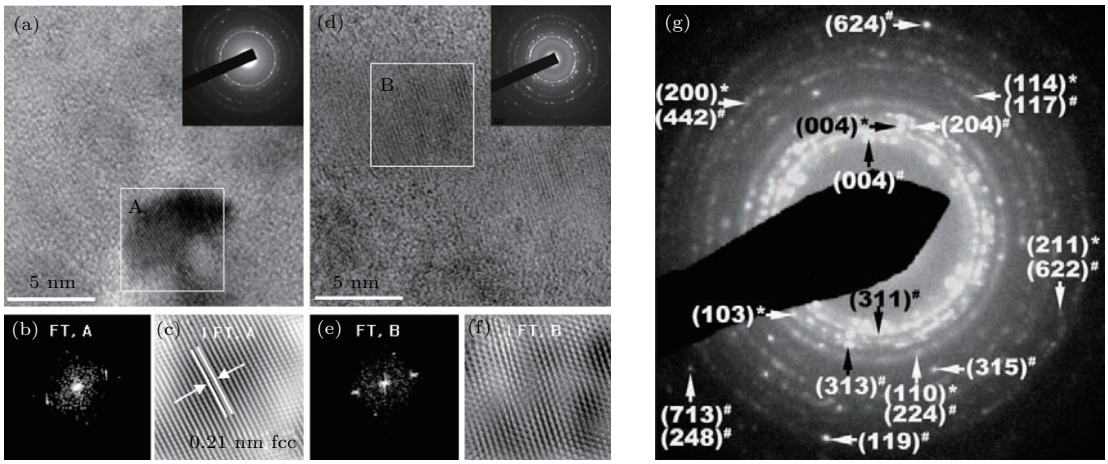


图 1 (a)—(f) Ar^{+} 辐照 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ 非晶合金的高分辨透射结果[13] (a) 辐射流量为 1×10^{16} cm^{-2} 时样品的 HRTEM 图像; (b), (c) A 区域的 FT 和 IFT 图像; (d) 辐射流量为 3×10^{16} cm^{-2} 时样品的 HRTEM 图像; (e), (f) B 区域的 FT 和 IFT 图像. (g) Cu^{+} 辐照 $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ 非晶合金的选区电子衍射花样, $Cu_{10}Zr_7$ (#), $CuZr_2$ (*)[14]

Fig. 1. (a)–(f) HRTEM images of Ar ionirradiated $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ glass[13]: (a) HRTEM image of the sample irradiated with a flux of 1×10^{16} cm^{-2}; (b), (c) FT and IFT patterns indexed by A in (a); (d) HRTEM image of the sample irradiated with a flux of 3×10^{16} cm^{-2}; (e), (f) FT and IFT patterns indexed by B in (d); (g) the selected area diffraction pattern of Cu ion irradiated $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ glass, the Miller indices correspond to crystalline $Cu_{10}Zr_7$ (#) and $CuZr_2$ (*) phases[14].

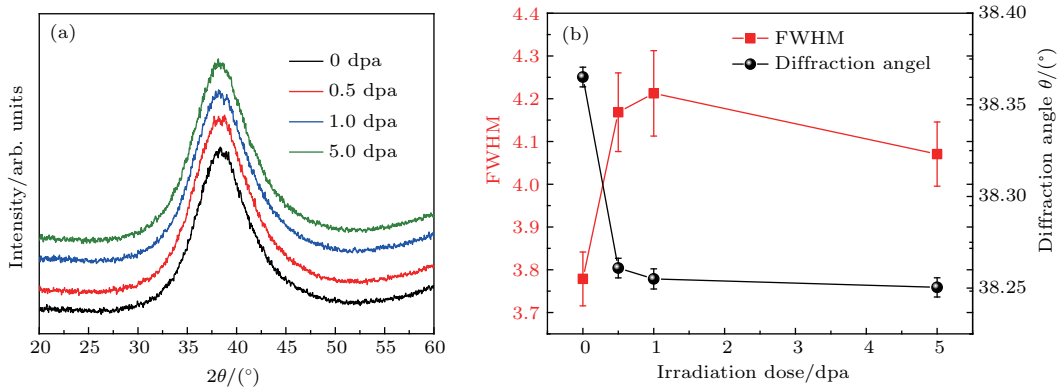


图 2 (a) 不同辐照剂量下 Xe^{26+} 辐照 $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ 非晶合金的微区 XRD 图谱; (b) 半高宽和峰位随辐照剂量的变化[18]

Fig. 2. (a) Mirco-area XRD patterns of the $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ metallic glass irradiated by Xe^{26+} at different dosages; (b) FWHM and peak position as a function of the irradiation dosage[18].

表 1 非晶合金离子辐照研究的汇总

Table 1. Summary of ion irradiation studies in bulk metallic glass.

非晶合金	离子类型	离子能量/keV	离子束流/cm^{-2}	晶化 (Y/N)
$Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ [13]	Ar^{+}	300	3×10^{15}—3×10^{16}	Y
$Ti_{45}Cu_{40}Zr_5Ni_5Sn_5$ [17]	N^{+}	170	5×10^{15}—2×10^{16}	N
$Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ [18]	Xe^{26+}	7000	1.65×10^{15}	Y
$Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ [15,16]	He^{+}	140	2×10^{17}	Y
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ [19]	Ni^{+}	3000	4.2×10^{13}—2×10^{14}	N
$Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ [14]	Cu^{+}	1000	1×10^{16}	Y
$Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$ [20]	Ni^{+}	1000	1×10^{16}	Y
$Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$ [21]	Xe^{5+}	18000	5×10^{9}	Y
$Fe_{73.5}Nb_{4.5}Cr_5Cu_1B_{16}/Fe_{90}Zr_7B_3$ [22]	Pb^{+}	5000000	1×10^{11}—2.3×10^{13}	Y
$Zr_{50.7}Al_{12.3}Cu_{28}Ni_9$ [23]	Ar^{+}	70	2×10^{15}—1.43×10^{16}	Y
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [24]	Ga^{+}	30	7×10^{14}—2×10^{15}	N
$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ [25]	Co^{+}	40	7×10^{16}	Y

关于非晶合金受到离子辐照产生晶化的原因, 目前还没有统一的定论. 人们首先想到的可能是在离子辐照下, 入射离子的动能转换成热能, 使得非晶合金的局域温度上升而熔化, 假以足够时间, 结构有序化而形成晶体. 室温下, 熔融合金要想形成非晶, 前提条件是冷却速率必须超过临界值[3−5]. 如图3所示, Myers等[20]通过数值模拟方法研究了1 MeV的Ni^+对$Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$非晶合金的影响, 发现距离样品表面420 nm处, 局域范围(20 nm)温度达到950 K, 这个温度高于非晶合金的熔点. 然而在12 ps内温度会降到玻璃转变温度以下, 其冷却速率远远高于该非晶合金的临界冷却速率. 因此, 他们认为非晶合金发生晶化的原因不是由入射离子能量损失引起温度上升造成的, 而是因为原子离位使得非晶合金局域密度产生波动, 增强了原子的运动能力[20].

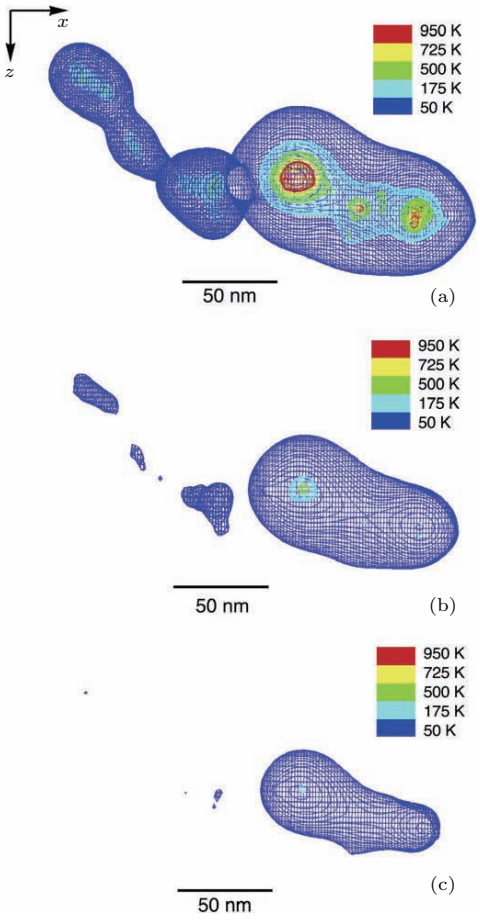
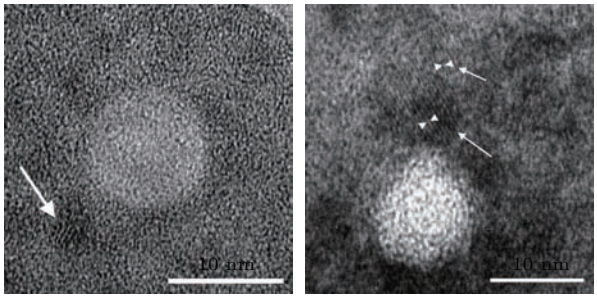


图3 1 MeV Ni^+辐照$Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$非晶合金后温度随时间的变化[20] (a) 辐照后1 ps; (b) 辐照后6 ps; (c) 辐照后12 ps

Fig. 3. Temperature profile of $Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$ experiencing 1 MeV Ni^+ ion bombardment after (a) 1 ps, (b) 6 ps, and (c) 12 ps[20].

为了限制离子辐照造成样品温度的升高, Rizza等[22]选用5 GeV Pb^+对Fe基非晶合金进行辐照, 辐照温度始终维持在90 K以下. 然后对辐照样品进行HRTEM观察, 发现离子辐照形成直径10 nm的轨道中心, 其衍射衬度明显高于周围基体, 结果见图4. 他们认为激发电子的能量弛豫造成了离子轰击的区域密度减小、样品厚度变薄[22], 进而使得离子辐照区域的衬度较高. 离子辐照的区域尽管出现白色斑点, 但是其结构仍为非晶相, 而在其周围有纳米晶析出(图4). 其原因是离子轰击的附近区域出现应力波动, 导致非晶相结构的稳定性降低, 从而造成纳米晶的析出.



(a) (b)

图4 温度90 K下非晶合金经5 GeV Pb^+辐照后的高分辨透射电镜图片 (a) $Fe_{73.5}Nb_{4.5}Cr_5Cu_1B_{16}$; (b) $Fe_{90}Zr_7B_3$[22]

Fig. 4. HRTEM images of isolated regions irradiated at 90 K with 5 GeV Pb ions in (a) $Fe_{73.5}Nb_{4.5}Cr_5Cu_1B_{16}$ and (b) $Fe_{90}Zr_7B_3$ glasses[22].

此外, Qin等[26]还从系统能量和熵的角度解释了非晶合金在辐照条件下晶化的原因. 他们认为在辐照过程中, 辐照区域和周围基体非晶合金之间存在着能量交换关系, 并给出了能量流动路径示意图, 如图5(a)所示. 入射离子的能量ΔE_n分为两部分, 一部分能量($\Delta E_{\rm dis}$)用来原子重排, 另一部分能量($\Delta E_{\rm sto}$)则储存在辐照造成的点缺陷(空位、间隙原子)当中. 相比于高能量亚稳态的原始非晶结构, 原子重排容易形成一个较低的能量状态(如晶体结构), 从而出现原子的局域有序化转变(见图5(b)). 因此, 释放的能量ΔE_r包括$\Delta E_{\rm dis}$和原子重排前后的自由能差$\Delta E_{\rm rea}$. 由于辐照区域是一个开放的非平衡系统, 经典热力学平衡系统的最小Gibbs自由能理论不再适用. 在远离平衡的系统中, 只有当输出熵$\Delta S_{\rm exp}$大于自身生成熵$\Delta S_{\rm pro}$时, 有序化才有可能发生. 因此, 系统熵的改变量ΔS可表达为[26]

$$\Delta S = -\Delta S_{\rm exp} + \Delta S_{\rm pro} = -\frac{\Delta E_r}{T_0} + \frac{\Delta E_n}{T_{\rm e}}, \quad (1)$$

式中, T_e 表示辐照区域的温度, T_0 表示周围非晶基体的温度. 从 (1) 式可以看出, 当 $\Delta S < 0$ 时, 非晶合金的结构就会发生无序到有序的转变. 此外, 通过改变入射离子的能量 ΔE_n, 就可以改变 ΔS 的值, 从而控制非晶合金的晶化过程. 因此也就不难理解, 非晶合金的晶化强烈依赖于入射离子的能量 [24,25]. 同时, 如果入射离子的能量非常高, 使得 $\Delta S > 0$, 非晶合金就难以发生晶化, 甚至会出现晶体到非晶的转变.

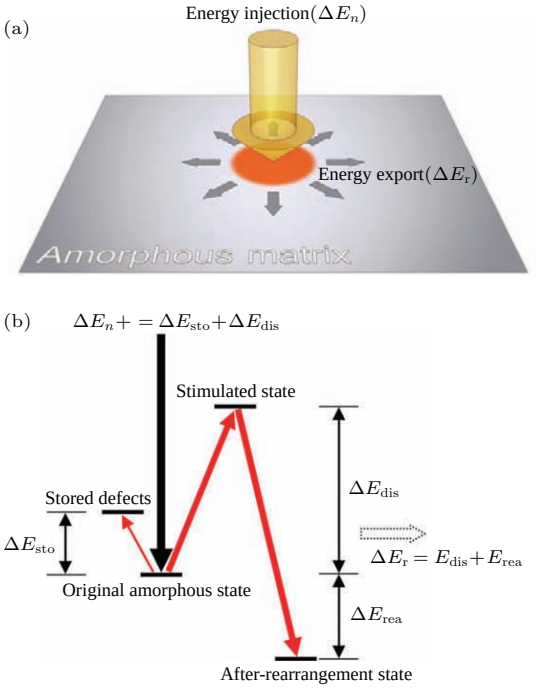


图 5 (a) 辐照诱导晶化过程中能量流动路径示意图; (b) 辐照区域能量储存和耗散过程 [26]

Fig. 5. (a) Schematic illustration of energy flow pathway during irradiation-induced crystallization; (b) the process of energy storage and dissipation in the irradiated region [26].

离子辐照还会造成非晶合金的表面形态发生改变 [10,27–29]. 随着离子束流的增加, 黏性流动使得 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 薄膜的表面粗糙度越来越小 [10], 而 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_8B_{14}$ 非晶薄膜的粗糙度随着离子束流的增大而增大 [27]. 非晶合金表面的粗糙度除了与入射离子能量有关, 还与入射离子和非晶合金之间的夹角有关 [28]. 离子辐照造成非晶 Ge 形成许多孔洞, 孔洞的形成起源于离子轨道中心快速升温和膨胀产生的外向振动波, 而孔洞的形状和尺寸取决于 Ge 的固-液相之间的密度差 [29].

由以上研究结果可知, 离子辐照确实能够引起非晶合金的非晶相结构发生改变, 可能会发生无序到有序的结构转变, 即晶化, 也可能会使得无序化的结构更加无序, 从而增加自由体积等结构缺陷. 因此, 非晶相结构的变化主要取决于辐照离子的能量、辐照剂量以及非晶合金的化学组成. 然而, 关于无序-有序转变的原因, 目前还没有共识.

2.2 离子辐照对非晶合金力学性能的影响

离子辐照引入外界能量, 使得非晶合金的结构发生改变, 而结构上的改变势必带来力学性能的变化. 研究人员通过模拟研究了离子辐照对非晶合金的力学性能的影响, 发现在不改变非晶结构的前提下, 离子辐照能够造成非晶合金结构发生细微而稳定的变化, 却能对其力学性能产生重要影响 [9,30,31]. 与弛豫的样品相比, Mayr [9] 观察到离子辐照样品的自由体积增加, 屈服强度降低. Shi 等 [30] 发现随着辐照剂量的增加, 非晶合金微米柱压缩下的塑性变形方式从局域化的剪切带形式转变为均匀剪切流变, 其原因是离子辐照诱导非晶结构无序化, 二十面体团簇含量降低, 起到软化作用, 塑性变形非局域化, 从而提高了塑性变形能力. Avchaciov 等 [31] 也观察到了同样的结果, 离子辐照破坏了 $Cu_{64}Zr_{36}$ 非晶合金的拓扑短程有序和化学短程有序结构, 进而破坏了其支撑骨架 (Cu-centered 二十面体单元) 形成软化区域, 促进产生更多的剪切转变区, 从而获得更好的拉伸塑性. 最近的实验研究也证实了上述模拟结果 [32–34]. 通过微米柱压缩实验, Raghavan 等 [32] 明确指出高剂量的离子辐照产生更多的自由体积, 使得非晶合金变形软化, 辐照样品的屈服强度低于未辐照样品的 30%, 辐照样品的应力-应变曲线如图 6 (a) 所示. 他们认为辐照后的样品以均匀变形的方式耗散大部分应变能, 从而表现出显著的塑性 [32]. Liu 等 [33] 研究了聚焦离子束在加工小尺寸样品时对非晶薄膜力学性能的影响, 压痕实验表明未辐照样品的变形方式为非均匀变形, 而 Ga^+ 辐照能够有效抑制剪切带的形成, 硬度降低, 而且其变形方式转变为均匀变形. 如图 6 (b) 所示, Raghavan 等 [34] 对 Ni^+ 离子辐照的 Zr 基非晶合金进行纳米压痕试验, 他们发现随着辐照剂量的增加, 塑性变形方式也发生了非均匀变形到均匀变形的转变, 具体表现为载荷位移曲线的锯齿流变消失. 然而关于力学性能发生变化的原因, 目前还不明确. 比如, 随着离子束流的增大, $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ 非晶合

金的结构发生非晶-纳米晶转化, 纳米晶的析出对剪切带起到阻碍作用, 造成了硬度和弹性模量增加[13]. 而Huang等[17]发现, 随着离子束流的增大, $Ti_{45}Cu_{40}Zr_5Ni_5Sn_5$ 非晶合金的结构保持非晶态, 但是由于短程序结构的原子间距变小, 变形能垒增加, 导致硬度、弹性模量增大.

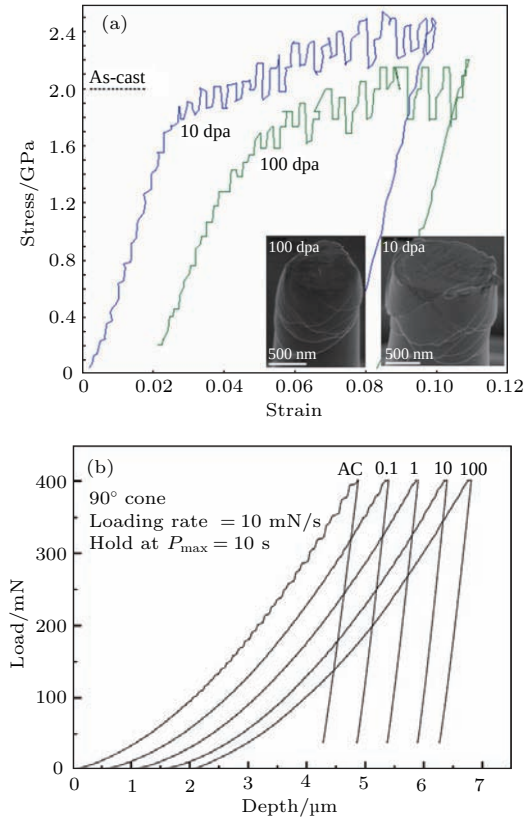


图6 (a) 辐照剂量为10 和100 dpa的微米柱压缩应力-应变曲线, 插图为压缩后的剪切带形貌[32]; (b) 不同辐照剂量下的载荷-位移曲线[34]

Fig. 6. (a) Representative stress-strain curves obtained by compression of micropillars in the irradiated regions, inset images shows morphology of shear bands in compressed metallic glass pillars irradiated at dosages of 10 and 100 dpa, respectively[32]; (b) load-displacement curves of metallic glass sample irradiated at different dosages[34].

美国宾夕法尼亚大学的Gianola研究组[35,36]对非晶纳米线的辐照效应进行了系统研究. 他们选取脆性 $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 非晶纳米线作为研究对象, 利用 Ga^+ 进行辐照实验, 观察辐照后非晶纳米线的结构和力学性能变化. 如图7(a)所示, 经过 Ga^+ 辐照后, 纳米线表现出准均匀塑性流变, 具有较大的拉伸塑性. 扫描电镜图片显示变形区域明显颈缩(图7(c)), 完全不同于剪切带主导的非均匀剪切断裂(图7(b)). 他们认为拉伸塑性来源于离子辐照的作用, 离子辐照诱导非晶纳米线的结构演变成另一种更加无序的非晶态(图7(d)), 而不是源于尺寸效应. 对辐照后的纳米线进行退火处理, 然后进行拉伸实验, 拉伸行为又回到脆性状态(图7(a)), 这表明非晶的力学响应是可调控的[35,36]. 他们还发现当离子束流和辐照的体积分数超过某一临界值时, 变形区域准均匀流变, 塑性更好, 同时屈服强度也会显著降低[36].

Bian等[18]利用 Xe^{26+} 辐照Zr基非晶合金, 然后对辐照样品的力学性能进行表征, 发现0.5 dpa辐照样品与未辐照样品相比, 其屈服强度和硬度明显降低, 再增加辐照剂量, 屈服强度和硬度反而增大. 如图8所示, 原位拉伸实验表明四个辐照剂量下的样品均呈现出颈缩现象, 均会在颈缩区域发生剪切断裂. 辐照剂量为0.5 dpa时, 初始延伸率为23%, 随着应力的逐渐增大, 颈缩区不断地向外扩展, 最后达到56%的最大延伸率(图8(b)). 而图8(a)中未辐照的样品, 初始延伸率为14%, 最大延伸率为27% (非常接近文献[37]报道的25%的塑性应变). 辐照剂量1和5 dpa的最大延伸率分别为34%和36%, 均小于0.5 dpa (图8(c)和图8(d)). 这表明低剂量的离子辐照可以大幅地增加非晶合金的塑性变形能力, 进一步增加辐照剂量反而会使塑性变形能力降低, 但是辐照后均比未辐照的塑性变形能力强[18]. 他们认为, 低剂量的离子辐照引入了比未辐照样品更多的自由体积(0.79%), 并且辐照诱发非晶合金表面产生黏性流动, 使得自由体积增加且分布更加均匀, 因此硬度和屈服强度降低, 而塑性变形能力显著提高. 对于高剂量的离子辐照, 尽管自由体积分数增加了, 但是由于纳米晶的出现, 阻止了剪切带的扩展, 其硬度和屈服强度增大, 然而纳米晶也降低了非晶结构的均匀性, 因此拉伸塑性降低[18]. Greer等[38]利用 He^+ 辐照 $Ni_{73}P_{27}$ 非晶合金后, 有2 nm左右的氦泡形成且均匀分布在非晶基体内, 没有出现晶化现象. 原位拉伸结果表明, 氦泡的产生没有损坏非晶合金的力学性能, 反而使得屈服强度、最大抗拉强度和拉伸塑性显著提高.

由此可见, 通过控制离子辐照的能量和辐照剂量等参数, 可以选择性地调控非晶合金的结构, 从而获得综合性能优异的非晶合金. 这也说明了离子辐照调控非晶合金性能具有简单易行、可控性强的特性, 为材料的设计提供了一种有效可行的手段.

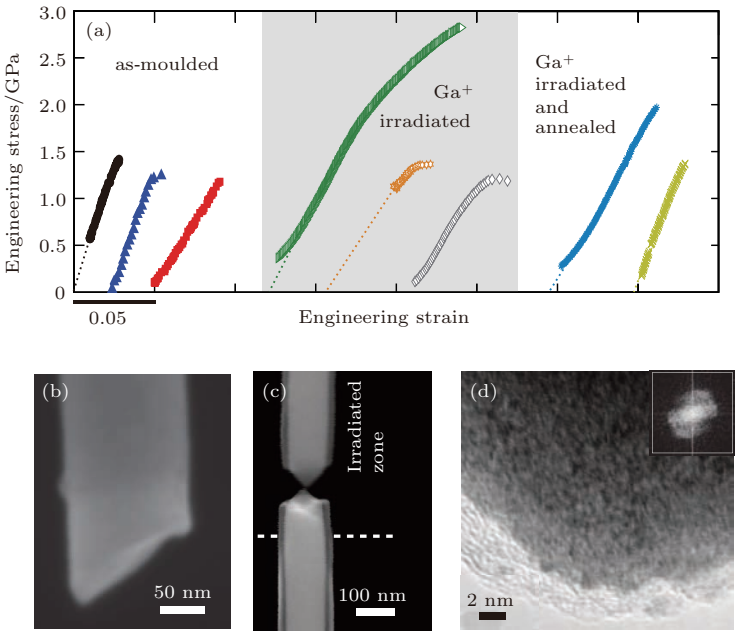


图 7 (a) 初始样品、Ga^+ 辐照样品和辐照后退火样品的拉伸应力应变曲线; (b) 和 (c) 分别为初始样品和 Ga^+ 辐照样品断裂后的扫描电镜图片; (d) 塑性变形区域断裂面的高分辨电镜图片, 插图为 FT 变换, 显示没有纳米晶出现 [35]

Fig. 7. (a) Stressstrain curves obtained from *in-situ* tensile testing of as-moulded, focused Ga^+ ion irradiated, and irradiated and annealed ($T = 0.96T_g$) nanowires with diameters ranging from 100–150 nm; (b) and (c) SEM images of the fracture surfaces of as-moulded and ion-irradiated nanowires, respectively; (d) HRTEM image showing heavily deformed ductile zone of fracture surface. No crystallization is observed, as confirmed by the FT of the image (inset) [35].

2.3 离子辐照对非晶合金其他性能的影响

离子辐照对非晶合金的影响除了强度和塑性之外, 还对其他性能有着重要影响. Yang 等 [25] 发现 Co^+ 注入 Zr 基非晶合金内, 其摩擦系数降低了 52%, 因此离子辐照能够改善非晶合金的耐摩擦性能. 离子注入 Zr 基非晶合金之后, 玻璃转化温度和晶化温度提高, 这说明离子辐照可以提高非晶合金的热稳定性 [25,39]. 但是, 也有实验表明随着离子辐照剂量的增加, 非晶合金的玻璃转变温度降低而过

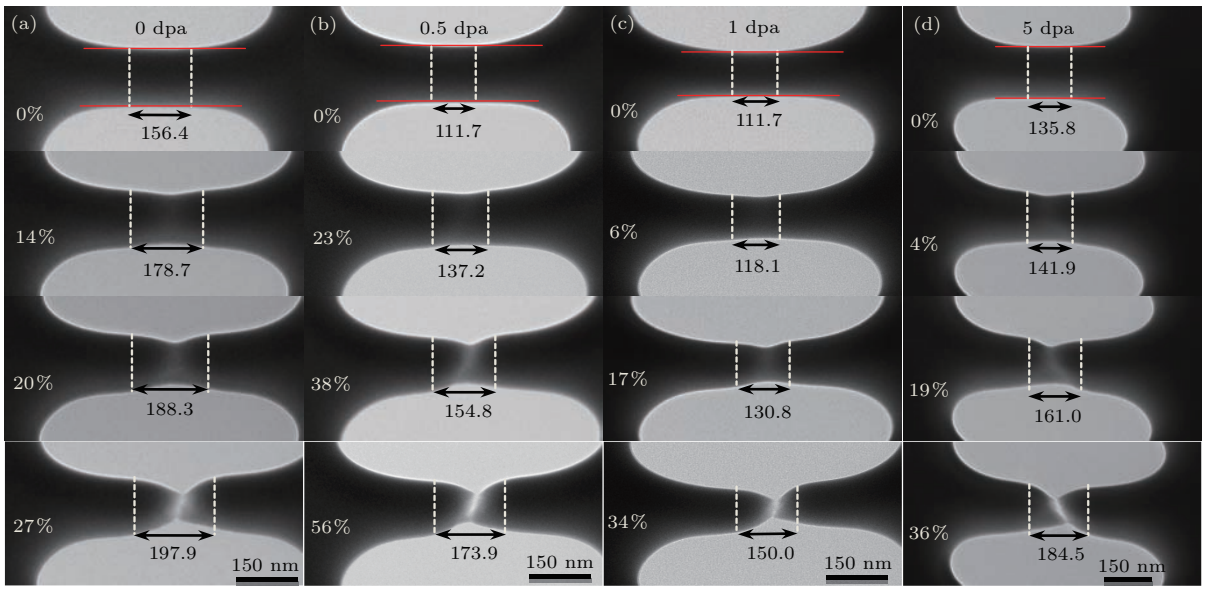


图 8 不同辐照剂量下, 不同变形量的透射电镜原位拉伸图片 [18]

Fig. 8. Sequences of TEM images for the strained metallic glass irradiated at different doasges during *in-situ* tension tests [18].

冷液相区的宽度增大[13]. Ar^+ 和 Ca^+ 辐照后的非晶合金浸泡在磷酸盐生理盐水中, 其耐腐蚀性能提高, 其原因是离子注入改变了非晶合金的结构和化学组成, 降低了表面自由体积的含量, 减少了腐蚀的初始化位置[39]. Nb^+ 辐照 La 基非晶合金后, 其表面形成的含 Nb 辐照层在酸性溶液中的钝化能力提高, 因此增强了非晶合金的抗腐蚀能力[40]. Sort 等[41]研究了 Ar^+ 辐照和辐照温度对 Zr 基和 Ti 基非晶合金物理化学性能的影响. 他们发现, 这两种非晶合金在 620 K (小于 T_g) 和 298 K 辐照后的润湿角没有明显改变, 但是经 620 K 退火后, 非晶合金的疏水性提高. 同时也发现 298 K 下离子辐照对非晶合金的耐腐蚀性能几乎没有影响, 而在 620 K 下离子辐照能够显著提高 Ti 基非晶合金的耐腐蚀性能[41]. Ar^+ 辐照诱导铁磁性非晶合金 $Fe_{67}Cr_{18}B_{15}$ 内 FeCr 原子团簇的相分离, 增强其超导能力[42]. $Fe_{40}Ni_{38}Mo_8B_{14}$ 基非晶薄膜的矫顽力随着离子束流的增大而增大, 这是因为离子辐照增加了薄膜表面的粗糙度, 形成更多的钉扎位置, 从而阻碍了磁畴壁的运动[27].

3 结 论

综述了非晶合金的离子辐照效应, 包括离子辐照对微观结构、力学性能和其他物理化学性能的影响. 离子辐照对非晶合金微观结构和力学性能的影响取决于辐照离子的能量和非晶合金的成分; 离子辐照在非晶合金中主要以核能量损失造成的结构缺陷和辐照损伤为主; 离子辐照能够引入大量的自由体积等结构缺陷, 增强原子的运动能力, 从而使得非晶的结构更加无序或者发生晶化. 自由体积的增加起到软化作用, 导致非晶合金的塑性变形方式从非均匀变形转变到均匀变形, 提高塑性变形能力. 与晶态合金相比, 非晶合金在辐照环境下不会产生位错环、层错等结构缺陷, 是一种潜在的抗辐照材料. 尽管关于非晶合金离子辐照效应的研究在实验和理论上取得了一定的进展, 但是离子辐照对非晶合金微观结构、力学性能以及其他物理化学性能的影响众说纷纭, 没有一个统一的理论来解释和说明造成这些现象的原因. 因此, 关于非晶合金离子辐照效应的研究仍需进一步深入, 非晶合金真正应用于核反应堆、航空航天等强辐照环境仍有待进一步的研究.

参考文献

[1] Was G S 2007 *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Berlin: Springer)
[2] Williams J C, Starke E A 2003 *Acta Mater.* **51** 5775
[3] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
[4] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
[5] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
[6] Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 817
[7] Sun B A, Wang W H 2015 *Prog. Mater. Sci.* **74** 211
[8] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, Schramm J P, Hofmann D C, Johnson W L, Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 123
[9] Mayr S G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144109
[10] Mayr S G, Averback R S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 196106
[11] Mayr S G, Ashkenazy Y, Albe K, Averback R S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055505
[12] Klaumunzer S, Schumacher G, Rentzsch S, Vogl G 1982 *Acta Metall.* **30** 1493
[13] Luo W D, Yang B, Chen G L 2011 *Scripta Mater.* **64** 625
[14] Carter J, Fu E G, Martin M, Xie G Q, Zhang X, Wang Y Q, Wijesundera D, Wang X M, Chu W K, Shao L 2009 *Scripta Mater.* **61** 265
[15] Shao L, Gorman B P, Aitkaliyeva A, Theodore N D, Xie G Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 041901
[16] Carter J, Fu E G, Martin M, Xie G Q, Zhang X, Wang Y Q, Wijesundera D, Wang X M, Chu W K, McDeavitt S M, Shao L 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 2827
[17] Huang Y J, Fan H B, Zhou X Y, Xue P, Ning Z L, Daisenberger D, Sun J F, Shen J 2015 *Scripta Mater.* **103** 41
[18] Bian X L, Wang G, Chen H C, Yan L, Wang J G, Wang Q, Hu P F, Ren J L, Chan K C, Zheng N, Teresiak A, Gao Y L, Zhai Q J, Eckert J, Beadsworth J, Dahmen K A, Liaw P K 2016 *Acta Mater.* **106** 66
[19] Perez-Bergquist A G, Bei H B, Leonard K J, Zhang Y W, Zinkle S J 2014 *Intermetallics* **53** 62
[20] Myers M, Fu E G, Myers M, Wang H, Xie G Q, Wang X, Chu W K, Shao L 2010 *Scripta Mater.* **63** 1045
[21] Myers M, Charnvanichborikarn S, Wei C, Luo Z, Xie G, Kucheyev S, Lucca D, Shao L 2012 *Scripta Mater.* **67** 887
[22] Rizza G, Dunlop A, Jaskierowicz G, Kopcewicz G 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **226** 609
[23] Chen H C, Cao G Q, Liu R D, Wang G, Yan L, Zhou X T 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 035308
[24] Kawasegia N, Morita N, Yamada N, Takano N, Oyama N, Ashida K, Taniguchi J, MiyamotoI, Momota S, Ofune H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143115
[25] Yang Y Z, Tao P J, Li G Q, Mu Z X, Ru Q, Xie Z W, Chen X C 2009 *Intermetallics* **17** 722
[26] Qin W, Szpunar J A, Umakoshi Y 2011 *Acta Mater.* **59** 2221
[27] Thomas S, Thomas H, Avasthi D K, Tripathi A, Ramanujan R V, Anantharaman M R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033910

[28] Gutzmann A, Klaumünzer S, Meier P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2256

[29] Ridgway M C, Bierschenk T, Giulian R, Afra B, Rodriguez M D, Araujo L L, Byrne A P, Kirby N, Pakarinen O H, Djurabekova F, Nordlund K, Schleberger M, Osmani O, Medvedev N, Rethfeld B, Kluth P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 245502

[30] Xiao Q, Huang L, Shi Y 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 083514

[31] Avchaciov K A, Ritter Y, Djurabekova F, Nordlund K, Albe K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 181910

[32] Raghavan R, Boopathy K, Ghisleni R, Pouchon M A, Ramamurty U, Michler J 2010 *Scripta Mater.* **62** 462

[33] Liu Y H, Zhao F, Li Y L, Chen M W 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 063504

[34] Raghavan R, Kombaiah B, Döbeli M, Erni R, Ramamurty U, Michler J 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **532** 407

[35] Magagnosc D J, Ehrbar R, Kumar G, He M R, Schroers J, Gianola D S 2013 *Sci. Rep.* **3** 1096

[36] Magagnosc D J, Kumar G, Schroers J, Felfer P, Cairney J M, Gianola D S 2014 *Acta Mater.* **74** 165

[37] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215

[38] Liontas R, Gu X W, Fu E, Wang Y, Li N, Mara N, Greer J R 2014 *Nano Lett.* **14** 5176

[39] Jia H L, Muntele C I, Huang L, Li X, Li G, Zhang T, He W, Liaw P K 2013 *Intermetallics* **41** 35

[40] Jiang Q K, Qin C L, Amiya K, Nagata S, Inoue A, Zheng R T, Cheng G A, Nie X P, Jiang J Z 2008 *Intermetallics* **16** 225

[41] Menendez E, Hynowska A, Fornell J, Surinach S, Montserrat J, Temst K, Vantomme A, Baro M D, Garcia-Lecina E, Pellicer E, Sort J 2014 *J. Alloys Compd.* **610** 118

[42] Okunev V D, Samoilenko Z A, Szewczyk A, Szymczak R, Szymczak H, Lewandowski S J, Aleshkevych P, Więckowski J, Khmelevskaya V S, Antoshina I A 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 415702

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Ion irradiation of metallic glasses*

Bian Xi-Lei Wang Gang†

(*Labrotary for Microstructures, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 26 June 2017)

Abstract

Metallic glasses (MGs), as new disordered materials prepared by rapidly quenching melted alloys, have attracted tremendous attention in the material science community. Due to their long-ranged disorderd and short-ranged ordered structures, MGs usually exhibit uniquely physical, chemical and mechanical properties, which give rise to promising applications in many fields, and especially they are expected to be potentially structural materials used in irradiation conditions, such as in nuclear reactors and aerospace.

In this paper, the effects of ion irradiation on the microstructure, mechanical properties, physical, and chemical properties of MGs are reviewed. It is found that the effects of ion irradiation on the microstructures and mechanical properties depend on the ion energy as well as the composition of MG. When high energy ions interact with a solid, the collisions take place between the incident ions and atoms of the solid, which are dominated by inelastic processes (electronic stopping) and elastic processes (nuclear stopping). The inelastic processes result in the excitation and ionization of substrate atoms. In contrast, the elastic processes lead to ballistic atomic displacements. Nuclear stopping can produce structure defects and irradiation damage in glassy phase. The collisions between the incident ions and the target atoms in MGs can cause the target atoms to deviate from their original positions, and leave a large number of vacancies and interstitial atoms behind. The separations between the vacancies and the interstitial atoms form displacement cascades. The interstitial atoms with a low kinetic energy can transfer self-energies to thermal energies, resulting in a thermal spike due to the accumulation of a large quantity of the thermal energies from interstitial atoms. Such a thermal spike will cause MGs to melt and resolidify, which therefore makes the structure of glassy phase changed. Furthermore, the ion irradiation can modify the structures of MGs by introducing excessive free volumes and promoting the mobilities of atoms, which leads to the dilatation of the glassy phase and nanocrystallization. The increase of free volumes softens the MGs, and then causes the plastic deformation mechanism to transform from a heterogeneous deformation to a homogeneous deformation, which significantly enhances the plastic deformation ability.

This review paper can not only improve the understanding of the relationship between microstructure evolution and macroscopic mechanical properties, and provide an experimental and fundamental basis to understand the deformation mechanism of MGs, but also summarize the performances of MGs under high dosage of ion irradiation. Moreover, it is of fundamental and practical importance for engineering applications of such advanced materials.

Keywords: metallic glasses, ion irradiation, microstructure, mechanical properties

PACS: 81.05.kf, 61.43.Dq, 62.20.F–, 61.80.Jh **DOI:** 10.7498/aps.66.178101

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671120).

† Corresponding author. E-mail: g.wang@i.shu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

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 synchrotronsmall 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的先进金属材料, 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的流变、物理、力学性能密切关联. 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的基本物理问题, 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的, 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

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

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 $v_{\rm f}=V_{\rm f}/V$ ($V_{\rm f}$ 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. 他将局域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 tranformation 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:

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

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)$k_{\rm B}T_{\rm g}$. 通过 STZ 模型, 人们可以重现金属玻璃在低温下的形变和 $T_{\rm g}$ 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, 不过这就需要对 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上, 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乱排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].

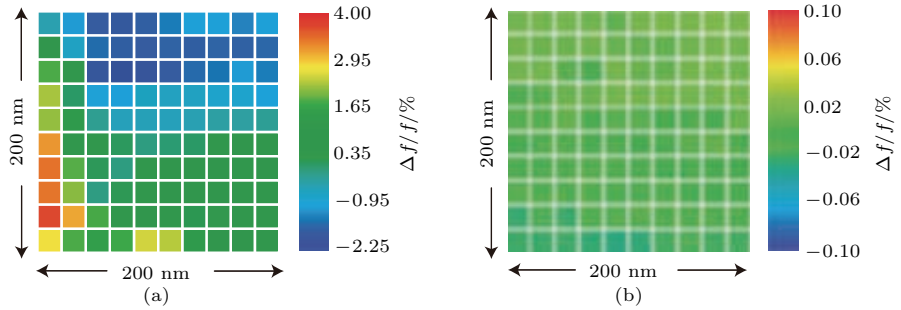


图 1 (a) 非晶态和 (b) 晶态 PdCuSi 样品的接触谐波频率分布图 (代表模量)[8]

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

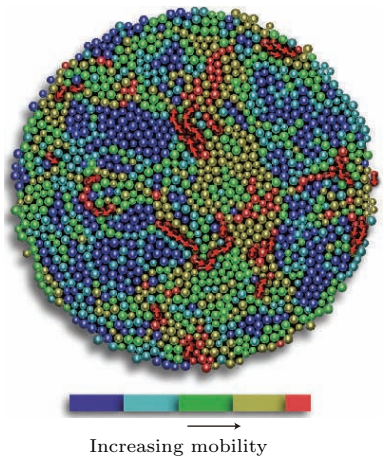


图 2 颗粒流体中的颗粒运动性差别[18]

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非指数弛豫行为中, 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.

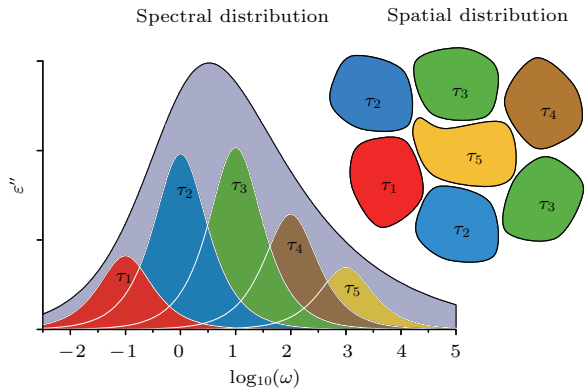


图 3 动态不均匀性体系里弛豫时间在弛豫谱 (左) 与空间 (右) 分布的示意图 [19]

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.

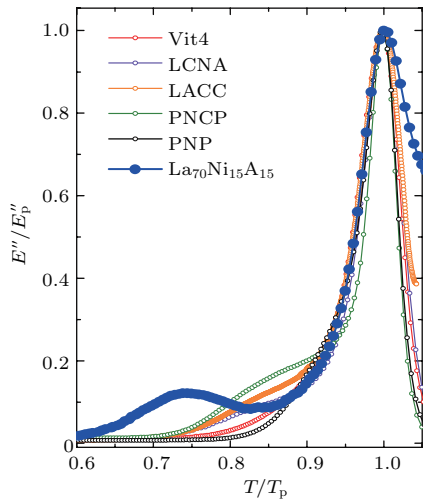


图 4 常见金属玻璃体系弛豫行为的比较 [27]

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].

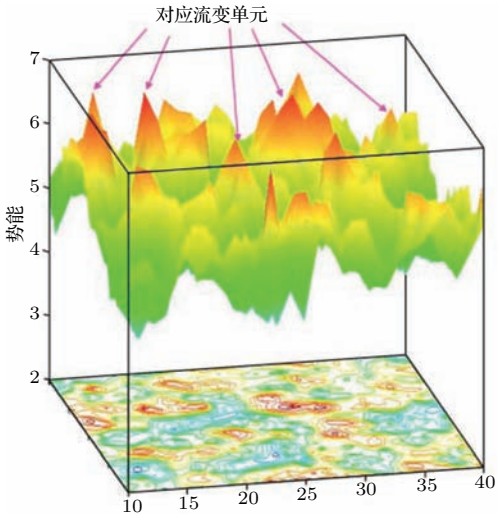


图5 流变单元对应能垒地貌图中的能峰位置[32]

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.

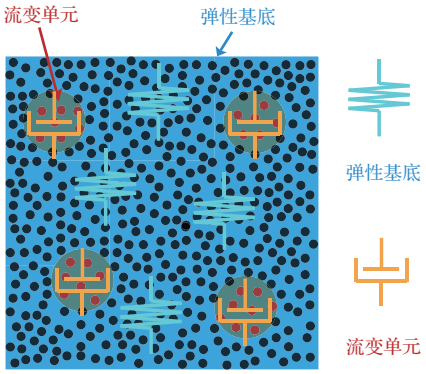


图6 流变单元结构及力学模型示意图

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$La_{70}Ni_{15}Al_{15}$金属玻璃中流变单元区域的密度比$Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$金属玻璃中要高约30%[35].

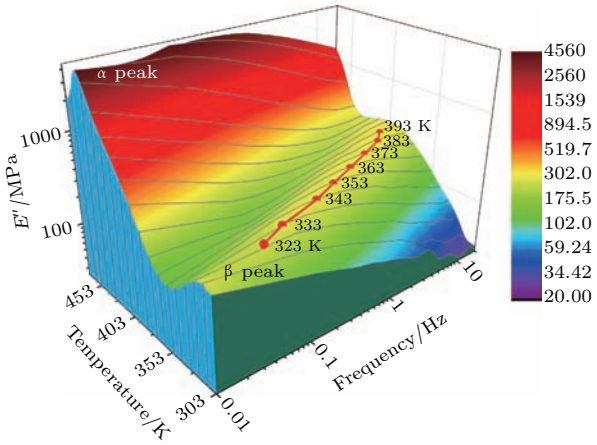


图7 三维动态力学弛豫图[34]

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].

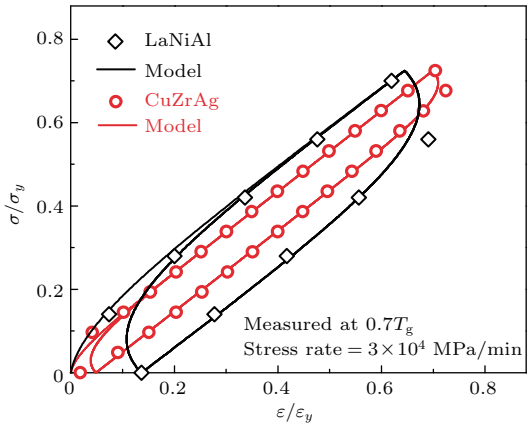


图8 金属玻璃在弹性区间的动态力学滞后回线[35]

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

$$E_2\sigma+\eta\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}=E_1E_2\varepsilon+(E_1+E_2)\eta\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}, \tag{3}$$

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.

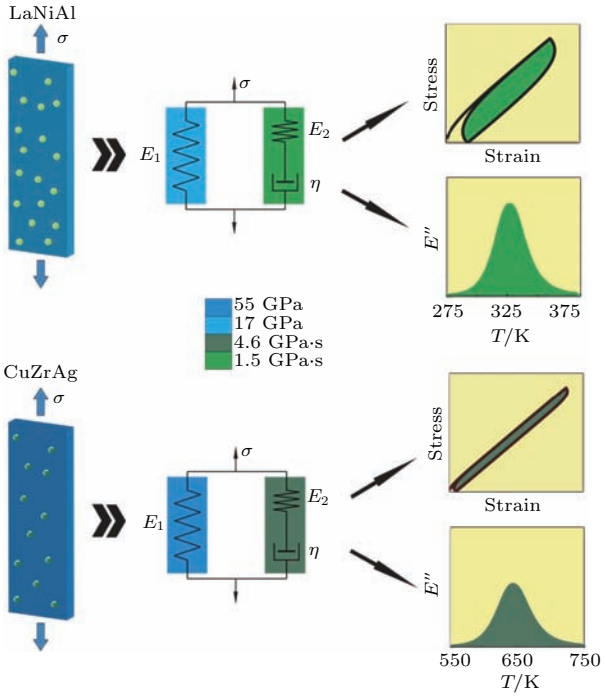


图9 不同体系中流变单元性质的不同及其对材料性能的影响[31]

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]:

$$G_{\mathrm{I}}=\frac{\mu}{1+\alpha}, \tag{4}$$

$$G_{\mathrm{II}}=\frac{\alpha\mu}{1+\alpha}, \tag{5}$$

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,

$G_{\rm II}$ 是流变单元对模量的贡献, 也就是说

$$G_{\rm I} = \mu - G_{\rm II}. \tag{6}$$

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 $G_{\rm I}$ 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

$$G(c,T) = G_x(T)\exp(-\beta' c), \tag{7}$$

其中 $G(c,T)$ 就是这里的 $G_{\rm I}$, G_x 是晶态母合金的模量, 接近模型中的的 μ. 在室温下, $\beta' c \approx 0.3$, 取一阶近似, 就能得到 $G(c,T) = G_x - \beta' c G_x$. 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.

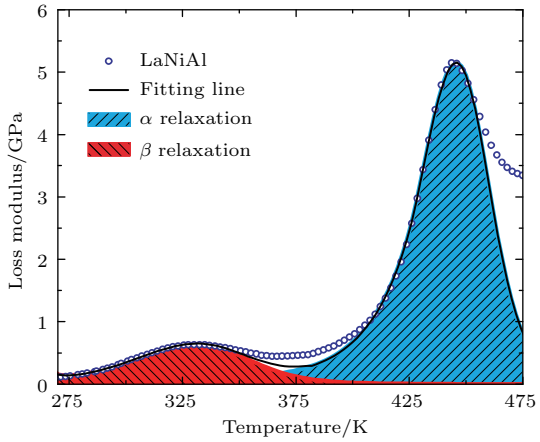


图 10 1 Hz 下损耗模量随温度变化的曲线及对应的 KWW 拟合 [35]

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],

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_{\rm c})^{\beta} + \sigma_{\rm r}, \tag{8}$$

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, $\sigma_{\rm r}$ 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.

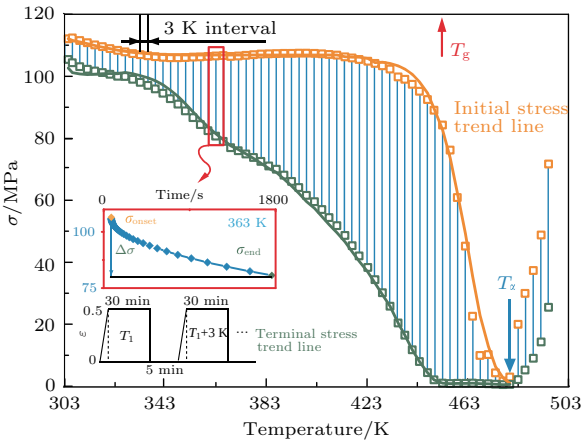


图 11 金属玻璃中潜在流动的应力弛豫谱 [34]

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 (homogeneious) 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 $T_{\rm g}$ 而逐渐回归, 在非常接近或高于 $T_{\rm g}$ 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$T_{\rm g}$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$T_{\rm g}$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.

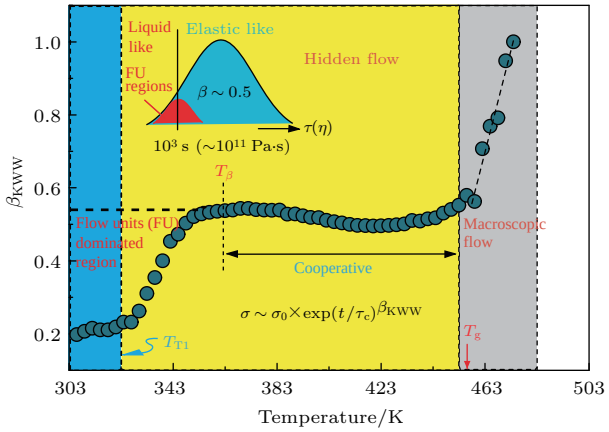


图12 反映动态不均匀性的β值随温度的变化[34]

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

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

其中$\dfrac{T}{T_0(\eta)}$和$\dfrac{\sigma}{\sigma_0(\eta)}$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].

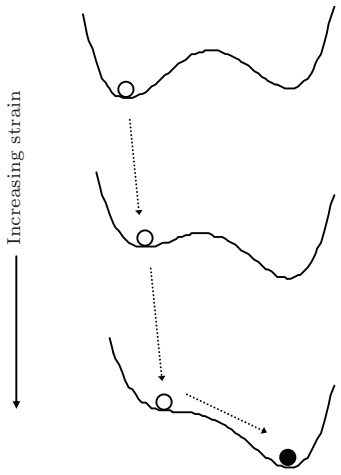


图13 受应力时能量地形图的变化示意图[40]

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

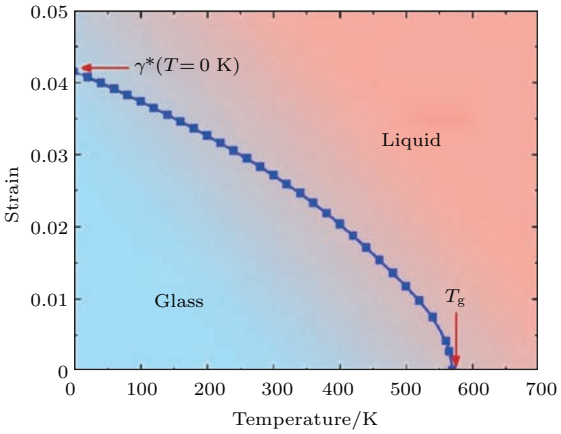


图14 温度或应变导致的金属玻璃中的玻璃转变相图[33]

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]

$$n = \Omega\rho N_0/(C_{\rm f}M), \tag{10}$$

其中$C_{\rm f}$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 nm^3, 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

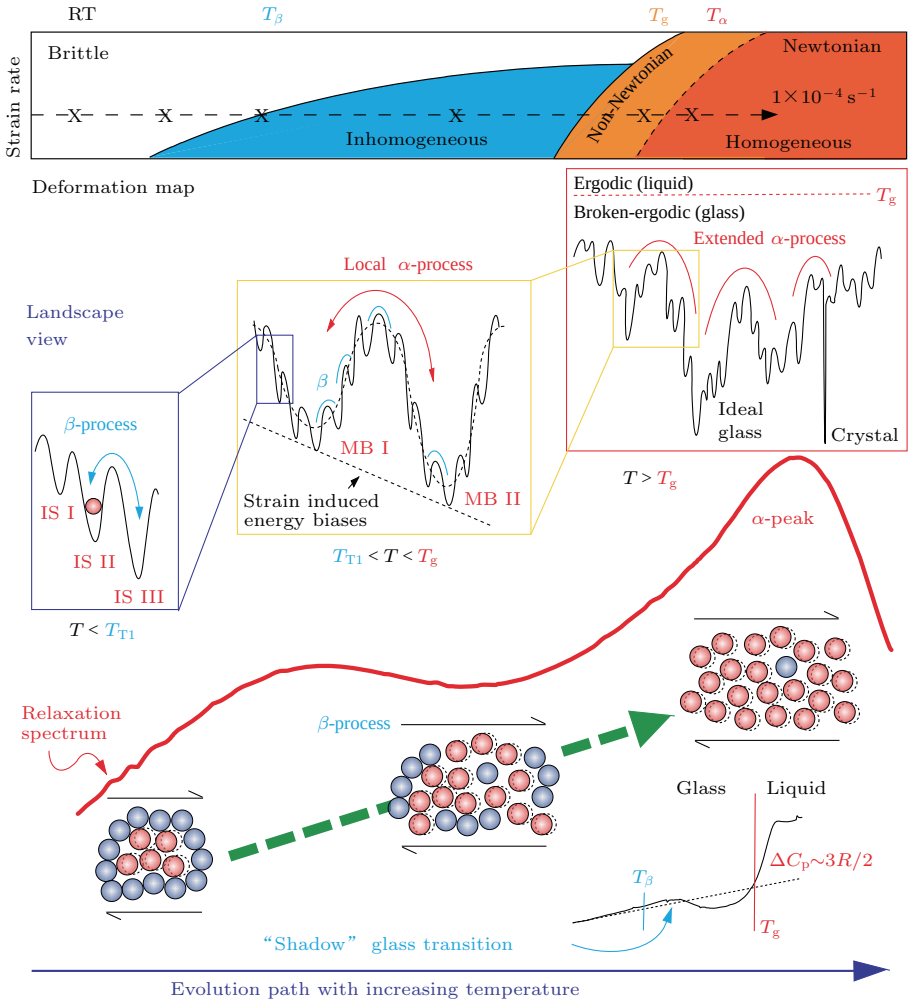


图15 玻璃液态转变过程中流变单元、形变、弛豫和能量地形的关系图[34]

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的模型, 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.

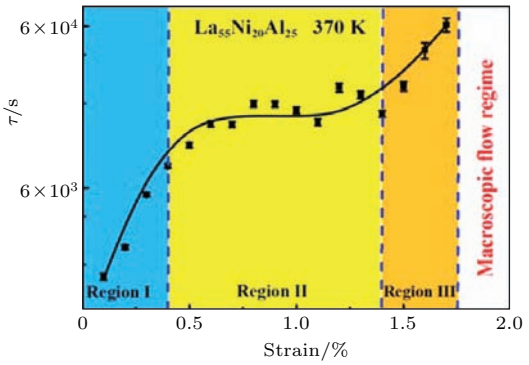


图 16 $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ 金属玻璃中流变单元的平均弛豫时间随应变变化的演化规律 [51]

Fig. 16. The variation of average relaxation time on strain of $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ MG [51].

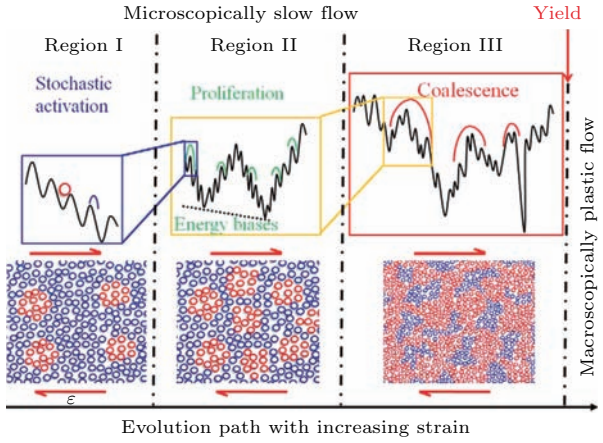


图 17 从流变单元角度及能量地形图角度描述随着施加应变增加, 金属玻璃局域流变到塑性流变的转变过程的示意图 [51]

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

$$\sigma = (1-c)\sigma_e + c\sigma_f, \tag{11}$$

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].

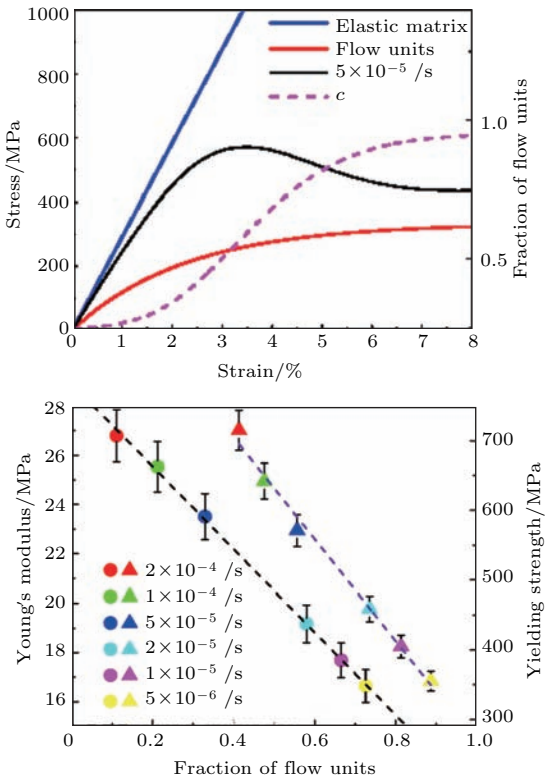


图 18 (a) 不同应变下流变单元密度的演变; (b) 不同应变速率下杨氏模量、屈服强度和流变单元密度的关系 [52]

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 untis 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]:

$$\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = -k(c-c(0))(c-c(\infty)), \qquad (12)$$

$c(0)$ 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%, 这和在升温到 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 (2×10^{-4} 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 (5×10^{-6} 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

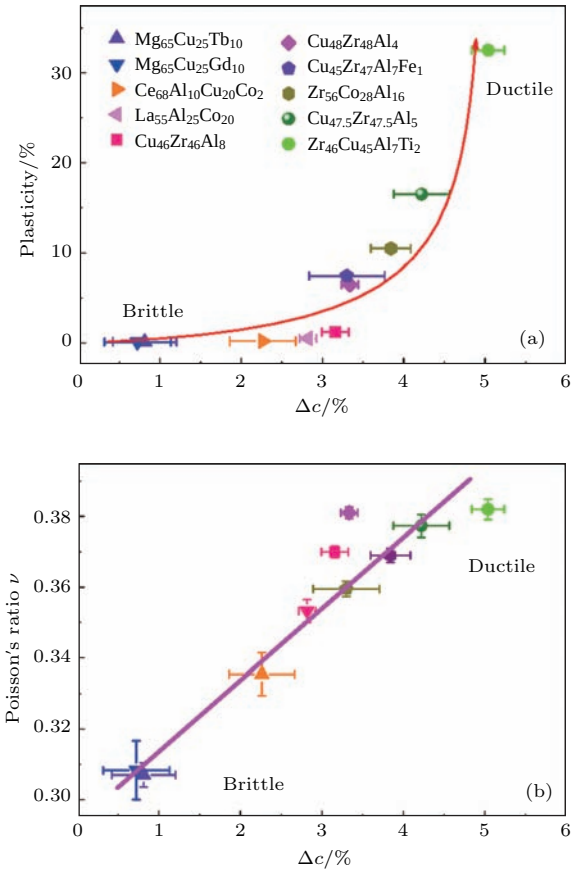


图 19 (a) 塑性和泊松比以及 (b) 泊松比和流变单元的相对密度之间的关联 [56]

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$c_{M/m}t(a)$. 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:

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

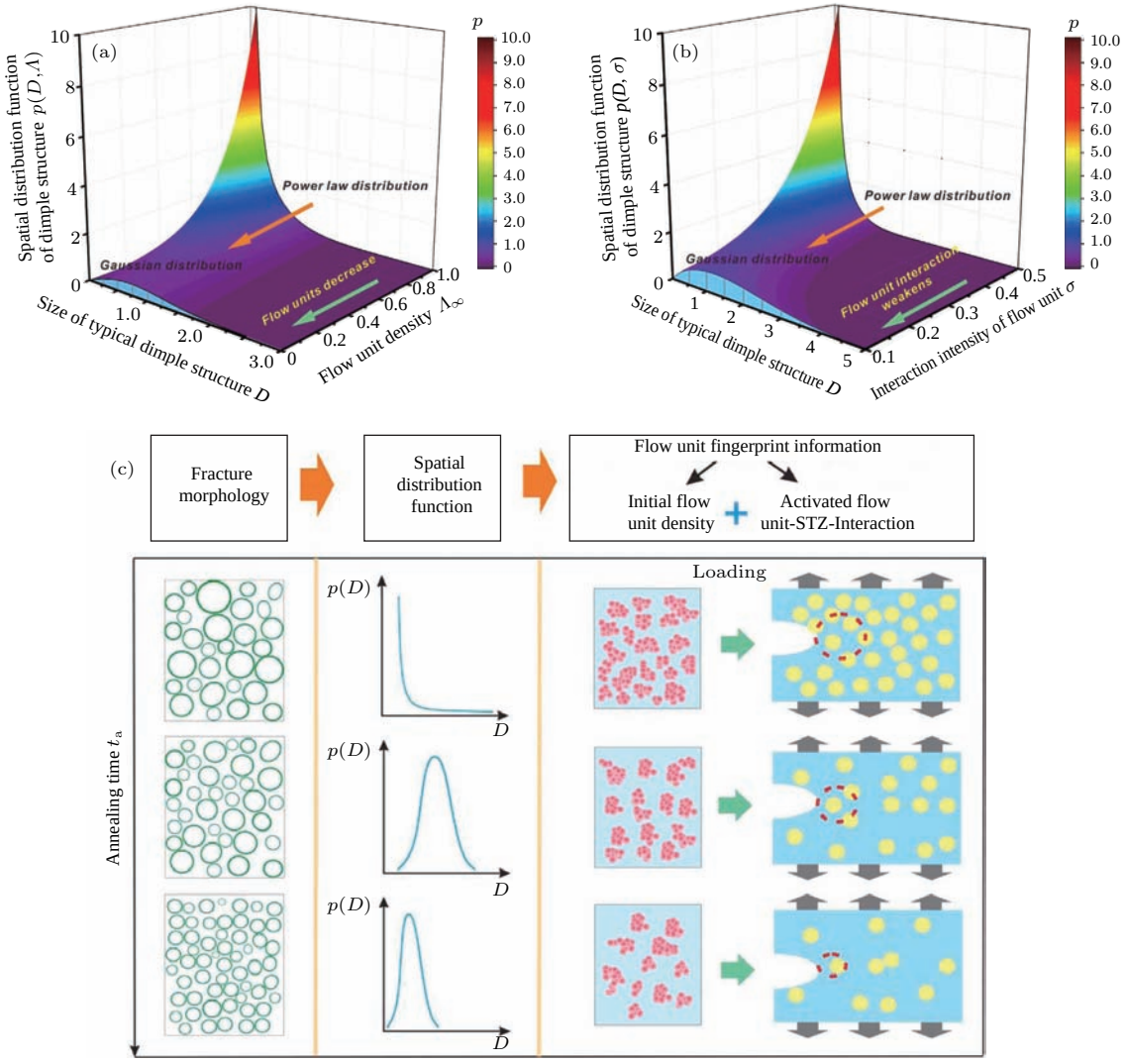


图20 (a) 流变单元密度和 (b) 流变单元相互作用强度导致的韧窝分布从幂律型到高斯型的转变; (c) 断裂形貌和流变单元模型的关系图[59]

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

$$P = \frac{P_\infty}{1 + c}, \tag{14}$$

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的模型.

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 $La_{68.5}Ni_{16}Al_{14}Co_{1.5}$ 非晶合金成分[65].

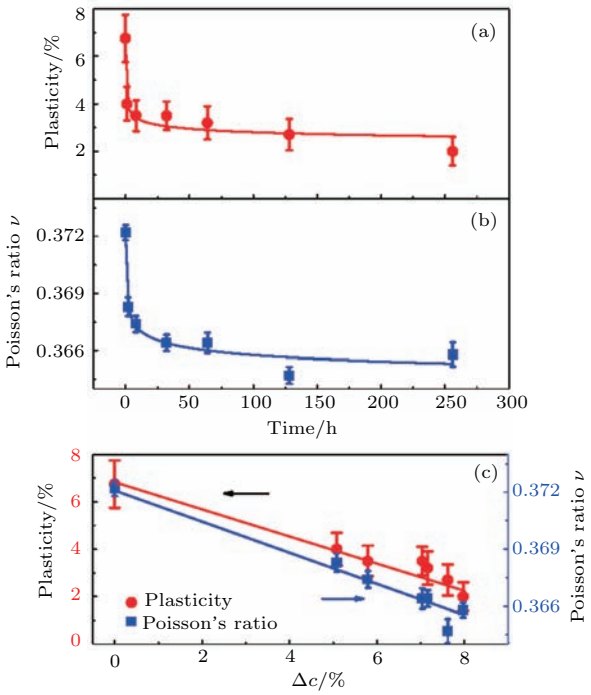


图 21 退火过程中塑性、泊松比和流变单元密度变化的关系[61]

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

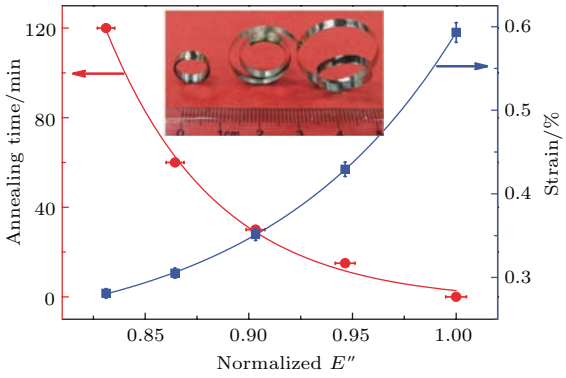


图 22 应变、退火时间和流变单元密度之间的关系, 插图是缠绕后的金属玻璃样品[64]

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.

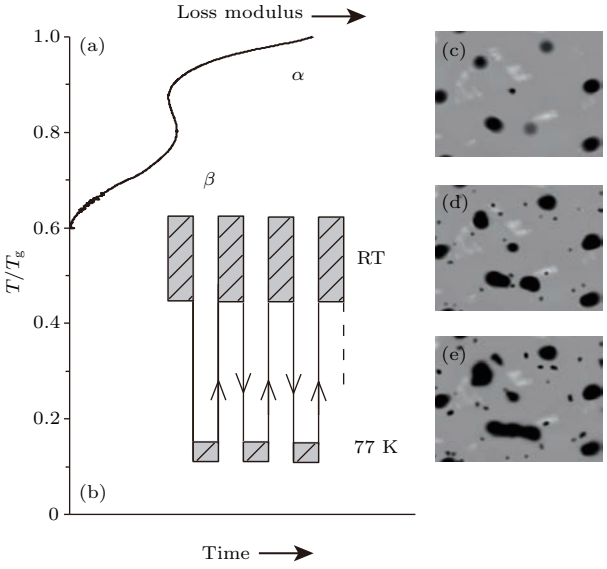


图 23 金属玻璃样品冷热循环和对应流变单元分布变化示意图[66]

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, Küchemann 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, Zaccone 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, Tylinski 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 procedues, 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

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

铀基非晶合金的发展现状

柯海波 蒲朕 张培 张鹏国 徐宏扬 黄火根 刘天伟 王英敏

Research progress in U-based amorphous alloys

Ke Hai-Bo Pu Zhen Zhang Pei Zhang Peng-Guo Xu Hong-Yang Huang Huo-Gen Liu Tian-Wei Wang Ying-Min

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176104 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176104
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176104
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 synchrotronsmall 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

铀基非晶合金的发展现状*

柯海波[1)] 蒲朕[1)] 张培[1)] 张鹏国[1)] 徐宏扬[1)] 黄火根[1)†]
刘天伟[1)] 王英敏[2)‡]

1) (中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳 621900)

2) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2017 年 5 月 31 日收到; 2017 年 6 月 26 日收到修改稿)

铀基非晶合金是非晶家族中的特殊成员, 受限于铀元素的高活性与放射性特点, 目前这类非晶材料的研究极不充分. 本文结合非晶合金的最新发展动态简要介绍了铀基非晶发展历史, 较系统地总结了本团队的最新铀基非晶研究工作: 首先较详细地介绍了新型铀基非晶的制备技术、成分体系、形成规律与晶化行为, 澄清了其形成机制与热稳定性; 结合高分辨电镜分析展示了其微观结构特点; 采用纳米压痕技术揭示了这类非晶的微纳力学性能; 利用电化学测试方法评估了其耐腐蚀性能. 这些结果丰富了非晶材料的内涵, 有助于深化对非晶物理基础科学问题的理解, 并推动新型铀合金材料的发展, 为这种材料的潜在工程应用奠定了基础.

关键词: 非晶合金, 铀合金, 非晶形成能力, 晶化

PACS: 61.43.Dq, 68.60.Dv **DOI:** 10.7498/aps.66.176104

1 引 言

非晶合金自从Duwez等[1]报道以来已经有半个世纪的研究历史. 总体而言, 这类材料经历了两个重要发展阶段: 第一阶段是快淬非晶(临界冷却速率一般在10^6 K/s 量级), 起源于20世纪60年代, 主要采用熔体快淬的方法获取粉、丝、薄带等形态的非晶样品; 第二阶段是大块非晶, 诞生于20世纪80年代末期, 主要采用铜模吸铸与浇铸、溶剂包敷等方法制备出多种不同体系的块体非晶合金样品[2−4]. 经过这两个阶段的发展, 科学家们已经发现了上百个合金系、数百种不同成分的非晶合金, 如Zr-Ti-Ni-Cu-Be(Vit 系列), Pd-Ni-P, La-Al-Ni-Ag 非晶合金等[2,3,5]. 非晶合金材料具有独特的结构特性, 因而展示出一些常规金属材料难以媲美的优异性能[5−7], 如Co 基非晶合金的断裂强度高达6.0 GPa, 非晶合金高达2%的弹性变形区等. 非晶合金还具有遗传、记忆、软磁、大磁熵等特性, 优异的穿甲性能, 精密净成型加工以及优异的耐腐蚀性. 基于以上性能特点, 非晶合金目前被认为是在军事武器、航空航天、生物医药、电子设备和体育等行业具有重要应用前景的新一代金属材料[2,3,5,6].

作为一个小分支, 铀基非晶合金材料受到的关注较少, 研究工作基本都是国外开展[8−14], 国内几乎没有. 这方面研究始于20世纪50年代左右, 80和90年代处于高潮阶段, 近二十年内报道很少. 总体上看, 这类非晶研究可分为三个阶段: 第一个阶段始于20世纪50年代, 当时为了考察辐照对陶瓷型铀基核燃料结构的影响, 结果通过辐照实验获得了U-Si非晶[10]; 第二个阶段是采用熔体急冷方法制备铀基非晶, 研究机构主要是美国阿贡国家实验室与洛斯阿拉莫斯国家实验室, 他们重点研究了铀基非晶的形成规律和热稳定性[11−14]; 第三个阶段

* 国防基础科学研究项目 (批准号: B1520133007)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51501169)、基础科研科学挑战计划 (批准号: TZ2016004) 和中国工程物理研究院规划项目 (批准号: TCGH071601) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hhgeng2002@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: apwangym@dlut.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

是20世纪90年代之后采用气相沉积方法制备这种材料, 主要研究机构是美国的华特森研究中心与日本的东北大学, 他们旨在探究铀基非晶合金的电磁学性能[15−20]. 早期研究仅发现了十多个铀基非晶合金体系(如表1所列), 并初步认识了它们的相关基础物理特性, 如形成规律、热稳定性、光电磁性能、输运行为、超导行为等. 然而, 这些非晶合金基本都属于二元体系, 其形成能力与稳定性都非常有限, 难以获得高质量的非晶样品, 这大大限制了铀基非晶材料研究的深度与广度, 比如难以开展这种材料的机械性能、弛豫行为与耐蚀性能研究工作.

表1 早期报道的铀基非晶合金体系

Table 1. U-based amorphous alloys reported in the early works.

合金体系	成分范围/原子比	制备方法	参考文献
U-Si	U_3Si, U_3Si_2	辐照	[10]
U-Mn	Mn 含量 ⩽20% 或 >35%	熔体急冷	[11,13]
U-Co	Co 含量 10%—58%	熔体急冷	[11,13]
U-Ni	Ni 含量 ≈14%, 24% 或 >30%	熔体急冷	[11,13]
U-Cr	Cr 含量 16%—40%	熔体急冷	[11,13]
U-Pd	Pd 含量 30%—40%	熔体急冷	[11,13]
U-Os	$U_{70}Os_{30}$	熔体急冷	[11,13]
U-Ir	$U_{70}Ir_{30}$	熔体急冷	[11,13]
U-Fe	Fe 含量 ⩽14% 或 >30%	熔体急冷、气相沉积	[11]
U-Sb	Sb 含量 35%—55%	气相沉积	[17,18]
U-(P, As, Bi, Se, Te, Po)	U 含量 15%—85%	气相沉积	[17,18]

为寻找新型的铀合金材料体系, 拓展铀合金在核工业领域的应用, 近些年本文作者的单位间进行合作, 在国内较系统地开展了铀基非晶合金的设计与制备、结构表征与性能测试等方面的研究工作[21−26]. 本文着重对这些研究进展进行介绍, 并对铀基非晶的应用前景进行展望.

2 新型铀基非晶的形成与热稳定性

2.1 制备方法

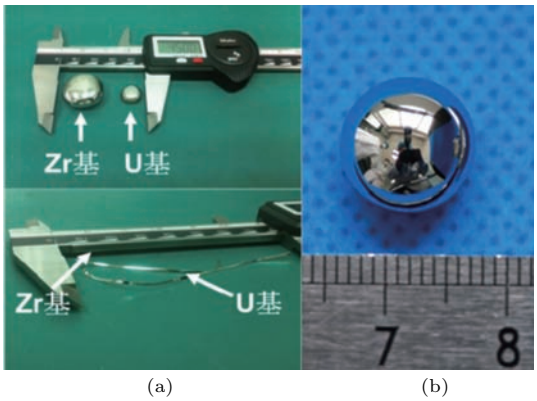
铀基非晶合金的制备方法包括熔体快冷[14]、气相沉积[20]和辐照[10]三种. 前两种属于通过高临界冷却速度抑制形核和长大过程从而冻结得到无序结构, 后一种属于通过能量改变结构获取无序结构. 为了便于开展实验, 本团队采用熔体快冷方法制备新型铀基非晶合金.

在整个研究过程中, 为了探索新型合金体系的非晶形成能力, 首先采用铜辊甩带方法开展实验工作, 在此基础上获得多个铀基非晶体系; 然后, 对于高非晶形成能力的合金体系, 采取铜模吸铸法制备块体非晶样品. 由于国内铀金属原料的纯度普遍较低, 为了优化块体非晶样品的制备技术, 还探索了助熔剂熔炼方法的可行性. 值得注意的一点是, 铀金属与其他金属不同, 具有放射性与化学毒性, 因而上述实验过程中涉及的合金熔炼设备必须具备特排管道(用于放射性气溶胶、蒸汽等物质的排放与回收), 以确保实验室环境与实验工作人员的安全健康, 而且实验人员必须佩戴相应的放射性防护用具.

总体的样品制备过程包括以下几个步骤[27,28]: 首先, 根据设计的铀合金的名义成分, 采用纯度约99.5%的低碳贫铀(其中杂质主要为铀碳化物)和纯度 >99.9%的其他合金元素配置合金, 每个合金重量控制在4—10 g范围, 每种组元的成分偏差控制在±0.5 mg; 然后, 采用NMS-II型合金熔体快淬炉进行合金熔炼, 采用纯度99.999%以上的高纯Ar气进行保护, 为保证合金的成分均匀性, 反复熔炼合金4次以上, 获得合金母锭; 之后, 将母锭破碎成小块, 取适量置于石英玻璃管内, 采用电磁感应加热方法在高纯Ar气保护下熔化合金锭, 在一

定的气压差下将熔体喷至高速旋转的Cu辊(线速度为40—75 m/s)上进行急冷甩带, 获得厚度20—40 μm、宽度0.5—2.0 mm的条带样品; 最后, 对于非晶形成能力较高的合金, 采取电弧加热方式熔化其母锭, 在一定的气压差下将合金熔体吸入水冷铜模中, 获取直径大于1 mm的块体样品.

图1 (a)对比了U(铀)基与Zr基非晶合金母锭、条带样品照片, 可看出它们在样品形态上并无差异. 图1 (b)展示了铀基多元非晶合金的母锭形态, 可看到明亮的镜面效果, 显示出合金良好的流动形态, 表明铀基非晶与常规非晶在制备方法上具有继承与相通性.



(a) (b)

图1 铀基与Zr基合金母锭及非晶条带样品对照

Fig. 1. Contrast of U- and Zr-based master alloys and amorphous ribbons.

2.2 成分体系

在获取合金样品后, 为了确认是否形成非晶相, 采用X射线衍射仪(XRD, Cu Kα)进行测试. 图2 (a)给出了几种二元和三元体系中典型合金的XRD结果, 图2 (b)给出了UCo进行微合金化形成$U_{69.2}Co_{30.8}M_1$(其中M = Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr)三元体系的XRD结果. 对于二元体系, 深化了对U-Co, U-Fe, U-Cr几个已有体系的非晶形成规律的认识; 对于三元体系, 发展出多个新型合金体系, 包括首次报道铀基非晶的玻璃化转变现象的U-Co-Al体系; 对于多元体系, 开发出了更高非晶形成能力的合金, 包括过冷液相区超过100 K的U-Pd-Ni-Si合金体系. 这些不同体系的部分合金成分列于表2.

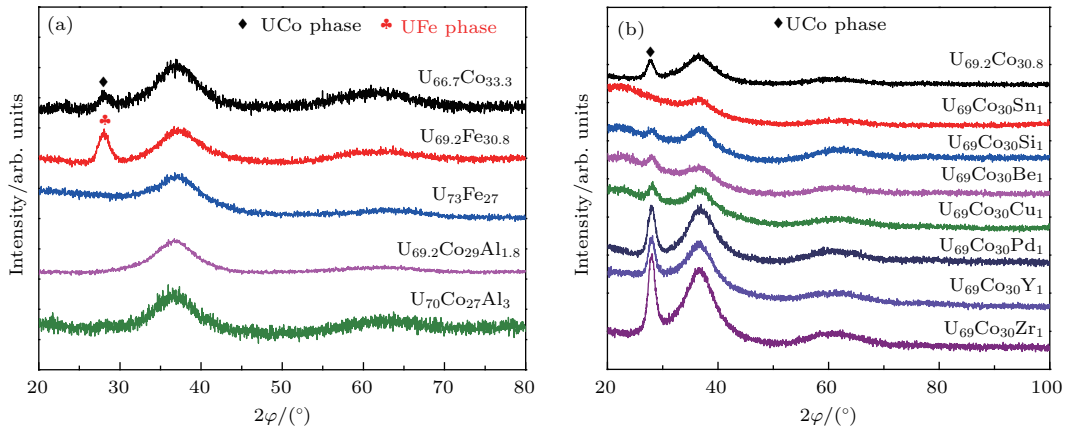


图2 铀基非晶合金的XRD结果 (a) 典型二元与三元合金; (b) 微合金化获取的$U_{69}Co_{30}M_1$合金

Fig. 2. XRD patterns of U-based amorphous alloys: (a) Typical binary and ternary alloys; (b) micro-alloyed $U_{69}Co_{30}M_1$ alloys.

表2 铀基非晶合金的成分及其热力学参数

Table 2. The compositions and thermal parameters of U-based amorphous alloys.

合金成分	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_L/K	T_x/T_L	H_c/J·g^{-1}	H_m/J·g^{-1}	参考文献
$U_{60}Fe_{40}$		564	993	1009	0.559	2.7	9.3	[22]
$U_{66}Fe_{34}$		563	991	1007	0.559	3.7	11.4	[22]
$U_{69.2}Fe_{30.8}$		563	992	1011	0.557	3.9	12.9	[22]
$U_{73}Fe_{27}$		558	992	1017	0.549	3.9	13.9	[22]
$U_{75}Fe_{25}$		556	992	1063	0.523	4.2	11.8	[22]
$U_{78}Fe_{22}$		553	992	1075	0.514	4.7	13.1	[22]

表 2 铀基非晶合金的成分及其热力学参数 (续)

Table 2. The compositions and thermal parameters of U-based amorphous alloys (continued).

合金成分	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_L/K	T_x/T_L	H_c/J·g^{-1}	H_m/J·g^{-1}	参考文献
$U_{80}Fe_{20}$		549	991	1082	0.507	5.0	13.2	[22]
$U_{83.3}Fe_{16.7}$		533	991	1092	0.488	5.3	12.6	[22]
$U_{62.5}Co_{37.5}$		544	1010	1057	0.515	7.9	—	[27]
$U_{65}Co_{35}$		545	1010	1026	0.531	7.6	—	[27]
$U_{66.7}Co_{33.3}$		550	1013	1028	0.535	8.5	—	[27]
$U_{69.2}Co_{30.8}$		543	1010	1026	0.529	7.0	—	[27]
$U_{72}Co_{28}$		541	1010	1068	0.507	6.2	—	[27]
$U_{78}Co_{22}$		534	1010	1099	0.486	4.8	—	[27]
$U_{67}Cr_{33}$		686	1140	1154	0.594	—	—	[28]
$U_{69.2}Cr_{30.8}$		699	1140	1154	0.606	—	—	[28]
$U_{73}Cr_{27}$		690	1141	1152	0.599	—	—	[28]
$U_{75}Cr_{25}$		680	1141	1154	0.589	—	—	[28]
$U_{81}Cr_{19}$		649	1141	1156	0.561	—	—	[28]
$U_{68.2}Fe_{30.8}Sn_1$		564	989	1004	0.562	3.9	12.6	[22]
$U_{66.2}Fe_{30.8}Sn_3$		568	989	1006	0.565	3.5	12.1	[22]
$U_{64.2}Fe_{30.8}Sn_5$	548	573	988	1005	0.570	3.9	9.9	[22]
$U_{72}Fe_{27}Sn_1$		559	990	1045	0.535	3.8	12.4	[22]
$U_{70}Fe_{27}Sn_3$		563	989	1037	0.543	3.7	12.4	[22]
$U_{68}Fe_{27}Sn_5$	544	568	988	1040	0.546	4.1	12.0	[22]
$U_{82.3}Fe_{16.7}Sn_1$		541	988	1088	0.497	4.2	11.7	[22]
$U_{80.3}Fe_{16.7}Sn_3$		555	1031	1087	0.511	4.9	12.6	[22]
$U_{78.3}Fe_{16.7}Sn_5$		562	1025	1081	0.520	4.6	11.1	[22]
$U_{69}Co_{30}Sn_1$		552	1013	1055	0.523	8.97	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Si_1$		552	1012	1057	0.522	10.88	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Be_1$		551	1011	1058	0.521	7.32	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Cu_1$		548	1005	1051	0.521	7.87	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Pd_1$		548	1000	1055	0.520	7.52	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Y_1$		549	1012	1059	0.518	7.09	—	[24]
$U_{69}Co_{30}Zr_1$		550	997	1061	0.518	7.20	—	[24]
$U_{67.8}Co_{30.2}Al_2$		563	1007	1058	0.532	4.76	—	[23]
$U_{65.7}Co_{29.3}Al_5$		587	1006	1080	0.544	5.48	—	[23]
$U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$	617	638	1056	1087	0.587	3.58	—	[23]
$U_{60.5}Co_{27}Al_{12.5}$		640	1056	1095	0.584	3.58	—	[23]
$U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$	625	641	1057	1096	0.585	3.64	—	[23]
$U_{69.2}Co_{29}Al_{1.8}$	595	639	1055	1107	0.577	4.47	—	[23]
$U_{69.2}Co_{25.8}Al_5$		577	1008	1089	0.530	4.62	—	[23]
$U_{69.2}Co_{20.8}Al_{10}$		643	1055	1115	0.577	3.56	—	[23]
$U_{69.2}Co_{18.3}Al_{12.5}$	614	649	1105	1119	0.580	3.04	—	[23]
$U_{62.5}Co_{35}Al_{2.5}$		584	1007	1086	0.537	4.98	—	[23]
$U_{62.5}Co_{30}Al_{7.5}$		581	1008	1074	0.541	4.63	—	[23]
$U_{62.5}Co_{25}Al_{12.5}$		593	1005	1081	0.549	4.77	—	[23]
$U_{62.5}Co_{20}Al_{17.5}$	622	649	1105	1119	0.580	3.59	—	[23]
$U_{64}Co_{34}Al_2$		557	1005	1020	0.546	6.55	—	[23]
$U_{60}Pd_{15}Ni_{15}Si_{10}$	656	718	1023	1199	—	—	—	[26]

2.2.1 二元体系: U-Co, U-Fe, U-Cr

对于U-Co体系[27], 相图上的深共晶点为$U_{62.5}Co_{37.5}$, 共晶相分别为UCo和U_6Co. 围绕该共晶点进行合金成分设计与样品制备, 发现了U-Co非晶的形成规律: 在U含量$\geqslant$83.3% (指原子百分比, 下同)时超饱和α-U相是非晶竞争相, 在低U含量(50%—55%)成分处UCo相为竞争相, 这两个成分区间内样品的相组成基本为单相; 在U含量为62.5%—78%范围内, 非晶竞争相为UCo和U_6Co两相, 由于这2相的成分偏离合金名义成分较大, 它们的形核和长大都需要组元原子的长程扩散, 合金的晶化动力学相对困难, 从而有利于形成非晶, 实验结果表明最优的非晶成分点为$U_{66.7}Co_{33.3}$. 对比UCo和U_6Co这2种竞争相, 尽管后者形核的成分条件更有利, 但该相的晶体结构非常复杂, 在形核和长大过程中原子重排动力学相对缓慢. 另一方面, 由于合金的成分靠近U_6Co一侧, 合金中容易形成与该相相关的密堆原子团簇, 排出更多过剩体积, 从而反过来将可能有利于结构较简单、密堆度较低的UCo相形核.

对于U-Fe体系[22], 二元相图与U-Co系类似, 深共晶点为$U_{66}Fe_{34}$, 两侧的共晶合金相分别为Fe_2U和U_6Fe. 在U含量为60%—83.3%范围内设计系列合金成分, 结果表明易于形成非晶的成分区间位于共晶点的富U端, 其中$U_{66}Fe_{34}$与$U_{69.2}Fe_{30.8}$两个合金更强, 与U-Co系一致, 这可能与Fe与Co在元素周期表中近邻, 具有相同的原子尺寸、非常相近的电子结构有关. 对U_6Fe与Fe_2U两个共晶相进行结构剖析, 发现在U_6Fe相存在以Fe原子为心、配位数为10的U_8Fe_3团簇, 而在Fe_2U中存在以U原子为心、配位数为12的U_7Fe_6二十面体团簇. 可以看出, U-Fe体系非晶的较佳形成区域靠近Fe_2U一侧, 即U_7Fe_6团簇一侧. 这可能与二十面体团簇的存在更利于形成非晶相有关.

对于U-Cr体系[28], 共晶成分为$U_{81}Cr_{19}$, 与U-Co, U-Fe体系存在着较大差异. 我们在靠近Cr一侧设计了5个U-Cr合金, 结果表明: 当铀含量位于69.2%—75%之间时, 合金得到了完全非晶相; $U_{67}Cr_{33}$合金除了形成非晶相外, 在衍射角$2\varphi \approx 52°$和$2\varphi = 56°$处出现了2个未知的弱峰, 说明还有少量的晶体相存在; $U_{81}Cr_{19}$合金在$2\varphi \approx 37°$处的主衍射峰的峰形较差, 具有宽化特征, 但比较尖锐, 意味着该合金形成了纳米晶结构. 在同样的制备条件下, 典型体系U-Co, U-Fe都没有得到单一的非晶相, 而U-Cr体系却实现了单一非晶相的形成, 说明后者具有更强的非晶形成能力, 但与其基于热力学、动力学和结构条件的预测结果不一致, 呈现反常的非晶形成趋势.

2.2.2 三元体系: U-Co-M, U-Fe-Sn

为了提高二元体系的非晶形成能力, 通过微合金化实验确定合金化添加元素. 为此, 针对U-Co体系添加不同的M (M = Sn, Si, Be, Cu, Pd, Y, Zr)元素进行微合金化研究. 系列$U_{69}Co_{30}M_1$合金的XRD结果见图2(b). 可以看出, 除了Sn微合金化使得UCo相消失外, 其他都还有UCo相生成. 相比来看, 添加Si, Be, Cu三种组元UCo相衍射峰没有增强的趋势, 但是添加Pd, Y, Zr后则该相更加显著. 通过计算可得到UCo相在$U_{69}Co_{30}M_1$合金中的相对含量, 分别为: 0% ($U_{69}Co_{30}Sn_1$), 4.5% ($U_{69}Co_{30}Si_1$), 10.6% ($U_{69}Co_{30}Be_1$), 11.5% ($U_{69}Co_{30}Cu_1$), 15.8% ($U_{69}Co_{30}Pd_1$), 16.0% ($U_{69}Co_{30}Y_1$), 20.8% ($U_{69}Co_{30}Zr_1$). 由于$U_{69.2}Co_{30.8}$合金中的UCo相含量约为14.5%, 由此可见Pd, Y与Zr的加入促使UCo相的形成, 不利于非晶形成, 而其他组元加入都有一定的改善作用, 尤其是Sn.

参考Zr-Co-Al, Ce-Co-Al等非晶体系, 我们还研究了U-Co-Al体系的非晶形成[23]. 沿着$U_{69.2}Co_{30.8}Al$, $U_{69.2}Co_{30.8}U_{69.2}Al_{30.8}$, $U_{62.5}Co_{37.5}$ $U_{62.5}Al_{37.5}$三条成分线设计了13个合金成分. 对于同一条线上的合金, 提高Al含量(最大至17.5%)可逐渐提升合金的非晶形成能力, 最终获取了5个具有完全非晶相的合金成分, 分别为$U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$, $U_{60.5}Co_{27}Al_{12.5}$, $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$, $U_{69.2}Co_{29}Al_{1.8}$与$U_{62.5}Co_{20}Al_{17.5}$. 在同样的制备条件下, $U_{69.2}Co_{30.8}$与$U_{62.5}Co_{37.5}$合金分别形成非晶+UCo与非晶+UCo+U_6Co, 将其相组成与$U_{69.2}Co_{29}Al_{1.8}$, $U_{62.5}Co_{20}Al_{17.5}$合金相比, 可看出Al的添加能够促进U-Co非晶合金形成.

对于U-Fe-Sn合金体系[22], 往铀含量为60%—83.3%范围内的合金少量添加Sn (0—5%)进行了合金化尝试, 发现均能形成非晶相. 不过$U_{82.3}Fe_{16.7}Sn_1$合金样品中的非晶相较少, 主要生成了底心正交结构的α-U同型相, 意味着添加1 at.%的Sn即可急剧抑制晶体相的形成. 当提高

Sn 含量至 3 at.% 时, 晶体相的含量进一步降低, 在 $U_{66.2}Fe_{30.8}Sn_3$ 与 $U_{70}Fe_{27}Sn_3$ 合金中未知晶体峰略有残余, 而在 $U_{80.3}Fe_{16.7}Sn_3$ 合金中仍然残余了少量 α-U 和未知峰. 继续提高 Sn 含量至 5 at.% 时, $U_{64.2}Fe_{30.8}Sn_5$ 与 $U_{68}Fe_{27}Sn_5$ 基本完全形成了非晶相, 得到纯非晶合金.

2.2.3 多元体系: U-Pd-Ni-Si, U-Ni-Al-Cu 等

基于二元和三元铀基非晶的实验结果和科学认识, 进一步开展了多种多元合金体系的开发. 在 U-Ni, U-Pd 基础上进行多元化合金设计, 结果发现多元化能进一步提升铀基非晶合金的形成能力, 获取了大量具有单一非晶相的合金成分. 由于多元合金化过程中引入了更多相的竞争关系, 合金的形核难度更高, 从而促进了非晶形成能力的提升, 这与非晶形成的"井上三原则"[2] 是一致的.

2.3 形成规律

为了解不同合金体系的形成能力与规律, 采用差热分析方法 (DSC) 测试了多个合金成分的晶化与熔化曲线, 其中玻璃转变与晶化行为采用 DSC-8000 型热分析仪测试, 熔化行为用 STA-409CD 型量热仪测试. 为保证实验的准确性, 实验前采用标样 In 和 Zn 在高纯氮气流保护下分别进行了温度和热流校准. 在 20 K/min 的加热速率进行测试, 获得系列非晶合金的玻璃转变温度 (T_g), 晶化温度 (T_x)、熔化温度 (T_m)、液相线温度 (T_L) 与晶化焓 (H_c)、熔化焓 (H_m) 等参数, 结果均列于表 2 中.

对于二元体系而言, 可看出在相应的成分范围内 (U 含量为 60%—80%), 随着第二组元含量的增加, T_x 一般呈现减少趋势, T_m 基本无变化, 而 T_L 升高. 以约化晶化温度 (T_x/T_L) 判据来衡量非晶形成能力, 含 65%—70% U 的合金具有更好的非晶形成能力, 如 $U_{66}Fe_{34}$, $U_{69.2}Cr_{30.8}$, $U_{66.7}Co_{33.3}$, 它们的成分比较接近. Miracle 的原子密排原则指出最佳非晶形成能力的合金应该具有密排结构, 因此 U-Fe, U-Co, U-Cr 三个体系中最强非晶形成能力的成分点接近应该归功于 Fe, Co, Cr 三种原子具有相似的原子尺寸.

对于三元体系 U-Co-Al 体系的研究结果表明, 适当含量的 Al 可大幅提升该体系的非晶形成能力, 其系列成分的晶化行为与熔化行为曲线见图 3 (a) 和图 3 (b), 可看出几种合金成分具有玻璃转变行为特征. 在 U-Fe 体系中, 分别以 1%, 3% 和 5% 的 Sn 替代 U 获取了三组合金成分, 发现随着第三组元 Sn 的加入, 替代适当比例的 U 使得非晶形成能力得到显著提升, 也得到了具有玻璃转变温度的合金成分 (见图 3 (c)).

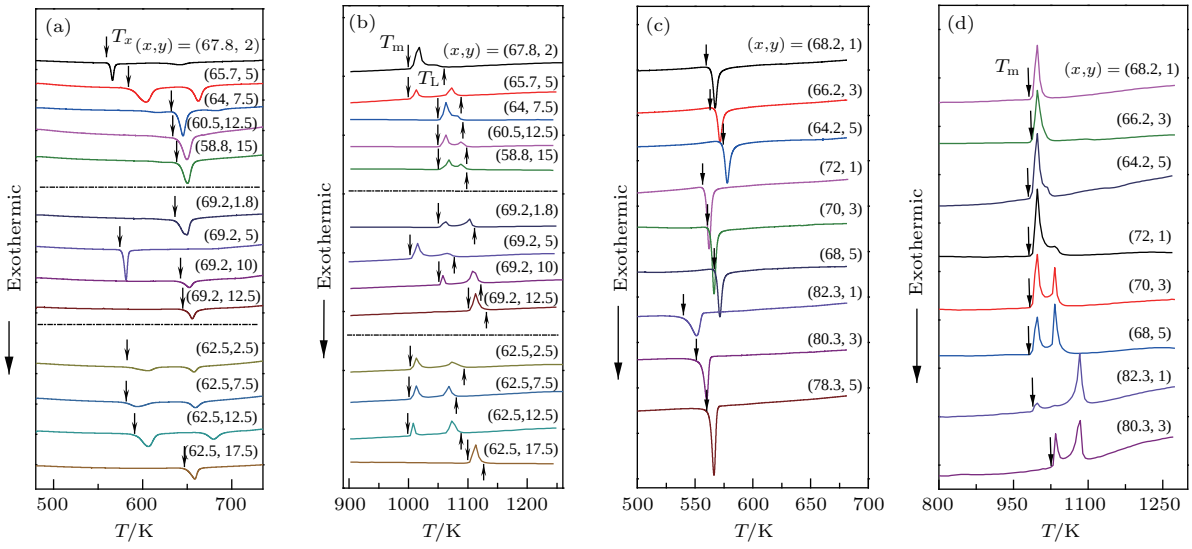


图 3 U-Co-Al (a), (b) 与 U-Fe-Sn(c), (d) 体系非晶合金的晶化 ((a), (c)) 和 ((b), (d)) 熔化行为的 DSC 曲线 x 指代 U 的原子百分数, y 指代 Al 或 Sn 的原子百分数

Fig. 3. The DSC curves of the amorphous alloys in U-Co-Al (a), (b) and U-Fe-Sn (c), (d) systems: (a) and (c) the crystallization curves; (b) and (d) the melting curves. x stands for the atomic percentage of U and y for those of Al or Sn.

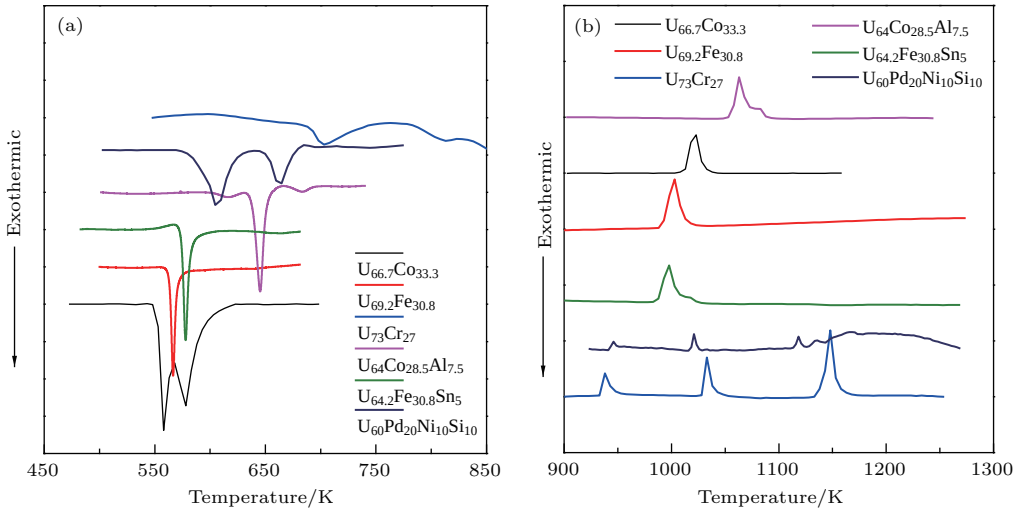


图 4 不同体系典型铀基非晶合金的 DSC 结果 (a) 玻璃转变与晶化曲线; (b) 熔化曲线

Fig. 4. The DSC curves of the typical U-based amorphous alloys in different systems: (a) The curves of glass transition and crystallization; (b) the curves of melting.

图 4 对比了多种铀基非晶合金的晶化与熔化曲线. 可以看出, 随着合金成分由二元向三元及多元拓展, 合金的晶化温度向高温移动, 但熔化温度向低温移动, 根据 $T_x/T_{\rm L}$ 判据可知多元化能够有效提升铀基非晶合金的形成能力. 值得注意的是, 如表 2 所列, Sn 的加入对 UFe 系非晶的晶化温度提高仅几 K 或十几 K, 但是 Al 的加入对 UCo 系非晶的晶化温度提高可达近百 K, 这说明 Al 在铀基非晶合金中的合金化效果更佳, 这种现象在常规非晶体系中也存在, 如 CuZr 体系中加入 Al 可大幅提升非晶形成能力. 另外, 从熔化曲线中可以看出, 大部分合金的多元化会降低熔体的熔点, 但是 Al 的添加使得 UCo 合金的熔点增加, 这可能与 Al 的类共价键效应相关.

2.4 晶化特性

非晶合金是亚稳态材料, 当其加热至一定温度会变得很不稳定并向稳定的晶态转变, 使得结构与性能均会发生很大的变化 [5,6,29−32]. 作为一类特殊的玻璃形成体系, 铀基非晶的晶化转变行为研究极少, 主要是因为早期合金的非晶形成能力和热稳定性都较差. 在上述的多个新型铀基非晶合金体系中, 部分铀基非晶的形成能力得到了大幅提高, 并获得了多个具有玻璃转变特征的合金, 这为研究和理解这类非晶材料的晶化特性提供了可能. 为此, 我们针对典型合金 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 采用非等温晶化测试方法 [33] 进行研究, 升温速率采用 10, 20, 40, 80 和 160 K/min.

图 5 (a) 为该非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线. 可看出, 随着升温速率的增加, $T_{\rm g}$, T_x 和晶化峰值温度 ($T_{\rm p}$) 均向高温区移动, 其中玻璃转变点随升温速率的增加也愈加显著. 该现象意味着铀基非晶合金与常规非晶合金体系一样, 其玻璃转变和晶化过程具有明显的动力学特征. 对这种动力学行为, 可以采取 Kissinger 方程进行描述 [34], 即

$$\ln\left(\frac{T^2}{\theta}\right)=\frac{E_{\rm c}}{RT}+\ln\left(\frac{E_{\rm c}}{k_0R}\right), \tag{1}$$

其中 θ 为升温速率, $E_{\rm c}$ 为激活能, R 为气体常数 (8.31 kJ/mol), k_0 为描述特定过程中原子运动能力的频率因子. 根据方程 (1), 获取合金在不同升温速率下的玻璃转变温度、晶化温度, 就可计算获得这两种过程发生所需的激活能. 图 5 (b) 为该合金三个不同特征温度 $T_{\rm g}$, T_x 和 $T_{\rm p}$ 的 $\ln(T^2/\theta)$ 与 $1000/T$ 之间的关系图, 采用 (1) 式进行拟合可以获取它们对应的激活能 $E_{\rm g}$ 约为 338 kJ/mol, E_x 约为 234 kJ/mol 和 $E_{\rm p}$ 约为 228 kJ/mol. 该合金的 $E_{\rm g}$ 值比常规体系, 如 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ (228 kJ/mol) [35] 和 $Cu_{46}Zr_{45}Al_7Y_2$ (304 kJ/mol) [36] 都要高, 意味着在过冷液相区中铀基非晶合金的原子重排和扩散行为所需的激活能更高. 该合金的 k_0 值为 $T_{\rm g}$ 点对应 1.52×10^{27}/s, T_x 点对应 3.38×10^{17}/s, $T_{\rm p}$ 点对应 5.75×10^{16}/s. 对比常规 Co 基、Cu 基和 Ti 基非晶合金, 铀基非晶合金的 k_0 值更小, 反映出其具有更加惰性的原子运动能力, 这可能与铀元素较大的原

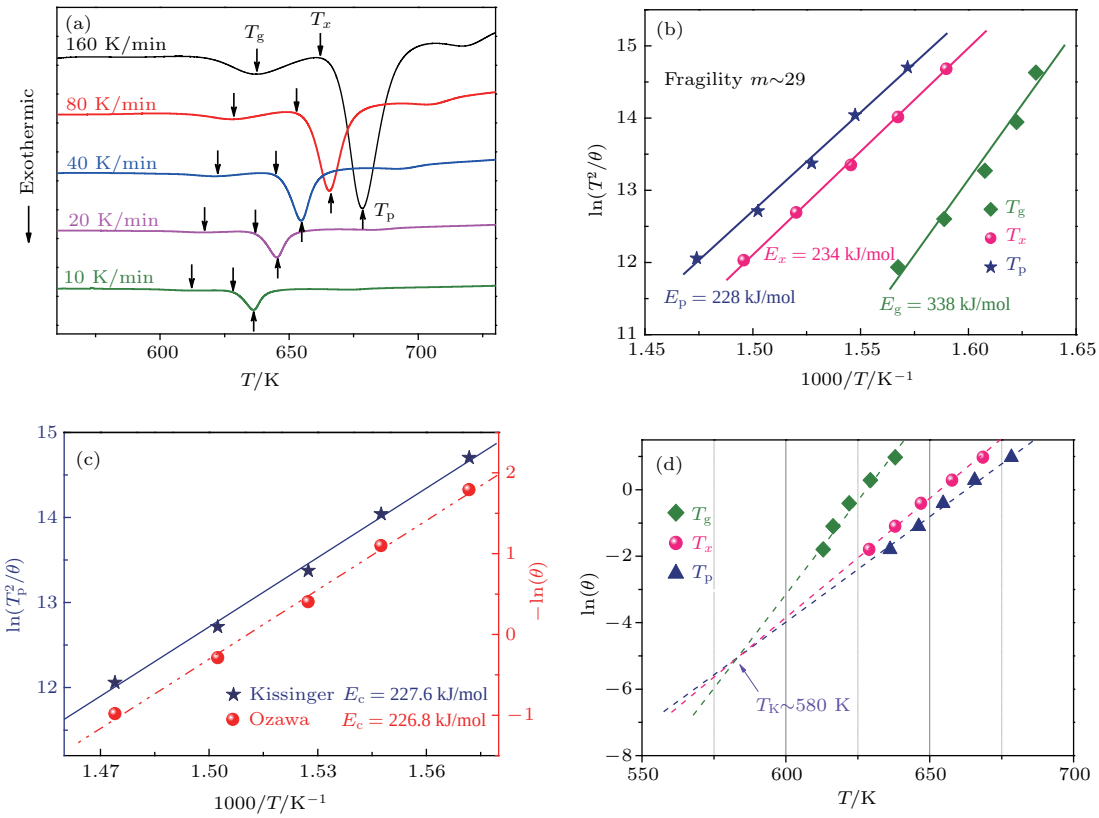


图 5 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 非晶合金的热力学和动力学参数 (a) 不同升温速率的 DSC 曲线图; (b) 采用 Kissinger 方法计算玻璃转变和晶化过程的激活能; (c) Kissinger 和 Ozawa 方法计算晶化激活能对比; (d) 外延法确定 Kauzmann 温度

Fig. 5. Thermodynamic and kinetic characteristic parameters of $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy: (a) DSC curves of $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy at different heating rate, the arrows indicate the glass transition temperature T_g, crystallization temperature T_x and peak of crystallization temperature T_p; (b) Kissinger plots to calculate the activation energies relative to T_g, T_x and T_p, respectively, the fragility m can be deduced from these values; (c) comparison of the Kissinger and Ozawa plot to calculate the activation energies of crystallization peak; (d) extrapolation of T_g, T_x and T_p at different heating rate to obtain Kauzmann temperature T_K.

子尺寸与原子质量相关. 为了进一步确认激活能结果, 采用另一种广泛应用的 Ozawa 方法进行分析 [37], 其方程式如下:

$$\ln(\theta) = -1.0516\frac{E_c}{RT} + C, \tag{2}$$

其中 C 为常数. 如图 5 (c) 所示, 根据 Ozawa 方法获取的 E_p 值为 226.8 kJ/mol, 与 Kissinger 方法获取的 227.6 kJ/mol 基本一致, 这也意味着两种方法处理玻璃转变与晶化的动力学行为都是可靠的.

根据 Angell 的观点 [38,39], 非晶或者玻璃材料可以分为两大类, 分别为强玻璃和脆玻璃体系, 主要的依据是其提出的玻璃的“脆度”概念. 脆度的定义如下:

$$m = \frac{\mathrm{d}\log\eta(T)}{\mathrm{d}(T_g/T)}\bigg|T = T_g, \tag{3}$$

其中 $\eta(T)$ 为黏度, 表示为

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_c}{k_B T}\right), \tag{4}$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, 从而推导出

$$m = \frac{E_g}{\ln(10RT_g)}. \tag{5}$$

由获取的激活能和玻璃转变温度数据进一步采用 (5) 式可以获取该合金的脆度值 $m = 28$, 该值比常规体系 Ce 基非晶合金的 m 值稍低 [40]. 根据 Angell 的理论, m 值越小, 该玻璃形成液体越强, m 值越大, 该玻璃形成液体越弱. 一般而言, 高分子材料具有较大的 m 值而氧化物玻璃具有较小的 m 值, 而非晶合金介于两者之间 (一般在 25—80) [41]. 对于具有明显 T_g 的 UCoAl 合金, 根据得到的玻璃转变激活能以及玻璃转变温度, 可以计算获得其脆度 $m = 29$. 由此可见, U 基非晶在非晶合金中属于较

强的玻璃形成液体. 根据之前的研究发现, 由于锕系元素中的5f电子相互作用, 锕系元素在液相区具有相对高的黏度, 因此随着温度的降低, 黏度对温度的依赖性没有常规体系敏感, 从而导致具有较小的m值, 这与具有4f电子的Ce基强玻璃体系的缘由一致.

通过不同升温速率下合金的玻璃转变温度与晶化温度外延, 在更低温度下会产生一个交点, 一般称之为Kauzmann温度($T_{\rm K}$), 该温度表示在非常慢的降温速率下如果过冷液体能够保持不发生玻璃转变, 此时的熵会与对应温度下晶体的熵一样, 显然这个行为是不可能发生的. 该温度也被称之为理想玻璃转变温度, 对于$U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$合金而言, 由图5 (d)可得到其$T_{\rm K}=580$ K, 比相应的$T_{\rm g}$值低50 K左右. 对于常规体系而言, $T_{\rm K}$值会比$T_{\rm g}$值低100 K甚至更多, 铀基非晶合金的这种现象可能与铀原子的扩散惰性导致其熵变更快有关.

为了能够更加清晰地认识晶化的演化行为, 需要进一步分析该过程中热力学与动力学参数随晶化体积分数的变化. 图6 (a)为不同升温速率下整个晶化过程的晶化曲线, 由此可以计算得到该合金的晶化体积分数x随温度的变化关系[31,36]:

$$x=\frac{\displaystyle\int_{T_0}^{T}\left(\frac{{\rm d}H_{\rm c}}{{\rm d}T}\right){\rm d}T}{\displaystyle\int_{T_0}^{T_\infty}\left(\frac{{\rm d}H_{\rm c}}{{\rm d}T}\right){\rm d}T}=\frac{H(T)}{H_\infty}, \tag{6}$$

公式中T_0和T_∞分别为晶化起始和结束温度, ${\rm d}H_{\rm c}/{\rm d}T$为比热容, $H(T)$和H_∞即DSC曲线下面所包围的面积. 从图6 (b)中可看出, 不同升温速率下晶化体积分数随温度的变化均呈现类正弦函数的一致行为特性, 这与常规非晶体系中相同. 一般情况下, $E_{\rm c}$代表非晶在整个晶化过程中的平均激活能. 为了进一步揭示晶化过程中的形核与生长行为, 需要了解不同晶化体积分数x条件下局域晶化激活能的演化过程. 因此, 采取以上两种方法即Kissinger和Ozawa方法分别进行了计算, 对应的方程式如下:

$$\ln\left(\frac{T(x)^2}{\theta}\right)=\frac{E_{\rm c}(x)}{RT(x)}+\ln\left(\frac{E_{\rm c}(x)}{k_0R}\right), \tag{7}$$

$$\ln(\theta)=-1.0516\frac{E_{\rm c}(x)}{RT(x)}+C, \tag{8}$$

其中$T(x)$和$E_{\rm c}(x)$分别为晶化体积分数x时对应的温度与激活能. 图6 (c)是x的间隔为0.1时Ozawa方程中$\ln(\theta)$-$1000/T$的关系图, $E_{\rm c}(x)$的值可以由图中对应的斜率计算, 由此可以计算获取x从0到1整个过程中$E_{\rm c}(x)$的演化(图6 (d)). 从图6 (d)中可看出, Kissinger和Ozawa方法计算获得的演化趋势基本一致, 当$x<0.1$时, 局域晶化激活能由245 kJ/mol快速降低至228 kJ/mol, 当$0.1<x<0.6$时, 其由228 kJ/mol缓慢减少至218 kJ/mol, 当$x>0.6$时, 再次由218较快地降至最终的200 kJ/mol.

为了进一步说明该非晶合金晶化过程中形核与生长之间的关系, 通常利用形核生长模型即Johnson-Mehl-Avraami-Kolmogoror方程对其进行分析[42], 该方程将晶化体积分数x与时间t之间建立如下关联:

$$x(t)=1-\exp[-(Kt)^n], \tag{9}$$

其中n为Avrami指数, 可描述形核与生长之间的竞争关系; K为晶化速率, 满足下式:

$$K=K_0\exp[-E_{\rm c}/(RT)], \tag{10}$$

其中K_0为常数. 由于n值会随着晶化的发生不断变化, 为了能够更加精确地描述整个晶化过程的形核与生长之间的竞争关系, 研究者提出了类似局域激活能的另一个参数, 即局域Avrami指数[43], 定义如下:

$$n(x)=-\frac{R}{E_{\rm c}}\frac{\partial\ln[-\ln(1-x)]}{\partial(1/T)}. \tag{11}$$

对于铀基非晶合金, 图6 (e)为$\ln(-\ln(1-x))$-$1000/T$关系图, 由此利用以上公式可计算局域Avrami指数$n(x)$, 进一步可以获得$n(x)$随晶化体积分数的演化关系如图6 (f)所示. 可看出, 随着晶化的不断进行, n值不断减少. 根据扩散主导的生长理论, n值根据大小可以分为以下几种类型: $n=1.5$意味着只有晶核生长过程; $1.5<n<2.5$意味着晶化以减小的形核率生长; $n=2.5$意味着晶化以恒定的形核率生长; $n>2.5$意味着以增大的形核率生长. 由此可见, 铀基非晶的初始晶化过程以形核为主, 只有当$x>0.8$之后形核率才开始降低, 在x接近1, 即晶化将要完成时形核率才趋于0, 这也表明铀基非晶合金的晶化过程基本上是形核主导的.

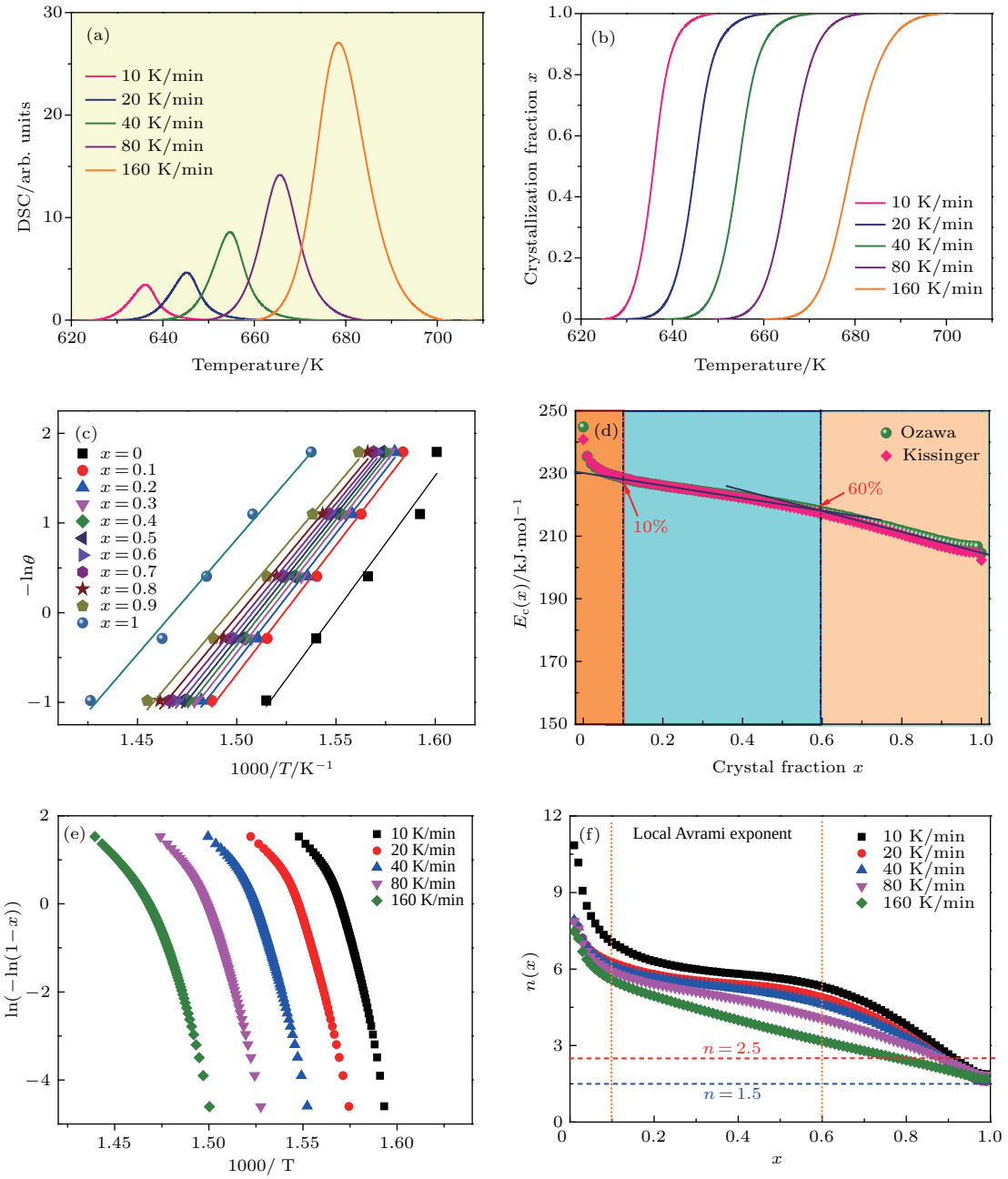


图 6 $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ 非晶合金的晶化演化过程 (a) 不同升温速率晶化过程的 DSC 曲线图; (b) 不同升温速率下晶化体积分数随温度的变化; (c) 用于计算局域晶化激活能的 $-\ln\theta$-1000/T 关系图; (d) 晶化激活能随晶化体积分数的演化图; (e) 用于计算局域 Avrami 指数的 $\ln(-\ln(1-x))$-1000/T 关系图; (f) 局域 Avrami 指数随晶化体积分数的演化图

Fig. 6. Evolution of crystallization process in $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$ amorphous alloy: (a) DSC curves of the wholly crystallization process at different heating rate; (b) the relation between crystallization fraction x and temperature T; (c) the plots of $\ln(\theta)$ versus $1000/T$ at x ranging from 0 to 1 at the interval of 0.1; (d) the evolution of crystallization activation energy with x from the Ozawa and Kissinger calculations; (e) plots of $\ln(-\ln(1-x))$ against 1000/T; (f) the dependence of $n(x)$ on x.

3 新型铀基非晶的结构与性能

3.1 微观结构

为了进一步确认非晶结构, 利用球差矫正透射电镜对 U 基非晶进行观测, 图 7 给出了相应的原子高分辨像, 可看出其原子结构整体呈现出无序排列的典型非晶结构特征, 其中插图的衍射谱呈现弥散光晕的非晶结构特征, 这些结构特性与常规非晶合金体系也是一致的. 根据插图中的光晕半径可推算出该体系的原子平均间距 (d), 得到的结果为 d = 2.7 Å. 按照体系中各类原子的半径分别为

r_0(U) = 1.56 Å, r_0(Fe) = 1.27 Å, r_0(Al) = 1.24 Å, 根据成分的加权平均可估算体系中的平均原子半径在2.8 Å左右, 与X射线衍射谱计算结果基本一致.

现有的研究表明非晶合金中具有短程序特征, 而且已经从实验上证实了其中存在着有序度较高的团簇结构, 这些团簇结构被认为是非晶冻结过程中通过继承或遗传高温熔体中的局域结构获取的. 对于二元合金体系而言, 一般其非晶形成区间位于相图中的共晶点附近, 通常在该共晶点两侧会存在两个竞争相. 因此, 为了认识铀基非晶合金的结构遗传性, 对U-Co/Fe二元合金开展了不同冷却速率的甩带实验, 用于判断竞争相中的初生相, 从而明确其结构遗传性的起源. 根据近期的实验结果表明, 不断降低合金的冷速, U-Co/Fe均从初始的非晶结构逐步向晶体结构转变, 通过标定发现初生的晶体结构为U_6Co/U_6Fe相. 通过团簇结构解析得知该团簇具有更好的密堆性与孤立性, 这与已有研究中的团簇成分设计[44]的思想一致, 目前有关团簇结构与形成能力之间关联的研究工作尚在进一步开展中.

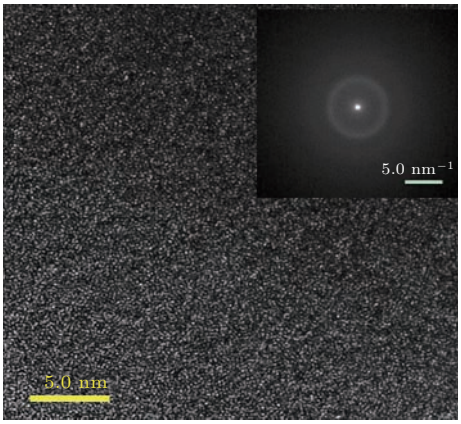


图7 典型铀基非晶合金的原子高分辨图及衍射晕(插图), 其均匀无序结构及弥散的衍射晕证实了该合金的非晶本质

Fig. 7. High resolution transition electron microscopy image and selected area electron diffraction pattern (the inset) taken from a typical U-based alloy. The mazelike pattern and the diffused diffraction ring corroborate the amorphous nature of the alloy.

3.2 纳米力学

对于铀基非晶合金, 早期研究极少关注其力学性能, 所以目前对这类材料的力学性能基本不了解. 我们获得的铀基非晶合金为认识这方面的性能提供了可能, 不过我们的样品基本都是条带, 不利于宏观力学测试, 因而采用纳米压痕仪器对铀基非晶的微纳米力学特点进行了研究[23].

用于实验的合金体系为稳定的U-Co-Al三元体系, 样品的标准尺寸为宽2 mm、厚20—40 μm, 纳米压痕测试时采用自由流动面, 即熔体甩带时未直接与铜辊接触的表面, 由于其在冷却过程中未受铜棍表面形态的影响, 具有更好的表面平整度和均匀度. 在实验进行之前先将样品黏于平整洁净的金属样品台面上, 而后使用丙酮对表面进行清洁处理, 最后置于纳米压痕仪的样品台上. 实验采用的是纳米压痕Hysitron TI 950系统, 该仪器具有超快的数据获取速率30000/s, 超高的位移和载荷分辨率分别为1 nm 和1 μN. 采取常规纳米压痕加载函数测试模量硬度, 即加载-保载-卸载(5-5-5 s)模式, 每次测试完成后由卸载段曲线根据Hertzian理论可以获取相应的模量和硬度值. 采取循环加载函数测试模量和硬度随压入深度的变化, 每个卸载阶段只卸除50%的加载段载荷, 根据每个卸载段曲线可以获得该压入深度下样品的模量和硬度值. 对同一样品采取多次测量以求平均值, 保证测试结果的可靠性; 常规加载最大载荷为2000 mN, 循环模式的最大载荷为3000 mN, 循环次数为15次.

图8(a)是$U_{60.5}Co_{27}Al_{12.5}$同一样品在不同位置进行三次测试的载荷-深度(P-h)曲线, 内部插图为加载过程的载荷-时间示意图, 可看出三次测试的结果具有较好的重复性, 根据卸载曲线可获取模量为(88.5±1.5) GPa、硬度为(5.1±0.2) GPa, 误差分别为1.7%和3.9%. 基于此方法, 可以测试获得所有其他成分的模量和硬度值. 图8(b)是U含量不变、Al含量改变的两个合金系列, 分别为U-62.5和U-69.2系列, 从中可看出随着Al含量的增加, 两个系列的模量均明显升高, 而U含量较多的U-69.2系列模量整体低于U-62.5系列, 即对于U-Co-Al体系而言, U和Al含量对于非晶合金的模量有趋势性的调制作用. 图8(c)为$U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$在循环加载15次下获得的载荷-深度曲线, 可看出在循环加载的条件下, 合金形变过程连续稳定, 数据获取可靠, 内部插图为该过程的载荷-时间示意图. 图8(d)是根据循环加载曲线计算获取的不同压入深度下合金的模量和硬度的变化曲线, 可看出存在两个区间. 当压入深度小于20 nm时, 合金的模量和硬度呈现上升趋势, 即存在明显的表面尺寸

效应; 而当压入深度大于 20 nm 时, 模量和硬度趋于稳定值, 分别在 87 GPa 和 4.9 GPa 附近小幅波动. 这种现象在其他材料中也有出现, 主要原因是当压入深度较浅时, 纳米压痕压头的尺寸效应引起. 基于以上结果, 可知对于 U-Co-Al 三元非晶合金体系而言, 其力学性能参数模量和硬度值分别在 85 GPa 和 5 GPa 左右. 对比常规晶态铀合金, 如 U-6 wt.% Nb (模量为 51 GPa, 硬度为 2 GPa) 和 U-10 wt.%Mo (硬度为 3 GPa), 铀基非晶合金能够实现更大的硬度和模量.

对于常规非晶合金体系, 现有的研究表明其杨氏模量 (E) 和强度 ($\sigma_{\rm f}$) 以及维氏硬度 ($H_{\rm V}$) 均有很好的线性关系: $E/\sigma_{\rm f} = 50$, $H_{\rm V} = E/20$. 根据本研究的结果, 对于三元 U-Co-Al 非晶合金而言, E 约

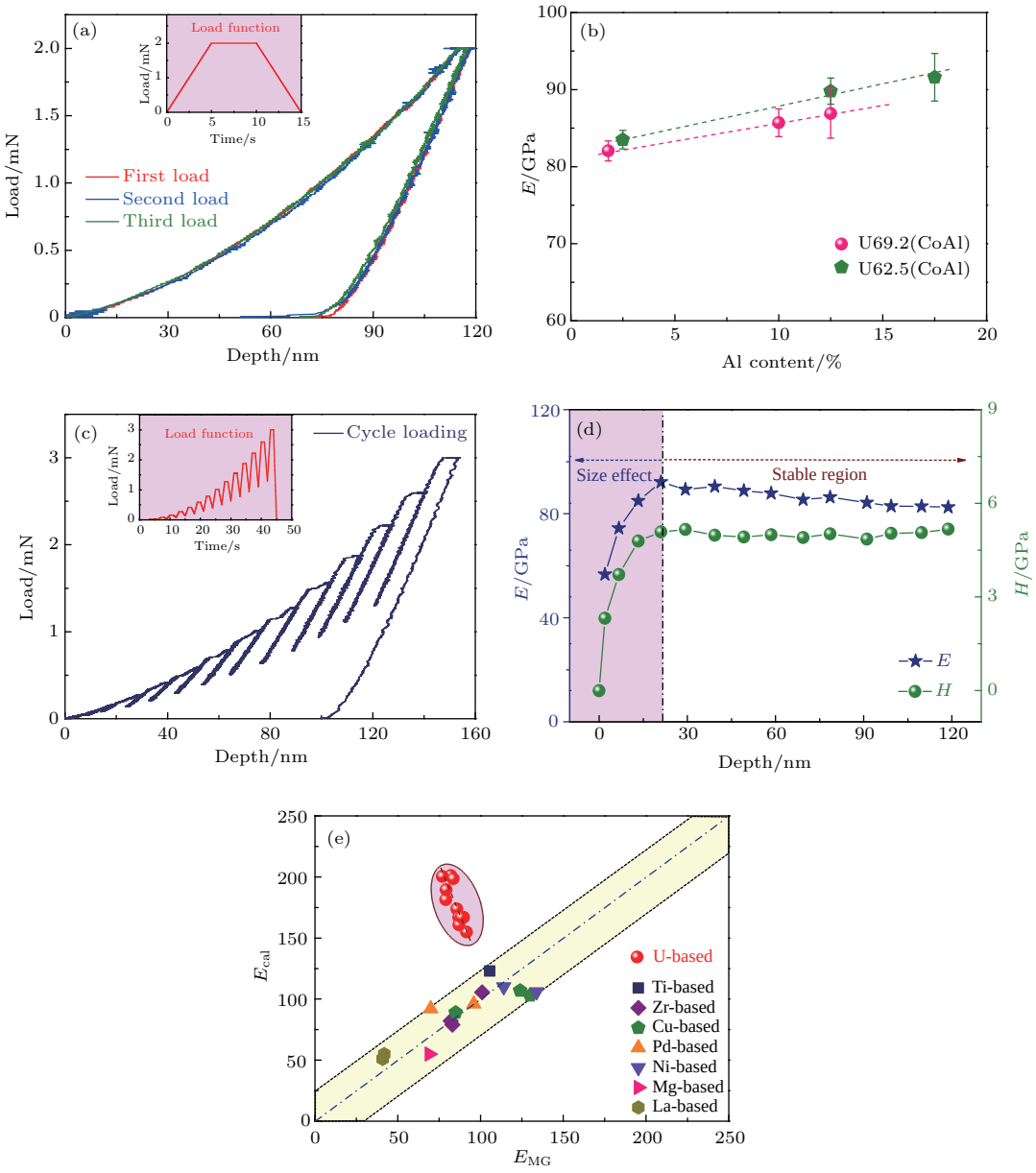


图 8 铀基非晶合金的纳米力学性能 (a) 常规加载条件下的载荷 - 深度曲线 (插图为载荷 -时间曲线); (b) $U_{69.2}$ 和 $U_{62.5}$ 体系中模量和硬度随 Al 含量的变化; (c) 循环加载条件下的载荷 -深度曲线 (插图为载荷 -时间曲线); (d) $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ 非晶合金的模量和硬度随压入深度的变化; (e) 常规非晶合金体系和铀基非晶合金的实验模量和计算模量之间的对比图

Fig. 8. Mechanical properties of U-based amorphous alloys from nanoindentation testing: (a) Three load-depth curves of typical nanoindentation testing for the $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ glass; (b) the dependence of reduced Young's modulus ($E_{\rm r}$) on Al content for $U_{69.2}$- and $U_{62.5}$-series glasses; (c) the load-depth curve of 15 cycles loading for $U_{58.8}Co_{26.2}Al_{15}$ glass; (d) $E_{\rm r}$ and hardness (H) as a function of penetration depth for the same glass; (e) comparison between the calculated ($E_{\rm cal}$) and experimental elastic modulus ($E_{\rm MG}$) of various types of metallic glasses.

为85 GPa, H_V 约为5 GPa, E/H_V 约为17基本符合以前研究成果[45]. 由此可估算出U-Co-Al非晶合金的强度为1.7 GPa. 由此可见, 铀基非晶合金相较于传统晶态合金而言, 具有更加优异的力学性能[46]. 在常规非晶合金体系中, 其模量一般符合"混合原则"[45], 即非晶的模量可由组元元素的模量加权计算获得, 常用的计算公式如下:

$$M^{-1} = \sum(f_i/M_i), \tag{12}$$

其中 f_i 为组元的原子百分比含量, M_i 为组元元素的模量值. 对于常规非晶而言, 大部分体系都能够较好地符合该关系, 为得到预期模量的非晶合金, 在进行成分设计时都是利用该关系进行初步评估. 对于U-Co-Al三元非晶合金体系而言, 使用组元元素的标准模量U约208 GPa, Co约209 GPa, Al约70 GP, 采取关系式(12)进行理论计算时, 发现理论值与实验值之间存在非常大的偏离; 同时, 当Al含量增加时, 理论计算得到的体系模量会降低, 而在实际测量时, Al 含量的增加会引起体系模量的升高, 这与常规非晶合金的模量法则之间存在明显的偏离现象. 这种偏离行为的原因可能是: 一方面从原子半径来看, U约1.56 Å, Co约1.25 Å, Al约1.43 Å, 其中Al原子的半径介于U和Co之间, Al原子的增加有利于非晶形成过程中原子的重排, 以使得系统中原子排列更为致密; 另外一方面从混合焓来看, U-Al, Co-Al和U-Co分别为−30, −19 和−23 kJ/mol, 可见U-Al更容易结合, 体系中U-Al总含量的增加也更有利于体系的稳定. 从这两方面来看Al含量的增大均对体系模量和硬度的增加有所贡献.

近期的研究表明, 非晶合金能够继承溶剂原子的弹性性质[47,48], 而弹性性质本质上取决于其中的电子结构. 由此可见, 铀原子的5f电子在决定铀基非晶合金的弹性模量上有着非常关键的作用. 一旦体系中铀原子的5f电子与铝和钴元素的p, d电子之间产生杂化效应, 会使得铀原子的电子更加去局域化, 由此引起铀原子之间的相互作用被弱化[12]. 另一方面, 已有研究表明, 原子质量的差异会引起体系中轻原子更快的扩散行为[49], 这种扩散会引起体系中更大的局域非均匀性, 使得基体中具有更多的类液区, 弱化了原子之间的相互作用. 因此可以推测, 铀基非晶的模量偏离常规"混合原则"的行为可能由铀原子之间弱化的原子相互作用以及体系中较多的类液区共同造成[50].

3.3 电化学性能

图9(a)对比了$U_{69.2}Co_{30.8}$, $U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$, $U_{64}Co_{34}Al_2$, U-Pd-Ni-Si 等非晶合金与U-Pd-Ni-Si, U-5.5 wt%Nb、贫U等晶态材料在NaCl溶液中的电极化曲线. 测试获取的腐蚀电位(E_{corr})与电流密度(i_{corr})见表3. 可见, 铀基非晶合金具有比U-Nb合金与纯U更高的腐蚀电位. 它们的 i_{corr} 值分别为71.7, 20.5, 49.9, 77, 7877, 141.1和415.5 nA/cm^2, 可见铀基非晶的腐蚀电流密度较贫铀金属降低了一个数量级. 由图9(b)可看出, 除U-Pd-Ni-Si晶态合金外, 其他合金的 E_{corr} 和 i_{corr} 之间基本为反比关系, 根据Stern-Geary 方程可以计算获得材料的极化电阻[51]

$$R_p = b_a \cdot b_c/[2.3(b_a + b_c)i_{corr}], \tag{13}$$

表3 铀及其晶态与非晶态合金的电化学腐蚀数据

Table 3. Electrochemical data for uranium and its crystalline and amorphous alloys.

Structure	Composition	E_{corr}/mV	i_{corr}/nA·cm^{-2}	R_p/kΩ·cm^{-2}
Crystalline	Pure uranium	−562	415.5	13.2
	U-5.5 wt.%Nb	−430	141.1	30.6
	$U_{60}Pd_{15}Ni_{15}Si_{10}$	−520	7877	0.457
Amorphous	$U_{69.2}Co_{30.8}$	−52	71.7	136.9
	$U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$	−147	20.5	167.6
	$U_{64}Co_{34}Al_2$	−90	49.9	76.8
	$U_{60}Pd_{15}Ni_{15}Si_{10}$	−142	77	190

其中 R_p 为极化电阻, b_a 和 b_c 为阳极和阴极 Tafel 线的斜率. 显然, 由该图可以看出, 铀基非晶合金分别为: 136.9 kΩ/cm^2 ($U_{69.2}Co_{30.8}$), 167.6 kΩ/cm^2 ($U_{64}Co_{28.5}Al_{7.5}$), 76.8 kΩ/cm^2 ($U_{64}Co_{34}Al_2$), 190 kΩ/cm^2 (U-Pd-Ni-Si), 远高于 U-Nb 合金 (30.6 kΩ/cm^2 与纯 U 金属 (13.2 kΩ/cm^2) 的数值. 综合来看, 铀基非晶合金在室温条件下具有远优于晶态铀合金材料的耐蚀性能.

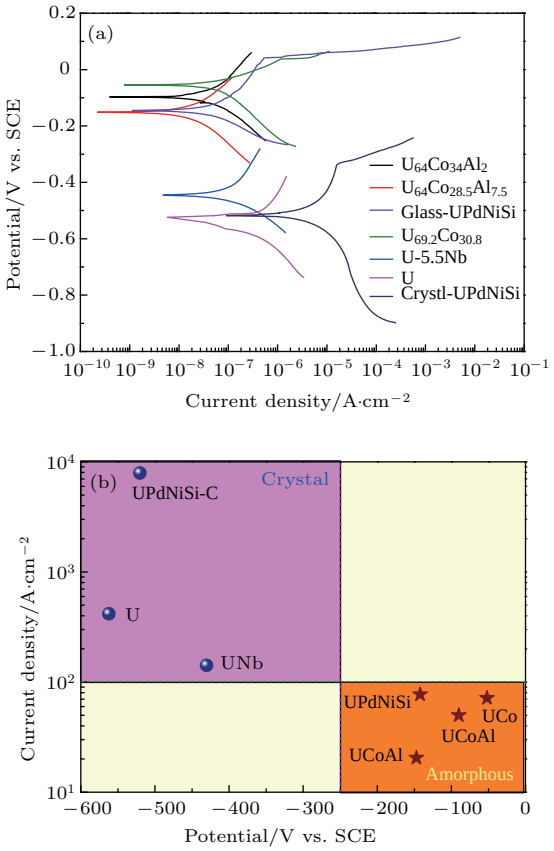


图 9 几种非晶态与晶态铀合金的耐蚀性对比 (a) 极化曲线; (b) 腐蚀电流密度与极化电位

Fig. 9. (a) The potentiodynamic polarization curves and (b) the current density (i_{corr}) versus polarization potential (E_{corr}) plot of the several U-based amorphous alloys and crystalline uranium alloys.

铀基非晶材料优异的耐腐蚀性能主要得益于其热力学与动力学优势[52,53]. 在热力学方面, 为了提高铀基非晶合金的形成能力, 添加了其他高电位金属元素, 如 Co, Ni, Al 等, 这些高电位金属的加入提高了合金整体的腐蚀电位, 同时, 非晶合金的结构和成分表现出的各向同性, 使得腐蚀更加均匀、表面的钝化层更加均匀致密, 从而表现出更高的腐蚀电位. 在动力学方面, 铀及铀合金中有较多的夹杂, 形成非晶后, 大块的夹杂固溶到合金中, 减少了腐蚀形核点和优先腐蚀区域, 从而大大降低了腐蚀电流密度, 提高了极化电阻, 同时表面形成的均匀钝化层减缓了腐蚀速率, 起到了同样的效果.

4 结论与展望

作为特殊非晶材料, 铀基非晶合金至今已得到一定的发展, 但研究深度和广度还非常有限. 通过对近几年来的研究进展进行分析总结, 得到以下结论:

1) 基于共晶法则、结构密堆模型等设计方法, 建立了多个新型铀基非晶合金体系, 其中的代表性合金显现出较高的非晶形成能力, 部分合金的约化玻璃化温度接近常规的大块非晶;

2) 通过研究二元 (U-Fe/U-Co/U-Cr)、三元 (U-Co-Al/U-Fe-Sn) 及多元合金体系的非晶形成规律, 揭示出铀基合金的非晶形成能力与其局域团簇结构、电子浓度、混合焓、合金组元的电负性与原子尺寸等物理参数之间的关联;

3) 铀基非晶合金属于一类强玻璃形成体系, 这意味着此类非晶的临界尺寸有进一步提升的空间, 有望制备出块体非晶样品, 这类非晶的晶化激活能较高, 晶化过程主要受形核主导;

4) 铀基非晶材料显示出优良的力学性能和耐蚀特性, 强度和硬度指标大大超过常规的晶态铀合金, 耐蚀性能也显著优于后者, 这归功于其无序的非晶结构特性.

以上研究工作具有一定的基础科学意义, 也为铀基非晶合金在核工业领域内的未来应用奠定了基础.

首先, 新型铀基非晶合金的出现增加了非晶家族的成员, 使得非晶合金真正涵盖整个元素周期表中所有类型的金属元素. 铀作为典型的锕系元素, 具有 5f 电子与重原子特性, 因而通过铀基非晶材料研究, 可进一步探索非晶形成过程中的电子结构作用与元素效应, 深化对非晶形成机制与非晶转变等基础物理科学问题的认识, 丰富非晶材料的物理内涵.

其次, 现有的研究中已发现铀基非晶合金的一些独特性质, 如低的脆性系数、反常的模量. 这些结果对于未来进一步理解非晶材料的脆性起源、脆性系数与非晶形成能力之间的关联以及锕系元素在高温条件下的物理性质提供了线索.

再次, 铀具有高的化学活性特点, 这导致核工业领域应用的晶态铀合金材料不可避免地存在易于腐蚀的缺点. 若将铀基非晶合金取代部分实际使用的铀合金材料, 则能够大大改善核工业领域中铀材料的耐蚀性能, 从而提升核产品的使用寿命, 提高产品的经济性.

最后, 随着核能技术的不断发展, 我国面临的一个严峻挑战是大量核废料的处理问题. 由于非晶材料的耐辐照与高的结构稳定性特点, 美国核工业界已采用玻璃对高放核废料进行固化处理[54]. 鉴于此, 对于国内的含铀废料, 通过合金化方法形成含铀非晶合金, 有望提高这种核废料的固化效果, 减少它们对环境的污染危害. 因此, 非晶化技术为铀废料固化提供了新的技术方向, 有助于推动核废料大规模固化的应用发展.

参考文献

[1] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
[2] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
[3] Johnson W L 1999 *MAS Bull.* **24** 42
[4] Kui H W, Greer A L, Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
[5] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
[6] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
[7] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[8] C G B, O E R 1978 *Proccedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching. Sussex Brighton England* p406
[9] Eilliott R O, Koss D A, Giessen B C 1980 *Scripta. Metall.* **10** 1061
[10] Bethune B 1969 *J. Nucl. Mater.* **31** 197
[11] Giessen B C, Elliott R O 1978 *Proceedings of the 3rd International Conference on Rapid Quenching* Sussex, Brighton, England, 1978 p9
[12] Elliot R O, Smith J L, Finocchiaro R S 1981 *Mater. Sci. Eng.* **49** 65
[13] Elliot R O, Giessen B C 1982 *Acta Metall.* **30** 785
[14] Drehman A J, Poon S J 1985 *J. Non. Crys. Solids* **76** 321
[15] Wong K M, Poon S J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7371
[16] McElfresh M W, Plaskett T S, Gambino R J 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 730
[17] Plaskett T S, McGuire T R, Fumagalli P 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 5855
[18] Fumagalli P, Plaskett T S, McGuire T R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6187
[19] Homma Y, Shiokawa Y, Suzuki K 1995 *Physica B* **206-207** 467
[20] Homma Y, Takakuwa Y, Shiokawa Y 1998 *J. Alloys Compd.* **271–273** 459
[21] Ke H B, Xu H Y, Huang H G, Liu T W, Zhang P, Wu M, Zhang P G, Wang Y M 2017 *J. Alloys Compd.* **691** 436
[22] Huang H G, Ke H B, Zhang P, Wang Y M, Wu M, Liu T W 2016 *J. Alloys Compd.* **688** 599
[23] Huang H G, Ke H B, Wang Y M, Pu Z, Zhang P, Zhang P G, Liu T W 2016 *J. Alloys Compd.* **684** 75
[24] Huang H G, Ke H B, Zhang P G, Liu T W 2017 *Rare Metal. Mat. Eng.* (in press) (in Chinese) [黄火根, 柯海波, 张鹏国, 刘天伟 2017 稀有金属材料与工程 录用]
[25] Huang H G, Wang Y M, Liu T W, Chen L, Zhang P G 2016 *China Patent* ZL201408142848 (in Chinese) [黄火根, 王英敏, 刘天伟, 陈亮, 张鹏国 2016 中国专利 ZL201408142848]
[26] Huang H G, Liu T W, Wu X C, Wang Y M 2015 *China Patent* ZL2013103745149 (in Chinese) [黄火根, 刘天伟, 巫祥超, 王英敏 2015 中国专利 ZL2013103745149]
[27] Huang H G, Wang Y M, Chen L, Pu Z, Zhang P G, Liu T W 2015 *Acta Metal. Sin.* **51** 623 (in Chinese) [黄火根, 王英敏, 陈亮, 蒲朕, 张鹏国, 刘天伟 2015 金属学报 **51** 623]
[28] Huang H G, Xu H Y, Zhang P G, Wang Y M, Ke H B, Zhang P, Liu T W 2016 *Acta Metal. Sin.* **53** 233 (in Chinese) [黄火根, 徐宏扬, 张鹏国, 王英敏, 柯海波, 张培, 刘天伟 2016 金属学报 **53** 233]
[29] Kim J J, Choi Y, Suresh S, Argon A S 2002 *Science* **295** 654
[30] Johnson W L, Kaltenboeck G, Demetriou M D, Schramm J P, Liu X, Samwer K, Kim C P, Hofmann D C 2011 *Science* **332** 828
[31] Hu L, Ye F 2013 *J. Alloys Compd.* **557** 160
[32] Joshi S S, Gkriniari A V, Katakam S, Dahotre N B 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 495501
[33] Vázquez J, Wagner C, Villares P, Jiménez-Garay R 1996 *Acta Mater.* **44** 4807
[34] Kissinger H E 1957 *Anal. Chem.* **29** 1702
[35] Zhao L, Jia H L, Xie S H, Zeng X R, Zhang T, Ma C L 2010 *J. Alloys Compd.* **504** S219
[36] Qiao J C, Pelletier J M 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2590
[37] Ozawa T 1965 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** 1881
[38] Bohmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
[39] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
[40] Wang T, Yang Y Q, Li J B, Rao G H 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4569
[41] Dalla Fontana G, Battezzati L 2013 *Acta Mater.* **61** 2260
[42] Malek J 1995 *Therm. Acta* **267** 61
[43] Lu W, Yan B, Huang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3320
[44] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong D D, Dong C 2016 *Acta Mater.* **111** 366
[45] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
[46] Lopes D A, Guisard Restivo T A, Padilha A F 2013 *J. Nucl. Mater.* **440** 304

[47] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Clausen B, Brown D W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 085501
[48] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
[49] Wang Y M, Li Y F, Qiang J B, Geng Y X, Wang Q, Dong C, Mi S B 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 6007
[50] Ke H B, Liu C T, Yang Y Q 2015 *Sci. China: Tech. Sci.* **58** 47
[51] Matthews D B 1975 *Aust. J. Chem.* **28** 243
[52] El-Moneim A A, Gebert A, Uhlemann M, Gutfleisch O, Shultz L 2002 *Corr. Sci.* **44** 1857
[53] Chen T J 2012 in: Chen W Z, Dai P, Chen Y L, Wang Q T, Jiang Z (Eds.) *Advanced Mechanical Design*, Pts 1–3, vol. 479–481 (Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd.) pp1795
[54] Pegg I L 2015 *Phys. Today* **68** 33

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Research progress in U-based amorphous alloys*

Ke Hai-Bo[1)] Pu Zhen[1)] Zhang Pei[1)] Zhang Peng-Guo[1)] Xu Hong-Yang[1)]
Huang Huo-Gen[1)†] Liu Tian-Wei[1)] Wang Ying-Min[2)‡]

1) (*Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 26 June 2017)

Abstract

Uranium-based amorphous alloys are a unique family of amorphous materials, which have so far been less studied due to the high chemical activity and radioactivity of uranium metal. In this paper, we review the compositions, preparations and thermal stability characteristics of U-based amorphous alloys obtained in the early experimental studies, and summarizes our recent results of the preparations and material properties of stable U-based amorphous alloys. The latest progress in our study of U-based amorphous alloys is presented in the three aspects. Firstly, the preparation methods, alloy systems and compositions, formation and crystallization behaviors of the new U-based amorphous alloys, along with the preliminary mechanisms for their formation and structure stabilization are reviewed. A number of new uranium-based amorphous alloy systems have been established based on eutectic law and structural packing model. These alloys show high ability to form glass, and the reduction of glass transition temperatures of some alloys to those of conventional amorphous alloys. The formation rules of binary (U-Fe/U-Co/U-Cr), ternary (U-Co-Al/U-Fe-Sn) and multicomponent alloy system have been investigated. It was found that the ability to form glass is strongly related to some physical parameters such as the local cluster structure, the electron concentration, the enthalpy of mixing, the electronegativity of the alloy component as well as the atomic size. The fragilities of U-based amorphous alloys indicate that they belong to a class of strong glass forming system, which means that the critical dimensions of such amorphous alloys can be further enhanced, and bulk amorphous samples are expected to be prepared. The crystallization activation of this kind of amorphous alloy is higher, and the crystallization process is dominated by nucleation. Then, the microstructures especially the first high-resolution electron microscopic results of the unique amorphous materials are reviewed. Finally, the micro-mechanical and anti-corrosion properties are reported in great detail. It is found that U-based amorphous materials show excellent mechanical properties and corrosion resistance, and the strength and hardness are much higher than those of conventional crystalline uranium alloys, and the corrosion resistance is also superior to the latter, which may be caused by its disorderly amorphous structural characteristics. Amorphous alloys have been the subject of intense fundamental and application research in recent years. Stable U-based amorphous alloys appear to cover all physical phenomena displayed by amorphous alloys. The discovery of outstanding properties in these new alloys therefore would stimulate both the fundamental studies including structure, electronic, glass transition, crystallization, etc., and the application-orientated studies of the thermal stability, mechanical and corrosion properties.

Keywords: amorphous alloy, uranium alloy, glass forming ability, crystallization

PACS: 61.43.Dq, 68.60.Dv **DOI:** 10.7498/aps.66.176104

* Project supported by the National Defense Basic Scientific Research Program of China (Grant No. B1520133007), the Young Scientist Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501169), the Science Challenge Program, China (Grant No. TZ2016004), and the Planning Program of China Academy of Engineering Physics (Grant No. TCGH071601).

† Corresponding author. E-mail: hhgeng2002@sina.com

‡ Corresponding author. E-mail: apwangym@dlut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

林怀俊　朱云峰　刘雅娜　李李泉　朱敏

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

Lin Huai-Jun　Zhu Yun-Feng　Liu Ya-Na　Li Li-Quan　Zhu Min

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176105 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176105
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176105
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 synchrotronsmall 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

铜-钼源漏电极对非晶氧化铟镓锌薄膜晶体管性能的改善
Improved performance of the amorphous indium-gallium-zinc oxide thin film transistor with Cu-Mo source/drain electrode
物理学报.2015, 64(12): 126103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126103

专辑: 非晶物理研究进展

非晶态合金与氢相互作用的研究进展*

林怀俊[1)†] 朱云峰[2)‡] 刘雅娜[2)] 李李泉[2)] 朱敏[3)‡]

1) (暨南大学, 先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广州 510632)

2) (南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

3) (华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

(2017 年 5 月 2 日收到; 2017 年 6 月 8 日收到修改稿)

非晶态合金在力学性能、耐磨耐蚀性、磁性等方面比传统晶态合金具有显著优势, 是一类有优良应用前景的新型结构与功能材料. 非晶态合金与氢相互作用可以产生很多有趣的物理化学现象和应用. 本文从物理基础和材料应用两个方面评述非晶态合金和氢相互作用的研究进展, 在物理基础研究方面, 从氢在非晶态合金中的存在状态出发, 讨论氢在非晶态合金中的溶解、分布、占位和扩散等相关物理问题, 进而分析氢对非晶态合金的热稳定性、磁性、内耗、氢脆等的影响. 在材料应用研究方面, 对非晶态储氢合金、非晶态合金氢功能膜、吸氢改善非晶态合金的塑性和玻璃形成能力、氢致非晶化、利用非晶态合金制备纳米储氢材料等方面的研究进展进行评述. 最后总结并展望有关非晶态合金与氢相互作用的研究和应用.

关键词: 非晶态合金, 氢, 储氢, 氢致相变

PACS: 61.43.Dq, 81.05.Kf **DOI:** 10.7498/aps.66.176105

1 引 言

1960 年, 加州理工学院的 Duwez 教授等 [1] 在研究晶体结构和化合价完全不同的两个元素能否形成固溶体时, 偶然发现了 Au-Si 非晶态合金, 从那时起, 这种非平衡亚稳态材料就受到越来越多科学家和工程师的关注. 经过半个多世纪的发展, 非晶态合金在国防、航天航空、变压器、催化剂、微纳米器件、首饰、高档电子产品等高科技与时尚领域备受青睐 [2−5]. 相比自然界普遍存在的晶态合金, 非晶态合金在强度、耐蚀性、软磁等方面有着显著的优势 [4,6], 比如: Co 基非晶态合金的强度可高达 6.0 GPa; 铁基非晶态合金变压器铁芯的铁损比传统的硅钢、坡莫合金降低 60%—70%; 非晶态合金可如玻璃一样吹制成表面光泽的合金球, 加工成各种精密器件.

自从非晶态合金发明以来, 其与氢的相互作用引领了一系列重要的基础研究和材料应用的发展, 非晶态合金中的氢 (Hydrogen in amorphous alloys) 受到越来越多物理、化学和材料等领域科技人员的关注 [7−10]. 氢和材料中缺陷 (空位、位错和界面等) 的相互作用对工程材料的应用有着重要意义, 非晶态合金的结构在一定程度上可以当作晶体中的缺陷结构, 因此研究氢在非晶态合金中的物理化学行为可以帮助我们理解氢与缺陷的相互作用 [7]. 将氢作为探针, 利用中子散射、核磁共振等手段, 可以研究非晶态合金的微观结构和本质 [11]. 非晶态合金吸氢过程中产生的应力应变小, 不易发生粉化 [12], 故吸放氢循环稳定性高, 同时非晶态合金中还存在很多松散原子团簇和自由体积, 可能提供潜在的氢占位, 是一类有应用前景的储氢材料 [13,14]. 非晶态合金膜的氢渗透性强、生产成本低、化学成分可调控性高, 是能够代替 Pd 基合金氢渗透膜的

* 国家自然科学基金 (批准号: 51601090, 51571112, 51471087, 51621001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hjlin@jnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yfzhu@njtech.edu.cn; memzhu@scut.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

新一代氢提纯材料[15−18]. 利用非晶态合金的氢致变色和氢致变阻特性, 可以制备新型的智能玻璃和氢传感器[19−22]. 吸氢处理还可以提高非晶态合金的力学性能和玻璃形成能力等[23−25]. 图1总结了迄今为止有关非晶态合金和氢相互作用的主要研究和应用.

本文从物理基础和材料应用两个方面总结有关非晶态合金和氢相互作用的研究进展. 在物理基础方面, 从非晶态合金中氢的溶解度、分布、占位和扩散等出发, 分析吸氢对非晶态合金的热稳定性、磁性、内耗、氢脆等特性的影响; 在材料应用研究方面, 主要从非晶态储氢合金、非晶态合金氢功能膜、氢致非晶化、氢合金化提高非晶态合金的塑性和玻璃形成能力等方面进行综述.

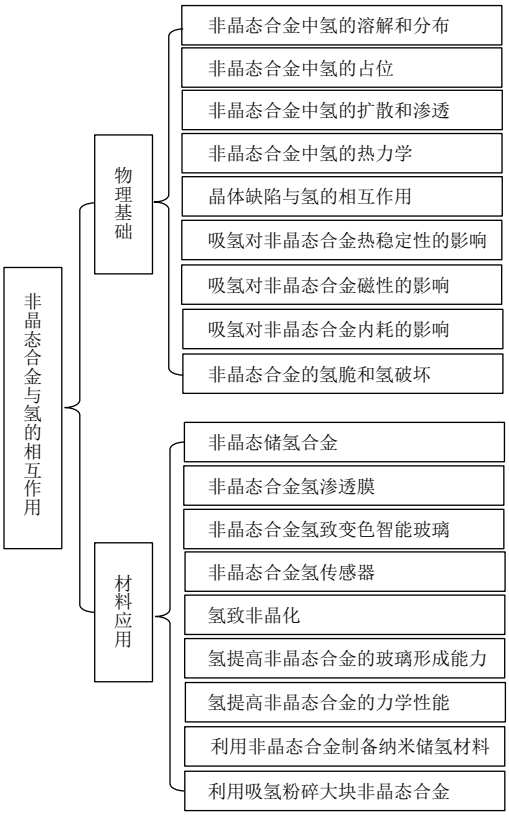


图1 非晶态合金与氢相互作用的物理基础和材料应用研究

Fig. 1. Physical fundamentals and materials applications on the interactions between hydrogen and amorphous alloys.

2 非晶态合金与氢相互作用的物理基础

2.1 非晶态合金的吸氢方式

非晶态合金的吸氢方式主要有气态吸氢和电化学吸氢两种, 此外还有熔体吸氢、氢气氛下反应球磨等方法. 气态吸氢 (gaseous hydrogenation) 是将材料置于氢气氛中, 通过调节氢气压、温度和时间等参数进行吸氢, 利用氢气压力的变化计算吸放氢量, 此方法也称为体积法或者 Sievert 法, 是实验室测试储氢性能的常用手段, 为了防止非晶态合金发生晶化, 温度要尽量低于非晶态合金的晶化温度. 电化学吸氢 (electrochemical hydrogenation) 通常在室温进行, 将材料置于碱液 (如 KOH) 中, 利用充放电对非晶态合金进行吸放氢, 是块体非晶态合金吸氢的常用方法. 熔体吸氢 (melt hydrogenation) 是在金属熔炼的过程中引入氢气气氛 (通常为 Ar 和 H_2 混合气), 此过程中氢可以被溶解到熔融金属中, 最后采用铜模吸铸、喷铸或甩带等方法制备非晶态合金的过程中, 部分溶入的氢固溶在非晶态合金中[26]. 反应球磨吸氢 (reactive ball milling hydrogenation), 球磨法是制备非晶态合金粉末的常用手段[27], 通过在氢气氛下进行球磨制备非晶态合金粉末, 可使部分氢固溶入非晶态合金中. 反应球磨法的设备和工艺简单, 适合大规模制备.

2.2 氢在非晶态合金中的占位与迁移

2.2.1 非晶态合金中氢的溶解度和分布

非晶态合金中氢的溶解度和分布是一个重要的科学研究课题, 特别对于非晶态储氢材料的开发有重要的指导价值. 此外, 对于研究氢与材料中缺陷的相互作用、利用氢作为探针来研究非晶态合金的原子结构、氢渗透膜材料的开发等也有重要意义. Kirchheim[7] 对非晶态 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ 和 $Ni_{49.9}Pd_{31.8}P_{18.3}$ 合金进行电化学吸氢, 研究氢在非晶态合金中的溶解度和分布, 发现非晶态合金中占据某特定能级的氢占位的密度呈高斯分布, 如图2所示. 氢占位的数目 $n(G)$ 满足如下关系:

$$n(G)=\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}G}=\frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\exp\left[-\left(\frac{G-G^0}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1)$$

其中 $\mathrm{d}N$ 是处于能量为 G、区间为 $\mathrm{d}G$ 内的可能氢占位的数目; G^{o} 是与标准状态相关的能量平均值; σ 是高斯函数的宽度. 由于每个能量对应数量有限的氢占位, 氢在非晶态合金中满足费米-狄拉克分布:

$$o(G)=\frac{n(G)}{1+\exp\left(\dfrac{G-\mu}{RT}\right)}, \quad (2)$$

其中 μ 是氢的费米能 (化学势). 与计算金属中电子浓度的方法相似, 非晶态合金中的氢浓度 c 可以通

过以下关系得到:

$$c=\int_{-x}^{x} o(G)\,\mathrm{d}G = \int_{-x}^{x} \frac{n(G)}{1+\exp\left(\dfrac{G-\mu}{RT}\right)}\,\mathrm{d}G. \tag{3}$$

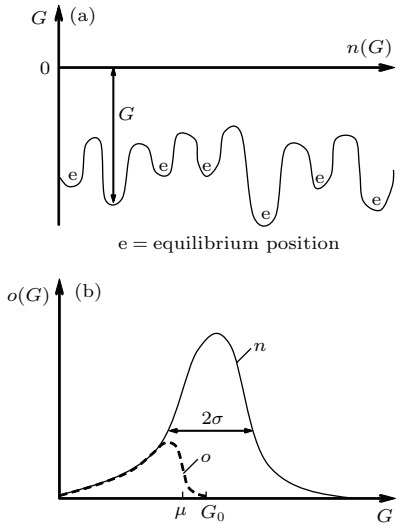


图 2 (a) 非晶态合金中氢的潜在轨迹, 从参考状态的溶解需要自由焓 G; (b) 自由焓分布 $n(G)$, 平衡位点 e 的氢占位 $o(G)$ 服从费米-迪拉克统计 [7]

Fig. 2. (a) Potential trace for hydrogen in an amorphous metal, where dissolution from a reference state requires the free enthalpy G; (b) the distribution $n(G)$ of the free enthalpy, the occupation $o(G)$ of the equilibrium sites e is governed by Fermi-Dirac statistics [7].

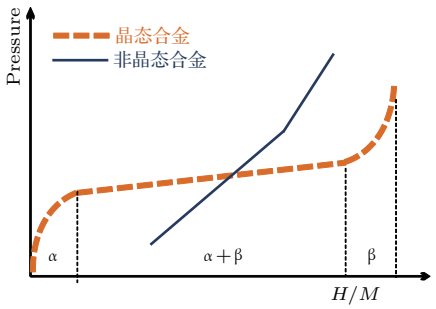


图 3 典型晶态和非晶态合金的吸氢 PCI 曲线

Fig. 3. Typical hydrogenation PCI curves of crystalline and amorphous alloys.

氢进入非晶态合金后会优先占据低能级的占位, 随着吸氢量的增加, 氢逐渐占据非晶态合金中较高能量的占位, 非晶态合金对氢的诱捕能力逐渐降低. PCI (pressure composition isotherm) 性能是材料储氢性能的重要特性, 通过 PCI 曲线可获得材料的氢溶解度 (或储氢量)、吸放氢平台压力、焓变和熵变等参数. 图 3 对比了典型晶态和非晶态合金的 PCI 曲线, 对于晶态单相合金, 在吸氢过程首先形成固溶体 α 相, 随后形成氢化物 β 相, 存在 (α+β) 两相共存区, 根据吉布斯相率可知, 两相共存区在 PCI 曲线上表现为平台. 相对而言, 非晶态合金通常在整个吸氢过程中只生成非晶态固溶体 α 相而不形成晶态氢化物 β 相, 随着吸氢过程推移, 氢在非晶态合金中的溶解度逐渐增加, PCI 曲线类似斜直线.

2.2.2 非晶态合金中氢的占位

非晶态合金中氢的占位对其物理性质有着重要的影响. 氢占位的数量、尺寸、类型和稳定性等对于氢在非晶态合金中的存在状态至关重要, 与非晶态合金的储氢性能、氢渗透特性、氢脆等特性也关系密切. Harris 等 [28] 分析了 Ni-Zr, Pd-Ti 和 NiTi 等非晶态合金体系在实验上测试得到的吸氢量, 认为二元过渡金属基非晶态合金 $A_{1-x}B_x$ 是同构的, 氢占据了非晶态合金中的准四面体空位 $A_{4-n}B_n$ $(n=4,3,2,\cdots)$, 吸氢量满足以下关系: $1.9\binom{4}{n}X^n(1-x)^{4-n}$, 其中 $\binom{4}{n}=4!/n!(4-n)!$, 最大的吸氢量与温度、化学成分无关, 非晶态合金的吸氢和晶态合金具有同一性, 主要取决于非晶态合金中氢占位的类型、尺寸和数量. Fires 等 [29] 利用穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectroscopy) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了 $Zr_{76}Fe_{24}$ 非晶态合金中氢的占位, 发现氢在 $Zr_{76}Fe_{24}$ 非晶态合金中的优先占位类似于氢在晶态 ZrH_2 中的占位, 对比吸氢五周后的样品与刚吸氢的样品的穆斯堡尔谱, 发现它们几乎完全一致, 说明氢在 $Zr_{76}Fe_{24}$ 非晶态合金中的宏观扩散很慢, 占位很稳定.

中子散射是研究材料中氢占位的重要手段, 这是因为氢 (^{1}H) 的中子相干散射长度为 -0.3742×10^{-14} m, 并有十分明显的非相干散射, 而氘 (D 或 ^{2}H) 的中子相干长度则为 0.6674×10^{-14} m, 非相干散射很弱. 因此, 可以对材料进行完全或部分氘化, 利用中子散射精确地确定 D 原子的位置. Itoh 等 [30] 利用中子散射比较研究了晶态和非晶态的 $TbFe_2D_x$ 的短程原子结构, 研究表明晶态 $TbFe_2$ 合金和非晶态 $TbFe_2D_x$ $(x=3.0,\ 2.0)$ 氢化物的金属原子结构具有显著的差别. 图 4 为通过中子散射得到的晶态 $TbFe_2D_{3.8}$、非晶态 $TbFe_2D_x$ 的径向分布函数 (radial distribution function, $RDF(r)$), 以及非晶态 $TbFe_2D_3$ 的原子结构图 [31]. 如图所示, 晶

态的 $TbFe_2D_{3.8}$ 的前三个峰分别属于 Fe-D, Tb-D 和 D-D 原子对, 但是对于非晶态的 $TbFe_2D_x$, 除了 Tb-D 和 D-D 原子对, 还存在金属-金属相互关系. 表 1 为通过 $RDF(r)$ 计算得到的晶态 $TbFe_2D_{3.8}$ 和非晶态 $TbFe_2D_x$ 的最近邻原子配位数和原子间距, 结合以上分析可知, D 原子占据了晶态 $TbFe_2D_{3.8}$ 中的 (2Fe+2Tb) 四面体间隙, 而在非晶态 $TbFe_2D_x$ 中, D 原子占据 (4Tb), (3Tb+1Fe) 和 (2Fe+2Tb) 三种四面体间隙, 这表明某些非晶态合金的氢占位类型和数量比晶态合金更多.

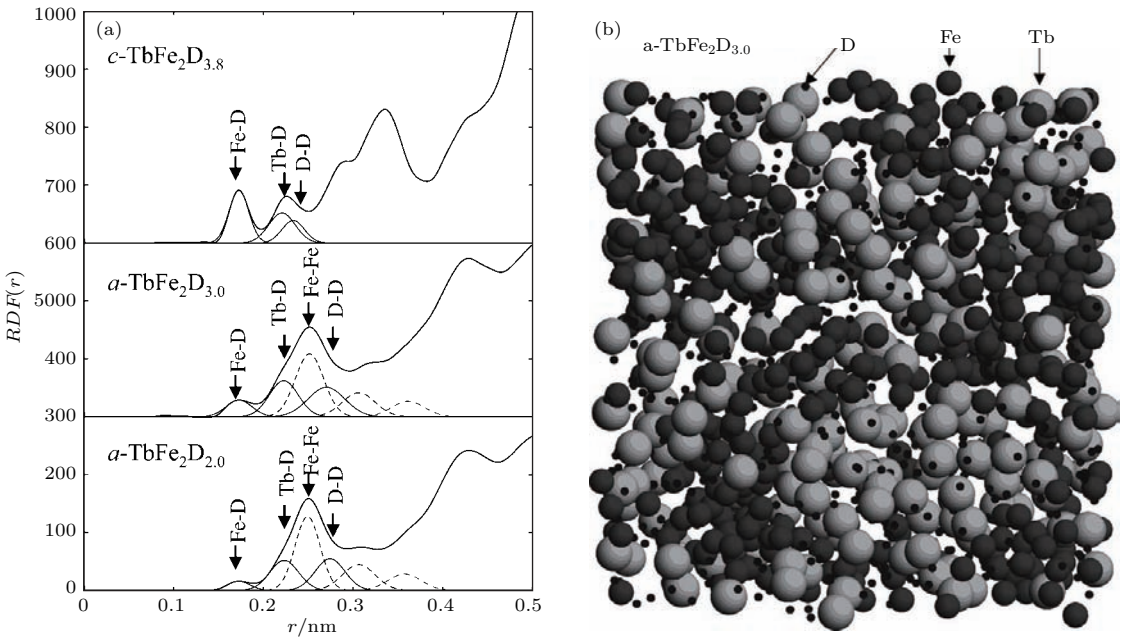


图 4 (a) 通过中子散射得到的晶态 $TbFe_2D_{3.8}$、非晶态 $TbFe_2D_x$ ($x = 3.0, 2.0$) 的径向分布函数 $RDF(r)$; (b) 非晶态 $TbFe_2D_3$ 的原子结构图 [31]

Fig. 4. (a) Radial distribution functions, $RDF(r)$ derived from neutron diffraction for c-$TbFe_2D_{3.8}$ and a-$TbFe_2D_x$ ($x = 3.0, 2.0$); (b) section from a configuration for a-$TbFe_2D_{3.0}$ [31].

表 1 晶态 $TbFe_2D_{3.8}$、非晶态 $TbFe_2D_x$ ($x = 3.0, 2.0$) 的最近邻原子配位数 $N_{i\text{-}j}$ 和原子间距 r_1 [31]

Table 1. Nearest neighbor coordination number $N_{i\text{-}j}$, and interatomic distances r_1, in c-$TbFe_2D_{3.8}$ and a-$TbFe_2D_x$ ($x = 0.3, 0.2$) [31].

	D-Fe		D-Tb		$N_{\text{D-Fe}} + N_{\text{D-Tb}}$/atoms
	$N_{\text{D-Fe}}$/atoms	r_1	$N_{\text{D-Tb}}$/atoms	r_1	
c-$TbFe_2D_{3.8}$	2.05	0.172	2.01	0.221	4.06
a-$TbFe_2D_{3.0}$	0.98	0.173	3.03	0.223	4.01
a-$TbFe_2D_{2.0}$	0.62	0.172	3.33	0.223	3.95

2.2.3 非晶态合金中氢的扩散

材料中氢的扩散对材料的储氢动力学性能、氢提纯膜的效率、氢致变色智能的玻璃敏感系数等有着至关重要的影响. 氢在晶态材料中的扩散系数 D 一般满足 Arrhenius 关系 [32]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta u}{K_{\text{B}}T}\right), \tag{4}$$

其中 Δu 为扩散激活能. 而对于非晶态合金, 通过 Arrhenius 公式拟合的氢扩散系数总会出现偏差, Eliaz 等 [33] 认为出现偏差的原因在于温度对非晶态合金中的短程有序原子 (short-range order, SRO) 的影响, 通过修正温度对最近邻原子和次近邻原子配位数的影响, 计算得到的扩散激活能与实验观测的结果吻合.

晶态合金中的氢扩散系数 D 主要受温度影响, 在小温度范围内, 氢扩散系数的变化很小, 并且与氢浓度无关 [36], 但是氢在非晶态合金中的扩散系数却与氢溶解度有十分密切的关系, 图 5 (a) 为非

晶态和晶态 $Pd_{83}Si_{17}$ 合金的扩散系数随着氢溶解度增加的变化[8,34], 在氢溶解度很低 ($H/M < 0.1$) 的情况下, 随着氢溶解度增加, 晶态 $Pd_{83}Si_{17}$ 合金的氢扩散系数几乎不发生变化, 但非晶态合金中氢的扩散系数却随着氢浓度的增加而呈指数递增. 此外, 非晶态合金的氢扩散系数还受温度影响, 如图 5 (b) 所示, 氢扩散系数随温度增加而升高, 在低温下, 非晶态合金的氢扩散系数随着氢浓度增大而升高的速率比在高温下更快.

Kirchheim[35] 研究了氢在 $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ 非晶态合金中的扩散, 假定氢在非晶态合金中的占位密度满足高斯分布 (方程 (1)), 在氢浓度 $c \ll 1$ 的情况下, 氢扩散系数 $D_{\rm H}$ 随着氢浓度 c 的变化满足如下关系式:

$$D_{\rm H} = \frac{D^0\sigma\sqrt{\pi}}{RT}\exp(erf^{-1}|2c-1|)^2 \times \exp\left(\frac{\sigma erf^{-1}|2c-1|}{RT}\right), \tag{5}$$

其中 D^0 是氢在只含有 G^0 能级占位的材料中的扩散系数, σ 是高斯函数的宽度. 通过计算得到的 $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ 非晶态合金中氢的扩散系数随着氢浓度的变化与实验观测相符合 (图 5 (c)). 由此可见, 氢优先占据非晶态合金中低能级的占位, 随着氢浓度继续增加, 非晶态合金对氢的诱捕能力逐渐降低, 氢扩散系数逐渐提高.

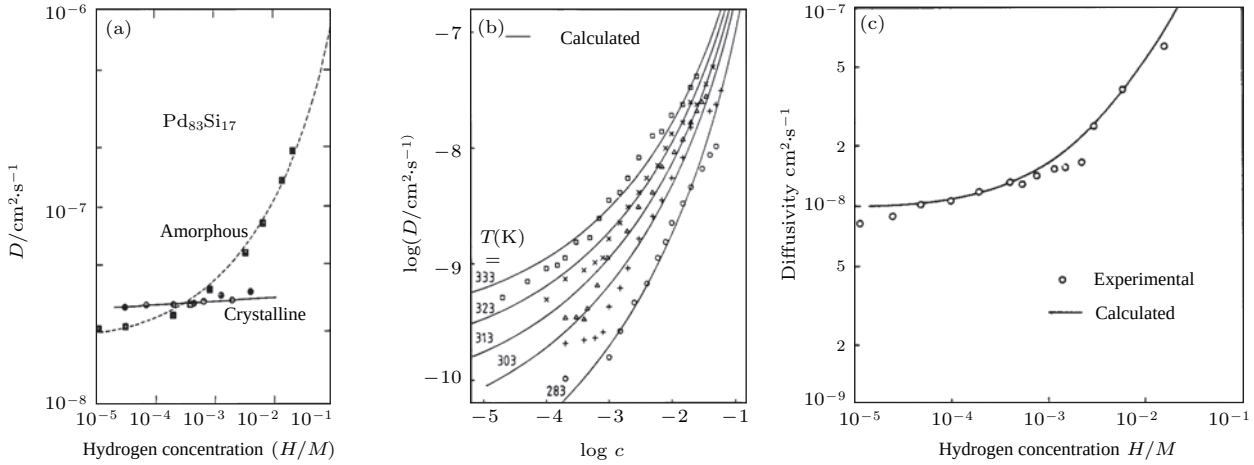


图 5 氢扩散系数随着氢浓度的变化 (a) 晶态和非晶态 $Pd_{83}Si_{17}$ 合金在 292 K 的对比; (b) 非晶态 $Pd_{80}Si_{20}$ 合金在不同温度下的对比; (c) 在 295 K 实验测得和计算得到的 $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ 非晶态合金[8,34,35]

Fig. 5. H-diffusion coefficient as a function of H-concentration in: (a) Amorphous and crystalline $Pd_{83}Si_{17}$ alloys at 292 K; (b) amorphous $Pd_{80}Si_{20}$ alloy at various temperatures; (c) experimental and calculated data for amorphous $Pd_{77.5}Si_{16.5}Cu_6$ alloy at 295 K[8,34,35].

2.3 氢对非晶态合金物理性质的影响

2.3.1 氢对非晶态合金热稳定性的影响

氢与不同元素的亲和力、混合焓、结合能等差别很大, 因此吸氢对不同非晶态合金 (体系) 热稳定性影响的差别也很大. 根据文献报道, 对于有些体系, 吸氢可以降低非晶态合金 (体系) 的热稳定性, 比如 $Cu_{50}Ti_{40}Al_{10}$[37], $Zr_{76}Fe_{24}$[29], Zr-Cu-Ni-Al[38] 和 TiCu 等[39], 这主要是由于 Zr 和 Ti 等元素和氢的亲和力强, 吸氢会在非晶态合金基体上诱发相分离和晶化, 以致生成 ZrH_2, TiH_2 等氢化物, 形成纳米晶 + 非晶复合结构, 导致非晶态合金的热稳定性降低. 对于另外一些体系, 吸氢也可提高非晶态合金 (体系) 的热稳定性, 比如 $Mg_{67}Ni_{28}Pd_5$[40], $Mg_{62}Ni_{33}Ca_5$[41], Zr-Ti-Cu-Ni-Be[42] 和 Mg-Ce-Ni[14] 等. 对于 $Mg_{67}Ni_{28}Pd_5$ 非晶态合金, 其晶化过程的第一阶段由 Mg_2Ni 组成, 吸氢之后, Pd 和氢的亲和力最强, 故氢优先和 Pd 原子结合, 在晶化过程中, 首先晶化生成 Mg_2Ni, 随后氢从 Pd 中脱离与 Mg_2Ni 结合形成 Mg_2NiH_4, 因而晶化完成温度提高了 65 K. $Mg_{62}Ni_{33}Ca_5$ 和 Mg-Ce-Ni 非晶体系也是类似的机理. 而对 $Mg_{76}Ni_{19}Y_5$[43], $Fe_{70}B_{14}Si_7$ 和 $Fe_{60}Co_{25}B_{15}$[44] 等非晶态合金而言, 吸氢对其热稳定性的影响不大. 对此现象的微观机理仍不是很清楚, 差示扫描 (DSC) 实验显示, 吸氢会显著降低晶化热, 可能是由于吸氢改变了非晶态合金的晶化路径.

除了体系不同造成的影响不同, 随着吸氢温度和氢浓度的变化, 氢对非晶态合金热稳定性的影响也不同. Li 等[45] 报道了吸氢对 $Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$ 非晶态合金热稳定性的影响, 发现吸氢温度对非晶态合金的热稳定性有着重要的影响, 吸氢后 $Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$ 非晶态合金的晶化温度 T_x 从约 750 K 降低至 700 K 以下, 晶化温度随着吸氢温度的升高而有所提高. 在较低的氢浓度条件下, 吸氢会提高 $Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$ 非晶态合金的热稳定性, 但是随着氢浓度提高, 氢会促进非晶态合金发生晶化, 特别是 ZrH_2 氢化物的生成会显著地降低 $Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$ 非晶态合金的热稳定性.

2.3.2 氢对非晶态合金内耗的影响

吸氢会导致非晶态合金产生内耗峰(或称为非晶态氢峰), 利用氢在非晶态合金中运动所反映出来的宏观内耗性质的变化规律, 可以间接理解非晶态合金的微观原子结构[46,47]. Hasegawa 等[48,49] 研究了添加 Si, Ge 和 Pd 对不同吸氢程度的非晶态 $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 合金内耗峰的影响, 结果表明, 对于纯非晶态合金, 在吸氢量低于 20 at.% 的条件下, 随着吸氢量的增加非晶态合金的内耗 Q^{-1} 逐渐增加, 非晶态 $(Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8)_{98}Si_2$ 合金和 $(Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8)_{99}Ge_2$ 合金的内耗峰远高于非晶态 $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 合金, 吸氢 14.4 at.% 的非晶态 $(Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8)_{98}Si_2$ 合金的内耗高达 4×10^{-2}, Si 的引入会导致非晶态合金中应变各向异性的改变. 值得一提的是, 与吸氢后的非晶态 $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 合金相比, 添加 Pd 与添加 Si 的结果截然不同, 如图 6 (a) 所示, 随着吸氢量增加, 添加 Si 的合金内耗逐渐增加, 而添加 Pd 的合金则先增加后降低. 由此可见, 添加 Si 和 Pd 会降低导致非晶态合金内耗的氢占位能垒, 特别是当 Pd 含量在低于几 at.% 的情况下, 添加 Pd 会在非晶态合金中诱导出能量低于原来占位的新占位分布, 而 Pd 含量继续增加则会引导另一种新的占位, 后一种新占位并不影响原始非晶态 $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 合金中的氢占位分布.

2.3.3 氢对非晶态合金磁性的影响

吸氢可以改变非晶态合金的磁学性能, Coey 等[50–52] 研究了吸氢对 Fe 基 Fe-Y 非晶态合金磁性的影响, 对 Fe-Y 非晶态合金利用电化学吸氢的方式使氢与金属的摩尔比达到 3 左右. 磁性测试结果表明吸氢前的 Fe-Y 非晶态合金为散铁磁性, 其自旋冻结温度低于 100 K, 而吸氢之后合金变成软铁磁性, 居里温度达到 400—500 K, 吸氢处理使 Fe-Y 非晶态合金的铁磁矩由 $1.96\mu_B$ 增大至 $2.24\mu_B$. 而富 Fe 的 Fe_xZr_{100-x} 非晶态合金为弱巡游电子铁磁性, 吸氢后趋于转变为软铁磁性. 吸氢处理对于 $Fe_{40}Ni_{39}Mo_4B_{18}$ 非晶态合金的磁矩没有明显影响, 但磁各向异性有所改变, 软磁特性降低.

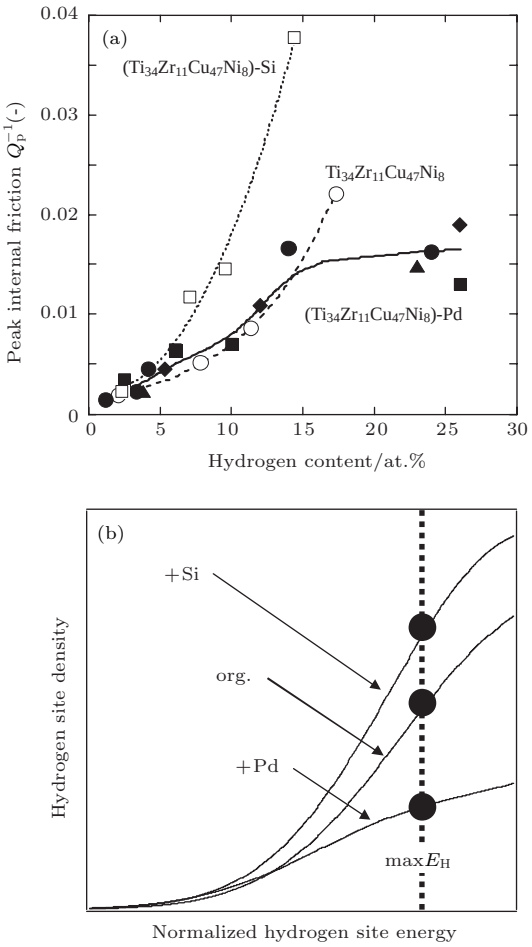


图 6 非晶态 $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ 合金及添加 Si 和 Pd 后的 (a) 内耗和 (b) 氢占位密度与其占位能量的关系曲线, maxE_H 为氢占位最高能量[48]

Fig. 6. (a) Internal friction peak as a function of hydrogen content and (b) hydrogen site distribution curve as a function of the hydrogen site energy normalized by the lowest site energy of $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$-Pd hydrogenated glassy alloys[48].

氢致非晶化 (Hydrogen-induced amorphourization, HIA) 也会显著改变合金的磁性. Aoki 等[53] 研究了氢致非晶化对 Laves 相 $GdFe_2$ 合金磁性的影响, 对于晶态 $GdFe_2$ 合金, 在 423 K 下可吸氢生成晶态 $GdFe_2H_{4.4}$, 在 423—523 K 吸氢不发生歧化反应而是生成非晶态 $GdFe_2H_{3.6}$. 另外, 也可以通过甩带法制备非晶态 $GdFe_2$ 再吸氢生成非

晶态 $GdFe_2H_{3.6}$. 晶态 $GdFe_2$ 合金的居里温度为 818 K, 而晶态 $GdFe_2H_{4.4}$ 的居里温度则剧烈地降低至 107 K, 氢致非晶化制备的非晶态 $GdFe_2H_{3.6}$ 的居里温度为 443 K, 通过氢致非晶化和非晶态合金吸氢两种途径获得的非晶态氢化物均在 300 K 附近达到最大磁化强度.

2.4 非晶态合金的氢脆

氢脆是金属材料失效的一个重要原因, 主要是由于氢分子在金属材料中发生聚集造成应力集中, 最终导致材料的脆化甚至开裂 [54], 氢脆也是非晶态合金失效和破坏的重要原因 [55]. Jayalakshmi 和 Fleury [56] 利用甩带法制备 Zr 基、Ni 基和 Ti 基非晶态合金条带, 通过电化学吸氢的方式进行不同程度的吸氢处理. 由于 Zr 和 Ti 元素与氢有较强的亲和力, 非晶态合金的吸氢动力学性能及最大吸氢量随着 Zr 和 Ti 元素含量的增加而有所提升. 对不同吸氢程度的非晶态合金在室温下进行弯曲和拉伸测试, 考察材料的断裂应变随着吸氢量增加的变化趋势, 得到氢浓度与晶格体积膨胀的关系, 如图 7 所示, 有助于预测氢致非晶态合金的韧性-脆性转变. 最先进入非晶态合金的氢优先占据能量较低的稳定位置, 这些占位主要由与氢亲和力较高的元素组成 (如 Zr, Ti). 随着吸氢量进一步增加, 当材料中的氢浓度 H_{conc} 超过临界氢浓度 H_{crit} 时, 继续进入材料的氢开始占据较为不稳定的位置, 这些占位的组成元素与氢的亲和力较弱, 故此部分的氢处于不稳定的状态, 导致材料很容易发生氢脆. 另外, 当晶格体积膨胀率 $\Delta d/d \geqslant 1.2$ 时, 金属原子间的吸引力显著弱化, 此时也容易发生严重的氢脆.

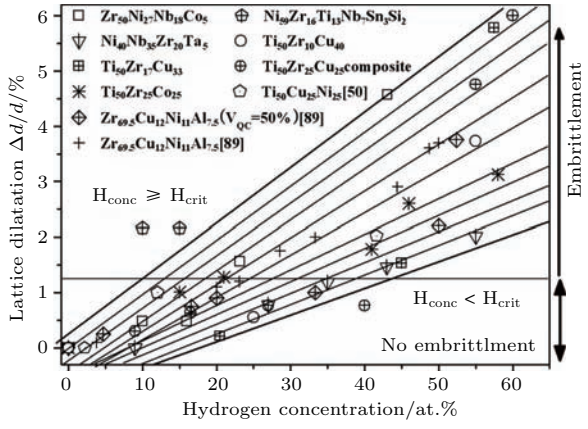


图 7 氢浓度与晶格体积膨胀率的关系 [56]

Fig. 7. Proposed map of hydrogen concentration versus dilatation as an aid to predict the ductile-to-brittle transition in amorphous alloys [56].

3 非晶态合金与氢相互作用相关的材料和应用

3.1 非晶态储氢合金

3.1.1 非晶态储氢合金的研究背景

氢能被认为是有可能替代传统化石燃料的清洁能源, 实现氢能源应用的发展目标, 解决储氢材料和技术是我们面临的一大挑战 [57]. 储氢合金由于具有高安全性、高储氢密度、良好可逆性等优势而被认为是解决氢能存储的一个重要途径 [58]. 对储氢合金的研究主要起源于 20 世纪 70 年代的能源危机, 典型的代表有荷兰菲利普实验室发明的 AB_5 型 $LaNi_5$ 合金 [59]. 早期的储氢合金, 如 $LaNi_5$ [59], TiFe 等 [60], 可以在室温附近吸放氢, 吸放氢动力学性能较快, 但储氢容量通常小于 2.5 wt.%, 且在吸放氢过程经常发生粉化, 因此研究人员开始关注非晶态合金的储氢性能. 这主要是基于以下几方面的考虑: 1) 非晶态合金在吸放氢过程产生的应力应变较小, 因此吸放氢循环稳定性较晶态合金有优势 [12]; 2) 非晶态合金中存在很多类似晶体材料的“缺陷”, 因而可能提供更多的氢占位而具有更高的储氢量; 3) 非晶态原子存在多种玻璃态的转变, 这种转变能够为氢占位提供更多潜在的可能性; 4) 有些合金体系的玻璃形成范围很宽, 有利于材料化学成分的设计, 因此储氢性能有较大的可调控性. 表 2 列举了一些典型的非晶态合金及其晶态合金的储氢量对比, 由表可见, 非晶态合金的储氢量可能高于也可能低于其晶态合金. 关于非晶态储氢合金的研究可大致分为两个阶段: 一是 1970 年代

表 2 一些典型的非晶态合金及其晶态合金的储氢量对比

Table 2. Hydrogen storage properties of several amorphous and crystalline alloys.

成分		储氢量/wt.%	备注	文献
TiCu	非晶态	1.2	150—200 °C, 气态吸氢	[61]
	晶态	0.9		
HfNi	非晶态	0.5	气态吸氢	[62]
	晶态	0.4		
$TbFe_2$	非晶态	1.1	通过氢致非晶化制备非晶态氢化物	[30]
	晶态	1.4		
$Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$	非晶态	5.0	150 °C, 80 h, 气态吸氢	[14]
	晶态	4.7		

至1990年代, 这个时期主要以Zr 基、Ti基等过渡金属基非晶态合金为研究对象; 二是1990年代至今, 主要的研究对象为Mg 基非晶态储氢合金.

3.1.2 过渡金属基非晶态储氢合金(1970年代—1990年代)

20世纪80年代, 甩带法(melt spinning)的发明极大地促进了非晶态合金的发展, 随后Zr基、Ti基、Pd基等过渡金属基非晶态合金逐渐得到开发, 并被证明具有一定的储氢能力. Mealand等[61]比较研究了晶态和非晶态的TiCu合金和ZrCu合金的储氢性能, 结果表明非晶态的TiCu合金吸氢得到非晶态的氢化物$TiCuH_{1.35}$, 相比较晶态合金吸氢后形成的TiCuH, 吸氢量提高了35%. 类似的现象在Pd-Si非晶态合金体系也存在, 这证明了非晶态合金在储氢性能较晶态合金的潜在优势. 但同时也有很多研究指出非晶态合金的储氢容量并不一定高于其晶态合金, 如Hf-Ni, Zr-Ni等非晶态合金体系的储氢量就低于其晶态合金[63].

Ciureanu等[64]研究了非晶态$Ni_{64}Zr_{36}$合金的电化学储氢特性, 结果表明氢原子占据非晶态合金中的四面体间隙位置Zr_4和$NiZr_3$, 在长时间充放电循环后, 循环伏安图中出现了几个新的阳极极值, 是由于占据低能四面体间隙位置的氢原子被氧化的结果. 随着合金中的氢浓度从2.65 at.%增加至6.36 at.%, 合金中的氢扩散系数从约2.2×10^{-14} m^2/s逐渐增大至4.3×10^{-14} m^2/s, 结果与Kirchheim[8]提出的氢占位分布模型一致. Li等[45]研究了具有宽过冷液相区(约50 °C)的非晶态$Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$合金的储氢性能, 结果表明非晶态$Zr_{60}Al_{10}Ni_{30}$合金的吸氢量可以达到$H/M = 0.94$—1.13. 随着吸氢量的增加, 非晶态合金中的低能占位逐渐被占满, 继续吸附的氢原子只能占据能量更高的间隙, 导致金属原子趋于形成更稳定的短程有序的ZrH_2, 在宏观上表现为非晶态合金的热稳定性发生很大变化.

为了得到较高储氢量($H/M > 0.5$), 过渡金属基非晶态储氢合金必须富含易吸氢的元素, 如Zr, Ti, Pd 等. 尽管如此, 过渡金属基非晶态储氢合金的重量储氢密度通常低于2 wt.%, 无法满足高容量储氢材料的要求. 另一方面, Zr, Ti等与氢结合力强的元素的含量过高会导致脱氢的困难, 这对吸放氢的循环性能也是一个很大的挑战, 因此将过渡金属基非晶态合金作为储氢材料的研究热度逐渐降温. 值得关注的是, 过渡金属基非晶态合金的晶化温度高(400—700 °C), Ta基非晶态合金的晶化温度甚至接近1000 °C, 适合在高温条件下工作, 所以在氢渗透合金膜领域有广阔的应用前景.

3.1.3 Mg基非晶态储氢合金(1990年代至今)

金属Mg的资源丰富, 且其储氢密度高达7.6 wt.%, 因此被认为是一类具有巨大应用前景的储氢材料[65]. 但是其储氢动力学较缓慢, 且放氢热力学性能过于稳定而无法在较低温度下脱氢. 因此, 研究人员开始探讨Mg基非晶态合金作为储氢材料的可能. 20世纪90年代日本东北大学的Inoue研究组利用甩带法制备了Mg-RE-Ni (RE为稀土元素)非晶态合金[66], 极大地促进了镁基非晶态储氢合金的研究[67−70]. Spassov等[67,68]通过甩带法制备Mg-RE-Ni (RE为Y, La或Mm等稀土元素)非晶态合金, 并研究其电化学吸氢特性, 发现$Mg_{75}Ni_{20}Mm_5$非晶态合金吸氢量可达到约4 wt.%, 10 min内可快速吸氢达到3 wt.%. Lei等[71]研究了$Mg_{50}Ni_{50-x-y}M_xN_y$ (M, N为Co, Al或Si)非晶态合金的电化学储氢特性, 结果表明Mg基非晶态合金很容易活化, 电化学容量高, 非晶态$Mg_{50}Ni_{10}$合金的储氢量达500 mA·h/g, 约是晶态合金的10倍. 但是Mg在碱性溶液中易被氧化, 循环性能较差, 其容量的循环衰退达到每循环(10—60) mA·h/g. Liu等[72]通过高能球磨制备Mg_xNi_{100-x} ($10 < x < 90$)晶态和非晶态合金, 结果表明当$30 < x < 60$时, 球磨120 h可以得到非晶态合金, 只有非晶态合金能够在室温下可逆吸放氢, 当$45 < x < 50$时, 室温下的储氢容量约350 mA·h/g. Huang等[73]报道了一种利用Ag负载石墨烯包覆提高Mg-La-Ni非晶态合金电化学储氢性能的方法. 通过复合0.2 wt.%的Ag 负载石墨烯, 非晶态$Mg_{65}Ni_{27}La_8$合金的放电容量可高达814.8 mA·h/g, 50次循环后的容量保持率为75%. 可见表面修饰可以改善Mg基非晶态合金的抗氧化性和抗腐蚀性, 从而提高其电化学储氢循环稳定性. 值得一提的是Mg基非晶态合金吸氢后通常会发生晶化或部分晶化, 调控晶化过程可以控制晶粒尺寸, 提高吸放氢动力学性能, 但实际储氢的媒介是MgH_2或Mg_2NiH_4等氢化物.

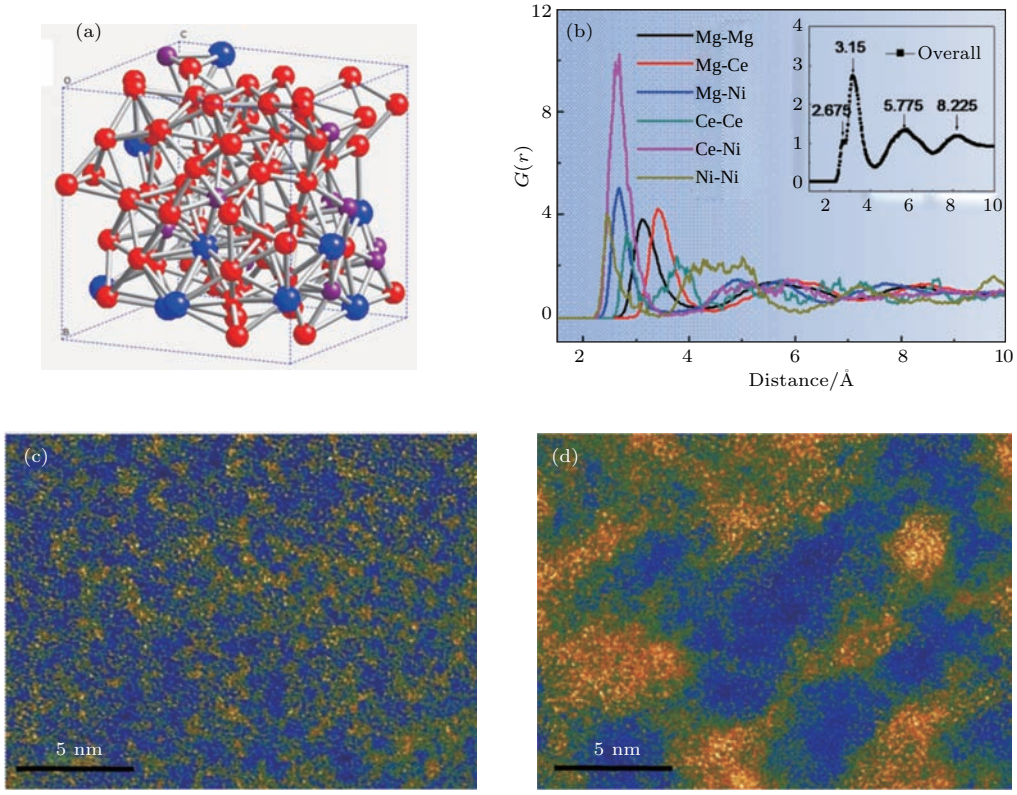


图 8 (a), (b) $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ 非晶态合金的原子结构图和双体分布函数 PDF, 插图是 RDF; (c), (d) $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ 非晶态合金在吸氢前后的 STEM 图 [14]

Fig. 8. (a) Atomic structure and (b) PDF of the $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ amorphous alloy, the inset shows the RDF of the $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ amorphous alloy; HAADF-STEM images of $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ amorphous alloy (c) before and (d) after hydrogenation [14].

Lin 等 [74] 比较研究了晶态、纳米晶和非晶态 Mg-Ce-Ni 合金的气态储氢性能, 尽管它们在室温下的吸氢量仅为 0.2 wt.% 0.4 wt.%, 非晶态结构对于储氢性能仍然具有明显的优势. 随着非晶态合金中 Mg 含量的增加, 吸氢量也呈现上升趋势, $Mg_{90}Ce_5Ni_5$ 非晶态合金的吸氢量是其晶态合金的两倍. 与室温相比, Mg-Ce-Ni 非晶态合金在 120 °C 可以吸氢达到 5 wt.%, 并高于同成分的晶态合金 [14], XRD (X-ray diffraction) 和 XPS 结果表明随着吸氢量的增加, 非晶态合金逐渐转变为非晶态氢化物, 结合第一性原理计算模拟和 HAADF-STEM (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) 揭示了非晶态合金氢化形成的非晶态氢化物的原子结构变化. 如图 8 (a) 和图 8 (b) 所示, 由于 Ce-Ni 原子的混合焓远低于 Ce-Mg 原子和 Mg-Ni 原子的混合焓而发生强烈聚集, Mg-Ce-Ni 非晶态合金形成富 Ce-Ni 原子团簇和富 Mg 原子团簇两种非晶态结构. 吸氢后富 Ce-Ni 原子团簇增大, 平均尺寸由 3 nm 增至 17.5 nm (图 8 (c) 和图 8 (d)). 另外, 非晶态氢化物的脱氢温度还随着合金化元素与氢的混合焓降低而降低. 由于吸氢可能会导致非晶态合金发生相分离 [75,76], 这对于吸放氢的循环可逆性造成不利的影响, 如何抑制吸氢过程中非晶态合金的相分离是一个重要的研究课题. 另外, 值得一提的是某些超细纳米晶合金 (<1—5 nm) 与非晶态合金的原子结构很难区分 [77], 甚至在机械球磨过程中晶态和非晶态还可以发生交替转变 [78], 因此如何判定纳米晶与非晶态存在一定的争议.

3.2 非晶态合金氢功能膜

3.2.1 非晶态合金氢渗透膜

氢渗透膜是一种重要的氢气提纯材料, 由于氢在金属 Pd 中的扩散很快, 传统的氢渗透金属膜主要是 Pd 基合金 [36], 后来研究人员又开发了晶态的 V 基、Ni-Nb 基等合金渗透膜 [79], 以及非晶态合金氢渗透膜. 非晶态合金膜具有诸多优点而被认为是可以取代 Pd 基合金的新一代氢提纯材料 [18,79,80]:

1) 非晶态合金氢渗透膜一般用Zr, Ni, Nb, Cu, Al等相对廉价的金属制备, 制备工艺成熟, 成本远低于Pd基合金; 2) 非晶态合金膜的氢渗透性能较好, 已经接近Pd合金膜, 可以满足工业生产的需求; 3) 非晶结构可以在某种程度上抑制晶态氢化物的形成, 因此有较好的抗氢脆性; 4) 由于主要由过渡金属组成, 非晶态合金的晶化温度较高, 可以在较高的温度条件下工作 (>400 °C [81]).

影响合金膜氢渗透性能的关键因素主要包括氢渗透系数、氢扩散系数、氢溶解度和抗氢脆性等, 其中氢渗透率是最重要的一个参数, 表3列举了一些优异的非晶态合金膜的气态氢渗透率. 由表3可知, 某些非晶态合金的氢渗透率可以与Pd合金媲美, Ni-Nb基非晶态合金的氢渗透率与Pd 合金基本上在同一数量级, 非晶态$Ni_{60}Nb_{30}Ta_{10}$合金的氢渗透率甚至接近$Pd_{60}Cu_{40}$合金的两倍 [82]. 另外, 通过表面改性还可以进一步提高非晶态合金的氢渗透特性 [83].

表3 一些优良的非晶态合金氢渗透膜的气态氢渗透特性

Table 3. Gaseous hydrogen permeability of several excellent amorphous alloy membranes.

膜化学成分/at.%	厚度/mm	工作温度/°C	最高渗透率/mol·m^{-1}·s^{-1}·Pa$^{-0.5}$	参考文献
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$	0.047—0.052	380	1.4×10^{-8}	[84]
$Ni_{60}Nb_{30}Ta_{10}$	0.070	400	4.13×10^{-8}	[82]
$(Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{70}Zr_{30}$	0.054	450	1.4×10^{-8}	[80]
$(Ni_{0.6}Nb_{0.3}Ta_{0.1})_{70}Zr_{30}$	0.065	400	9.8×10^{-9}	[80]
	0.065	450	1.2×10^{-8}	
$Ni_{40}Nb_{20}Ta_5Zr_{30}Co_5$	0.03	400	1×10^{-8}	[80]
$Ni_{40}Nb_{35}Zr_{20}Ta_5$	0.030—0.035	400	1.15×10^{-8}	[85]
Fe-Ni-B-Co	0.025	400	5.3×10^{-9}	[86]
$Pd^{\#}$	—	500	1.9×10^{-8}	[87]
$Pd_{75}Ag_{25}^{\#}$	0.198	400	1.8×10^{-8}	[88]
		450	2.0×10^{-8}	
$Pd_{60}Cu_{40}^{\#}$	0.030	400	2.1×10^{-8}	[84]

注: $^{\#}$Pd, $Pd_{75}Ag_{25}$ 和 $Pd_{60}Cu_{40}$ 为晶态金属.

3.2.2 氢致变色非晶态合金膜

金属吸氢成为氢化物的过程是一种从导体转变为半导体的物理过程, 利用此特性可制备氢致变色智能玻璃 [19]. Zhao等 [22] 利用共溅射法制备非晶态$MgNi_{0.03}$, $MgNi_{0.09}$, $MgNi_{0.21}$和$MgNi_{0.29}$合金薄膜. 随着Ni的比例由0.03上升至0.29, 薄膜在可见光范围内的最大透射率由31%降低为17.2%, 同时透射曲线的吸收边逐渐向红光方向移动, 禁带宽度变窄. $MgNi_{0.09}$的响应时间最短, 加氢和脱氢分别只需26 s和22 min, 与非晶态Mg薄膜的110 s和85 min相比, 分别缩短了76.4%和74.1%. 薄膜氢致光电转变过程的控速步骤由晶态时的氢原子扩散过程变为非晶态时的氢化物反应过程, 非晶态Mg-Ni合金薄膜的响应时间约为晶态Mg-Ni合金薄膜的十分之一, 表明非晶态薄膜的加氢动力学性能远优于晶态薄膜. 利用Mg_2Ni/Mg_2NiH_4转变的氢致变色效应可以制备光敏传感器原件, Victoria等 [21] 通过磁控溅射的方法制备一系列Mg-Ni-Zr合金薄膜, 调控非晶态Ni-Zr中间合金的含量制备不同化学成分和结构的Mg-Ni-Zr合金, 改变其与Mg_2NiH_4的相互作用, 进而改善其氢致变色性能. 图9的PTIs曲线 (pressure-optical transmission isotherms) 表明通过非晶化可以大幅度提高Mg-Ni-Zr非晶态合金薄膜的光学敏感性, 这主要是由于氢在非晶态合金中的扩散系数远高于晶态合金, 同时非晶态合金在吸放氢过程不存在两相共存而具有更高的敏感系数.

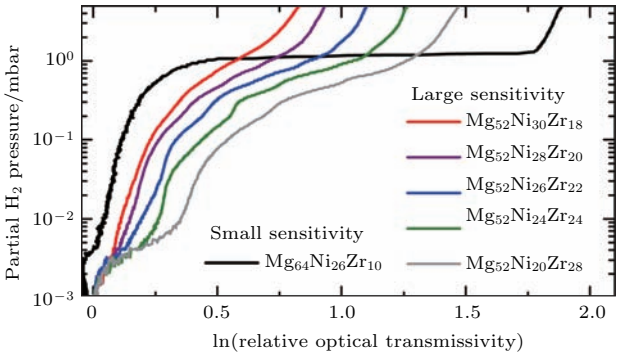


图 9 非晶态 Mg-Ni-Zr 合金体系的 PTIs 曲线 [21]

Fig. 9. PTIs of selected amorphous and crystalline Mg-Ni-Zr compositions [21].

3.2.3 非晶态合金氢传感器

利用吸、放氢过程中非晶态合金的电敏、光敏感特性变化, 非晶态合金还可以作为氢传感器材料. 非晶态合金作为氢传感器的重要优势在于对氢的敏感性强, 氢扩散快, 且在吸放氢过程中不容易生产晶态氢化物. Nakano 等 [89] 报道了吸氢对 $Mg_{90}Pd_{10}$ 非晶态合金电阻的影响, 发现随着吸氢量的增加电阻增加, 反之亦然. 另外, 作者还将 $Mg_{90}Pd_{10}$ 非晶态合金置于溶解氢的水环境中, 研究其在液体环境中的氢敏感性, 发现置于氢溶解度分别为 0.555 和 1.170 ppm 的水中 300 s 后, 合金的电阻分别提高至原来的 1.152 和 1.476 倍. 这表明 $Mg_{90}Pd_{10}$ 非晶态合金可以作为氢传感器材料, 并且适合在水溶液环境中工作.

3.3 氢对非晶态合金性能的积极影响

3.3.1 氢提升非晶态合金的塑性

氢除了会使非晶态合金发生氢脆和破坏, 氢也可以对非晶态合金产生积极的影响. 材料的吸氢可看成是一种合金化的过程, 氢作为合金化元素, 当氢含量处于一定合适的范围内可以提高非晶态合金的塑性 [24,90]. Dong 等 [24] 在氢气氛 ($Ar+H_2$ 混合气) 下熔炼和吸铸 $Zr_{57}Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Nb_5$ (Vit_{106}) 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ (Zr_{55}) 合金, 结果表明经过熔体吸氢处理之后的非晶态合金比起在纯 Ar 气氛吸铸制备的合金在室温具有更高的塑性. 如图 10 所示, 通过改变 $Ar+H_2$ 混合气中 H_2 的比例从 5% 逐渐增加到 30%, 两种非晶态合金的压缩塑性得到不同程度的增强. 在纯 Ar 气氛吸铸得到的非晶态合金的塑性应变仅约 1%, 吸氢之后塑性应变显著地增加至约 10%. 通过对断裂截面的分析可知, 在纯 Ar 气氛吸铸得到的非晶态合金在断口附近只有少量的主剪切带, 剪切带的间距约 300 μm, 而经过氢微合金化之后断口附近产生了大量的主剪切带和次剪切带, 剪切带的间距也降低至约 50 μm. 通过 DSC 结果分析可知, 通过吸氢处理制备的非晶态合金的自由体积有所增加, 可见适度的氢合金化是提高非晶态合金塑性的一条有效的途径.

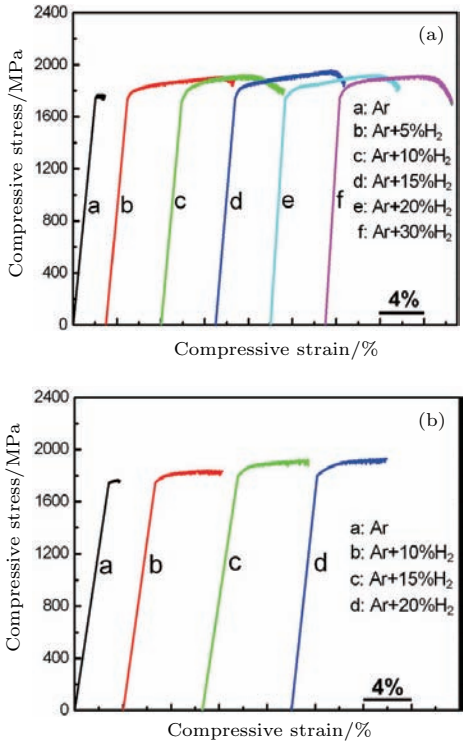


图 10 不同气氛条件吸铸制备的 (a) Vit_{106} 和 (b) Zr_{55} 非晶态合金的压缩应力-应变曲线 [24]

Fig. 10. Stress-strain curves of Vit_{106} alloy (a) prepared under $Ar+x\%H_2$ (x = 0–30) atmospheres, and Zr_{55} alloy (b) prepared under $Ar+x\%H_2$ (x = 0–30) atmospheres [24].

3.3.2 氢提高非晶态合金的玻璃形成能力

吸氢还可以提高非晶态合金的玻璃形成能力 (glass forming ability, GFA), 在实验上表现为临界玻璃形成尺寸的增加, 通过吸氢处理可以制备更大尺寸的块体非晶态合金. Su 等 [26] 发现通过适量的吸氢可以提高 Zr 基非晶态合金的玻璃形成能力, 如表 4 所列, 在 Ar 气氛吸铸的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶态合金的临界尺寸为 4 mm, 随着 Ar 气氛中 H_2 含量的由 5% 增加 20%, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶态合金的临界尺寸 d_c 逐渐增大至 8 mm 随后回落至 5 mm. 另外, 玻璃化转变温度 T_g 也随着吸氢

而有所提高. Granata 等[91]研究了氢微合金化对 Zr 基非晶态合金玻璃形成能力的影响, 比较研究了 $Zr_{64}Cu_{24}Al_{12}(Zr_{64})$ 和 $Zr_{66}Cu_{22}Al_{12}(Zr_{66})$ 两个非晶态合金在 Ar 气氛和 95%Ar+5%H_2 混合气氛的玻璃形成能力, 随着在 Ar 气氛种添加 5% 的 H_2, Zr_{64} 和 Zr_{66} 非晶态合金的临界形成半径 d_c 由 5.1 mm 和 2.8 mm 分别增大至 6.8 mm 和 4.9 mm. Zr 和 Pd 等金属原子与氢有强的亲和力, 引入氢可以提高非晶态合金中无序原子的紧凑度, 降低松散原子团簇的密度, 因此吸氢可以提高非晶态合金的玻璃形成能力.

Mahjoub 等[92]利用第一性原理计算分析氢微合金化提高 $Zr_{64}Cu_{22}Al_{12}$ 非晶态合金玻璃形成能力的微观机理, 计算模拟了吸氢前后非晶态合金的原子结构、电子结构、化学键和原子扩散等, 发现在熔点附近添加氢会降低合金中二十面体的数量, 进而导致玻璃形成能力的降低, 但是氢的引入同时也显著地降低了组成元素的移动扩散能力, 总体而言, 动力学的放缓是主要的因素, 因此综合的结果使得合金玻璃形成能力提升. 另外氢还能增强离子性并促进局部结构中的异质性, 降低非晶态合金中无序原子的填充密度, 最终导致非晶态合金的压缩塑性的提升. 吸氢处理是提升非晶态合金玻璃形成能力的一条新型有效的途径, 氢微合金化是设计金属玻璃成分的一条有效途径[25].

表 4 不同氢气氛下熔炼的 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金的氢含量 C_H, 氧含量 C_O 和临界截面尺寸 d_c [26]

Table 4. Hydrogen content C_H, oxygen content C_O and critical section sizes d_c of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ amorphous alloys prepared under Ar + x%H_2 atmospheres [26].

Ar +x %H_2	氢含量 C_H/wppm	氧含量 C_O/wppm	临界截面尺寸 d_c/mm
0	20	320	4
5%	170	260	6
10%	210	250	8
15%	260	250	7
20%	330	255	5

3.4 其 他

3.4.1 氢致非晶化

20 世纪 80 年代初, 非晶态合金的制备工艺主要有两种: 快速冷却金属液体及沉积金属气体, 这两种工艺对于制备大块、大量非晶态合金存在很大的局限性, 加州理工学院的 Johnson 等[93]首先发现通过对晶态合金进行吸氢处理可以得到非晶态氢化物, 也称为“氢致非晶化”. 研究表明晶态的 Zr_3Rh 合金在吸氢之后可以形成非晶态的氢化物 $Zr_3RhH_{5.5}$. 晶态 Zr_3Rh 合金也可以通过快淬处理转变为非晶态合金, 随后进行吸氢处理也可以得到非晶态的 $Zr_3RhH_{5.5}$, 两种途径制备的非晶态 $Zr_3RhH_{5.5}$ 的约化径向分布函数、密度和超导转变温度等都几乎完全一致. 随后, Aoki 等[94−97]对氢致非晶化做了大量研究, 他们发现具有 C15 型 Laves 相的 RM_2 (R 为稀土元素, M 为 Fe, Co 等过渡金属元素) 在 400—500 K 吸氢可以得到非晶态的 RM_2H_x. 氢致非晶化不只受到晶体结构的影响, 还受到原子半径比的影响, 只有当 Goldschmidt 原子半径比值 $r_A/r_B \geqslant 1.37$ 时才能产生氢致非晶化[96]. Zhang 等[98]研究了添加 Mg 对 $Sm_{2-x}Mg_xNi_4$ 合金氢致非晶化的影响, 发现当 Mg 的添加量 x 为 0, 0.25, 0.5 时可以发生氢致非晶化, $Sm_{1.25}Mg_{0.75}Ni_4$ 合金可以可逆吸放氢而不发生氢致非晶化, $Sm_{2-x}Mg_xNi_4$ 合金体系发生氢致非晶化的临界原子半径比 r_A/r_B 略大于 1.37.

3.4.2 利用非晶态合金作为前驱体制备纳米复合储氢材料

利用非晶态合金作为前驱体, 进行吸氢、氧化等后处理是一条有效的制备纳米复合储氢材料的途径. 研究表明利用非晶态合金作为前驱体容易得到颗粒细小、分布均匀的纳米材料, 能够缩短氢扩散路径, 原位生成活性催化相、提高催化特性, 从而大幅度提高储氢材料的吸放氢动力学性能[99−101]. Lin 等[101]发现通过控制吸氢工艺的参数, 如温度、压力和时间等, 可以调控 Mg 基纳米复合材料的储氢性能, 随着活化温度的降低、活化压力的增加, 得到的氢化物的晶粒尺寸显著细化, 在 10 MPa 氢气压和 220 °C 下, 经过 3 h 的吸氢可以得到晶粒尺寸低于 10 nm 的氢化物复合物, 并且在随后的吸放氢循环中, 通过活化得到最细的复合物一直保持最小的晶粒尺寸, 这主要是由于弥散均匀细小的纳米复合组织可以阻碍 Mg 基氢化物基体相在吸放氢过程中的晶粒长大. 将非晶态 Mg-Ce-Ni 合金作为前驱体, 利用吸氢和氧化处理还可以在 MgH_2 基体上原位制备具有共生结构的 $CeH_{2.73}/CeO_2$ 纳米催化相[102]. 如图 11 所示, 首先对非晶态 Mg-Ce-Ni

合金进行吸氢处理得到MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$氢化物复合物, 随后在空气中进行可控的氧化物得到MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$/CeO_2纳米复合材料, 显著地降低MgH_2的脱氢温度. 通过透射电子显微镜(TEM), HRTEM和FFT (fast Fourier transform)分析可知$CeH_{2.73}$和CeO_2是具有立方-立方关系的纳米共生相, 结合原位脱氢HRTEM和第一性原理计算可知, $CeH_{2.73}$和CeO_2共生界面处的自发脱氢效应是实现高效催化的重要原因.

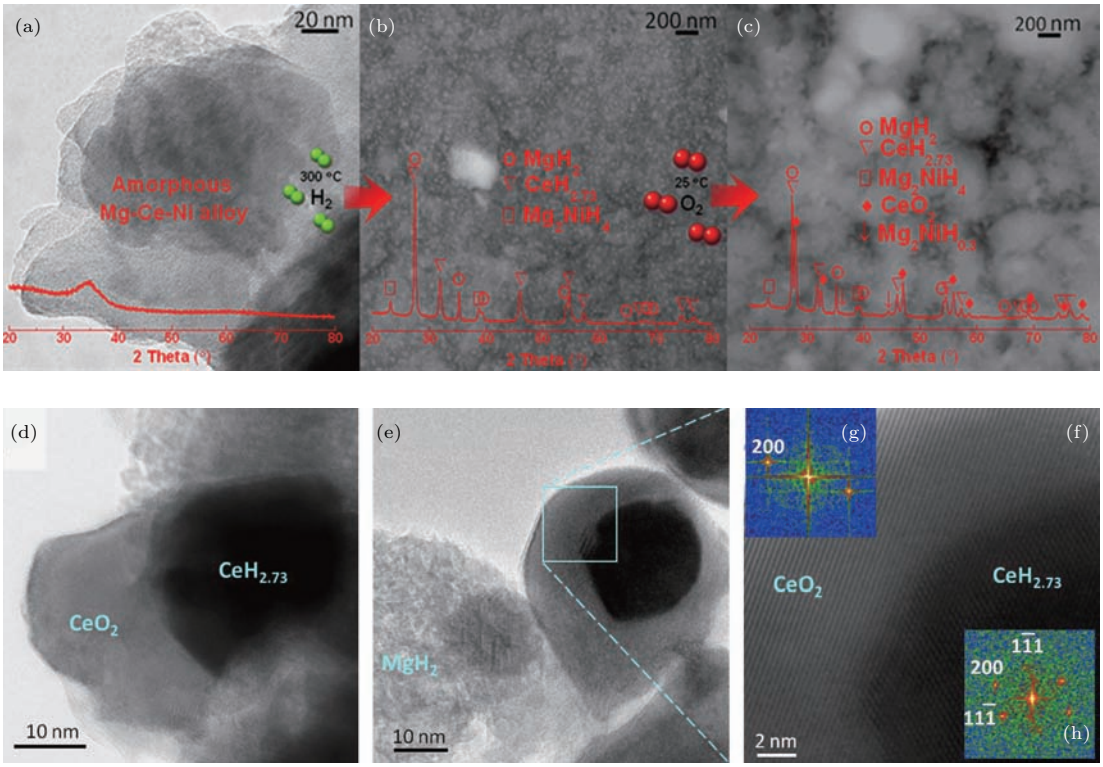


图11 (a)—(c) 对应$Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$非晶态合金、MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$和MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$/CeO_2纳米复合物的XRD和BSEM图; (d)—(f) $CeH_{2.73}$/CeO_2纳米共生相的TEM和HRTEM图; (g), (h) 分别为$CeH_{2.73}$和CeO_2的FFT谱[102]

Fig. 11. (a)–(c) XRD patterns and BSEM images of amorphous $Mg_{80}Ce_{10}Ni_{10}$ alloy, MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$ and MgH_2-Mg_2NiH_4-$CeH_{2.73}$/CeO_2 nanocomposites, respectively; (d)–(f) TEM and HTEM images showing the symbiotic $CeH_{2.73}$/CeO_2 nanoparticle; (g), (h) are the corresponding FFT patterns of $CeH_{2.73}$ and CeO_2 [102].

3.4.3 吸氢粉碎大块非晶态合金

Maeland和Libowitz[103]报道了利用吸氢破坏块体非晶态合金来制备非晶态合金粉末. 首先利用甩带法制备非晶态合金, 包括$Fe_{84}B_{16}$, $Ni_{45}Co_{20}Cr_{10}Fe_5$ Mo_4B_{16}, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_{16}$, $Fe_{83}P_{16.5}Si_{0.5}$, $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$, $Co_{60}Fe_{7.5}Ni_{7.5}Mo_2Si_8B_{15}$和CuTi等非晶态合金, 接着在室温和12—15 MPa气氛条件下对非晶态合金进行吸氢处理1—6 h, 吸氢处理之后合金发生膨胀甚至破碎, 最后对非晶态氢化物粉末进行真空处理. 除了氢在CuTi非晶态合金中非常稳定而不容易脱附, 其他的合金在真空处理之后均可得到不含氢具有不规则形状的非晶态合金粉末, 粉末的表面光滑干净, 颗粒尺寸大体上小于200 μm. 可见通过吸氢来破坏块体非晶态合金, 随后进行真空处理来制备非晶态合金粉末是一条独特的途径.

4 结论与展望

本文综述了非晶态合金和氢相互作用的研究进展, 讨论了非晶态合金中氢的溶解度、分布、占位和扩散等相关物理化学问题, 分析了氢对非晶态合金的热稳定性、磁性、内耗、氢脆等的影响, 对非晶态合金和氢相互作用相关的材料应用研究进展进行简述. 总结已有的进展, 我们认为关非晶态合金和氢相互作用的研究在以下几方面应该继续探索

和加强研究.

1) 吸氢可以改变非晶态合金的热稳定性、内耗、磁性等特性, 这些物理现象背后的微观机制很复杂, 未来还需要大量的研究来加深理解.

2) 非晶态合金的微观原子结构仍是未解之谜, 借助内耗测试、中子散射、核磁共振等手段研究氢在非晶态合金中的状态, 可以间接理解非晶态合金的无序原子结构, 氢具有很强的敏感性, 借助氢来研究非晶态合金的微观结构在不久的将来可能会取得较大的突破.

3) 随着非晶态合金体系越来越多的发明, 非晶态合金在储氢材料、氢渗透膜、氢传感器、氢致变色智能玻璃等领域必然有着越来越广泛的应用.

4) 除了提高非晶态合金的塑性和玻璃形成能力, 氢合金化对非晶态合金力学性能和功能性等方面还有很多潜在的积极影响, 设计巧妙的吸氢方式以及调控非晶态合金中氢的状态可能是未来发展的方向.

5) 利用非晶态合金作为前驱体可控地制备纳米颗粒, 如氢化物、氧化物等, 这种多相复合策略在储氢、储能、催化、化工等领域有着广阔的应用前景, 应当进一步积极拓展.

参考文献

[1] Klement W, Willens R H, Duwez P L 1960 *Nature* **187** 869

[2] Inoue A, Takeuchi A 2011 *Acta Mater.* **59** 2243

[3] Wang W H 2011 *Physics* **40** 701 (in Chinese) [汪卫华 2011 物理 **40** 701]

[4] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Engineer. R: Reports* **44** 45

[5] Li Z, Bai H Y, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 652 (in Chinese) [李正, 白海洋, 赵德乾, 潘明祥, 王万录, 汪卫华 2005 物理学报 **54** 652]

[6] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]

[7] Kirchheim R, Sommer F, Schluckebier G 1982 *Acta Metall.* **30** 1059

[8] Kirchheim R 1988 *Prog. Mater. Sci.* **32** 261

[9] Dong F Y, Luo L S, Su Y Q, Guo J J, Fu H Z 2013 *Rare Metal Mater. Engineer.* **42** 1536 (in Chinese) [董福宇, 骆良顺, 苏彦庆, 郭景杰, 傅恒志 2013 稀有金属材料与工程 **42** 1536]

[10] Eliaz N, Eliezer D 1999 *Adv. Perform. Mater.* **6** 5

[11] Rush J J, Rowe J M, Maeland A J 1980 *J. Phys. F: Metal Phys.* **10** L283

[12] Spit F H M, Drijver J W, Radelaar S 1980 *Scripta Metall.* **14** 1071

[13] Turnbull D, Cohen M H 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 120

[14] Lin H J, He M, Pan S P, Gu L, Li H W, Wang H, Ouyang L Z, Liu J W, Ge T P, Wang D P, Wang W H, Akiba E, Zhu M 2016 *Acta Mater.* **120** 68

[15] Yamaura S, Sakurai M, Hasegawa M, Wakoh K, Shimpo Y, Nishida M, Kimura H, Matsubara E, Inoue A 2005 *Acta Mater.* **53** 3703

[16] Dolan M D, Dave N C, Ilyushechkin A Y, Morpeth L D, McLennan K G 2006 *J. Membrane Sci.* **285** 30

[17] Hara S, Sakaki K, Itoh N, Kimura H M, Asami K, Inoue A 2000 *J. Membrane Sci.* **164** 289

[18] Ding H Y, Yao K F 2014 *Rare Metal Mater. Engineer.* **43** 1787 (in Chinese) [丁红瑜, 姚可夫 2014 稀有金属材料与工程 **43** 1787]

[19] Richardson T J, Slack J L, Armitage R D, Kostecki R, Farangis B, Rubin M D 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3047

[20] Chaudhari P, Cuomo J J, Gambino R J 1973 *Appl. Phys. Lett.* **22** 337

[21] Victoria M, Westerwaal R J, Dam B, van Mechelen J L M 2016 *ACS Sensors* **1** 222

[22] Zhao Q, Li Y, Song Y, Cui X, Sun D, Fang F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 161901

[23] Dong F, Lu S, Zhang Y, Luo L, Su Y, Wang B, Huang H, Xiang Q, Yuan X, Zuo X 2017 *J. Alloy Compud.* **695** 3183

[24] Dong F, Su Y, Luo L, Wang L, Wang S, Guo J, Fu H 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 14697

[25] Granata D, Fischer E, Löffler J F 2015 *Acta Mater.* **99** 415

[26] Su Y, Dong F, Luo L, Guo J, Han B, Li Z, Wang B, Fu H 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 2606

[27] Huot J, Ravnsbæk D B, Zhang J, Cuevas F, Latroche M, Jensen T R 2013 *Prog. Mater. Sci.* **58** 30

[28] Harris J H, Curtin W A, Tenhover M A 1987 *Phys. Rev. B* **36** 5784

[29] Fries S M, Wagner H G, Campbell S J, Gonser U, Blaes N, Steiner P 1985 *J. Phys. F: Metal Phys.* **15** 1179

[30] Itoh K, Kanda K, Aoki K, Fukunaga T 2003 *J. Alloy Compud.* **348** 167

[31] Fukunaga T, Itoh K, Orimo S, Aoki K 2004 *Mater. Sci. Engineer. B* **108** 105

[32] Völkl J, Alefeld G 1978 *Hydrogen in Metals I: Basic Properties* (Berlin & New York: Springer-verlag) p321

[33] Eliaz N, Fuks D, Eliezer D 1999 *Acta Mater.* **47** 2981

[34] Lee Y S, Stevenson D A 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **72** 249

[35] Kirchheim R 1982 *Acta Metall.* **30** 1069

[36] Knapton A 1977 *Platinum Metals Rev.* **21** 44

[37] Spassov T, Stergioudis G, Ivanov G, Polychroniadis E 1998 *Zeitschrift für Metallkunde* **89** 23

[38] Huett V, Zander D, Jastrow L, Majzoub E, Kelton K, Köster U 2004 *J. Alloy Compud.* **379** 16

[39] Bowman R Jr, Furlan R, Cantrell J, Maeland A 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 3362

[40] Yamaura S, Isogai K, Kimura H, Inoue A 2002 *J. Mater. Res.* **17** 60

[41] Isogai K, Shoji T, Kimura H, Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1486

[42] Peng D, Yan M, Sun J, Shen J, Chen Y, McCartney D 2005 *J. Alloy Compud.* **400** 197

[43] Rangelova V, Spassov T, Neykov N 2004 *J. Thermal Analy Calorim.* **75** 373

[44] Lazarova M, Spassov T, Budurov S 1994 *Int. J. Rapid Solidificat.* **8** 133

[45] Li X G, Otahara T, Takahashi S, Shoji T, Kimura H M, Inoue A 2000 *J. Alloy Compud.* **297** 303

[46] Stolz U, Weller M, Kirchheim R 1986 *Scripta Metall.* **20** 1361

[47] Künzi H U, Agyeman K, Güntherodt H J 1979 *Solid State Commun.* **32** 711

[48] Hasegawa M Takeuchi M, Inoue A 2005 *Acta Mater.* **53** 5297

[49] Hasegawa M, Takeuchi M, Kato H, Inoue A 2004 *Acta Mater.* **52** 1799

[50] Coey J M D, Ryan D, Gignoux D, Liénard A, Rebouillat J P 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7804

[51] Coey J, Ryan D, Boliang Y 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 1800

[52] Ryan D H, Coey J M D, Batalla E, Altounian Z, Ström-Olsen J O 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8630

[53] Aoki K, Nagano M, Yanagitani A, Masumoto T 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3314

[54] Nagumo M 2016 *Characteristic Features of Deformation and Fracture in Hydrogen Embrittlement, in: Fundamentals of Hydrogen Embrittlement* pp137–165

[55] Nagumo M, Takahashi T 1976 *Mater. Sci. Engineer.* **23** 257

[56] Jayalakshmi S, Fleury E 2010 *J. ASTM International* **7** 1

[57] He T, Pachfule P, Wu H, Xu Q, Chen P 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16059

[58] Sandrock G 1999 *J. Alloy Compud.* **293–295** 877

[59] Buschow K H, van Mal H H 1972 *J. Less-Common Metals* **29** 203

[60] Reilly J J, Johnson J R, Reidinger F, Lynch J F, Tanaka J, Wiswall R H 1980 *J. Less-Common Metals* **73** 175

[61] Maeland A J, Tanner L E, Libowitz G 1980 *J. Less-Common Metals* **74** 279

[62] Aoki K, Masumoto T, Kamachi M 1985 *J. Less Common Metals* **113** 33

[63] Bowman R C Jr 1988 *Mater. Sci. Forum.* **31** 197

[64] Ciureanu M, Ryan D H, Ström-Olsen J O, Trudeau M L 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 579

[65] Wang H, Lin H J, Cai W T, Ouyang L Z, Zhu M 2016 *J. Alloy Compud.* **658** 280

[66] Inoue A, Masumoto T 1993 *Mater. Sci. Engineer. A* **173** 1

[67] Spassov T, Lyubenova L, Köster U, BaróM D 2004 *Mater. Sci. Engineer. A* **375–377** 794

[68] Spassov T, Köster U 1999 *J. Alloy Compud.* **287** 243

[69] Tanaka K, Kanda Y, Furuhashi M, Saito K, Kuroda K, Saka H 1999 *J. Alloy Compud.* **293–295** 521

[70] Wu D C, Huang L J, Liang G Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1813 (in Chinese) [吴东昌, 黄林军, 梁工英 2008 物理学报 **57** 1813]

[71] Lei Y, Wu Y, Yang Q, Wu J, Wang Q 1994 *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **183** 379

[72] Liu W, Wu H, Lei Y, Wang Q, Wu J 1997 *J. Alloy Compud.* **252** 234

[73] Huang L, Wang Y, Tang J, Zhao Y, Liu G, Wang Y, Liu J, Jiao J, Wang W, Jin B, Belfiore L A, Kipper M J 2017 *J. Alloy Compud.* **694** 1140

[74] Lin H J, Wang W H, Zhu M 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1387

[75] Griessen R 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7575

[76] Fadonougbo J O, Suh J Y, Han S, Shim C H, Kim G H, Kim M H, Fleury E, Cho Y W 2016 *J. Alloy Compud.* **660** 456

[77] Shao H, Asano K, Enoki H, Akiba E 2009 *Scripta Mater.* **60** 818

[78] El-Eskandarany M S, Aoki K, Sumiyama K, Suzuki K 1997 *Scripta Mater.* **36** 1001

[79] Jiang P, Yu Y D 2013 *Rare Metal Mater. Engineer.* **42** 868 (in Chinese) [江鹏, 于彦东 2013 稀有金属材料与工程 **42** 868]

[80] Paglieri S N, Pal N K, Dolan M D, Kim S M, Chien W M, Lamb J, Chandra D, Hubbard K M, Moore D P 2011 *J. Membrane Sci.* **378** 42

[81] Dolan M, Dave N, Morpeth L, Donelson R, Liang D, Kellam M, Song S 2009 *J. Membrane Sci.* **326** 549

[82] Kim K B, Kim K D, Lee D Y, Kim Y C, Fleury E, Kim D H 2007 *Mater. Sci. Engineer. A* **449–451** 934

[83] Yamaura S, Inoue A 2010 *J. Membrane Sci.* **349** 138

[84] Yamaura S, Nakata S, Kimura H, Inoue A 2007 *J. Membrane Sci.* **291** 126

[85] Jayalakshmi S, Choi Y G, Kim Y C, Kim Y B, Fleury E 2010 *Intermetallics* **18** 1988

[86] Brinkman K, Fox E, Korinko P, Missimer D, Adams T, Su D 2011 *J. Membrane Sci.* **378** 301

[87] Ockwig N W, Nenoff T M 2007 *Chem. Rev.* **107** 4078

[88] Serra E, Kemali M, Perujo A, Ross D K 1998 *Metall. Mater. Trans. A* **29** 1023

[89] Nakano S, Yamaura S, Uchinashi S, Kimura H, Inoue A 2005 *Sensors and Actuators B: Chemical* **104** 75

[90] Zhao Y, Choi I C, Seok M Y, Kim M H, Kim D H, Ramamurty U, Suh J Y, Jang J 2014 *Acta Mater.* **78** 213

[91] Granata D, Fischer E, Löffler J F 2015 *Scripta Mater.* **103** 53

[92] Mahjoub R, Laws K J, Hamilton N E, Granata D, Ferry M 2016 *Computat. Mater. Sci.* **125** 197

[93] Yeh X L, Samwer K, Johnson W L 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 242

[94] Aoki K, Yamamoto T, Masumoto T 1987 *Scripta Metall.* **21** 27

[95] Aoki K, Yanagitani A, Li X G, Masumoto T 1988 *Mater. Sci. Engineer.* **97** 35

[96] Aoki K, Li X G, Masumoto T 1992 *Acta Metall. Mater.* **40** 1717

[97] Aoki K, Masumoto T 1995 *J. Alloy Compud.* **231** 20

[98] Zhang Q A, Yang D Q 2017 *J. Alloy Compud.* **711** 312

[99] Wu Y, Solberg J K, Yartys V A 2007 *J. Alloy Compud.* **446–447** 178

[100] Lin H J, Ouyang L Z, Wang H, Zhao D Q, Wang W H, Sun D L, Zhu M 2012 *International J. Hydrogen Energy* **37** 14329
[101] Lin H J, Zhang C, Wang H, Ouyang L, Zhu Y, Li L, Wang W, Zhu M 2016 *J. Alloy Compud.* **685** 272
[102] Lin H J, Tang J J, Yu Q, Wang H, Ouyang L Z, Zhao Y J, Liu J W, Wang W H, Zhu M 2014 *Nano Energy* **9** 80
[103] Maeland A J, Libowitz G G 1982 *Mater. Lett.* **1** 3

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen*

Lin Huai-Jun[1)†] Zhu Yun-Feng[2)‡] Liu Ya-Na[2)] Li Li-Quan[2)] Zhu Min[3)‡]

1) (*Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 2 May 2017; revised manuscript received 8 June 2017)

Abstract

Amorphous alloys are a group of novel mechanical and functional materials that possess remarkably improved properties, such as mechanical property, wear property, anti-corrosion property, magnetic property and catalytic property, compared with those of their crystalline counterparts. The interactions between amorphous alloys and hydrogen can lead to various interesting physical and chemical phenomena, and also important applications. Typically, some amorphous alloys can store more hydrogen with faster kinetics than their crystalline counterparts due to the disordered atomic structures, which make them promising candidates for hydrogen storage. Hydrogen induced optical transformation in amorphous alloy film with thickness on a nanoscale makes them suitable for developing optical switchable windows. Hydrogen could be used as a sensitive probe to study the atomic structures of amorphous alloys. Amorphous alloys, whose structures are similar to defects in crystalline alloys (vacancies, dislocations, boundaries, ect.), are a group of suitable objects to study the interactions between hydrogen and defects. Amorphous alloys are also promising membranes materials for industrial hydrogen gas purification. Micro-alloying by hydrogenation could enhance the plasticity and glass-forming ability of amorphous alloy.

In this review, recent research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen are summarized from two main aspects: fundamental research and practical applications. In the aspect of fundamental research, we firstly review the recent study on hydrogen in the amorphous alloy, including the hydrogen concentration and distribution, hydrogen occupancy type and geometric size, hydrogen diffusion and thermodynamics and other relevant physical and chemical issues. Secondly, the studies on the effects of hydrogenation on thermal stability, magnetic property and internal friction of amorphous alloys, together with some discussion on the corresponding mechanisms are summarized. Thirdly, hydrogen embrittlement of amorphous alloy and the corresponding prevention techniques, together with the studies of the interactions between hydrogen and defects in crystalline materials such as vacancies, dislocations and boundaries in material, are also involved. In the aspect of practical applications, we firstly review recent advances in amorphous

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51601090, 51571112, 51471087, 51621001).

† Corresponding author. E-mail: hjlin@jnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yfzhu@njtech.edu.cn; memzhu@scut.edu.cn

hydrogen storage alloys, focusing on transition metal based amorphous alloys and Mg based alloys. Secondly, amorphous alloy films for hydrogen purification, hydrogen sensors and optical switchable windows are reviewed. Thirdly, some positive influences introduced by hydrogenation on amorphous alloys are discussed, typically on enhancing plasticity and glass-forming ability. Besides the above, hydrogen induced amorphization on crystalline alloy, the use of amorphous alloy for preparing nanocrystalline hydrogen storage materials, and using hydrogenation to crack bulk amorphous alloys to produce amorphous alloys powders are also discussed. In the last section of this review, we try to give our own viewpoint of the future perspectives of relevant researches and applications of interactions between hydrogen and amorphous alloys.

Keywords: amorphous alloys, hydrogen, hydrogen storage, hydrogen-induced phase transformation

PACS: 61.43.Dq, 81.05.Kf **DOI:** 10.7498/aps.66.176105

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

小角X射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

孙星 默广 赵林志 戴兰宏 吴忠华 蒋敏强

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

Sun Xing Mo Guang Zhao Lin-Zhi Dai Lan-Hong Wu Zhong-Hua Jiang Min-Qiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176109 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176109
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176109
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

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

铜-钼源漏电极对非晶氧化铟镓锌□∧ぞ□骞芊阅芳母纳
Improved performance of the amorphous indium-gallium-zinc oxide thin film transistor with Cu-Mo source/drain electrode
物理学报.2015, 64(12): 126103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126103

专辑: 非晶物理研究进展

小角X射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀*

孙星[1)2)] 默广[3)] 赵林志[4)] 戴兰宏[1)2)] 吴忠华[3)] 蒋敏强[1)2)†]

1) (中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

3) (中国科学院高能物理研究所, 同步辐射实验室, 北京 100039)

4) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 7 月 26 日收到修改稿)

表征纳米尺度结构非均匀对于理解非晶合金的变形、弛豫等动力学行为至关重要. 受时空尺度限制, 非晶合金纳米尺度结构非均匀的实验表征具有很大的挑战性. 本文针对一种典型的锆基非晶合金, 开展了同步辐射小角X射线散射原位拉伸实验. 通过对散射曲线的定量分析, 揭示了非晶合金在纳米尺度的非均匀结构图像. 首先, Porod 散射曲线呈现正偏离行为, 表明非晶合金属于非理想两相散射体系, 两相界面弥散且任一相内都存在电子密度涨落. 基于散射曲线的 Guinier 定律分析, 进一步揭示非晶合金中散射体形状远偏离球形, 其特征尺度主要分布在 0.8—1.6 nm 之间, 且在弹性变形阶段几乎不变. 最后, 通过 Debye 相关函数分析, 发现这些纳米尺度散射体仅在 1 nm 之内存在强关联, 符合非晶合金短程有序、长程无序的结构特征. 研究结果表明非晶合金中存在具有复杂空间分布的纳米尺度非均匀结构.

关键词: 非晶合金, 纳米尺度结构非均匀, 小角X射线散射, 变形

PACS: 61.43.Dq, 79.60.Jv, 61.05.cf, 81.40.Lm **DOI:** 10.7498/aps.66.176109

1 引 言

1934 年, Orowan [1], Polanyi [2] 和 Taylor [3] 三位科学家几乎同时提出了晶体塑性的位错机制. 他们认识到, 位错作为有序晶格中的一类线缺陷, 其激活和滑移决定了金属的塑性流动. 从此, 晶格缺陷 (如位错、孪晶、晶界等) 运动作为晶体塑性的微观塑性事件, 得到广泛的实验验证 [4−6]. 但是, 非晶合金的出现挑战了这些经典塑性机制 [7−9]. 非晶合金是高温熔体经玻璃态转变而形成的金属玻璃固体 [10,11]. 由于继承了熔体的无序结构, 非晶合金的原子排列不存在长程周期性. 这导致传统意义上的结构缺陷无法定义. 那么承担非晶合金塑性变形的微观载体是什么? 过去几十年, 围绕这个问题开展了一系列实验、模拟和理论研究. 诸多非晶塑性理论或模型被相继提出, 例如自由体积理论 [12]、流动缺陷理论 [13]、剪切转变理论 [14]、剪切转变区理论 [15,16]、协同剪切模型 [17]、流变单元模型 [18] 等. 尽管仍然存在争议, 现在已经普遍达成共识, 非晶塑性载体是在外力作用下局部原子以集团模式的不可逆结构重排事件. 由于这种动态重排事件类似于弹性基体约束下的 Eshelby 夹杂转变 [19], Argon [14] 将之定义为“剪切转变 (shear transformation, ST)”. 一般认为, 剪切转变作为一种瞬态事件并不预先存在于非晶结构中, 而是在外

* 国家优秀青年科学基金 (批准号: 11522221)、国家自然科学基金 (批准号: 11372315, 11472287)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDJSSW-JSC011) 和中国科学院战略性科技先导专项 (B 类)(批准号: XDB22040303) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mqjiang@imech.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

力作用下一系列复杂的热激活结构重排的结果[20]. 尽管如此, 这并不意味着剪切转变与非晶结构无关. 最近的一系列工作表明[21−24], 非晶塑性载体-剪切转变与材料内部纳米尺度结构非均匀密切相关.

早在20世纪80年代初, Egami等[25]就从理论上预测, 非晶合金短程有序、长程无序的结构本质将导致拓扑上存在长程尺度(> 1 nm)的非均匀, 从而引起一些力学性质如应力、应变、弹性模量等在纳米尺度的空间非均匀[26,27]. 事实上, Argon[14]和Spaepen[12]很早就提出剪切转变易于在自由体积较高的局部区域优先激活. 非晶合金的结构可以看作是自由体积较高的"类液体区"分散在自由体积较低的"类固体区"而形成的两相结构; 前者通常作为剪切转变的潜在区域, 而后者为弹性基体. 但是, 通过对一种钯基非晶合金进行超声加速晶化, Ichitsubo等[26]推断出一种截然相反的结构非均匀图像, 即非晶合金结构主要由被"类液体区"包围的"类固体区"组成. 最近, Liu等[27]和Yang等[28]分别采用精细扫描探针技术揭示出纳米尺度"类液体区"和"类固体区"的空间分布要复杂得多, 结构液-固性质在空间上满足近似的高斯分布. 这意味着非晶合金局部结构的液体性质和固体性质之间可能并不存在清晰的界限.

近年来, 同步辐射X射线衍射或散射技术作为一种空间高分辨的无损方法, 被广泛用于探测非晶合金原子尺度到纳米尺度的结构非均匀[29−34]. 例如, Poulsen等[35]提出了一种定量表征非晶合金应力和应变场的X射线衍射方法. 他们发现, 非晶合金在4—10 Å尺度存在固有的结构重排, 导致其宏观刚度要小于原子尺度刚度. 基于上述方法, Wang等[36]分析了4种非晶合金的原子尺度应变分布. 他们揭示出: 随着外部载荷的增加, 原子应变的非均匀性在10—14 Å尺度显著增强. 而小角X射线散射则可通过直接探测纳米尺度的散射体(电子密度不均匀区), 从而获得非晶合金中纳米尺度非均匀结构信息. 例如, Wang等[37]和Liu等[38]利用小角X射线散射成功地捕捉到了非晶合金中纳米尺度晶化的相分离过程. 本文针对一种典型的锆基非晶合金, 开展同步辐射小角X射线散射原位拉伸实验. 通过对不同应力水平下样品的散射斑图/曲线的精细分析, 揭示了非晶合金在纳米尺度的结构图像及其在变形过程中的演化.

2 小角X射线散射实验

实验材料选用一种典型的锆基(Vitreloy 1)非晶合金, 名义成分为$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$(原子百分比). 为了获得有效的X射线小角散射信号, 样品制备成厚度约为20 μm的薄带. 非晶薄带样品由中国科学院物理研究所EX4组的高真空单辊旋淬甩带机制备获得. 图1(a)是Vitreloy 1非晶薄带的X射线衍射图谱, 呈现非晶结构特有的漫散射峰, 未观察到尖锐的晶体

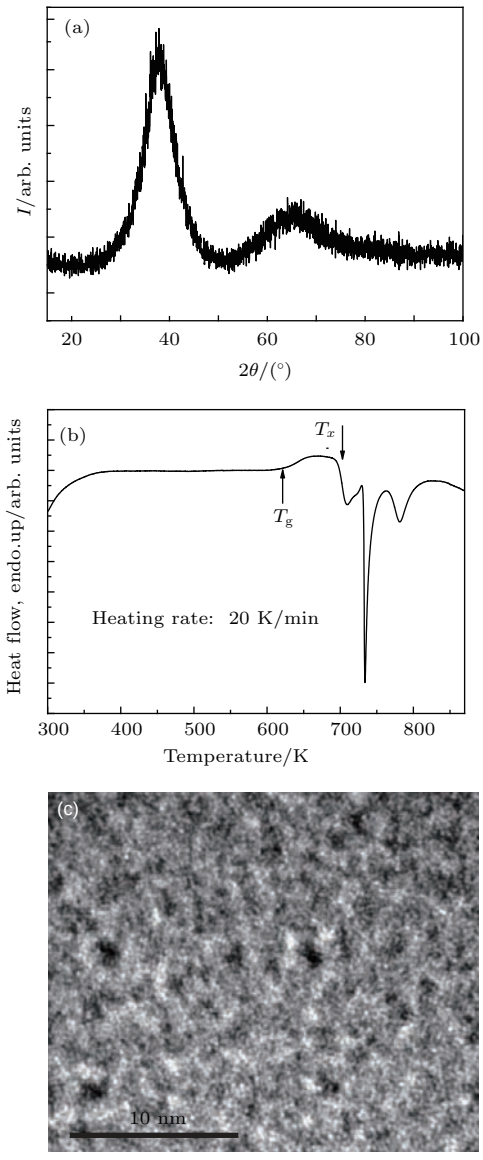


图1 Vitreloy 1非晶合金样品的表征 (a) X射线衍射图谱; (b) 差示扫描量热曲线; (c) 高分辨透射电子显微图像

Fig. 1. Characterization of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) X-ray diffraction pattern; (b) differential scanning calorimetry trace; (c) high-resolution transmission electron microscopy image.

衍射峰. 图1 (b) 是在20 K/min恒定升温速率下Vitreloy 1非晶薄带的差示扫描量热曲线. 图中曲线显示, 非晶样品具有明显的玻璃态转变特征, 其玻璃态转变温度T_g约为622 K. 此外, 非晶样品表现出Vitreloy 1典型的三步晶化行为[39], 晶化起始温度T_x约为690 K. 图1 (c) 是Vitreloy 1非晶薄带的高分辨透射电子显微图像. 从图像中可以看出, 原子的拓扑排列比较混乱, 具有典型的迷宫状特征. 值得注意的是, 图像呈现尺度在2 nm左右的轻微明暗对比, 一般认为这种明暗对比源于非晶结构的纳米尺度非均匀[27,40].

小角X射线散射是研究体系中纳米尺度微结构的重要手段. 根据小角X射线散射理论, 只要体系内存在纳米尺度电子密度不均匀区 (微结构或散射体), 就会在入射X光束附近的小角度范围内产生相干散射. 体系的散射曲线$I(\boldsymbol{q})$可以通过散射体散射振幅的平方在空间平均获得[41], 即

$$I(\boldsymbol{q}) = I_{\mathrm{e}} \iint_V \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)\frac{\sin(qr)}{qr}\mathrm{d}V_i\mathrm{d}V_j, \quad (1)$$

式中, I_{e}为单个电子的散射强度, $\rho(\boldsymbol{r}_i)$和$\rho(\boldsymbol{r}_j)$为散射体i和j的电子密度分布, V_i和V_j是它们各自的体积, $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$是散射矢量的模. 根据Guinier和Fournet[41], Porod[42], Debye等[43,44]建立和发展的小角X射线散射理论, 通过对散射曲线$I(\boldsymbol{q})$进行计算分析, 可获得散射体的形状、大小、分布及含量等信息.

小角X射线散射原位拉伸实验在北京同步辐射装置 (Beijing synchrotron radiation facility, BSRF) 的1W2A小角散射实验站进行[45]. 1W2A光束接收角度范围水平方向为–3.5—0 mrad, 垂直方向为(0.36 ± 0.18) mrad. 入射X射线波长0.154 nm, 角分辨率0.5 mrad, 能量分辨率$(\Delta E/E)$约为10^{-3}, 光通量可达1×10^{11} cps, 光斑尺寸为1.4×0.2 mm^2, 样品到探测器之间的距离设定为1 m. 探测器为Mar CCD (像素为2048×2048), 实验时储存环能量为2.5 GeV, 束流约180 mA. 1W2A小角散射实验站以及小角X射线散射原位拉伸实验示意如图2 (a) 所示. 原位拉伸载荷由Linkam TST350拉伸机 (图2 (b)) 提供, 加载速率恒定控制在1 μm/s. 在室温条件下, 样品被拉伸至断裂破坏. 图2 (c) 为探测器实时收集、测量得到的散射强度斑图. 每幅斑图的曝光时间为5 min. 数据处理利用FIT2D软件完成, 首先分别将样品和背底的散射数据归一化, 然后扣除背底散射数据, 得到非晶合金样品的散射数据, 最后沿着拉伸方向进行小角度(10°)扇形积分, 得到样品的一维散射曲线$I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}$.

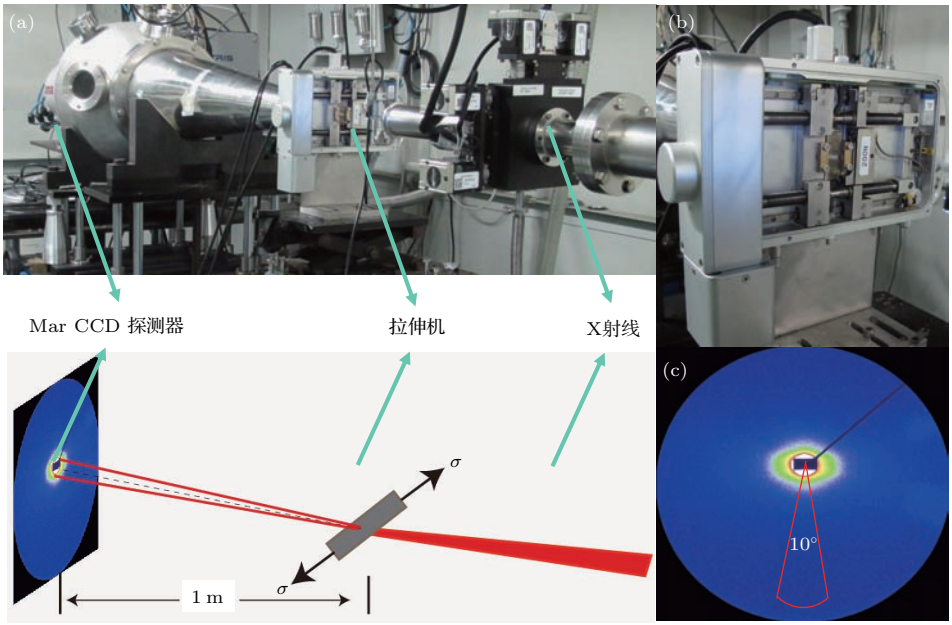


图2 小角X射线散射原位拉伸实验 (a) 实物图和示意图; (b) TST 350拉伸机; (c) Vitreloy 1样品的散射斑图

Fig. 2. *In-situ* tensile small-angle X-ray scattering experiment: (a) The real equipments and their schematic; (b) the TST 350 testing machine; (c) a scattering pattern of Vitreloy 1 amorphous alloy.

3 实验结果与讨论

图3是Vitreloy 1非晶合金样品的室温拉伸应力-应变曲线. 可以看出, 样品在宏观上呈现弹脆性断裂, 其断裂应力约为1720 MPa. 图4为在原位拉伸过程中探测器测得的样品在不同应力水平的散射斑图. 图5为对应的一维散射曲线$I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}$. 很明显, 散射强度$I(\boldsymbol{q})$随着$\boldsymbol{q}$的增大而减弱, 表现出典型的小角散射行为. 这意味着非晶合金结构中的确存在纳米尺度具有某种电子密度不均匀的散射体. 由于并未探测到显著的小角散射峰[38,46], 认为对于本文所研究的Vitreloy 1非晶合金体系, 电子密度涨落主要来源于纳米尺度的拓扑结构非均匀性, 化学组分起伏的贡献是次要的. 此外, 可以注意到不同应力水平的$I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}$曲线基本重合, 表明在弹性变形阶段这种纳米尺度电子密度不均匀并未发生显著的变化. 下文将以初始零应力水平的样品散射曲线为例, 分析其包含的非均匀结构信息. 相同的分析也应用到其他应力水平的散射数据, 但仅给出最终的结果.

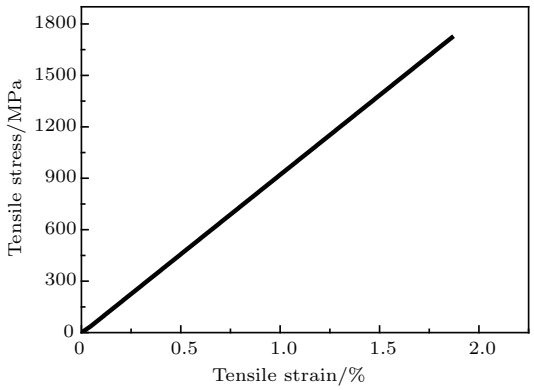


图3 Vitreloy1非晶合金样品在室温下准静态拉伸应力应变曲线

Fig. 3. The quasi-static tensile stress-strain curve of the Vitreloy1 amorphous alloy at room temperature.

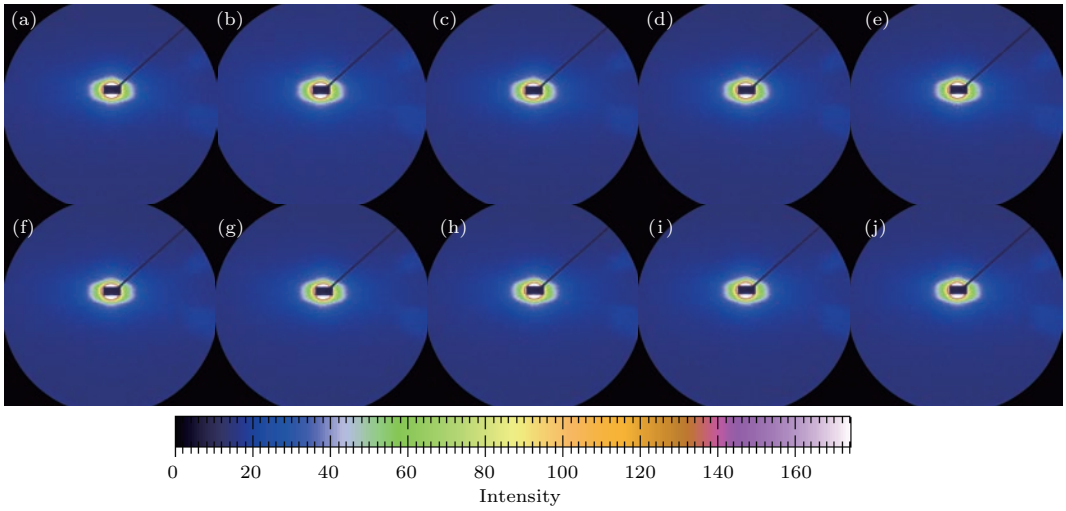


图4 Vitreloy 1非晶合金样品在不同应力水平的小角X射线散射斑图 (a) 0 MPa; (b) 421 MPa; (c) 633 MPa; (d) 835 MPa; (e) 1012 MPa; (f) 1232 MPa; (g) 1317 MPa; (h) 1425 MPa; (i) 1552 MPa; (j) 1672 MPa

Fig. 4. Small angle X-ray scattering patterns of the Vitreloy 1 amorphous alloy at varying stress levels: (a) 0 MPa; (b) 421 MPa; (c) 633 MPa; (d) 835 MPa; (e) 1012 MPa; (f) 1232 MPa; (g) 1317 MPa; (h) 1425 MPa; (i) 1552 MPa; (j) 1672 MPa.

非晶合金表现出典型的小角散射行为, 说明结构中存在纳米尺度的电子密度不均匀散射体. 因此, 非晶合金可以看作散射体与基体组成的两相系统. 下面我们首先应用Porod定律[40]分析散射体与基体之间的界面信息. Porod定律指出, 在大$\boldsymbol{q}$或高角范围内, 若两相间存在明锐的界面, 则散射强度$I(\boldsymbol{q})$与$\boldsymbol{q}^3$乘积趋于某一常数K(针对于线光源), 可表达为

$$\lim_{q\to\infty} \ln[\boldsymbol{q}^3 I(\boldsymbol{q})] = \ln K. \tag{2}$$

因此, 可以通过做Porod曲线$\ln[\boldsymbol{q}^3 I(\boldsymbol{q})]$-$\boldsymbol{q}^2$, 然后考察在大$\boldsymbol{q}$范围内曲线的斜率, 获得两相界面信息. 图6 (a)中曲线a为根据散射曲线得到的初始样品的Porod曲线. 可以看出, 非晶合金样品的Porod曲线在高角区呈现为斜率为正的直线, 即正偏离. 这表明非晶合金属于非理想两相体系, 散射体和基

体内部各自的电子密度(ρ_1和ρ_2)都存在涨落, 且电子密度在两相界面并非突变, 而是存在弥散过渡层, 如图6(b)所示. 非晶合金的这种非理想两相体系图像与非晶结构纳米尺度软-硬区或类液体-类液固体区模型很好的符合. 前者来源于电子密度的不均匀涨落, 而后者是由于自由体积在空间的不均匀分布[47]. 可以认为, 电子密度的不均匀涨落可能来自于自由体积的不均匀空间分布. 因此, 我们的结果进一步清晰了非晶合金的软-硬区结构图像[26,27]: 软-硬区各相中都存在自由体积的涨落, 且软-硬区不存在明显的界面, 可能形成一种互相包裹缠绕的复杂空间分布.

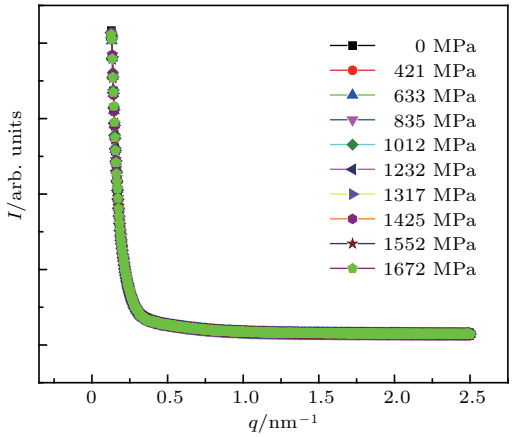


图5 Vitreloy 1非晶合金样品不同应力水平的小角X射线散射曲线

Fig. 5. Small angle X-ray scattering intensity curves of the Vitreloy 1 amorphous alloy at varying stress levels.

非晶合金Porod曲线正偏离的原因是: 体系两相之间存在弥散界面或任一相内存在电子密度涨落; 这种额外的电子密度涨落会产生附加散射, 从而导致总散射出现正偏离. 如果这样的话, 是否可以通过对Porod曲线进行适当修正, 从而消除这种额外电子密度涨落引起的正偏离? 为了验证这一点, 我们根据Li[48]提出的方法首先将原始Porod曲线用下式拟合:

$$\ln[\boldsymbol{q}^3 I(\boldsymbol{q})] = \ln K + b\boldsymbol{q}^2, \tag{3}$$

式中, b为与额外电子密度涨落相关的一个参数. 然后, 得到修正后的散射曲线

$$I'(\boldsymbol{q}) = \exp(-b\boldsymbol{q}^2) I(\boldsymbol{q}). \tag{4}$$

最后, 根据修正后的散射曲线可做出修正的Porod曲线, 如图6(a)中曲线b所示. 可以看出, Porod曲线经修正后在大$\boldsymbol{q}$区域趋于某一恒值, 正偏离现象被消除, 满足Porod定律. 此时, 非晶合金对应于理想两相散射体系. 这种修正处理反过来证实了非晶合金的确属于非理想两相散射体系.

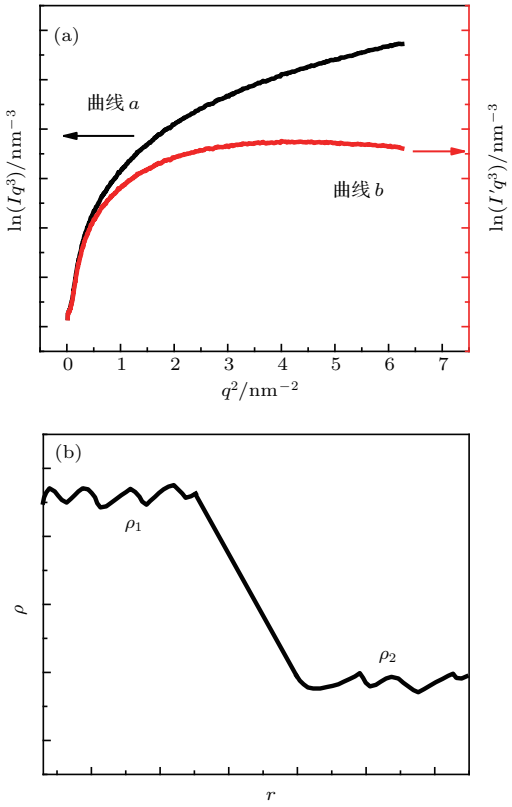


图6 Vitreloy 1非晶合金样品散射曲线的Porod定律分析 (a) Porod曲线(曲线a)及修正后的Porod曲线(曲线b); (b) 非晶合金非理想两相体系的电子密度示意图

Fig. 6. Porod-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) Porod plots before (curve a) and after calibration (curve b); (b) a proposed electron density profile of non-ideal two-phase system of the amorphous alloy.

上述分析揭示了非晶合金具有复杂的电子密度不均匀分布, 因此, 下面将采用统计方法对小角X射线散射曲线进行分析. Guinier定律[41]可提供对电子密度非均匀区即散射体的形状、特征尺度和分布的统计分析. Guinier指出, 对于稀疏的单分散散射体系, 小$\boldsymbol{q}$区域的散射强度近似满足下式:

$$I(\boldsymbol{q}) = I(0)\exp\left(-\frac{1}{3}R_{\mathrm{g}}^2 q^2\right), \tag{5}$$

式中, $I(0)$是在$q=0$处的散射强度, R_{g}定义为散射体的回转半径, 物理含义类似于惯性半径, 用于度量电子密度不均匀散射体的特征尺寸. 方程(5)进一步变换可得

$$\ln I(\boldsymbol{q}) = \ln I(0) - \frac{1}{3}R_{\mathrm{g}}^2 q^2. \tag{6}$$

由(6)式可知, 如果体系服从Guinier定律时, $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$在小$\boldsymbol{q}$区域呈现直线关系. 通常在$qR_{\rm g}\leqslant 1$条件下, 回转半径$R_{\rm g}$的值可通过直线的斜率得到. 但是, 这种直线关系强烈依赖于散射体形状. 对于球形单分散散射体, $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$在相当大的$\boldsymbol{q}$区域都呈现直线. 散射体偏离球状越远, 呈现直线的$\boldsymbol{q}$区域越小. 随着$\boldsymbol{q}$的增大, $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$关系将很快变成曲线. 因此, 对于单分散体系, $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$关系还可用于判断散射体形状偏离球形的程度. 此外, 对于复杂的多分散体系, $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$在小$\boldsymbol{q}$区域不再是一条直线, 而是一条上凹的曲线.

图7(a)给出了Vitreloy 1非晶合金的$\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$关系. 可以看出, 在小$\boldsymbol{q}$区域($0.3\ {\rm nm}^{-2}\leqslant q^2\leqslant 1\ {\rm nm}^{-2}$), $\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$关系整体表现为一条上凹的曲线, 几乎不存在直线段(图7(a)插图). 这意味着非晶合金属于复杂的非球状多分散体系, 并且散射体的回转半径不是一个恒值, 存在一定的分布. 通过考察$qR_{\rm g}\leqslant 1$条件下$\ln I(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$曲线切线斜率, 得到了回转半径的尺寸分布, 如图7(b)所示. 可以发现, 回转半径分布范围为0.4—2.0 nm, 且将近95%的尺寸分布在0.8—1.6 nm. 图7(c)给出了在不同应力水平下回转半径分布的加权平均值. 可以看出, 在弹性变形阶段, 样品的回转半径并未出现明显的变化, 仅在1 nm左右上下波动.

根据已有的文献报道, 非晶合金回转半径的数值具有较大的分布范围. 比如, Walter等[29]发现淬火态$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$非晶合金薄带的$R_{\rm g}$约为3.2 nm; Lamparter和Steeb[32]发现淬火态和退火态的FeB非晶合金薄带的$R_{\rm g}$分别约为0.48和0.92 nm; Liu等[38]发现$Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$非晶合金薄带由于存在相分离, 其$R_{\rm g}$约为5.93 nm; Pan等[49]发现$Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$块体非晶合金的强韧性可能源于材料内部较大的$R_{\rm g}\approx 4.64$ nm. 如果排除分析方法的差异, 上述工作表明, 散射体回转半径可能与材料的韧脆性具有密切的关系. 根据这一思路, 本文揭示的具有一定分布(0.4—2.0 nm)的回转半径, 可能与材料内部软硬区的尺度分布相关. 事实上, 最近Zhang等[50]也发现Vitreloy 1块体非晶合金的回转半径分布在1.28—2.58 nm范围内, 对应于结构的纳米尺度非均匀性. 非晶合金散射体回转半径与剪切转变事件的特征尺度非常接近, 表明两者具有很强的关联性. 基于剪切转变的协同剪切模型[17], Pan等[22]通过纳米压痕实验测得非晶合金剪切转变事件的特征尺度大致处于1.3—1.9 nm之间. 他们发现韧性非晶合金体系的剪切转变事件尺寸要大于脆性体系的. Murali等[51]通过分子动力学模拟发现, 对应于韧脆程度不同的三种非晶体系: FeP, MgAl和CuZr, 其对应的剪切转变事件

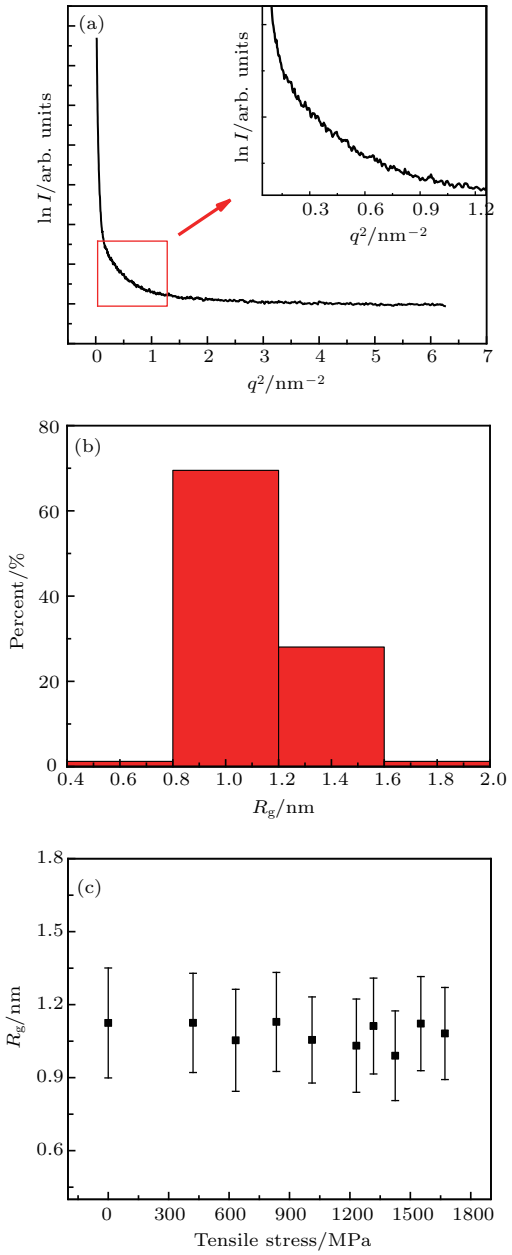


图7 Vitreloy 1非晶合金样品散射曲线的Guinier定律分析 (a) Guinier曲线; (b) 初始零应力水平条件下回转半径$R_{\rm g}$的尺寸分布图; (c) 回转半径$R_{\rm g}$的加权平均值随应力的演化

Fig. 7. Guinier-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) The Guinier curve; (b) the distribution of the gyration radius $R_{\rm g}$ at initial zero stress level; (c) the averaged gyration radius $R_{\rm g}$ at varying stress levels.

尺寸分别为0.85, 1.11和1.5 nm. Jiang等[52]基于实验和理论分析, 揭示了剪切转变事件尺寸与非晶合金韧脆转变的定量关系. 因此, 可以合理推测, 回转半径较大的散射体可认为是自由体积浓度较高的软区或类液体区, 是在应力驱动下发生剪切转变的潜在区域; 而回转半径较小的散射体则对应于自由体积浓度较低的硬区或类固体区. 此外, 非球状散射体与扁圆盘状剪切转变激活区域[15,52]这一图像符合.

最后, 基于Debye定律[43,44]分析纳米尺度电子密度不均匀区(即散射体)的空间相关性. 为了表征体系中相距为r的两散射体电子密度涨落之间的关联, Debye[43]定义了一个相关函数$\gamma(r)$:

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = \gamma(r)\bar{\eta}^2, \tag{7}$$

式中, η_i和η_j分别表示散射点i和j的电子密度涨落, $\bar{\eta}$是体系电子密度的平均值. 根据散射的统计理论[43],

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 I_e V \langle \eta^2 \rangle} \int_0^\infty I(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{q}^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \mathrm{d}q, \tag{8}$$

式中, $\langle \eta^2 \rangle$为均方电子密度涨落. 由(8)式可知, 当$r = 0$, 散射波之间相位差为0, 此时相关性最强, $\gamma(0) = 1$; 随着r增大, 相位差增大导致相关性变弱, $\gamma(r > 0) < 1$. 当r增大到某一临界值r_m, 相关性消失, 即$\gamma(r_\mathrm{m}) = 0$. 方程(8)的应用虽然在数学上可行, 但由于受到实验散射角范围的限制, 实际操作十分困难[53].

对于理想两相体系, 相关函数可近似为如下指数形式[43]:

$$\gamma(r) = \mathrm{e}^{-r/L}, \tag{9}$$

式中, L定义为相关长度. 根据Debye散射理论, 对于线光源,

$$I^{-2/3}(\boldsymbol{q}) = c + k\boldsymbol{q}^2, \tag{10}$$

式中, $c = (\Phi L)^{-2/3}$, $k = (\Phi L)^{-2/3} L^2$, Φ为常数. 因此, $I^{-2/3}(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$关系应为一条直线, 而相关长度L可由直线斜率和截距确定, 具体表达为

$$L = \left(\frac{k}{c}\right)^{1/2}. \tag{11}$$

图8(a)为根据散射曲线得到的初始样品的Debye关系$I^{-2/3}(\boldsymbol{q})$-$\boldsymbol{q}^2$. 不难发现, 此Debye关系不是一条直线, 在测量范围内呈现明显的曲线行为. 这反过来进一步证实了非晶合金不属于理想两相体系. 通过计算此Debye曲线在各$\boldsymbol{q}$处的切线斜率及其对应的截距, 可得到相关长度L的分布, 如图8(b)所示. 可以看出, 体系中各散射体之间在1 nm尺度之内具有强相关性, 而大于这一尺度, 相关性急剧减弱. 此电子密度涨落相关性的Debye分析结果,

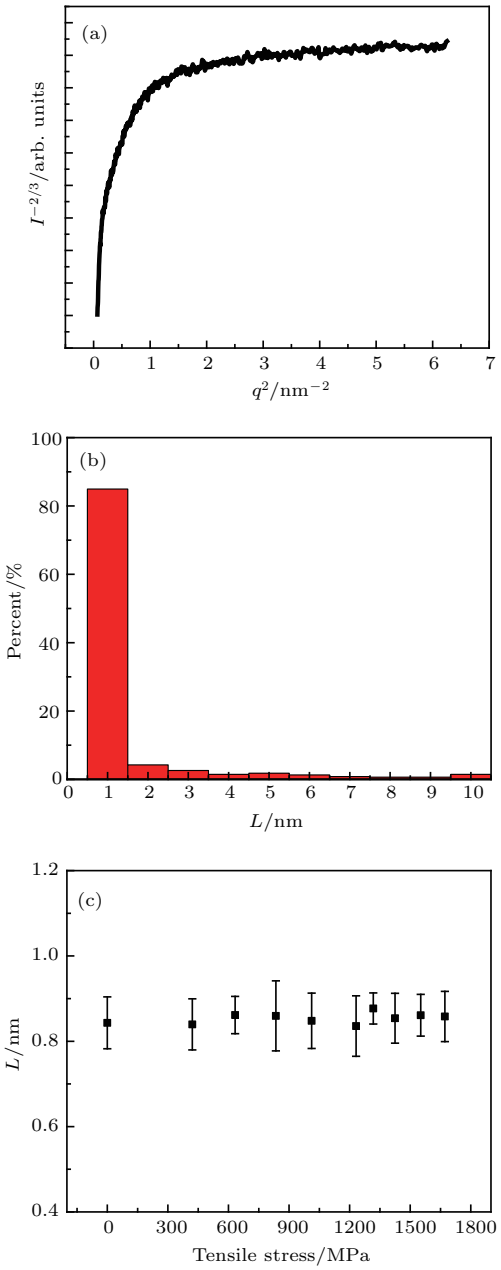


图8 Vitreloy 1非晶合金样品散射曲线的Debye定律分析 (a) Debye关系曲线; (b) 初始零应力水平条件下相关长度L的分布; (c) 相关长度L的加权平均值随应力的演化

Fig. 8. Debye-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) The Debye curve; (b) the distribution of the correlation length L at initial zero stress level; (c) the averaged correlation length L at varying stress levels.

符合非晶合金原子排列短程有序、长程无序的拓扑特点. 图8(c)给出了不同应力水平下加权平均的相关长度L. 很显然, 在弹性变形阶段, 这种短程(小于1 nm)相关性未发生显著改变.

4 结 论

通过同步辐射小角X射线散射原位拉伸实验, 研究了一种典型锆基非晶合金(Vitreloy 1)在弹性变形阶段的纳米尺度结构非均匀图像. 基于Vitreloy 1非晶合金散射曲线的Porod, Guinier和Debye统计分析, 得到以下四个主要结论:

1) 非晶合金属于非理想两相散射体系, 对应于空间分布复杂的软-硬或类液体-类固体两相结构, 软硬两相之间互相包裹, 没有严格的界限, 且任一相内都存在结构涨落;

2) 非晶合金散射体的回转半径主要分布在0.8—1.6 nm之间, 表明非晶合金结构具有纳米尺度的软-硬不均匀性, 回转半径较大的散射体对应于发生剪切转变的潜在软区, 而回转半径较小的散射体则对应于自由体积浓度较低的硬区;

3) 非晶合金中纳米尺度散射体之间仅在约1 nm尺度之内具有强相关性, 符合非晶短程有序、长程无序的结构特征;

4) 上述揭示的非晶合金纳米尺度结构非均匀图像在弹性变形阶段未出现显著的变化.

本文研究结果将有助于进一步加深人们对非晶合金纳米尺度非均匀结构的理解, 并为探究非晶塑性的结构起源提供重要线索.

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室李志宏副研究员在数据计算与理论分析中的帮助和有益讨论.

参考文献

[1] Orowan E 1934 *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **89** 605

[2] Polanyi M 1934 *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **89** 660

[3] Taylor G I 1934 *Proc. Roy. Soc. London. Series A: Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **145** 362

[4] Fang T H, Li W L, Tao N R, Lu K 2011 *Science* **331** 1587

[5] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153

[6] Wu X L, Yang M X, Yuan F P, Wu G, Wei Y J, Huang X X, Zhu Y T 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 14501

[7] Jiang M Q, Dai L H 2009 *J. Mech. Phys. Solids* **57** 1267

[8] Jiang M Q, Jiang S Y, Dai L H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 190

[9] Wang Y J, Jiang M Q, Tian Z L, Dai L H 2016 *Scripta Mater.* **112** 37

[10] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947

[11] Johnson W L 1999 *MRS Bull.* **24** 42

[12] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[13] Spaepen F 1982 *Interim Technical Report Harvard Univ., Cambridge, MA. Div. of Applied Sciences*

[14] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47

[15] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192

[16] Jiang M Q, Wilde G, Dai L H 2015 *Mech. Mater.* **81** 72

[17] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501

[18] Wang Z, Wen P, Huo L S, Bai H Y, Wang W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121906

[19] Eshelby John D 1957 *Proc. Roy. Soc. London A: Math. Phys. Engineer. Sci.* p376

[20] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067

[21] Zink M, Samwer K, Johnson W L, Mayr S G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172203

[22] Pan D, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14769

[23] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504

[24] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501

[25] Srolovitz D, Maeda K, Vitek V, Egami T 1981 *Philos. Mag. A* **44** 847

[26] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501

[27] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504

[28] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260

[29] Walter J L, Legrand D G, Luborsky F E 1977 *Mater. Sci. Eng.* **29** 161

[30] Osamura K, Shibue K, Suzuki R, Murakami Y, Takayama S 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 957

[31] Lamparter P, Kroeger D M, Spooner S 1987 *Scripta Metall.* **21** 715

[32] Lamparter P, Steeb S 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **106** 137

[33] Stoica M, Das J, Bednarcik J, Franz H, Mattern N, Wang W H, Eckert J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013522

[34] Lan S, Wu Z D, Wang X L 2017 *Chin. Phys. B* **26** 17104

[35] Poulsen H F, Wert J A, Neuefeind J, Honkimäki V, Daymond M 2005 *Nat. Mater.* **4** 33

[36] Wang X D, Bednarcik J, Franz H, Lou H B, He Z H, Cao Q P, Jiang J Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 011911

[37] Wang X L, Almer J, Liu C T, Wang Y D, Zhao J K, Stoica A D, Haeffner D R, Wang W H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 265501
[38] Liu X J, Hui X D, Chen G L, Sun M H 2008 *Intermetallics* **16** 10
[39] Jiang M Q, Naderi M, Wang Y J, Peterlechner M, Liu X F, Zeng F, Jiang F, Dai L H, Wilde G 2015 *AIP. ADV* **5** 127133
[40] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
[41] Guimer A, Fournet G 1955 (New York: John Wiley & Sons)
[42] Porod G 1951 *Colloid Polymer Sci.* **124** 83
[43] Debye P, Bueche A M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 518
[44] Debye P, Anderson H R, Brumberger H 1957 *J. Appl. Phys.* **28** 679
[45] Li Z H, Wu Z H, Mo G, Xing X Q, Liu P 2014 *Instrum. Sci. Technol.* **42** 128
[46] Wang X L, Almer J, Liu C T, Wang Y D, Zhao J K, Stoica A D, Haeffner D R, Wang W H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 265501
[47] Egami T 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 637
[48] Li Z H 2013 *Chin. Phys. C* **37** 110
[49] Pan J, Chan K C, Chen Q, Liu L 2012 *Intermetallics* **24** 79
[50] Zhang M, Dai L H, Liu Y, Liu L 2015 *Scripta Mater.* **107** 111
[51] Murali P, Zhang Y W, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 4067
[52] Jiang F, Jiang M Q, Wang H F, Zhao Y L, He L, Sun J 2011 *Acta Mater.* **59** 2057
[53] Li Z H 2002 *Ph. D. Dissertation* (Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science) (in Chinese) [李志宏 2002 博士学位论文 (太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所)]

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

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

Sun Xing[1)2)] Mo Guang[3)] Zhao Lin-Zhi[4)] Dai Lan-Hong[1)2)]
Wu Zhong-Hua[3)] Jiang Min-Qiang[1)2)†]

1) (*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)
2) (*School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)
3) (*Synchrontron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)
4) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 26 July 2017)

Abstract

Amorphous alloys are the glassy solids that are formed through the glass transition of high-temperature melts. They therefore inherit the long-ranger disorders of melts and many quenched-in defects such as free volume. This inevitably leads to structural heterogeneity on a nanoscale that is believed to be as fertile sites for initiating relaxation and flow. However, due to limitations of spatiotemporal measurements, experimental characterization of the nanoscale structural heterogeneity in amorphous alloys has faced a great challenges. In this paper, an in-situ tensile testing setup with

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11522221, 11372315, 11472287), the Key Research Program of Frontiers Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDJSSW-JSC011), and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB22040303).

† Corresponding author. E-mail: mqjiang@imech.ac.cn

synchrotron small angle X-ray scattering is designed for a Zr-based (Vitreloy 1) amorphous alloy. By the small angle X-ray scattering, the structural heterogeneity of the Vitreloy 1 amorphous alloy can be described by the fluctuation of electron density. The small angle scattering images are recorded with the charge coupled device (CCD) detector, and then are azimuthally integrated into the one-dimensional scattering intensity curves using the FIT2D software. We apply the Porod law, Guinier law and Debye law to the obtained scattering intensity curves, and attempt to obtain the information about structural heterogeneity in the Vitreloy 1 amorphous alloy at different stress levels.

The results indicate that the scattering intensity curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy exhibits the positive deviation of Porod law. This observation proves that the amorphous alloy belongs to the non-ideal two-phase system, corresponding to the complicated spatial distribution between soft/liquid-like and hard/solid-like phases. According to the Porod's law, it is revealed that the diffuse interface exists between the two phases, associated with the density fluctuations in either of phases. Furthermore, we demonstrate that different scatterers coexist in the amorphous alloy and their characteristic sizes measured by the radius of gyration are mainly distributed between 0.8 nm and 1.6 nm. It deserves to note that the range of radii of gyration of scatterers are close to the equivalent sizes (1.3–1.9 nm) of shear transformation zones (STZs) for plastic flow in amorphous alloys. In addition, the shape of scatterer is far from a sphere, reminiscent of STZ activation regions of flat discs. It is therefore concluded that the scatterers with larger gyration radius correspond to the soft regions for the potential STZs, while those with smaller gyration radius correspond to the hard regions with lower free volume concentration. Finally, based on the correlation function defined by Debye, we analyze the correlation of electron density fluctuation between two arbitrary scatterers. The result indicates that the nanoscale scatterers in the amorphous alloy are strongly correlated only within a range of about 1 nm, which is consistent with the short-range ordered and long-range disordered structural features of the amorphous alloy. The image of the nanoscale heterogeneous structures characterized by the small angle X-ray scattering is almost not changed in the elastic deformation stage of the amorphous alloy. The present findings increase our understanding of the nanoscale structural heterogeneity in amorphous alloys, which is an important step to describe glass flow and relaxation.

Keywords: amorphous alloys, nanoscale structural heterogeneity, small angle X-ray scattering, deformation

PACS: 61.43.Dq, 79.60.Jv, 61.05.cf, 81.40.Lm **DOI:** 10.7498/aps.66.176109

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属玻璃的热塑性成型

马将 杨灿 龚峰 伍晓宇 梁雄

Thermoplastic forming of bulk metallic glasses

Ma Jiang Yang Can Gong Feng Wu Xiao-Yu Liang Xiong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176404 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176404
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176404
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

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

金属玻璃液体中的强脆转变现象
Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquid
物理学报.2017, 66(17): 176403 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403

专辑: 非晶物理研究进展

金属玻璃的热塑性成型*

马将† 杨灿 龚峰 伍晓宇 梁雄‡

(深圳大学机电与控制工程学院, 广东省微纳光机电工程技术重点实验室, 深圳 518060)

(2017 年 6 月 2 日收到; 2017 年 6 月 15 日收到修改稿)

金属玻璃在其过冷液相区内表现出随着温度升高黏度逐渐降低的特性, 因此可以对其进行热塑性加工. 该性质颠覆了传统金属的加工成型方式, 使得其在远低于传统金属材料加工的温度和应力作用下可以按照人们的要求进行成型. 因此, 一些具有低玻璃转变温度的金属玻璃又被称作金属塑料. 另外, 由于金属玻璃是一种无序结构材料, 不存在位错、晶界等晶体缺陷, 且热膨胀系数小, 在热塑性成型中具有优异的尺寸精度, 因此被认为是理想的微成型材料, 有广阔的应用前景. 本文系统介绍了金属玻璃的热塑性成型性质及其应用, 从热塑性成型的基本概念出发, 阐述了金属玻璃热塑性成型能力的评估指标、热塑性成型技术、热塑性微成型及其理论、热塑性微成型的应用等, 对认识金属玻璃的热塑性及扩展其应用有重要的意义.

关键词: 金属玻璃, 过冷液相区, 热塑性成型

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 81.20.Hy **DOI:** 10.7498/aps.66.176404

1 引 言

玻璃是我们日常生活中经常见到的材料, 以氧化物玻璃为主 (如二氧化硅等), 它的历史有几千年之久. 由于其优异的性能, 自发现以来, 玻璃在人们的生活中得到了非常广泛的应用. 金属是一种比玻璃更为历史久远的材料, 可以毫不夸张地说金属材料几乎伴随着人类文明发展的进程, 历史上每一次新型金属材料的使用都极大地带动了人类社会的进步. 金属玻璃 (metallic glass, MG) 就是其中最重要的新材料之一. 金属玻璃也称块体非晶态合金, 是一种原子在三维空间中丧失了长程有序而保持了短程有序的新型金属材料. 与晶态材料相比, 金属玻璃具有独特的结构, 这赋予了它许多独特的物理、化学和力学性能[1−3], 近年来引起了科学界和工业界的广泛关注, 成为当今材料界和物理界最活跃的研究领域之一.

一种材料在走向应用之前必须能够加工成所需要的形状. 如前所述, 金属玻璃在室温下的高强度和脆性使得其很难像传统的金属材料一样进行机械加工, 这正是限制其使用和发展的瓶颈. 庆幸的是, 金属玻璃拥有一种传统金属材料所不具备的神奇性质, 它极大地弥补了金属玻璃在常温下力学性能的缺陷, 使我们能够比加工传统金属更为方便地加工这种材料. 金属玻璃的这种神奇性质就是它能够像玻璃或者塑料一样在加热到一定温度以后就开始软化, 被称为金属玻璃的热塑性. 金属玻璃的黏度会随着温度的升高而显著降低[4](如图 1 所示), 因此将其加热到一定温度以后 (也称过冷液相区), 在远低于传统金属材料加工的温度和应力作用下可以按照人们的要求进行成型. 另外, 由于金属玻璃不存在位错、晶界等晶体缺陷, 且热膨胀系数小, 能够在热塑性成型中保证优异的尺寸精度, 因此可以通过热塑性成型技术在其表面制备精密的微结构, 被认为是理想的微纳米成型材料[5−7].

* 国家自然科学基金 (批准号: 51501116, 51605304, 51575360)、广东省自然科学基金博士启动项目 (批准号: 2016A030310036, 2016A030310043)、中国博士后科学基金 (批准号: 2016M601423) 和深圳大学青年教师科研启动项目 (批准号: 2017034) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: majiang@szu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xliang@szu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

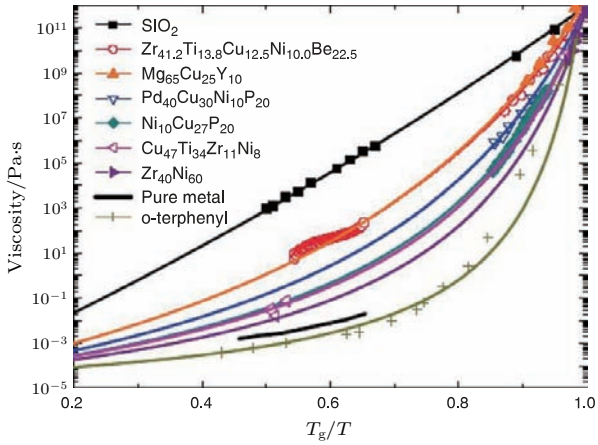


图 1 不同材料的黏度随温度的变化 [4]

Fig. 1. Temperature dependence of viscosity of different materials [4].

得益于其独特的热塑性成型性质, 人们发现金属玻璃具有制备效率高(成型周期以秒为单位, 通常小于 30 s) [5,8,9]、成型精度好(尺寸误差在 2‰ 左右) [8−11]、表面质量优异(表面粗糙度在 10 nm 左右甚至更小) [8−10]、工艺简单以及成本低等优点 [5,10,11], 因此在医学、精密仪器尤其是正在兴起的微机电系统 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 领域具有十分广阔的应用前景.

2 金属玻璃的热塑性

对于金属玻璃而言, 两个特征温度点非常重要: 玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x. 对于几乎所有的金属玻璃, 它们在室温下是玻璃态的, 但是伴随着温度的逐渐升高, 它们会进入过冷液态, 金属玻璃从玻璃态向过冷液态转变的温度点称为玻璃转变温度. 如果在过冷液态继续升高温度到某一个温度点时, 金属玻璃会发生不可逆的晶化过程, 从过冷液态向晶态的温度转变点称为晶化温度. 玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 T_x 可以通过差示扫描量热 (DSC) 的方法进行测量得到, 同时 T_g 和 T_x 之间的温度区间称为金属玻璃的过冷液相区, 它是衡量金属玻璃形成能力和热塑性能的重要指标之一 [12]. 金属玻璃在从玻璃态到过冷液态再到晶态的转变过程中会发生热力学、动力学等多方面的变化, 但是最有意思的是其黏度在这个过程中所发生的惊人的变化. 从图 1 可以看出金属玻璃一旦进入过冷液相区之后, 黏度随着温度的升高而急剧降低, 在此温度区间内, 黏度可以从 10^{12} Pa·s 变化到 10^{-4} Pa·s, 有 16 个数量级的巨大变化. 中国科学院物理研究所张博等合成出了 Ce 基块体金属玻璃, 该体系金属玻璃通过成分调制可以获得玻璃转变点在 100 °C 以下的成分, 并且在可以开水中发生软化变形. 这种金属玻璃由于这种像塑料一样升温软化的特殊性质, 也被称为“金属塑料”. 该项成果被评为当年“中国十大基础研究新闻”之一. 图 2 展示了这种具有低玻璃转变温度点的金属塑料在其过冷液相区的热塑性变形实验 [13].

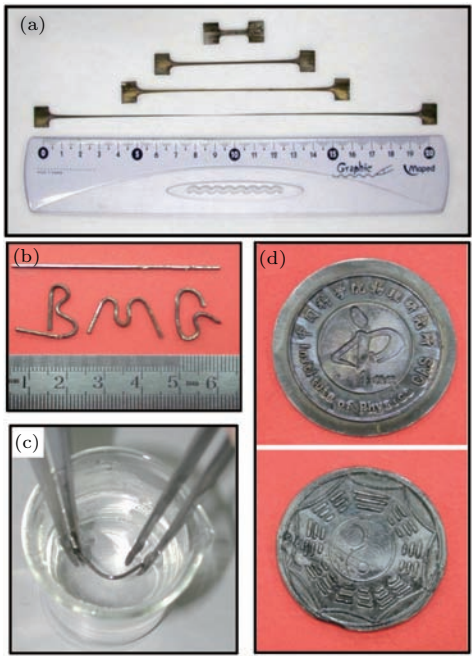


图 2 Ce 基金属玻璃的热塑性变形 [13] (a) 金属玻璃像“甩拉面”一样被拉长; (b) 金属玻璃被变形为“BMG”字样; (c) 金属玻璃在开水中变形; (d) 金属玻璃印出来的中国科学院物理研究所所徽和八卦图

Fig. 2. Thermoplastic deformation test of a Ce-based metallic glass [13]: (a) The metallic glass is stretched; (b) the “BMG” type metallic glass; (c) the deformed metallic glass in water; (d) photoes printed by metallic glass.

由此可见, 利用金属玻璃的热塑性, 我们可以将其按照我们的要求以非常方便的方式进行成型. 金属玻璃的这种性质绕过了其在室温下基本无塑性的短板, 为我们使用这种材料提供了有效的加工手段.

3 热塑性成型能力评估

金属玻璃是一种亚稳态材料, 在放置的过程中会有向晶态过渡的趋势, 并且这种趋势会随着金属玻璃温度的升高而逐渐增强. 因此对于金属玻璃而

言, 其热塑性成型需要注意的最关键的因素是防止晶化. 热塑性成型是需要把金属玻璃加热到过冷液相区并保温一定的时间来进行加工, 可是从理论上来说, 几乎所有的金属玻璃在一定的温度下保温一定的时间就会发生晶化, 那么究竟把金属玻璃加热到什么温度、预留多长时间进行热塑性加工才合适呢? 这个问题可以用金属玻璃的温度-时间-转变(TTT)曲线来回答, TTT曲线是金属玻璃热塑性加工的重要理论指导.

一张金属玻璃的典型TTT曲线如图3所示, 由于它的形状像人的鼻子, 因此常被称为鼻型曲线, 大部分体系金属玻璃的TTT曲线都呈现出这样的形状[14], 而鼻型曲线产生的原因是温度对黏度和晶化驱动力的影响有差别[15−21]. TTT曲线描述了在一定的温度下保温多长时间金属玻璃会发生晶化. 为了理解的方便, 在图3中添加了几个重要的温度线: 玻璃转变温度$T_{\rm g}$(低于此温度称为玻璃态)、晶化温度T_x (高于此温度一般会发生晶化, 在$T_{\rm g}$和T_x之间为过冷液态)、熔化温度$T_{\rm l}$(高于此温度发生熔化). 当在金属玻璃的过冷液相区某个特定的温度$T_{\rm processing}$对其进行热塑性成型时(如图3中红色折线所示), 剩下的可加工时间窗口即如图中的$t_{\rm processing}$所示. 可以看出一般情况下, $T_{\rm processing}$ 越高, 可操作的时间$t_{\rm processing}$就越短. 也就是说对于金属玻璃的热塑性成型, 温度越低越有利于操作.

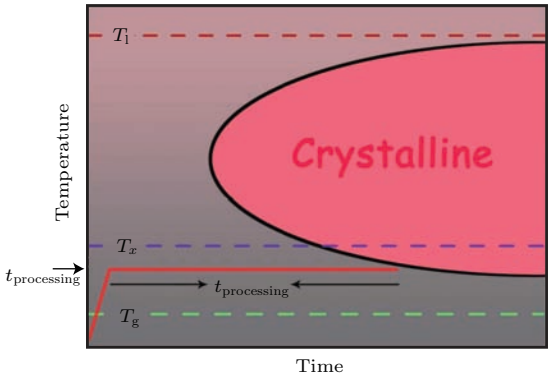


图3 金属玻璃的典型温度-时间-转变(TTT)曲线

Fig. 3. A typical temperature-time-transition curve of metallic glass.

准确来讲, 金属玻璃在其过冷液相区黏度η与温度T之间的关系符合Arrhenius关系[22]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}\right), \tag{1}$$

其中η_0是一个常量, $k_{\rm B}$是普朗克常数, ΔE是过冷液体流动所需要克服的能垒. 从方程(1)也可以看出黏度对温度的依赖关系和变化趋势. 对于金属玻璃的热塑性成型而言, 最理想的黏度大小在10^6 Pa·s左右或者更小[23], 因此要求其加工温度$T_{\rm processing}$的选择上既要保证有可操作的加工时间$t_{\rm processing}$, 又要保证有合适的黏度数值. 这两者对温度的要求是相互矛盾的, 需要找一个平衡点.

金属玻璃从20世纪60年代被发现以来, 人们已经开发出80多种不同的金属玻璃体系或成分. 然而在这众多的金属玻璃体系当中, 并不是所有的成分都适合做金属玻璃的热塑性成型, 因为有些成分在过冷液相区的黏度没有达到理想的热塑性成型范围, 或者有些成分的过冷液相区过小, 无法找到一个可操作的处理温度. 因此, 需要对金属玻璃的热塑性成型能力进行参数化评估, 以找到优化的金属玻璃成分. 目前, 已经有一系列的在黏度和晶化时间上有很好的平衡、适于做热塑性成型的金属玻璃体系被开发出来[24−28]. 这些成分体系有不同的热塑性成型能力, 需要用具体的参数来对其热塑性成型能力进行表征.

Schroers等提出了不同体系金属玻璃热塑性成型能力的判据:

$$S = \frac{\Delta T}{T_{\rm l} - T_{\rm g}}, \tag{2}$$

其中ΔT是过冷液相区的宽度, $T_{\rm l}$是液相线温度, $T_{\rm g}$是玻璃转变温度. 根据该判据, 他们指出金属玻璃的热塑性成型能力还与两个参量有密切关系: 脆性系数以及玻璃转变温度值的大小. 脆性系数的大小表示金属玻璃黏度随温度的变化剧烈程度. 当S值相等时, 越脆的液体在过冷液相区的黏度越小, 从而越有利于成型. 而从加工的角度来讲, 较低的玻璃转变温度则更加有利于成型的控制. 因为低的玻璃转变温度意味着低的加工温度, 这样就不需要置备防氧化的抽真空仪器, 另外也可以减少模具的升降温周期, 从而增加模具寿命. 不同体系的金属玻璃具有不同的玻璃转变温度范围, Fe基在550 °C左右[29], Zr基在350 °C左右[30], Pd基在300 °C左右[31], Pt基在230 °C左右[32], Au基就降到了130 °C左右[33]. 但是该判断准则过于简化而不能准确地判断金属玻璃在其过冷液相区的成型能力.

后来, Schroers等[23]又将热塑性成型能力判据进行了改进, 提出了一个新的参数来表征金属玻

璃在某一温度下的热塑性成型能力 F:

$$F = \frac{t_{\rm onset}}{3\eta}, \tag{3}$$

其中 $t_{\rm onset}$ 指的是在 TTT 曲线上某一温度下金属玻璃开始发生晶化的时间, η 是其在该温度下的黏度. 该参数从牛顿流体的变形方程积分而来, 反映了金属玻璃在过冷液相区某一温度下最大的变形能力, 因而更能真实体现金属玻璃的热塑性成型能力.

易军等根据 Angell 等 [34] 对玻璃转变温度时黏度以及脆性系数的定义, 求解出金属玻璃在晶化温度的黏度,

$$\log_{10}\eta(T_x) = 12 - m\frac{T_x - T_{\rm g}}{T_x}. \tag{4}$$

从 (4) 式可以看出, 当 $m\dfrac{T_x - T_{\rm g}}{T_x}$ 越大时, 金属玻璃在其晶化温度的黏度越小, 所以可将 $f = m\dfrac{T_x - T_{\rm g}}{T_x}$ 看作金属玻璃热塑性成型能力的评估参数.

关于金属玻璃热塑性成型能力的描述有多种表达方式, 但是一些决定性的因素却是得到普遍认同的: 具有优良热塑性成型能力的金属玻璃体系需要是脆性液体, 并且有大泊松比和低玻璃转变温度 [23].

4 热塑性成型技术

随着人们对金属玻璃过冷液体的认识不断加深, 越来越多的金属玻璃过冷液相区成型技术被开发出来. 这些不同的技术手段极大地丰富了金属玻璃可能的应用范围, 现将这些技术方法简单介绍如下.

4.1 热压缩

热压缩是可进行热塑性成型材料最基本的一种加工技术. 金属玻璃在过冷液相区的热压缩成型主要从塑料的加工技术中借鉴而来. 图 4 (a) 简单示意了金属玻璃热压成型的过程: 金属玻璃被放入模具的型腔中并加热到其过冷液相区的某一合适温度, 然后对其施加一定的应力使其发生黏性流变并填充型腔. 早期金属玻璃的热压成型主要集中在用玻璃形成能力好的体系做一些简单图形的制备, 后来人们尝试用小颗粒状的金属玻璃来热压成型块体金属玻璃制品 [23](如图 4 (b) 和图 4 (c) 所示), 这也为制备大尺寸金属玻璃提供了一种参考 [35].

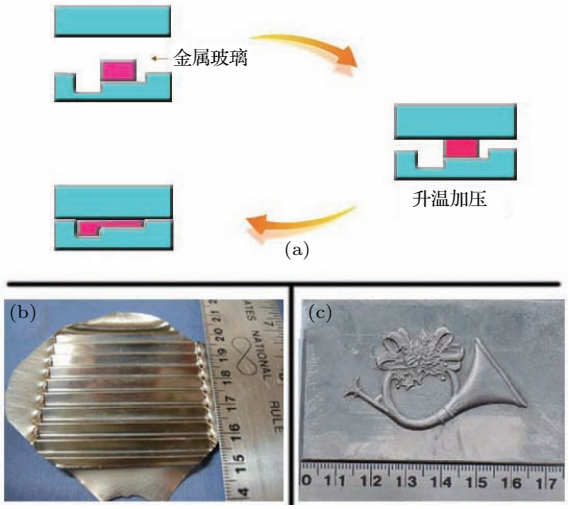


图 4 (a) 金属玻璃热压缩示意图; (b), (c) 通过热压印制备的金属玻璃结构及图案 [23]

Fig. 4. (a) Illustration of hot embossing of metallic glasses; (b) and (c) show the patterns and structures formed on metallic glasses [23].

4.2 热注塑

热注塑的基本原理及过程和热压缩相似, 也是最常用的热塑性成型技术之一. 与热压缩不同的是热注塑通常要求材料的黏度较低, 因而需要较高的加工温度, 所以对于金属玻璃而言, 热注塑成型是有挑战性的, 要求合适的材料体系和成型工艺参数 (如温度、压力等). 热注塑成型最大的优点是制备效率高. $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ 由于具有宽的过冷液相区和软化后低的黏度曾被作为金属玻璃的代表进行热塑性成型的尝试, 并取得了不错的结果 [36,37].

4.3 热挤出

挤出成型通常用来制备等截面、高长径比的形状. Kawamura 等 [38–42] 利用金属玻璃粉末进行挤出成型尝试, 并且将温度、压力以及挤出速度进行了归纳总结. 目前为止, 人们已经将挤出成型扩展到多种不同体系的金属玻璃 [43,44]. 热塑性成型最大的问题是这种成型方式会带来挤出膨胀, 使得其成型尺寸精度有限 [42].

4.4 热轧成型

为了方便直接使用或者后续加工处理, 金属材料通常被制成板材. 接近90%的金属板材是通过轧制得到的. 由于金属玻璃在其过冷液相区有很好的均匀变形能力, 所以金属玻璃的热轧成型也在一些成分体系中尝试过[45−47]. 这种加工方法能够在很大的应变速率下对金属玻璃进行超塑性变形(如对$Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$, 可以在70 s^{-1}的应变速率下使其产生1400%的变形量), 并且通过热轧可以得到高质量的金属玻璃板材[45].

4.5 吹塑成型

吹塑成型是利用气体压力使闭合于模具中的热塑性材料吹胀成中空制品的成型方法, 用于制造中空制品[48]. 金属玻璃可以利用吹塑成型在很低的压力下成型形状复杂的三维结构[23](如图5所示), 并且这种净成型技术可以带来很好的经济、环境效益. 可以说吹塑成型作为金属玻璃的一种重要的热塑性成型手段, 将会为金属玻璃的应用带来很多种可能性.

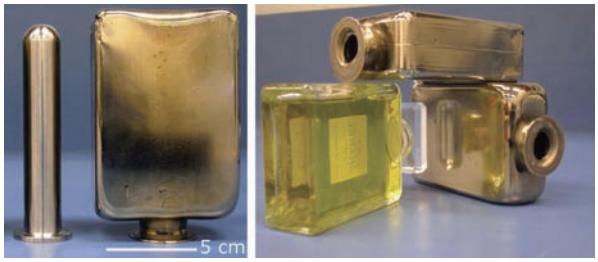


图5 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$金属玻璃通过吹塑成型制得的容器[23]

Fig. 5. Containers prepared by blow molding of $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ metallic glasses[23].

4.6 新型热塑性成型技术

随着人们对金属玻璃研究的多元化发展和对其晶化行为认识的不断深入, 近年来, 有不少针对金属玻璃的新型热塑性成型技术被开发出来, 下面进行简单介绍.

4.6.1 超快电容放电成型

金属玻璃在热塑性成型过程中是否发生晶化等有害现象的主要决定因素是对成型时间的控制. 理论上而言, 如果成型时间足够短, 就能绕过TTT曲线的“鼻子”, 从而避免晶化产生, 即使对于不具有良好热塑性成型体系的金属玻璃也能实现热塑性加工. 基于此, 加州理工大学的Johnson教授[49]发展出一项利用电容放电来对金属玻璃进行热塑性成型的技术, 如图6(a)所示. 该技术能在10 ms之内对金属玻璃进行加热并成型, 是迄今为止报道的效率最高的热塑性成型技术. 利用该技术, Johnson还制备出了复杂的结构件, 展示了该技术的独特优势.

4.6.2 基于洛伦兹力的电磁脉冲涡流成型

根据法拉第定律, 当块状金属导体置于交变磁场或在固定磁场中运动时, 导体内产生感应电流, 此电流在导体内闭合, 这种现象称为涡流效应. 利用足够大的电力在导体中产生很大的涡流, 导体中电流可以发热, 使金属受热甚至熔化. 基于该原理, Demetriou等[50]对金属玻璃施加电磁脉冲, 通过涡流使金属玻璃到达过冷液相区, 金属在电磁场中的洛伦兹力提供成型力, 从而在不使用传统热源和机械应力的情况下对金属玻璃进行毫秒级的热塑性成型, 如图6(b)所示. 这种超快的电磁涡流热塑性成型技术绕过了金属玻璃的晶化过程, 提供了一种方便、节时节能的超强金属成型技术.

4.6.3 亚秒级超声振压成型

超声波焊接是20世纪70年代发展起来的一项适用于热塑性高分子材料的焊接技术[51], 它利用高频振动波传递到两个需焊接的物体表面, 在加压的情况下, 使两个物体表面相互高频摩擦而形成熔合, 是一种高效、洁净的装配工艺, 目前已经被广泛应用于塑料加工行业. 由于金属玻璃与高分子材料在结构及性能上的相似性, 受该项技术启发, 深圳大学马将等[52]在金属玻璃表面施加高频超声振动, 发现了其在振动过程中的软化效果并利用该性质实现了金属玻璃的亚秒级快速成型, 成型结构尺寸从宏观到微米级再到纳米级, 如图6(c)所示. 由于成型时间短, 避免了金属玻璃在成型过程中的晶化和氧化现象, 是一种高效、方便的新型热塑性成型技术.

由于独特的结构和性能, 金属玻璃的热塑性成型完全颠覆了传统金属材料的加工方式. 相信经过人们的不懈努力, 会有越来越多优良的金属玻璃体系以及适于金属玻璃热塑性成型的技术手段被开发出来, 为该材料更大范围的实际应用提供强大的技术支撑.

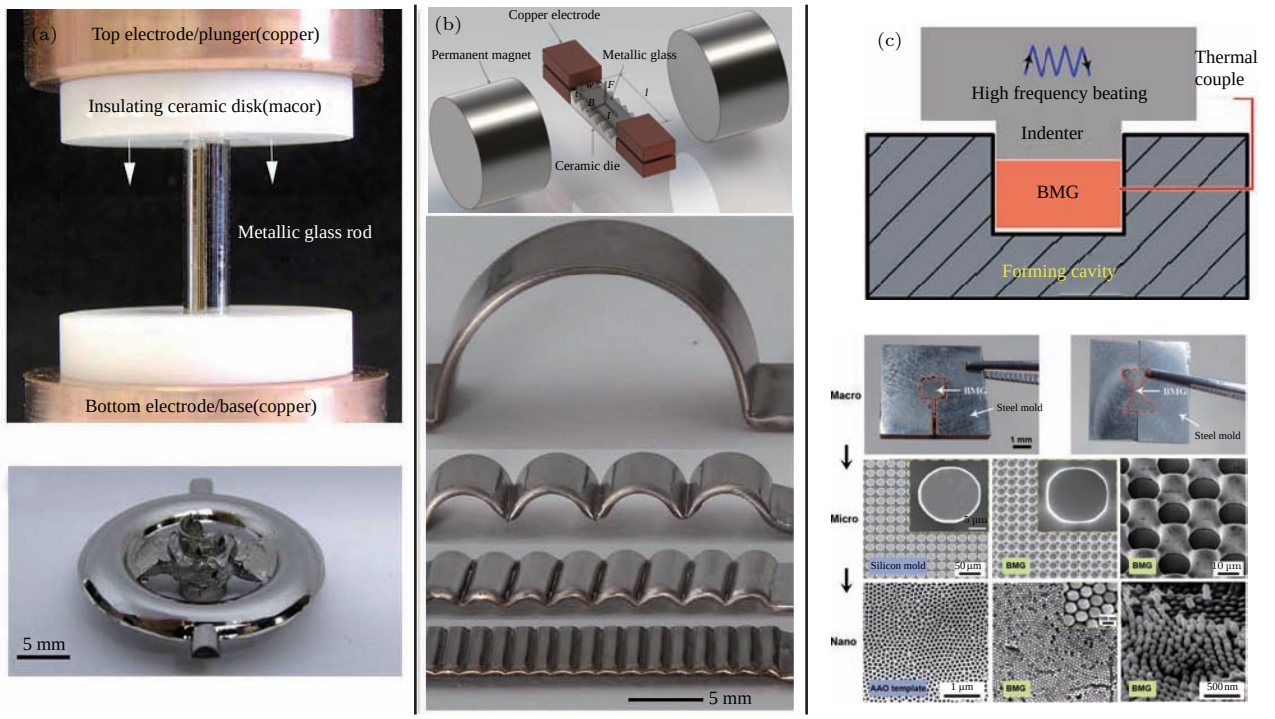


图 6 金属玻璃热塑性成型新技术 (a) 超快电容放电成型; (b) 基于洛伦兹力的电磁脉冲涡流成型; (c) 亚秒级超声振压成型

Fig. 6. Novel techniques for thermoplastic forming of bulk metallic glasses: (a) Capacity discharge forming; (b) pulse electromagnetic forming; (c) sub-second ultrasonic forming.

5 热塑性微成型

由于其原子级别的均匀性和各向同性, 金属玻璃在过冷液相区内除了可以进行宏观热塑性变形外, 还可以利用它的这项独特的性质在其表面制备各种微纳结构, 称为金属玻璃的热塑性微成型, 英国剑桥大学著名学者 Greer 认为该材料未来最有前景的应用之一就是其在微纳成型加工中的应用. 它基于金属玻璃的热塑性成型性质, 因此成型原理与宏观成型相似, 是将金属玻璃加热到过冷液相区, 然后对其施加一定的应力使其变形并充型到微模具型腔内, 如图 7 所示.

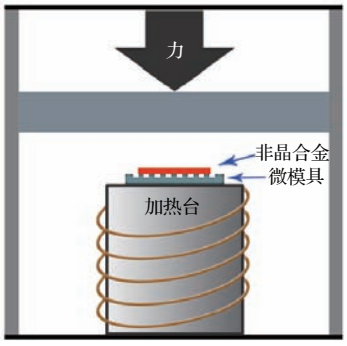


图 7 金属玻璃的热塑性微成型示意图

Fig. 7. Illustration of micro thermoplastic forming of bulk metallic glasses.

日本群马大学 Saotome 等 [53−57] 是金属玻璃微成型的先驱者, 他们分别在不同体系的金属玻璃上成功制备了微纳结构. 在他们工作的启发下, 一系列不同形状和特征的金属玻璃微结构被制备出来, 它们具有更复杂的结构、更小的特征尺寸 [58−60], 随着金属玻璃微成型逐渐得到人们的重视, 并提出了越来越多的相应的理论 [61−64], 以更好地解释和应用金属玻璃在过冷液相区内的微成型过程.

5.1 热塑性微成型的充型理论

为了更好地利用金属玻璃进行微成型, 必须要从理论上了解和认识该过程. 在金属玻璃热塑性充型流动过程中, 一些客观参数起着关键作用: 如微模具的材料、微模具上微结构的大小、形状以及分布、微模具的粗糙程度等. 不同的微模具材料具有不同的表面能, 影响过冷液态金属玻璃在其表面的润湿性能 [6]; 微模具的形态不同会引入尺寸效应等影响 [6,7]; 微模具的表面质量会影响过冷液体的充型阻力、贴模性等. 因此, 揭示这些物理量对于过冷液态金属玻璃在微模具中充型流动过程的影响至关重要, 而该流动过程的理解又对金属玻璃在微成型领域的应用有重要的理论指导意义. 耶鲁大学

Schorers 等[65] 对过冷液态的金属玻璃在微模具型腔中的流动行为进行了系统的研究. 他们通过设计不同直径的圆形微孔, 研究了 Zr 基金属玻璃在不同的温度下的充型长度、不同直径微孔所需压力大小的关系, 结合流体力学中的 Hagen-Poiseuille 方程, 给出了金属玻璃黏性流体在圆形微孔中流动过程中的黏度、充型时间、压力、微孔直径以及充型长度之间的关系方程[65]:

$$p = 32v \cdot \eta \frac{L}{d^2}, \tag{5}$$

其中 p 代表压力, v 和 η 代表黏性流体在管道中流动的速度和黏度, L 代表管道的长度, d 代表管道的直径. 若将流体的流动速度 $v = L/t$ 代入上述方程中, 其中 t 代表流体的流动时间, 则有

$$p = 32v \cdot \eta \frac{L}{d^2} = 32\eta \cdot \frac{L^2}{t \cdot d^2}. \tag{6}$$

该方程在金属玻璃热塑性成型过程中的应用为其微成型提供了一定的理论指导. 若微结构的尺寸比较小, 比如达到了纳米量级, 需要引入毛细力来对该公式进行校正. 遗憾的是, 前人的工作对于金属玻璃充型行为过程的研究仅限于圆形微孔, 这对于金属玻璃的热塑性微成型的应用指导有非常大的限制作用, 因为圆形只是一种特殊的形状, 而实际中需要成型的微结构往往不是标准的圆形结构, 这种情况下前述的充型理论便不再适用. 因此, 发展一种更为普适的金属玻璃热塑性流动充型控制方程对于其在微成型领域的应用具有重要意义.

马将等从流体力学中等效水力直径的概念出发, 将非圆管道的热塑性微成型过程等效成圆形管道, 等效后的直径为 $D_{\rm e}$, 称为等效水力直径, 表达式为[66]

$$D_{\rm e} = \frac{4A}{g}, \tag{7}$$

其中 A 和 g 分别是非圆管道的面积和周长. 根据 $D_{\rm e}$, 即可以给出金属玻璃在充型过程中的雷诺数 Re. 雷诺数是流体力学中最基本的物理量之一, 它的大小决定了流体的流动状态, 因此在流体力学中有非常重要的作用. 根据 $D_{\rm e}$ 可以得出[66]

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_{\rm e}}{\eta}, \tag{8}$$

(8) 式中, ρ, v 和 η 分别代表流体的密度、流动速度和黏度. 流体的流动状态根据 Re 的大小可以分为两类: 当 $Re > 2300$ 时, 流动处于复杂的紊流状态; 当 $Re < 2300$ 时, 流动处于层流, 该流动比较简单, 有相对成熟的理论计算. 对于金属玻璃的热塑性微成型而言, 黏度 ηg 通常约在 10^6—10^{12} Pa·s 量级, 流动速度在 μm/s 量级, 而管道特征尺寸 $D_{\rm e}$ 在微米量级, 因此可估算雷诺数 $Re \ll 1$, 从方程 (8) 可以判断金属玻璃的热塑性微成型充型流动过程是处于简单的层流状态.

假设金属玻璃黏性流体在不规则形状管道中的充型过程被等效成等效直径为 $D_{\rm e}$ 的圆形管道中流动, 如图 8 (a) 所示.

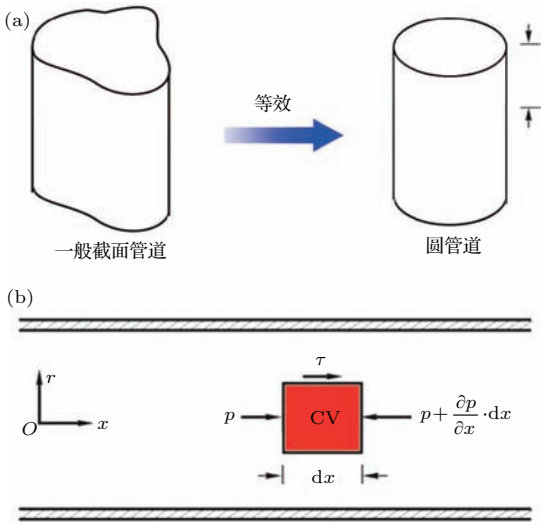


图 8 (a) 非圆管道与圆形管道等效示意图; (b) 等效管道中用于受力分析的控制体积

Fig. 8. (a) Illustration of the equivalence of the flow channel for MG supercooled liquid in a general channel and a tube; (b) the depiction of the control volume (CV) in the equivalent tube chosen for force analysis.

选取其中的一个控制体积 (CV, 如图 8 (b) 中红色部分所示) 进行受力分析. 该控制体积的长度为 dx, 半径 r, 在充型流动中, 控制体积所受到的合力应为 0, 通过有效的微积分计算, 可以得到在等效直径 $D_{\rm e}$ 中金属玻璃的充型流动方程:

$$L = \sqrt{\frac{P_{\rm total} D_{\rm e}^2}{32\eta} t}, \tag{9}$$

其中 L 是流体在管道中的充型长度, $P_{\rm total}$ 是流体所受压强, t 是充型时间. 方程 (9) 描述了金属玻璃黏性流体在非圆管道中的流动被等效成直径为 $D_{\rm e}$ 的圆形管道中流体的流动控制方程. 可以看出, 其充型流动行为是充型长度、流体黏度、压力以及充型时间的一个关系方程. 虽然毛细力对金属玻璃黏性流体的充型也有影响, 但是这种影响仅限于当微结构的尺寸特别小时 (纳米级别) 才会很明显, 因

为从其表达式 $f=\dfrac{4\gamma\cos\theta}{D_{\rm e}}$(其中 γ 是金属玻璃的真空界面能约 1 $\rm Nm^{-1}$, θ 是黏性流体与模具的接触角[63,64]) 可以看出, 对于 $D_{\rm e}>5$ 的情况下, f 最大值也仅能达到0.8 MPa, 因此其影响与施压的压力相比可以忽略不计. 但是当微结构的尺寸达到纳米级别时, 这种影响就变得非常重要, 需要对其进行考虑.

5.2 热塑性微成型结构示例

金属玻璃优良的热塑性性能引起了人们广泛的研究兴趣. 基于该性质, 人们在其表面制备出了各种各样不同的微纳米结构. 图9展示了一些用金属玻璃微成型的方法所制备的图案或者零件[23,63,65]. 可以看出, 通过热塑性成型的方法可以在金属玻璃表面制备出从微米级到纳米级的结构及零件, 目前报道的最小结构单元尺寸可达13 nm[63], 并且已经被引入到微齿轮、微机电系统等领域中. 近年来, 随着人们对金属玻璃热塑性微成型的研究越来越深入, 国内外的科研工作者都做了大量的研究, 取得了一系列成果. 日本东北大学的Inoue研究组利用热塑性成型的方法, 分别在不同体系的金属玻璃上成功制备了微结构, 并且做了简单的理论分析. 受到其工作的启发, 一系列不同形状和特征的微结构在金属玻璃上被制备出来, 它们具有更复杂的结构、更小的特征尺寸, 并且随着金属玻璃微成型逐渐得到人们的重视, 越来越多的研究开始关注于其成型理论. 美国耶鲁大学的Schroers教授研究组在金属玻璃的微成型方面做了大量的研究, 并且对其可能应用的领域做了很多跨学科的尝试[5,23].

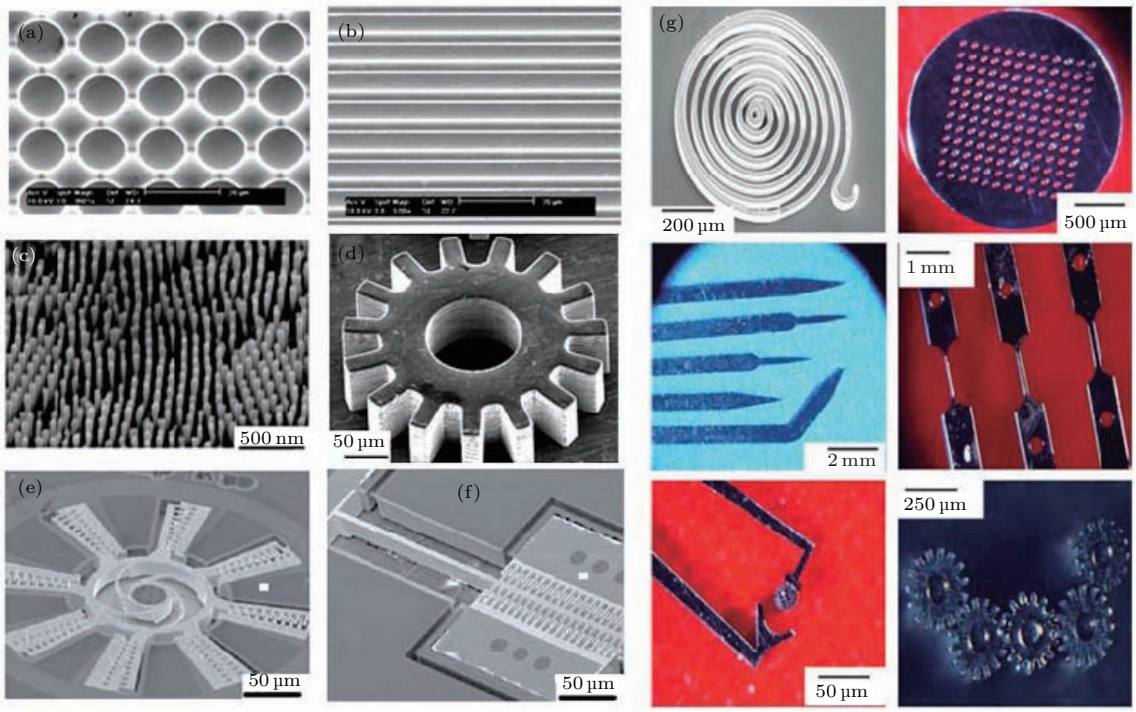


图 9 金属玻璃热塑性微成型所制备的图案及零件[23,63,65]

Fig. 9. Patterns and parts fabricated by the micro thermoplastic forming of bulk metallic glasses[23,63,65].

华中科技大学柳林研究组[67]、李建军研究组[68]、史铁林研究组等[69]在金属玻璃微成型工艺、微成型机理、界面摩擦与尺寸效应、热塑性成型金属玻璃表面微结构应用等方面做出了系统研究; 最近, 清华大学姚可夫教授利用纳米压印的方法在金属玻璃表面上制备出了纳米线阵列形貌, 并通过改变实验条件来调整纳米线阵列的形态分布[70]; 北京科技大学谢建新教授[71]利用有限元模拟热锻锆基金属玻璃制备了精细的齿轮结构; 上海交通大学董湘怀研究组[72]对锆基金属玻璃进行热塑性挤出成型, 并利用有限元方法对该过程进行模拟计算; 哈尔滨工业大学郭斌、单德斌研究组[73]以及中国科学院金属研究所张士宏研究组[74]研究了金属玻璃的高温变形特性, 并利用其优良的热塑性微成

型性能制备了精密的微齿轮; 沈军研究组[75]也对大块金属玻璃在过冷液相区的热塑性成型进行了大量的实验研究, 认为过冷态的大块金属玻璃在较低应变速率变形时呈现为牛顿型流体, 随应变速率的升高, 流体形态由牛顿型向非牛顿型流体转变, 这为金属玻璃的热塑性微成型提供了重要的实验基础.

6 金属玻璃热塑性成型的典型应用

6.1 塑料微成型模具型芯

随着现代科学技术的发展, 人们对于不导电微纳米器件的要求越来越高, 而热塑性塑料由于其价格便宜、种类众多、可加工范围宽以及微成型性能优良等优点而备受关注. 此外, 由于这类材料通常具有很独特的光学性能, 所以在未来光学微器件的制备中也会发挥越来越重要的作用[76,77]. 塑料微器件的生产制备过程中最重要的核心部件之一是模具型芯, 目前该领域的重要问题是如何高效、精确地制备低成本的模具型芯[51].

塑料微成型模具型芯对材料和制备工艺有一定要求, 现有模具型芯材料有金属, 比如钢材、黄铜、镍等, 还有聚合物、陶瓷以及半导体材料如硅等, 这些材料有的是强度不足, 比如最常用的镍, 它的强度随着温度上升而呈现显著下降[78], 有些材料则由于太脆而不能满足使用要求, 比如硅、陶瓷[79]等.

除了材料的不足, 制备方法也存在问题[51]. 现有的制备模具型芯的方法包括: 直接成型, 包括机加工、激光烧蚀、电火花放电成型等; 光刻成型. 但是这些方法都存在成本高、效率低等共同问题. 而金属玻璃在材料性能和成型工艺上都正好满足模具型芯的要求, 可作为塑料微成型模具型芯的优质候选材料.

Fu 等[80]利用精密机加工的方法在金属玻璃的表面制备了微流道结构, 并以此为型芯注射成型生产 COC (cyclic olefin copolymer) 微器件. Gilchrist 等[81]利用金属玻璃作为模具型芯进行微注射成型, 制备出了优良的微纳米结构. 马将等[8]利用金属玻璃的热塑性微成型性能, 首先在金属玻璃表面成型出微结构, 然后再利用其作为塑料压印成型的模具, 发现具有很好的可行性. 在此基础上, 他们还从力学性能、模具表面质量、制备效率以及使用寿命等方面对金属玻璃作为模具型芯进行评估, 金属玻璃都具有很大的优势 (图 10). 由此可见, 金属玻璃作为塑料注射成型、压印成型的模具型芯在塑料微器件的生产中具有广阔的应用前景.

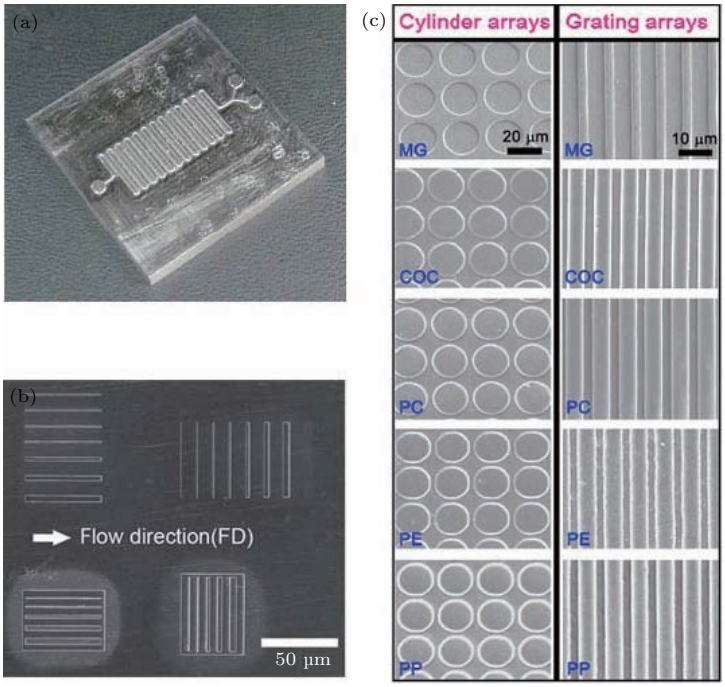


图 10 (a), (b) 金属玻璃微成型模具; (c) 利用金属玻璃模具制备的塑料微结构[8,80,81]

Fig. 10. Metallic glass mold (a), (b) and plastic micro-structurs fabricated by metallic glass mold (c)[8,80,81].

6.2 超疏水表面

超疏水材料在我们的生活中有广阔的应用前景. 例如, 室外天线上可以防积雪; 远洋轮船, 可以达到防污、防腐的效果; 石油管道的输送; 用于微量注射器针尖, 可以完全消除昂贵的药品在针尖上的黏附及由此带来的对针尖的污染; 防水和防污处理. 由于在科学研究和实际应用中的重要性, 超疏水表面近年来得到了广泛研究[82−85]. 自然界中, 很多材料都具有优异的超疏水性, 比如荷叶、水黾的四肢、蝴蝶翅膀, 蚊子的眼睛等. 人们已经基本了解材料的疏水性能除了与其本身性质有关, 还和其表面微观结构有密切的关系[86,87]. 以我们日常生活中经常见到的荷叶来说, 之所以具有超疏水效应, 主要是由于荷叶上细小的乳突, 如图11 (a)所示, 这些乳突上的微纳米复合结构才是荷叶超疏水的主要原因. 虽然人们对超疏水的研究持续了很长时间, 可是却很少有相关的实际应用产品, 其中最主要的原因是由于现有的人为超疏水表面没有足够好的力学和耐腐蚀性能[88,89]. 目前, 超疏水表面的制备主要是涂上一层低表面能化学物质[90,91], 而这种化学物质由于接触、长时间放置等原因非常容易失效致使超疏水性能消失, 因此耐候性较差.

受到荷叶表面微结构所致超疏水性能的启发, 结合金属玻璃优良的热塑性微成型性能, 科研工作者尝试在其表面引入微结构, 进而对其表面的超疏水特性进行表征. 华中科技大学李宁、柳林等在金属玻璃表面热压印出六边形的蜂窝状微结构, 通过调整微结构的大小来实现对其表面超疏水效果的调节. 他们还通过化学腐蚀的方法在既得微结构的表面上腐蚀出纳米结构, 制备了微纳米复合结构. 该结构不但具有超疏水性能, 同时还具有很好的黏附性能, 对微流体的传输和转运有重要意义[67]. 马将等直接利用金属玻璃的热塑性, 通过两步制备的方法, 先以阳极氧化铝为母模, 在金属玻璃的表面上制备一层纳米结构, 然后以硅为母模, 在纳米结构的基础上又成型出一层微米结构, 进而制得了微纳米复合的多级结构. 该结构具有优良的超疏水性能, 并且由于金属玻璃优异的力学性能和耐腐蚀性能, 所制得的超疏水表面兼具了力学稳定性和耐腐蚀性[92], 是一种耐磨耐腐蚀的超疏水表面, 克服了现有超疏水表面耐候性差的缺点.

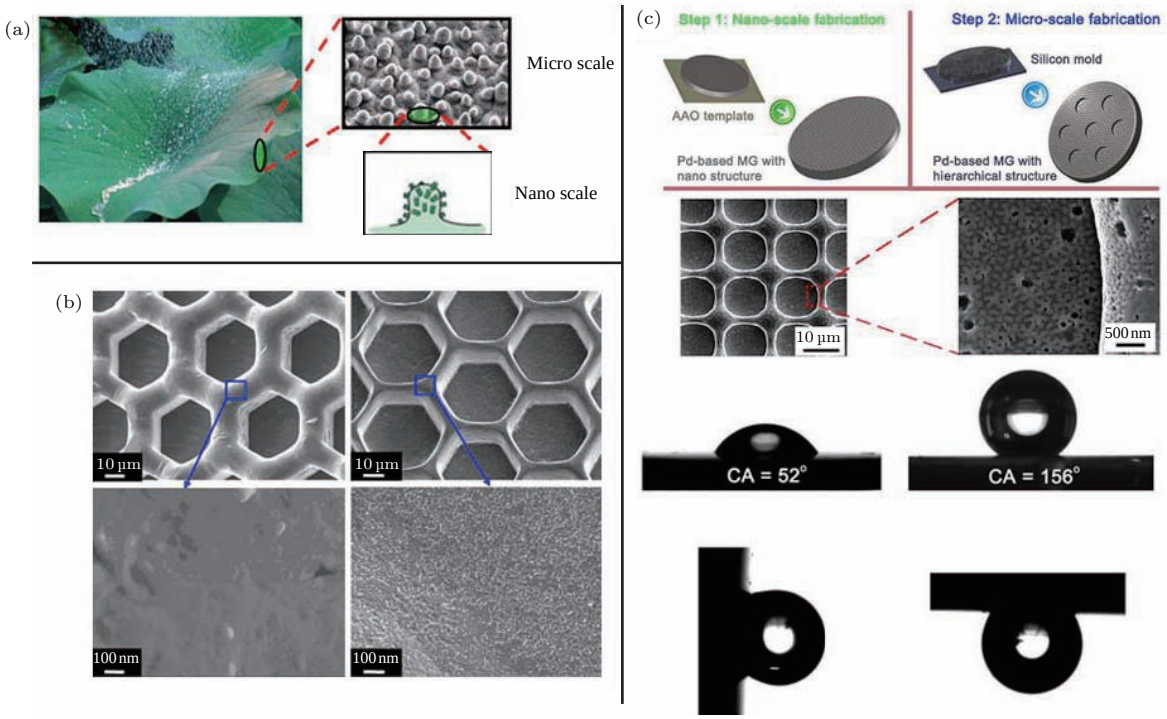


图 11 金属玻璃表面制备超疏水结构[67,92] (a) 荷叶超疏水结构; (b), (c) 金属玻璃表面微纳米复合超疏水结构

Fig. 11. Super-hydrophobic metallic glass surfaces with micro/nano structures[67,92]: (a) Super-hydrophobic structures of lotus leaf; (b), (c) composite super-hydrophobic structures on metallic glass surface.

6.3 精密光栅

精密光栅的制备对于现代光谱分析技术的发展至关重要. 现有常用的光栅制备方法有机刻法和复制法等. 但是机刻方法对于刻刀的精度要求很高, 并且刻划下的金属及其氧化物容易覆盖在光栅表面形成光栅缺陷, 并且制备周期随着光栅尺寸的增大而显著增大, 生产效率低. 而复制法则是利用精密的光刻技术生产出光栅母版, 然后用母版来复制子光栅, 虽具有较高的精度, 但是由于生产过程繁琐, 生产成本高, 且子光栅具有多层结构, 容易损坏, 也不是理想的制备光栅技术. 基于金属玻璃的热塑性成型性质, 台湾学者朱瑾等[60]在金属玻璃表面上制备了线宽为纳米尺度的光栅, 经过测试具有优异的分光效果. 马将等[9]在其基础上, 制备了尺寸更大的光栅, 面积达到平方厘米级别, 已经满足实际使用的要求. 经过测量, 大尺寸金属玻璃光栅具有优异的表面质量和光学性能, 可作为高性能精密光栅的候选材料 (图 12).

6.4 燃料电池

微型燃料电池被认为是非常有前景的便携式电子设备能源, 它们可以在低温下工作提供高的能量密度. 耶鲁大学 Sekol 等[5]利用金属玻璃的热塑性成型制备了燃料电池的催化层、气体扩散层和对流层, 发现金属玻璃的热塑性成型是一种多尺度、

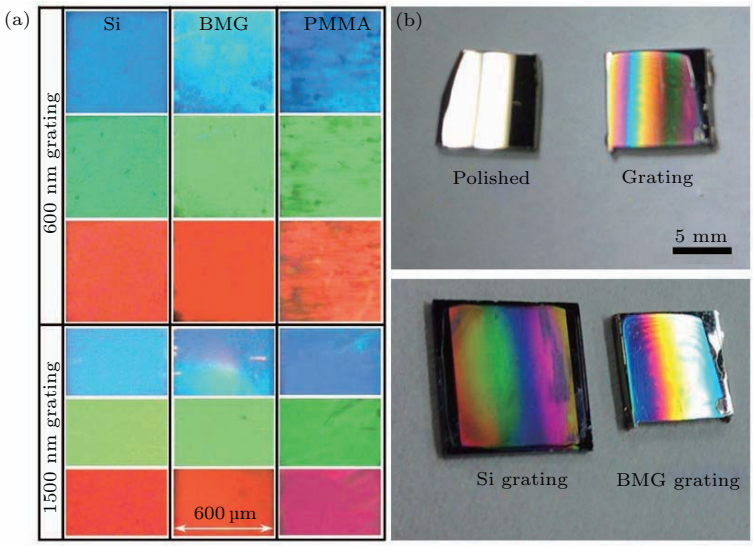


图 12 金属玻璃光栅[9,60]

Fig. 12. Metallic glass gratings[9,60].

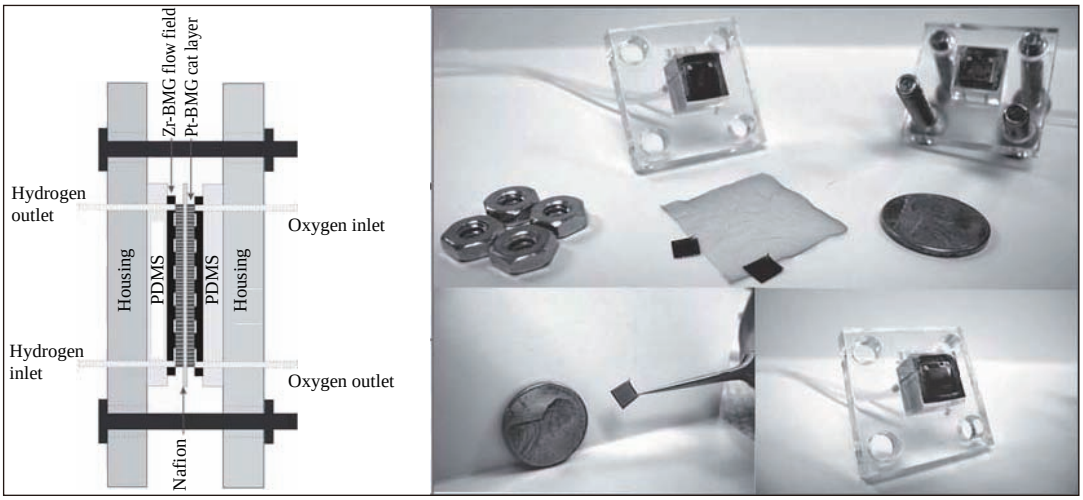


图 13 微型金属玻璃燃料电池[5]

Fig. 13. Bulk metallic glass micro fuel cell[5].

低成本的燃料电池关键部件生产技术(见图13). 由于具有导电性和良好的耐腐蚀性, 他们在Zr基金属玻璃上热压印制备了流道结构, 然后利用同样的方法在Pt基的金属玻璃上制备了微纳复合的多级结构, 使其充当燃料反应的催化剂. 多级微纳结构的存在增加了催化反应的比表面积, 保证了燃料反应的活性. 金属玻璃微燃料电池比传统使用Pt/C作为催化剂的燃料电池具有更长的使用寿命, 在便携式电子设备中具有广阔的市场前景.

7 结 论

金属玻璃具有独特的热塑性成型性质. 本文系统介绍了金属玻璃的热塑性成型性质及其应用, 从热塑性成型的基本概念出发, 阐述了金属玻璃热塑性成型能力的评估指标、热塑性成型技术、热塑性微成型及其理论、热塑性微成型在不同领域(模具、超疏水表面、光栅和微型燃料电池)的应用等, 对认识金属玻璃的热塑性及扩展其应用有重要的意义.

参考文献

[1] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869

[2] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nat. Mater.* **2** 661

[3] Wang W H 2011 *Physics* **40** 701 (in Chinese) [汪卫华 2011 物理 **40** 701]

[4] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620

[5] Sekol R C, Kumar G, Carmo M, Gittleson F, Dyck N H, Mukherjee S, Schroers J, Taylor A D 2013 *Small* **9** 2081

[6] Kumar G, Schroers J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 031901

[7] Saotome Y, Imai K, Shioda S, Shimizu S, Zhang T, Inoue A 2002 *Intermetallics* **10** 1241

[8] Ma J, Zhang X, Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 024506

[9] Ma J, Yi J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064505

[10] Telford M 2004 *Mater. Today* **7** 36

[11] Chu J, Wijaya H, Wu C, Tsai T, Wei C, Nieh T, Wadsworth J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 034101

[12] Schroers J 2005 *Jom-Us* **57** 35

[13] Zhang B 2006 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张博 2006 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]

[14] Diego J, Clavaguera-Mora M, Clavaguera N 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179** 526

[15] Kim Y, Busch R, Johnson W, Rulison A, Rhim W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1057

[16] Schroers J, Johnson W L, Busch R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1158

[17] Hays C, Schroers J, Johnson W, Rathz T, Hyers R, Rogers J, Robinson M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1605

[18] Schroers J, Wu Y, Busch R, Johnson W 2001 *Acta Mater.* **49** 2773

[19] Schroers J, Johnson W L 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 44

[20] Schroers J, Johnson W L 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1530

[21] Mukherjee S, Zhou Z, Schroers J, Johnson W, Rhim W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5010

[22] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259

[23] Schroers J 2010 *Adv. Mater.* **22** 1566

[24] Busch R, Bakke E, Johnson W 1998 *Acta Mater.* **46** 4725

[25] Fan G, Fecht H J, Lavernia E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 487

[26] Waniuk T, Schroers J, Johnson W L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184203

[27] Legg B A, Schroers J, Busch R 2007 *Acta Mater.* **55** 1109

[28] Wiest A, Duan G, Demetriou M D, Wiest L A, Peck A, Kaltenboeck G, Wiest B, Johnson W L 2008 *Acta Mater.* **56** 2625

[29] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503

[30] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1213

[31] Lu I R, Wilde G, Görler G P, Willnecker R 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **250** 577

[32] Schroers J, Johnson W L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3666

[33] Schroers J, Lohwongwatana B, Johnson W L, Peker A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 061912

[34] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200

[35] Ma J, Chan K C, Xia L, Chen S H, Wu F F, Li W H, Wang W H 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **587** 240

[36] Wiest A, Harmon J S, Demetriou M D, Conner R D, Johnson W L 2009 *Scripta Mater.* **60** 160

[37] Duan G, Wiest A, Lind M L, Li J, Rhim W K, Johnson W L 2007 *Adv. Mater.* **19** 4272

[38] Takagi M, Kawamura Y, Imura T, Nishigaki J, Saka H 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 817

[39] Kato A, Suganuma T, Horikiri H, Kawamura Y, Inoue A, Masumoto T 1994 *Mater. Sci. Eng. A* **179** 112

[40] Kawamura Y, Kato H, Inoue A, Masumoto T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2008

[41] Kawamura Y, Kato H, Inoue A, Masumoto T 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **219** 39

[42] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T 1998 *Acta Mater.* **46** 253

[43] Sordelet D, Rozhkova E, Huang P, Wheelock P, Besser M, Kramer M, Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U 2002 *J. Mater. Res.* **17** 186

[44] Lee S Y, Kim T S, Lee J K, Kim H J, Kim D, Bae J 2006 *Intermetallics* **14** 1000

[45] Martinez R, Kumar G, Schroers J 2008 *Scripta Mater.* **59** 187

[46] Lee M H, Park J S, Kim J H, Kim W T, Kim D H 2005 *Mater. Lett.* **59** 1042

[47] Kim H J, Lee J K, Kim T S, Bae J C, Park E S, Huh M Y, Kim D H 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449** 929

[48] http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%90%B9%E5%A1%91 [2017.6.1]

[49] Johnson W L 2011 *Science* **332** 828

[50] Kaltenboeck G, Demetriou M D, Scott, Johnson W L 2016 *Nat. Commun.* **7** 10576

[51] Fairbanks H V 1974 *Ultrasonics* **12** 22

[52] Ma J 2015 *Sci. Rep.-UK* 5

[53] Saotome Y, Itoh K, Zhang T, Inoue A 2001 *Scripta Mater.* **44** 1541

[54] Saotome Y, Miwa S, Zhang T, Inoue A 2001 *J. Mater. Process. Technol.* **113** 64

[55] Saotome Y, Noguchi Y, Zhang T, Inoue A 2004 *Mater. Sci. Engineer. A* **375** 389

[56] Saotome Y, Fukuda Y, Yamaguchi I, Inoue A 2007 *J. Alloy. Compd.* **434** 97

[57] Saotome Y, Iwazaki H 2000 *Microsyst. Technol.* **6** 126

[58] Schroers J, Nguyen T, O'Keeffe S, Desai A 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449** 898

[59] Bardt J A, Bourne G R, Schmitz T L, Ziegert J C, Sawyer W G 2007 *J. Mater. Res.* **22** 339

[60] Huang J, Chu J, Jang J 2009 *Intermetallics* **17** 973

[61] Pan C, Wu T, Chang Y, Huang J 2008 *J. Micromech. Microeng.* **18** 025010

[62] Schroers J, Kumar G, Hodges T M, Chan S, Kyriakides T R 2009 *Jom-Us* **61** 21

[63] Kumar G, Tang H X, Schroers J 2009 *Nature* **457** 868

[64] Kumar G, Desai A, Schroers J 2011 *Adv. Mater.* **23** 461

[65] Schroers J, Pham Q, Desai A 2007 *J. Microelectromech. S.* **16** 240

[66] Kundu K P, Cohen M I 2008 *Fluid Mechanics* (4th Ed.) (Waltham: Academic Press)

[67] Li N, Xia T, Heng L, Liu L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 251603

[68] Zheng Z Z, Cheng J, Wang X Y, Li J J 2009 *China Mech. Eng.* **20** 2510 (in Chinese) [郑志镇, 成蛟, 王新云, 李建军 2009 中国机械工程 **20** 2510]

[69] Wang D 2010 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [王栋 2010 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]

[70] Liu X, Shao Y, Han Z, Yao K 2014 *Sci. Bull.* **60** 629

[71] Zhang Z, Xie J 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **433** 323

[72] Ma Z, Dong X, Su H, Wang R 2012 *Rare Metal Mat. Eng.* **41** 1706

[73] Guo X L 2008 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [郭晓琳 2008 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]

[74] Cheng M, Zhang S H 2007 *Mater. Rev.* **21** 4 (in Chinese) [程明, 张士宏 2007 材料导报 **21** 4]

[75] Wang G 2005 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [王刚 2005 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]

[76] Rötting O, Röpke W, Becker H, Gärtner C 2002 *Microsyst. Technol.* **8** 32

[77] Worgull M, Heckele M, Schomburg W 2005 *Microsys. Technol.* **12** 110

[78] Torre F D, Spätig P, Schäublin R, Victoria M 2005 *Acta Mater.* **53** 2337

[79] Worgull M 2009 *Hot Embossing: Theory and Technology of Microreplication* (Vol. 1) (Oxford: William Andrew) p62

[80] Fu G, Tor S B, Loh N H, Hardt D E 2010 *J. Micromech. Microeng.* **20** 085019

[81] Zhang N, Chu J S, Byrne C J, Browne D J, Gilchrist M D 2012 *J. Micromech. Microeng.* **22** 065019

[82] Aizenberg J, Fratzl P 2009 *Adv. Mater.* **21** 387

[83] Yao X, Song Y, Jiang L 2011 *Adv. Mater.* **23** 719

[84] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I 2008 *Soft Matter* **4** 224

[85] Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y, Wang Z 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 621

[86] Wenzel R N 1936 *Ind. Eng. Chem.* **28** 988

[87] Cassie A, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546

[88] Liu K, Jiang L 2011 *Nanoscale* **3** 825

[89] Verho T, Bower C, Andrew P, Franssila S, Ikkala O, Ras R H 2011 *Adv. Mater.* **23** 673

[90] Liu K, Li Z, Wang W, Jiang L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261905

[91] Larmour I A, Saunders G C, Bell S E 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 2703

[92] Ma J, Zhang X Y, Wang D P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173701

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Thermoplastic forming of bulk metallic glasses*

Ma Jiang† Yang Can Gong Feng Wu Xiao-Yu Liang Xiong‡

(*Guangdong Provincial Key Laboratory of Micro/Nano Optomechatronics Engineering, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

(Received 2 June 2017; revised manuscript received 15 June 2017)

Abstract

The viscosities of metallic glasses gradually drop with temperature rising in their supercooled liquid region (SLR) which enables them to be thermoplastically formed and totally overturns the processing method of traditional metallic materials: their forming can be realized under temperature and stress far below those of traditional metallic materials. Based on this property, metallic glasses are considered as the ideal miniature fabrication materials due to their unique amorphous structures and no crystalline defects such as dislocation and grain boundary.

The thermoplastic micro forming of metallic glasses in their SLR is studied in the present paper. A universal equation which describes the filling kinetics of viscous metallic glasses in the non-circular channel is proposed with the help of fluidic mechanics, and the results may be theoretically useful for the micro application of metallic glasses.

In addition, some applications in the micro thermoplastic forming of metallic glasses are introduced. A metallic glass mold insert for hot embossing of polymers is fabricated by the micro thermoplastic forming of metallic glass, and it is found to have many advantages in mechanical property, fabrication efficiency, surface quality, etc. compared with the traditional material and method. A similar approach is used to fabricate gratings, which may provide a new material and technology to produce gratings. The superhydrophobic metallic glass surface with excellent abrasion and corrosion resistance is also fabricated by constructing micro-nano hierarchical structures on metallic glass surface. The bulk metallic glass micro fuel cell is also finished and found to have good performance.

Keywords: metallic glasses, supercooled liquid region, thermoplastic forming

PACS: 64.70.pe, 71.55.Jv, 81.20.Hy **DOI:** 10.7498/aps.66.176404

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51501116, 51605304, 51575360), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2016A030310036, 2016A030310043), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2016M601423), and the Natural Science Foundation of Shenzhen University, Chian (Grant No. 2017034).

† Corresponding author. E-mail: majiang@szu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xliang@szu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶中结构遗传性及描述

武振伟　李茂枝　徐莉梅　汪卫华

Inherited structure of amorphous matter

Wu Zhen-Wei　Li Mao-Zhi　Xu Li-Mei　Wang Wei-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176405 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176405
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176405
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

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

金属玻璃液体中的强脆转变现象
Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquid
物理学报.2017, 66(17): 176403　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176403

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

专辑: 非晶物理研究进展

非晶中结构遗传性及描述*

武振伟[1)†] 李茂枝[2)] 徐莉梅[1)] 汪卫华[3)]

1) (北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)

2) (中国人民大学物理系, 北京 100872)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 5 月 31 日收到; 2017 年 7 月 11 日收到修改稿)

非晶态物质广泛存在于人们的日常生活和工业生产活动中, 但人们对其原子结构及其结构与性能关系的认识还远不如对晶体材料那样充分. 非晶态物质的原子结构不具备空间平移对称性, 这使得传统针对晶体材料的实验技术和手段无法直接有效地应用到非晶态物质的结构分析中. 用常规的衍射实验数据分析方法并不能直接地观察到非晶态物质的本征结构特征, 但这些实验衍射数据往往隐含有极其重要的微观结构信息. 本文简要综述了这些衍射数据背后所隐含的与金属玻璃中程序相关的结构信息. 研究发现, 非晶态物质中的一类隐含序与晶体结构中的球周期序紧密相关, 意味着非晶态物质与晶体材料之间在原子结构上存在着非凡的同源性. 进一步的研究结果还表明, 不同隐含拓扑序之间纠缠的强弱与体系本身的玻璃形成能力存在明显的对应关系, 这为衡量金属合金玻璃形成能力强弱的经验规律——混乱原理提供了微观结构上的理解, 同时为进一步深入认识和理解非晶态材料衍射数据所隐含的微观结构信息提供了新的分析思路和方法.

关键词: 非晶态物质, 金属玻璃, 结构遗传性

PACS: 64.70.pe, 81.05.Kf, 61.43.Bn **DOI:** 10.7498/aps.66.176405

1 引 言

非晶态物质本征的原子排列方式一直是凝聚态物理和材料科学中最有趣和最基本的问题之一[1,2]. 与晶体材料不同, 非晶态物质中原子的排列不具有长程有序性. 但是, 研究发现非晶态物质中存在着原子结构上的短程序甚至中程序. 到目前为止, 大量的科学研究都集中在对非晶态物质的短程序的描述和表征上[3−15], 人们对其中程有序性的探讨和理解还处于刚刚起步的阶段[5−10]. 对非晶态物质中的中程序进行研究基于下面的这些问题: 非晶态物质的微观是否遵循某些统一的规律? 这些统一的规律是否与人们所熟知的晶体结构之间存在某些内在的联系? 如果这些联系是真实存在的, 那它将会以何种形式表现, 并将怎样影响非晶态物质的物性? 这些关键问题的回答, 将有助于人们对非晶态物质原子结构本质的理解. 事实上, 非晶与其对应晶体之间的物性关系早已引起了人们的注意[15−22]. 早在 20 世纪 50 年代, 就有科学实验报道晶体结构相对复杂的甘油或硅酸盐熔体可以被深度过冷[15], 从而很容易得到其非晶态样品. 但对于晶体结构相对简单的金属元素来讲, 一般其对应熔体在实验室条件下只能被过冷几个开尔文, 说明材料晶体结构的复杂程度与其玻璃形成能力之间具有一定的关联[17]. 此外, 人们还认识到玻璃的结构中可能还包含部分晶体序, 这些晶体序和局域五次对称性之间的几何阻挫通常被认为是液体过冷的结构基础[16−22]. 尽管已逐渐报道了大量的科研成果, 人们对于玻璃和晶体之间的物性关联的物理起源仍不是十分清楚, 这阻碍了人们对非晶态物质的原子结构及其结构-性能关系的进一步理解.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856801)、国家自然科学基金 (批准号: 11525520, 51631003) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2017M610687) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zwwu@pku.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

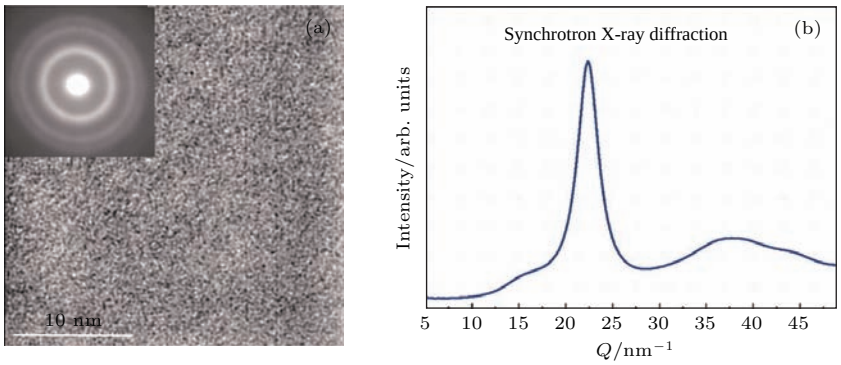


图 1 非晶态物质的结构表征 [10] (a) 金属玻璃的高分辨透射电子显微镜照片, 其中插图为选区电子衍射花样; (b) 金属玻璃的同步 X 射线衍射数据曲线

Fig. 1. Structure characterization of metallic glasses [10]: (a) High-resolution transmission electron microscopy image and selected-area electron diffraction pattern (inset); (b) the synchrotron X-ray diffraction pattern.

实验室条件下, 非晶态样品是通过快速降温液体避免结晶来获得. 验证某种物质是否处于非晶态的实验手段有很多种, 比如, X 射线衍射、透射电镜或区域电子衍射技术 [14]. 如图 1 所示, 几乎所有的非晶态物质都具有类似的弥散环 (区域电子衍射花斑) 或扩展的衍射峰 (X 射线衍射) [10]. 但是, 非晶态物质的原子结构在本质上却是千差万别的, 它们在一定作用条件下的响应行为可能完全不同, 具体表现为: 保温处理以后所析出的晶体相不同 [23−25]; 弹性极限和力学强度各异 [26−31]; 阻抗晶化的热稳定性也存在差别 [32−34]. 遗憾的是, 造成这些不同的非晶态物质的本征结构上的差异, 目前还不能通过简单的衍射实验数据分析而得来. 诸如结构因子或对关联函数这类的实验衍射数据往往隐含有极其重要的微观结构信息. 通过对大量金属玻璃的总体对关联函数的特征峰位的分析表明, 金属玻璃中原子整体的堆垛方式包含了球周期序和局域平移对称性两种基本特征 [9] 如图 2 所示. 与此同时, 通过考察大量金属玻璃结构因子的第一峰峰位和相应的原子摩尔体积之间的关系 [7], 人们还发现金属玻璃的中程序具有类似分形的特征 (图 3). 因此, 对非晶态物质看似“杂乱无章”的衍射数据进行更加细致精确的描述和刻画十分必要, 它有助于加深人们对非晶态物质本征结构特征的认识, 并找到揭开不同玻璃结构本质差别的线索.

本文重点介绍我们团队 [35] 对几种比较典型的金属玻璃的标度对关联函数 (scaled pair correlation function, SPCF) 进行的比较系统的分析. 对于两种较为简单的单原子非晶 Fe 和 Ni 的研究表明, 两种单原子金属玻璃在中程尺度上的原子堆积

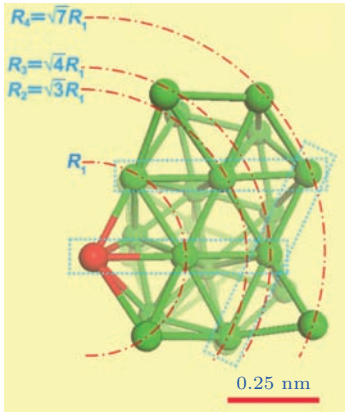


图 2 金属玻璃中的球周期序和局域平移对称序 [9]

Fig. 2. Spherical-periodic order and local translational symmetry in metallic glasses [9].

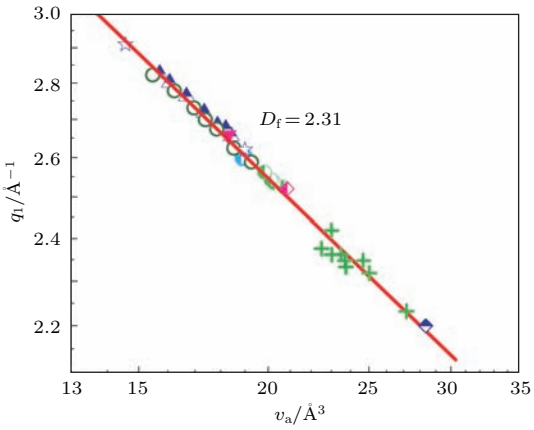


图 3 金属玻璃中结构因子第一衍射峰 (q_1) 与原子摩尔体积 (v_a) 之间的幂律关系, 其中 q_1 和 v_a 都在对数尺度下给出, 图中红线为实验数据的拟合曲线, 曲线斜率为 2.31 [7]

Fig. 3. Power-law scaling of the first sharp diffraction peak (q_1) versus atomic volume (v_a) for a variety of metallic glasses. Both q_1 and v_a are in a logarithmic scale. The solid line represents a linear fit to the data [7].

方式有着本质上的区别: 在非晶Fe当中隐含有部分体心立方结构所特有的原子排布方式(BCC有序排列), 而在非晶Ni中却隐含了部分面心立方结构所特有的原子排布方式(FCC有序排列). 这说明从球周期性的角度上, 这两种不同的单原子非晶态物质的原子结构将与其相对应的晶体的晶格结构之间有着非凡的结构同源性. 对三种二元非晶合金(包括CuZr, NiAl和NiCu)的标度偏对关联函数(scaled partial pair correlation function, SPPCF)进行分析发现每种体系中的隐含序列差异很大, 相比单原子非晶情况要复杂很多, 可能会同时混有BCC有序排列和FCC 有序排列. 这些不同的隐含序之间还有一定的概率发生结构上的相互纠缠, 体系中的隐含序的种类和数量越多, 它们之间发生纠缠的概率就越大, 纠缠情况也会越复杂. 进一步的分析表明, 这种不同隐含拓扑序之间的纠缠的程度的大小与非晶合金的玻璃形成能力关系非常密切. 本文还给出了一张金属玻璃中的隐含序列的图谱, 从这张图谱中, 人们可以更好地理解金属过冷熔体和金属玻璃的结构及其结构-性能关系.

2 金属玻璃中的隐含拓扑序

2.1 结构表征中的对关联函数

对关联函数(pair correlation function, PCF)是表征在相对中心原子距离为r的空间上发现其他原子的概率大小的一种关联形式, 它可以在一定程度上反映体系中原子之间的平均距离和径向分布上原子结构的基本特征. 不同元素a-b之间的偏对关联函数(partial pair correlation function, PPCF)的计算公式为

$$g_{ab}(r)=\frac{N}{4\pi r^2\rho N_a N_b}\sum_{i=1}^{N_a}\sum_{j=1}^{N_b}\delta(r-|\hat{r_{ij}}|),$$

其中ρ为原子数密度; N_a, N_b, 和N分别是体系中两种不同类型的原子的数量和原子总数; r_{ij}为原子间距离. 如果不对不同种类的原子加以区分, 或者体系本身为单一元素系统, 那么PCF的计算公式就可简单地表达成

$$g(r)=\frac{1}{4\pi r^2\rho N}\sum_{i=1}^{\mathrm{N}}\sum_{j=1,j\neq i}^{\mathrm{N}}\delta(r-|\hat{r_{ij}}|).$$

对于非晶态物质而言, PCF上十几个Å范围以内的各个特征峰表征了其原子结构的短程到中程有序性, 一些非常具体的原子结构信息隐含在这个范围内的峰位、半高宽和峰强之中. PCF上第一个峰值的产生由中心原子周围的最近邻所贡献, 人们通常把它定义为短程序, 超过第一峰位到大约1—2 nm距离上的各个峰位所表现出的原子结构特征, 人们通常称之为中程序. 随着r的增大, PCF逐渐趋于收敛, 说明非晶中没有常规定义下的长程有序性.

2.2 单原子金属玻璃与其对应晶体之间的结构同源性

图4给出了非晶态Ni和Fe在温度为300 K时的SPCF, SPCF由对PCF进行重新标度得到, 标度方式为PCF的自变量R被转换为R/R_1, 其中R_1为PCF第一峰的峰位. 可以明显地看出, 在1.2 nm的长度范围内, 曲线存在五个比较明显的特征峰, 这些特征峰的出现预示着非晶态物质当中的

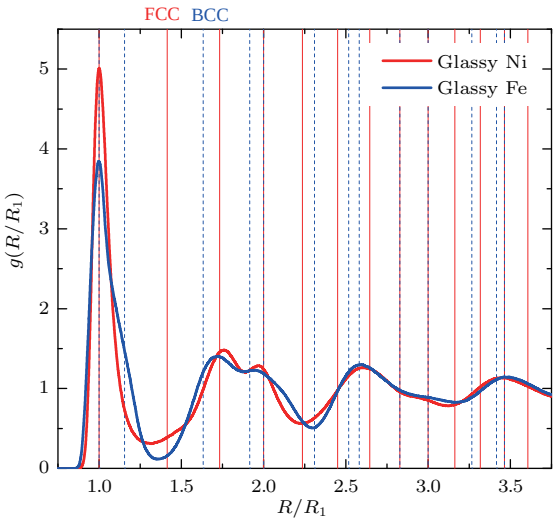


图4 温度为300 K时非晶态Ni和Fe的标度对关联函数曲线[35] FCC和BCC晶格结构标准序列中的特征常数以实竖线和虚竖线的形式在图中给出, 可以明显地看到, Ni, Fe的各个标度峰的特征值与FCC或BCC标准序列里的某些特征常数具有明确的对应关系, 因此, 单原子非晶和其对应晶体之间在球周期序角度上具有类似的原子堆垛模式

Fig. 4. MD modeled PCFs of glassy Ni and Fe scaled by the first peak position R_1 at 300 K[35]. The characteristic constants in corresponding FCC and BCC crystalline lattice structures (denoted by solid and dashed vertical lines, respectively) are also presented. It shows a clear correspondence of the scaled peak positions in PCFs of glassy Ni and Fe with some characteristic constants of FCC and BCC lattice structures. Thus, a pure glassy solid may share the same 'heart' or similar atomic packing nature with its crystalline counterpart.

一些短程到中程序的存在[35]. 通过对SPCF中各个标度峰的峰位 R_i/R_1 ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) 的集中分析发现, 对于非晶态Ni, R_i/R_1 的数值分别为1.0, 1.74, 1.98, 2.64和3.46, 非常接近于一组常数数列 $\sqrt{1}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$和$\sqrt{12}$. 仔细地分析考察非晶态Fe中 R_i/R_1 的各个数值发现, 它们分别为1.0, 1.65, 2.0, 2.58和3.47. 从以上数据分析可以看出, 非晶态Ni和Fe的SPCF中, R_1/R_1, R_3/R_1 和 R_5/R_1 三个标度峰的峰位数值几乎一致, 但 R_2/R_1 和 R_4/R_1 两个峰的峰位数值却稍有不同. 进一步研究发现, 非晶态Fe中 R_2/R_1 和 R_4/R_1 的数值更加接近于常数 $\sqrt{8/3}$ 和 $\sqrt{20/3}$, 但在非晶态Ni当中, 这两个峰位的数值则更接近于常数 $\sqrt{3}$ 和 $\sqrt{7}$. 这种不同在接下来的分析研究中发现是意味深长和极其深刻的. 表1给出了以上所讨论的数据. 对比显示, 不同种类的非晶态物质中 R_i/R_1 数值对应于不同的特征常数, 接下来的问题在于人们该如何来理解这些特征常数背后的物理意义, 以及它们对体系的物性有何具体的影响.

表2给出了完美FCC和BCC晶格结构所对应的标准序列中的特征常数 R_i^0/R_1^0 ($i = 1$—14), 这里的 R_i^0 表示第 i 层近邻原子相对于中心原子的距离. 从表2中可以看出, R_i^0/R_1^0 ($i = 1$—14) 这组数值序列在FCC或BCC中是具有明显差异的, 这种差异反映出FCC或BCC各自的本征晶格结构特征. 从上述数据分析可以看出, 一组特征常数序列可以用来表征其所对应的晶格结构, 反之, 不同的晶格结构就会表现出不同的特征常数序列.

表1 非晶态Ni和Fe的对关联函数中第一峰的峰位 R_1 和被 R_1 标度后的各个相对特征峰位, 数据由分子动力学 (MD) 模拟得到[35]

Table 1. The first peak position R_1 and the relative atomic positions scaled by R_1 in the PCFs for glassy Ni and Fe obtained from molecular dynamics (MD) simulations[35].

	R_1	R_2/R_1	R_3/R_1	R_4/R_1	R_5/R_1
Glassy Ni	2.45	1.74($\sqrt{3}$)	1.98($\sqrt{4}$)	2.63($\sqrt{7}$)	3.46($\sqrt{12}$)
Glassy Fe	2.48	1.65($\sqrt{8/3}$)	2.00($\sqrt{4}$)	2.58($\sqrt{20/3}$)	3.47($\sqrt{12}$)

表2 完美晶格点阵所对应的标准序列里的各个特征常数, 表中共给出了四组数据, 其中包括面心立方 (F)、体心立方 (B)、六角密排 (H) 和金刚石结构 (D)

Table 2. Relative atomic positions scaled by the first peak position in four crystalline lattice structures.

	R_1^0	R_2^0	R_3^0	R_4^0	R_5^0	R_6^0	R_7^0	R_8^0	R_9^0	R_{10}^0	R_{11}^0	R_{12}^0	R_{13}^0	R_{14}^0
F	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{10}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$	$\sqrt{13}$	$\sqrt{15}$
B	1	$\sqrt{4/3}$	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{11/3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{16/3}$	$\sqrt{19/3}$	$\sqrt{20/3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{32/3}$	$\sqrt{35/3}$	$\sqrt{12}$	$\sqrt{40/3}$
H	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{11/3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{17/3}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{19/3}$	$\sqrt{20/3}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{22/3}$	$\sqrt{25/3}$
D	1	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{11/3}$	$\sqrt{16/3}$	$\sqrt{19/3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{32/3}$	$\sqrt{35/3}$	$\sqrt{40/3}$	$\sqrt{43/3}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{17}$	$\sqrt{56/3}$

对表1和表2中的数据进行对比分析可以得出以下规律: 非晶Ni的SPCF中各个峰位特征值 R_i/R_1 ($i = 2, 3, 4, 5$) 对应于FCC晶格结构中的某些特征常数 $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$和$\sqrt{12}$; 但对于非晶Fe而言, 这组特征值序列更加接近于BCC晶格结构当中的一组特征常数序列 $\sqrt{8/3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{20/3}$和$\sqrt{12}$. 从上述数据对比和图4所示的内容可以看出, 单原子金属玻璃中的原子排布方式与其对应晶体的晶格结构之间有着某种潜在的联系, 文献[35]把这种潜在的联系定义为两者在原子结构层面上的同源性 (structure homology). 在快速冷却液体而得到非晶态物质的过程中, 一些晶体结构中所特有的原子排布规律被以某种特殊的方式“表达”到了非晶态物质当中, 这些特征性的原子排布方式一般会隐含在实验衍射数据背后, 且不容易被显而易见地观察到, 可以称之为非晶态物质中的隐含拓扑序 (hidden topological orders).

2.3 多组分金属玻璃中的隐含拓扑序

单原子金属玻璃与其对应晶体在原子结构上所表现出的非凡的同源性促使人们进一步对多元金属玻璃的隐含序进行了考察. 文

献[35]分析计算了四种多元金属玻璃$Cu_{50}Zr_{50}$, $Ni_{50}Al_{50}$, $Ni_{50}Cu_{50}$和$Cu_{46}Zr_{46}Al_8$的各个组分之间的PPCF, 并对PPCF做了相应的标度处理(SPPCF), 所得的各个峰位特征值由表3给出. 简单分析可以看出, 多元非晶合金中隐含序分布情况比之前所述的单原子体系要更加复杂有趣. 以非晶$Cu_{50}Zr_{50}$为例, Cu-Zr之间的PPCF中的所有特征值R_i/R_1 (i = 2, 3, 4, 5)都可以单一地从FCC标准序列中找到对应的特征常数. 而在Cu-Cu之间的PPCF中, 情况有所不同, 其中R_i/R_1 (i = 2, 3, 4)的取值可从FCC标准序列中找到对应, 但R_5/R_1的取值(约3.67)更加接近于BCC标准序列中的一个特征常数$\sqrt{40/3}$. 类似的特点在Zr-Zr之间的PPCF中也有出现, 其中R_i/R_1 (i = 2, 3, 5)的取值可全部从BCC标准序列中找到对应, 但R_4/R_1的取值(约2.41)却是来自于FCC标准序列($\sqrt{6}$). 因此, Cu-Cu或Zr-Zr的PPCF中的隐含序, 并不能由单一的FCC或BCC标准序列中的特征常数构成, 这两组隐含序列中出现了来自不同晶格结构的特征常数的"杂化". 这种"杂化"现象是具有物理意义的, 随后的论述将对这一现象和问题展开讨论. 以上数据说明, 在非晶态$Cu_{50}Zr_{50}$中存在三种不同的隐含序, 且其中有两种隐含序存在"杂化"现象.

在非晶态$Ni_{50}Al_{50}$中, Ni-Ni和Ni-Al的隐含序中的特征值R_i/R_1 (i = 2, 3, 4, 5)可全部单一地从FCC标准序列中找到对应, 而且它们所对应的特征常数也都完全一致, 这表明Ni-Ni和Ni-Al的PPCF中隐含序是相同的. Al-Al中的隐含序则与上面提到的两组数据不同, 它是一个"杂化"序列, 其中R_i/R_1 (i = 2, 3, 4)的取值都可以在BCC标准序列中找到对应, 而R_5/R_1的取值(约3.11)则更倾向于来自FCC标准序列里的特征常数$\sqrt{10}$. 因此, 在非晶$Ni_{50}Al_{50}$中, 存在两种不同的隐含序, 并且有一种是"杂化"的. 对于非晶态$Ni_{50}Cu_{50}$而言, 情况比较简单, 它的所有PPCF中的隐含序的特征值都可单一地从FCC标准序列中找到对应, 且对应的特征常数完全一致, 说明在非晶态$Ni_{50}Al_{50}$中只存在一种隐含序, 非常类似于单原子金属玻璃中的情形. 最后对非晶态$Cu_{46}Zr_{46}Al_8$做相应的考察发现, 少量Al元素的引入使得体系中的隐含序变得更加复杂, 如表3所列. Zr-Cu, Cu-Cu和Cu-Al的PPCF中的隐含序的特征值都可单一地来源于FCC标准序列, 但它们所对应的特征常数有所不同, 构成三种不同的隐含序. Zr-Al之间的PPCF对应一种来自于BCC标准序列的隐含序. Zr-Zr之间的隐含序具有如上所述的"杂化"现象, 其中R_i/R_1 (i = 2, 3, 5)的取值可认为来自于BCC标准序列, 而中R_4/R_1的取值(约2.43)更加接近于$\sqrt{6}$, 是来自于FCC标准序列里的特征常数.

表3 非晶态CuZr, NiAl, NiCu和CuZrAl中各组偏对关联函数的第一峰峰位和各个对应标度峰的特征值[35]

Table 3. The first peak position R_1 and the scaled peak positions by R_1 in partial PCFs of CuZr, NiAl, NiCu, and CuZrAl metallic glasses obtained from MD simulations[35].

		R_1	R_2/R_1	R_3/R_1	R_4/R_1	R_5/R_1
CuZr	Cu-Cu	2.60	1.70($\sqrt{3}$)	2.10($\sqrt{4}$)	2.83($\sqrt{8}$)	3.67($\sqrt{40/3}$)
	Zr-Zr	3.17	1.65($\sqrt{8/3}$)	1.94($\sqrt{4}$)	2.41($\sqrt{6}$)	3.28($\sqrt{32/3}$)
	Cu-Zr	2.82	1.77($\sqrt{3}$)	2.02($\sqrt{4}$)	2.48($\sqrt{6}$)	3.49($\sqrt{12}$)
NiAl	Ni-Ni	2.39	1.72($\sqrt{3}$)	2.02($\sqrt{4}$)	2.68($\sqrt{7}$)	3.58($\sqrt{13}$)
	Al-Al	2.82	1.67($\sqrt{8/3}$)	2.01($\sqrt{4}$)	2.37($\sqrt{16/3}$)	3.11($\sqrt{10}$)
	Ni-Al	2.46	1.80($\sqrt{3}$)	2.09($\sqrt{4}$)	2.65($\sqrt{7}$)	3.55($\sqrt{13}$)
NiCu	Ni-Ni	2.46	1.76($\sqrt{3}$)	2.00($\sqrt{4}$)	2.65($\sqrt{7}$)	3.46($\sqrt{12}$)
	Cu-Cu	2.52	1.74($\sqrt{3}$)	1.98($\sqrt{4}$)	2.62($\sqrt{7}$)	3.41($\sqrt{12}$)
	Ni-Cu	2.50	1.74($\sqrt{3}$)	1.98($\sqrt{4}$)	2.62($\sqrt{7}$)	3.43($\sqrt{12}$)
CuZrAl	Zr-Zr	3.14	1.66($\sqrt{8/3}$)	1.96($\sqrt{4}$)	2.43($\sqrt{6}$)	3.23($\sqrt{32/3}$)
	Zr-Cu	2.77	1.75($\sqrt{3}$)	2.06($\sqrt{4}$)	2.46($\sqrt{6}$)	3.58($\sqrt{13}$)
	Zr-Al	2.95	1.65($\sqrt{8/3}$)	2.04($\sqrt{4}$)	2.51($\sqrt{19/3}$)	3.42($\sqrt{35/3}$)
	Cu-Cu	2.49	1.75($\sqrt{3}$)	2.2($\sqrt{5}$)	2.89($\sqrt{8}$)	3.88($\sqrt{15}$)
	Cu-Al	2.49	1.81($\sqrt{3}$)	2.24($\sqrt{5}$)	2.94($\sqrt{9}$)	3.13($\sqrt{10}$)

2.4 金属玻璃中的隐含序图谱

基于以上的数据处理和分析可以得知, 在金属玻璃的形成过程中, 某些特定的原子排布方式(隐含序)会逐步建立起来, 并隐藏于体系的PPCF或各种实验衍射数据中, 这些隐含序中所出现的特征值并不是平凡和无规律可循的, 它们往往对应于FCC或BCC标准序列里的某些特征常数.

如果将FCC或BCC标准序列中的特征常数看作是某种原子排列方式的基本结构"基因", 那么FCC 或BCC的标准结构序列便可被认定为是一种标准"基因"谱. 在玻璃形成过程中, 体系继承和表达了来自于标准"基因"谱的某些特定的结构"基因", 这些结构"基因"的排列组合决定着这个体系中所特有的原子排布方式, 这种原子排布规律的一种表示方法就是隐含序, 它可以通过对体系的实验衍射数据进行分析得到. 基于以上的类比假设, 武振伟及其合作者[35] 构建了一张能够更好地表达非晶中的隐含序与标准"基因"谱对应关系的非晶态物质结构"基因"图谱. 如图5所示, FCC和BCC晶格结构所对应的标准"基因"谱分别以短红线和短蓝线来表示构成, 其中每条短线代表FCC或BCC标准序列里的一个结构"基因", 它们之间的相对位置由其对应的标准序列里的特征常数来决定. 对于某种金属玻璃, 其PPCF中的峰位特征值被当成是一种遗传自标准序列的结构"基因", 用彩色柱状标记于相应位置, 颜色与标准"基因"相对应. 从图5可以看出, 单原子金属玻璃从标准"基因"谱中继承了最少种类的结构"基因", 随着体系中化学元素组分的增加, 越来越多不同种类的结构"基因"被遗传到金属玻璃的原子结构当中去. 例如, 在$Cu_{50}Zr_{50}$体系中掺杂少量的Al元素便会导致两种新的隐含序和七种新的结构"基因"在$Cu_{46}Zr_{46}Al_8$体系中出现. 很显然, 不同的金属玻璃具有种类不同的隐含序, 但在组成这些隐含序的结构"基因"中, 某些结构"基因"的出现频次很高, 例如$\sqrt{1}$和$\sqrt{4}$, $\sqrt{1}$总会出现的原因是显而易见的, $\sqrt{4}$总会出现对应着体系具有一定的局域平移对称性. $\sqrt{3}$也相当普遍, 对应一些近等边三角形共边连接式的局域原子构型[36]. 另外, 某些结构"基因"好像从来不会被遗传到金属玻璃当中去, 它们对应FCC标准谱中的$\sqrt{2}$和$\sqrt{11}$, 以及BCC标准谱中的$\sqrt{4/3}$和$\sqrt{11/3}$.

最后需要强调的是, 标准"基因"谱并没有引入完美HCP ($c/a=\sqrt{8/3}$)结构的特征常数, 一是因为完美HCP中的特征常数绝大部分已被包含在FCC和BCC标准序列当中, 二是特定的HCP结构其特征常数依赖于比值c/a, 所以它并不具备FCC或BCC结构那样好的一般性. 表2也给出了金刚石结构中的特征常数, 数据显示, 这些特征常数都已包含在FCC和BCC标准谱当中. 综上所述, FCC和BCC结构所对应的特征常数更加具有一般性来代表结构"基因", 因此适宜用来作为结构的标准"基因"谱.

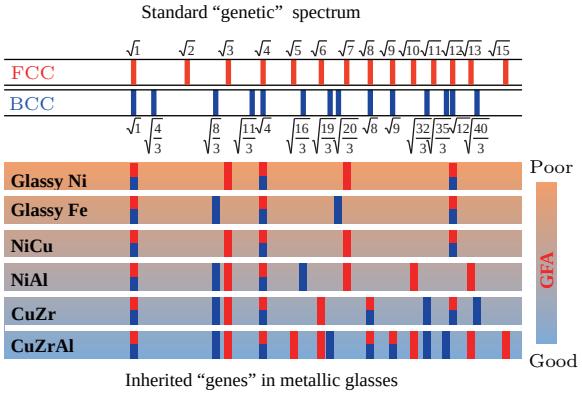


图5 金属玻璃的结构"基因"遗传图谱, 从图中可以清晰地看出各个体系的玻璃形成能力与体系中隐含序的种类多少的关系

Fig. 5. The "genetic map" of hidden orders in metallic glasses. More "gene" sequences are often inherited in metallic glasses, as the number of component increases, so that more different hidden orders are formed. The hidden orders in a metallic glass are closely correlated with the glass-forming ability of the metallic alloy.

3 隐含序与玻璃形成能力

2.4节数据表明, 单原子金属玻璃仅从标准"基因"谱中继承种类较少的结构"基因", 进而形成隐藏在体系原子结构背后的单一隐含序. 对于二元非晶而言, 标准谱中更多的结构"基因"被遗传到了体系当中, 它们不同的组合形式使人们看到了种类繁多的隐含序. 图6给出了非晶$Cu_{50}Zr_{50}$, $Ni_{50}Al_{50}$和$Ni_{50}Cu_{50}$的SPPCF曲线. 在$Cu_{50}Zr_{50}$中三组SPPCF形态各异(图6(a)), 表明体系中Cu-Cu, Cu-Zr和Zr-Zr之间所对应的原子排布方式有着明显不同. 图6(a)非常形象地表现出$Cu_{50}Zr_{50}$中三种不同的隐含拓扑序之间的纠缠, 暗示出体系中原子排列方式上的错综复杂. 而在$Ni_{50}Cu_{50}$中(图6(c)), 情况非常简单, 三组SP-

PCF 曲线重合在了一起, 表明体系中并没有由于不同的隐含拓扑序而导致的原子排布上的纠缠. $Ni_{50}Al_{50}$ 中的状况介于 $Cu_{50}Zr_{50}$ 和 $Ni_{50}Cu_{50}$ 之间. 由于 Ni-Ni 和 Ni-Al 的 PPCF 中遗传有相同的隐含序, 因此它们的 SPPCF 曲线形式上非常类似, 从图 6 (b) 可以看出, 它们都与 Al-Al 之间的 SPPCF 曲线有一定程度上的“纠缠”, 这是因为 Al-Al 之间隐含序区别于另外两组 PPCF 中的隐含序. 以上结果表明, 如果非晶态物质中存在两种或两种以上不相同的隐含序, 那么这些不同的隐含序所对应的原子结构就会出现排列组合方式上的纠缠, 体系中的隐含序种类越多, 其中的纠缠就可能越强烈. 此外, 可以看到金属玻璃中大多数的隐含序所对应的组成结构“基因”都可以单一地从 FCC(或 BCC) 的标准谱中找到, 但对于某些特殊的隐含序, 例如 $Cu_{50}Zr_{50}$ 中的 Cu-Cu 和 Zr-Zr 之间, 所谓“杂化”隐含序的现象时常发生, 意味着这些隐含序中的结构“基因”并不能单一地从 FCC(或 BCC) 的标准谱中找到, 而是混合了来自 FCC 和 BCC 标准谱中的某些特定的结构“基因”. 这些具有“杂化”性质的隐含序, 会使得多组分非晶合金体系中隐含拓扑序的纠缠变得更加复杂.

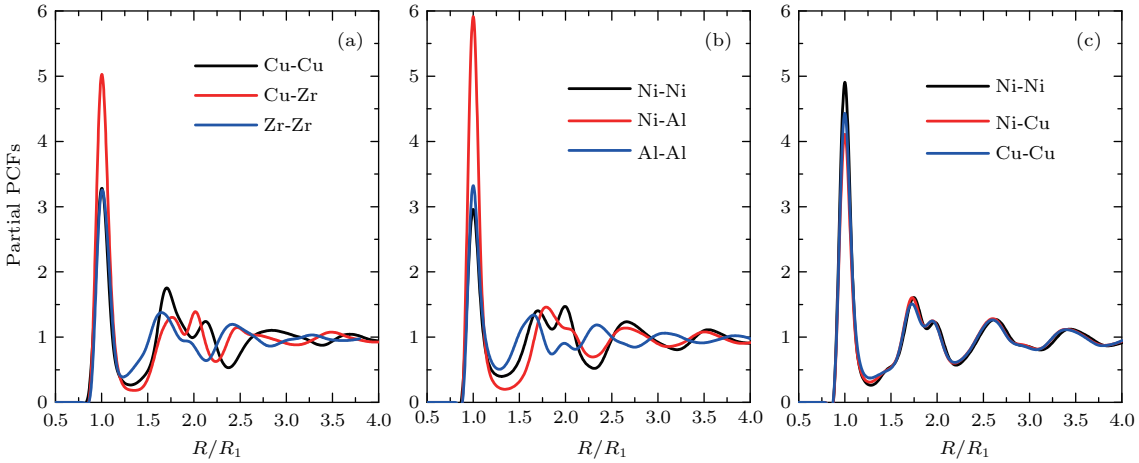


图 6 三组二元金属玻璃的标度偏对关联函数 [35] (a) $Cu_{50}Zr_{50}$ 的各条标度偏对关联函数曲线相互缠绕在一起, 说明体系内部的隐含序在结构上是相互纠缠的; (b) $Ni_{50}Al_{50}$ 中的状况介于 (a) 和 (c) 两者之间; (c) $Ni_{50}Cu_{50}$ 的所有标度偏对关联函数曲线重合, 体系内部隐含序只有一种, 所有该体系中不存在所谓拓扑结构上的纠缠

Fig. 6. The partial PCFs scaled by the first peak position in three binary metallic glasses [35]: (a) In $Cu_{50}Zr_{50}$ metallic glasses the partial PCFs entangle with each other, implying that these hidden orders are entangled topologically; (b) the situation of $Ni_{50}Al_{50}$ metallic glass falls in between $Cu_{50}Zr_{50}$ and $Ni_{50}Cu_{50}$; (c) in $Ni_{50}Cu_{50}$ metallic glass, however, the scaled partial PCFs are almost collapsed together, indicating a very single hidden order, so that there is no order entanglement in this system.

4 隐含序与非晶物性的讨论

非晶态物质与晶体材料之间的结构同源性, 以及非晶态物质中的隐含拓扑序的纠缠, 对于理解玻璃及其玻璃转变方面的某些关键问题, 可能起着至关重要的作用. 隐含序与非晶态物质中原子结构的中程序密切相关. 玻璃与晶体之间的结构同源性提示人们或许可以尝试从晶体的角度来探讨非晶中的一系列重要问题, 例如最近的一项研究结果表明, 金属玻璃与其对应晶体材料在力学性质方面关系密切 [37], 某种程度上也反映出非晶与晶体之间在原子结构层面上的某些相似性.

另一方面, 非晶中隐含拓扑序的纠缠可能与体系的玻璃形成能力 (glass forming ability, GFA) 密切相关. 体系中含有不同种类的隐含序在一定程度上反映了非晶合金中原子排布结构上的几何阻措. 这种隐含序背后复杂的纠缠所导致的中程原子堆垛方式上的高度几何阻挫, 提高了过冷液体阻抗晶化的能力, 从而最终导致了某些金属合金体系具有良好的玻璃形成能力. 这里用 CuZr 和 NiAl 合金来举例说明, 这两者的玻璃形成能力差异很大, 等效晶化速率非常不同 [32], 但两者在液体结构上并不存在某些平均性质上的明显差异 [32], 这使得从常规角度理解二者 GFA 的异同变得非常困难. 然而, 如果从隐含拓扑序的纠缠这个简单的物理图像出发, 二者在玻璃形成能力上的差异可以很自然地得到解释: 在玻璃形成过程中, CuZr

体系比NiAl合金形成了更多的原子排布上的隐含序, 这些隐含拓扑序的纠缠所导致的原子中程结构上的几何阻挫, 最终导致CuZr合金的GFA要优于NiAl合金. 同样的物理图像可以用来解释为什么NiCu合金的GFA如此之差, 如表3所列, 非晶NiCu中只存在一种隐含序, 系统内部也就不会存在隐含拓扑序纠缠所导致的中程原子结构上的几何阻挫, 从而最终导致了NiCu合金较差的GFA. 这一点可以从MD模拟中非常直观地观察到, 因为NiCu合金要使用相对于CuZr或NiAl高得多的降温速率才能得到其非晶态构型. 实验上, 微量掺杂是提高某种金属合金GFA的非常有效的手段[38,39], 例如在CuZr中掺入少量的Al元素可以非常显著地提升体系的GFA, 实验室制备非晶样品的临界尺寸可以从$Cu_{50}Zr_{50}$时的1 mm提升到$Cu_{46}Zr_{46}Al_8$时到8 mm, 掺杂效果非常明显[38,40]. 如果从隐含拓扑序纠缠的角度来对上述现象加以解释, 那么微量掺入Al元素后, 更多的隐含序被引入到体系当中(表3), 隐含序之间复杂的纠缠所导致的高度几何阻挫有效地提升了体系的玻璃形成能力.

迄今为止, 为找到具有更好GFA的金属合金体系, 实验上总结出了一系列的经验规律, 比如具有好的GFA的体系中通常至少含有三种原子尺寸不同的化学元素. 这些经验规律或者混乱原理[41]都可以认为是不同隐含拓扑序之间的纠缠的外在表现, 其中隐含序纠缠是它们的原子结构的起源. 如在上面的讨论中提到的那样, 化学组分的增加一般情况下都会导致系统引入更多的隐含序, 从而更容易产生几何阻挫而抑制系统的晶化. 同样, 系统中各个化学组分之间原子尺寸大小差异较大时, 也会相对更加容易地使体系引入更多的隐含序, 从而增强系统的GFA. 因此隐含拓扑序之间的纠缠是实验上获得具有良好GFA的合金体系的经验规律或混乱原理的结构根源, 这一新的物理图像将为人们寻找具有优异GFA的合金体系提供新的途径.

5 结 论

与晶体材料不同, 非晶态物质的原子排布不具有长程有序性. 虽然已有众多的科学研究揭示出非晶中存在原子结构上的短程序甚至中程序, 但到目前为止非晶态物质中原子排布的本质规律仍然是一个谜, 同时也是凝聚态物理和材料科学领域最基本、最深刻、最有趣的问题之一. 对于晶体材料而言, 其原子结构可以采用现代微观结构分析技术如X射线衍射加以表征和研究. 然而, 这些表征和分析手段对于非晶态物质的结构探究而言却并不是那么的有力, 不同非晶合金的衍射实验数据表面看上去非常类似, 以至于区分不同非晶态物质的微观结构的差异变得非常困难, 但它们的诸多物理性能如强度和韧性有着本质的区别, 它们的热稳定性和GFA也存在很大不同, 这些实验事实都从不同的角度说明了非晶态物质的微观原子结构是千差万别的, 是有待进一步深刻分析和研究的. 因此, 非晶态物质的实验衍射数据背后是否隐含着其微观原子排布的某些规律, 就是一个十分关键和有待进一步研究的问题, 这也是本文的基本出发点之一.

武振伟等[35]采用MD模拟方法, 通过对几种具有代表性的金属玻璃结构的衍射特征峰进行了更加详尽细致地分析后发现, 在这些衍射特征峰的背后隐含着金属玻璃中程序的结构信息, 并由此发展了一种新的表征非晶态物质结构中程序的方法. 对于单原子非晶而言, 隐含的中程序与相应晶体结构的球周期序紧密相关, 表明在玻璃形成过程中, 单原子非晶继承了部分的晶体球周期序, 这也意味着非晶态物质与晶体材料之间存在着非凡的结构同源性. 随着金属玻璃体系中化学组分的增加, 这些中程尺度上的隐含序的种类也会随之增加. 进一步的研究结果还表明, 不同隐含拓扑序之间纠缠的强弱与体系本身的玻璃形成能力之间存在明显的对应关系, 这个发现为金属熔体冷却过程中结构阻挫的形成从而抑制金属熔体的晶化而最终导致非晶态物质的形成提供了一个新的微观结构演化的物理图像, 也为实验上寻找玻璃形成能力强的金属合金体系提供了新的理论思路. 非晶态物质中隐含序的研究为衡量金属合金玻璃形成能力强弱的经验规律——混乱原理提供了微观结构上的理解, 同时为进一步深入认识和理解非晶态材料衍射数据所隐含的微观结构信息提供了新的分析思路和方法.

参考文献

[1] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1611

[2] Yavari A R 2006 *Nature* **439** 405
[3] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
[4] Gaskell P H 1978 *Nature* **276** 484
[5] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
[6] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
[7] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30
[8] Li M, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
[9] Liu X J, Xu Y, Hui X, Lu Z P, Li F, Chen G L, Lu J, Liu C T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 155501
[10] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, Wang L, Yang W, Jiang J Z, Mao W L, Mao H K 2011 *Science* **332** 1404
[11] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
[12] Pan S P, Qin J Y, Wang W M, Gu T K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 092201
[13] Zallen R 1983 *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley Online Library)
[14] Luborsky F 1983 *Amorphous Metallic Alloys* (London, UK: Butterworth and Co (Publishers))
[15] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **215** 43
[16] Nelson D R 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5515
[17] Watson R E, Bennett L H 1983 *Scripta Metall.* **17** 827
[18] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1297
[19] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
[20] Leocmach M, Tanaka H 2012 *Nat. Commun.* **3** 974
[21] Tanaka H, Kawasaki T, Shintani H, Watanabe K 2010 *Nat. Mater.* **9** 324
[22] Tanaka H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 3385
[23] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. R* **74** 71
[24] Schneider S, Thiyagarajan P, Johnson W L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 493
[25] Mattern N, Kühn U, Hermann H, Ehrenberg H, Neuefeind J, Eckert J 2002 *Acta Mater.* **50** 305
[26] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506
[27] Dimiduk D M, Woodward C, LeSar R, Uchic M D 2006 *Science* **312** 1188
[28] Chen M, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502
[29] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
[30] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
[31] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
[32] Tang C, Harrowell P 2013 *Nat. Mater.* **12** 507
[33] Suryanarayana C, Seki I, Inoue A 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 355
[34] Lee S W, Huh M Y, Fleury E, Lee J C 2006 *Acta Mater.* **54** 349
[35] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6035
[36] Bennett C H 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2727
[37] Makarov A S, Khonik V A, Mitrofanov Y P, Granato A V, Joncich D M, Khonik S V 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 091908
[38] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540
[39] Lu Z P, Liu C T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3965
[40] Yu H B, Wang W H, Bai H Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 081902
[41] Greer A L 1993 *Nature* **366** 303

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Inherited structure of amorphous matter*

Wu Zhen-Wei[1)†] Li Mao-Zhi[2)] Xu Li-Mei[1)] Wang Wei-Hua[3)]

1) (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

3) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 11 July 2017)

Abstract

The inherent atomic packing mode of glassy solid is still one of the most interesting and fundamental problems in condensed-matter physics and material science. Although significant progress has been made and provided insights into the atomic-level structure and short-to-medium-range order in glass, the way of leading to the medium-range order is still unclear. Does a universal rule exist in nature to construct a glass structure as what has been discovered for crystals? Is there any connection between glassy and crystalline structures? If so, what does the connection look like and how is the connection related to the properties of the glassy solids? A glassy state is usually obtained through supercooling a liquid fast enough to avoid crystallization. The amorphous nature of glassy solid is experimentally ascertained by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy or selected area electron diffraction (SAED). Almost all kinds of glassy solids exhibit similar maze-like SAED patterns without any local lattice fringes and broad diffraction maximum characteristics in XRD data. However, the glassy solids are inherently different in atomic-level structure, demonstrated by their different response behaviors under certain conditions, for example, the diverse annealing-precipitated crystalline-phases, the distinct mechanical strengths and ductilities, and the different thermal stabilities against crystallization. Unfortunately, such a difference in inherent structure among glassy solids cannot be easily differentiated from a trivial analysis of the experimental diffraction data. However, the diffraction data such as structure factors or pair correlation functions (PCFs) are not as trivial as they look like. On the contrary, some studies have demonstrated that plenty of structural information is hidden behind the data of structure factors or PCFs, for example, global packing containing both spherical-periodic order and local translational symmetry has been revealed by analyzing PCFs of many metallic glasses. A fractal nature of medium-range order in metallic glassis also found by examining the relationships between the first peak positions in structure factors and atomic molar volumes in many metallic glasses. In fact, the oscillation in the structure factor or PCF is an indication that a certain order does exist in amorphous solid. Therefore, a more careful scrutiny of the diffraction data is desired to gain a more in-depth insight into the glassy structure features and find a clue to unveil the natures of the inherent structures in different glasses. In this paper, we briefly review the recent molecular dynamics simulation results that the distinct hidden orders of atomic packing formula in medium range in these pure glassy solids are unveiled to be inherited from bcc order in glassy Fe and fcc order in glassy Ni, respectively, reflecting nontrivial structural homology between glassy and crystalline solids. By analyzing the partial PCFs of three two-component metallic glasses of CuZr, NiAl, and NiCu which are similar but have distinct glass-forming ability via

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856801), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11525520, 51631003), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2017M610687).

† Corresponding author. E-mail: zwwu@pku.edu.cn

MD simulations, very different hidden orders are observed in each individual system, indicating that the hidden orders are more complex in multicomponent metallic glasses. The different hidden orders in a multicomponent metallic glass may be entangled topologically. More different hidden orders lead to more complex topological entanglement. Further analysis indicates that the formation of the hidden orders during cooling and their topological entanglement produces the geometrical frustration against crystallization and is closely correlated with the glass-forming ability of metallic alloys. A "genetic map" of hidden orders in metallic glass is finally constructed, which provides new insights into the structural properties and structure-property relationships in metallic glass-forming liquids and glasses.

Keywords: amorphous solid, metallic glass, inherited structure

PACS: 64.70.pe, 81.05.Kf, 61.43.Bn **DOI:** 10.7498/aps.66.176405

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶纤维的制备和力学行为

易军

Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers

Yi Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 178102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.178102
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178102
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

非晶合金的离子辐照效应
Ion irradiation of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 178101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101

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

$Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12)块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究
Study of $Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation
物理学报.2014, 63(11): 118101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101

通过AC-HVAF方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析
Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray
物理学报.2014, 63(7): 078101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系
Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses
物理学报.2014, 63(5): 058101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101

专辑: 非晶物理研究进展

非晶纤维的制备和力学行为*

易军†

(上海大学材料研究所, 微结构重点实验室, 上海 200444)

(2017 年 5 月 31 日收到; 2017 年 7 月 5 日收到修改稿)

将块体材料制备成微纳米纤维时, 其力学性能会得到进一步的提高, 甚至具备块体材料所没有的力学行为. 非晶态材料可经过熔体拉丝一次性成型而得到所需尺寸的均匀纤维, 纤维表面质量好, 其制备过程相对简单且节能. 由于非晶材料短程有序、长程无序的结构, 具备优异的力学性能, 所以非晶纤维有着广泛的应用前景和基础研究价值. 本文对能制备成非晶纤维且有优异力学性能的材料做了简单介绍, 对非晶纤维的制备方法及其成型物理机制、非晶纤维的力学行为及其物理机制进行了综述, 最后总结了非晶纤维的制备和力学行为的研究中存在的问题, 对非晶纤维的发展前景做了展望.

关键词: 非晶纤维, 过冷液相区, 熔体拉丝, 力学性能

PACS: 81.05.kf, 61.43.Dq, 81.16.–c, 62.20.F– **DOI:** 10.7498/aps.66.178102

1 引 言

非晶态材料的原子排列短程有序而长程无序, 与长程有序的晶体材料相比, 在结构上具有各向同性、无晶界和位错等缺陷, 因而具有很多优异的力学性能, 如高强度、高韧度、高耐磨性、高弹性极限和高疲劳强度[1−3]等. 非晶纤维作为非晶材料的一种特殊的形态, 传承了非晶材料的优异性能, 这些能制备成非晶纤维的高力学性能的非晶材料主要包括非晶合金和氧化物玻璃. 其他非晶纤维还有非晶半导体纤维[4]和非晶态高分子纤维[5], 这些纤维具备优异的功能特性, 而力学性能并不突出, 所以它们的力学行为不在本文的讨论范围之内.

非晶态合金是一种新型的非晶态固体. 通过熔体快冷法制备非晶合金始于 1960 年, Duwez 等[6]成功制备出 Au-Si 非晶合金. Chen 和 Turnbull[7]证实了非晶合金像氧化物玻璃一样存在玻璃转变, 并证实非晶合金在其过冷液相区黏度随温度连续变化. 但由于当时研发的非晶合金过冷液相区太窄, 在黏度下降到可热塑性成型的范围之前就开始晶化. 直到块体非晶合金被开发出来之后, 人们才开始看到非晶合金热塑性成型的希望[8]. 日本科学家首先对钯基非晶合金进行热塑性成型并成功制备了微尺度齿轮[9]. 2009 年开始, 具备高热塑性成型能力的非晶合金被用于制备微纳米尺度的非晶合金纤维[10−12].

氧化物玻璃, 如石英玻璃, 是人类最早开始使用的非晶材料之一[13]. 氧化物玻璃在人类发展历史上起到了非常重要的作用——拓展了人类的视野, 使人类能够观察到更宏观和更微观的世界, 进而投入到科学研究之中[14]. 到目前为止, 人类已经研发出了很多具备优异的力学性能和功能特性的氧化物玻璃, 主要包括钢化玻璃、颜色玻璃、节能玻璃、光致或电致变色玻璃、太阳能光伏玻璃、导电玻璃、薄膜晶体管玻璃和激光玻璃[15]等. 氧化物玻璃性能稳定, 具备很强的热塑性成型能力[16]. 氧化物玻璃纤维传承了氧化物玻璃优异的力学性能, 尤其是其高强度以及高比强度[1].

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFB0700203) 和国家自然科学基金 (批准号: 51501106) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jxy305@gmail.com

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

2 非晶纤维的制备

从成型机理上看, 非晶纤维的主要制备方法分为两大类: 一类是过冷液体拉丝法, 一类是熔体快冷法. 非晶态材料不具备固定的熔点和凝固点, 在过冷液相区内其黏度会随温度的变化而逐渐变化[17]. 而晶体材料的凝固或熔化是一级相变, 在这两种相变过程中黏度会发生不连续的剧烈突变. 所以非晶材料可以在其过冷液相区中一次性拉丝成型制备成纤维, 而晶态纤维则不可以通过这种方法制备, 这种方法就是过冷液体拉丝法. 而熔体快冷法是经过快速冷却将纤维状的液体快速凝固而形成非晶纤维. 非晶纤维还可以用其他方法制备, 如下面将要介绍的溶胶-凝胶法、气相沉积法等.

非晶纤维的制备工艺和设备不仅和成型原理相关, 与成分体系有更强的关联性. 非晶纤维的制备是从氧化物玻璃纤维的制备开始的, 而非晶合金由于其形成能力相对较低, 高温下易氧化, 热塑性成型能力相对较差, 因此其纤维的制备不能照搬制备氧化物纤维的工艺和设备. 下面按照成分体系对非晶纤维制备工艺和设备进行介绍.

2.1 氧化物玻璃纤维的制备

氧化物玻璃纤维的制备工艺已经很成熟, 而且已经大规模应用于工业生产. 氧化物玻璃纤维分为短玻璃纤维、连续玻璃纤维和光纤. 这三种纤维的制备原理都是过冷液体拉丝成型. 但其制备工艺和设备大不相同. 短玻璃纤维的制备采用的是旋转吹制法[1], 熔融的玻璃被倒入一个旋转的表面有很多孔的圆柱形容器中, 离心力将熔融的玻璃丝从这些孔中甩出, 熔体在高速气流的冲击下形成短玻璃丝. 连续玻璃纤维的制备方法主要有两种: 坩埚拉丝法和池窑拉丝法[18,19]. 坩埚拉丝法是原料在熔炼炉中熔融后流入造球机制备成玻璃球, 这些玻璃球再被送到坩埚中进行熔化拉丝. 池窑拉丝法省略了制球这一步, 熔炼炉中熔化了的玻璃直接流入拉丝炉中进行拉丝. 该工艺降低了能耗和成本, 也提高了生产效率. 这两种方法的拉丝过程基本一致, 当熔体玻璃从坩埚或拉丝炉的漏板上的成百上千的孔中借助自重流出来之后, 在绕丝筒的拉力作用下被拉制成纤维, 绕丝之前玻璃纤维被收集成束. 为了避免玻璃纤维之间的相互摩擦而造成的损伤, 玻璃纤维在被收集成束之前需要上浆, 在玻璃纤维上形成一层薄膜, 起到润滑作用. 而在上述工艺过程中熔体玻璃在高温下与炉壁和难熔金属接触容易引入杂质, 不能用来制备高纯 SiO_2 非晶纤维, 而且高纯 SiO_2 的可过冷液体拉丝温区高达 1800 °C, 所以高纯 SiO_2 非晶纤维的制备工艺与设备与上述的不同[1,19]. SiO_2 非晶纤维的制备需要高纯 SiO_2 预制玻璃管, 这些预制玻璃管是用气相沉积法制备的, 因为气相沉积法能获得高纯的原材料. 预制玻璃管制备好之后, 在拉丝塔 (如图 1) 顶的高温炉中将其加热至其过冷液相区并拉制丝头, 将丝头缠绕在自动控制的机械绕丝系统中, 自动控制系统通过自动检测纤维的直径并将信息反馈到绕丝系统和加热系统以保持纤维的均匀性[1,20]. 成熟的氧化物玻璃纤维制备工艺为其他材料非晶纤维的制备提供了重要参考. 除了用过冷液体拉丝法之外, 高纯 SiO_2 纤维还可以用溶胶-凝胶法制备. 该方法是在溶液中进行水解和聚合反应生成线型聚合物, 形成可拉丝的牛顿流体, 通过 800 °C 加热拉制的丝转变成玻璃纤维. 这种方法虽然能在较低的温度下制备高纯 SiO_2 玻璃纤维, 但由于所制备的玻璃纤维强度只有 800 MPa, 而过冷液体拉丝法制备的 SiO_2 玻璃纤维的强度高达 5900 MPa, 所以溶胶-凝胶法并没有在工业应用上受到重视[1]. 从 1998 年

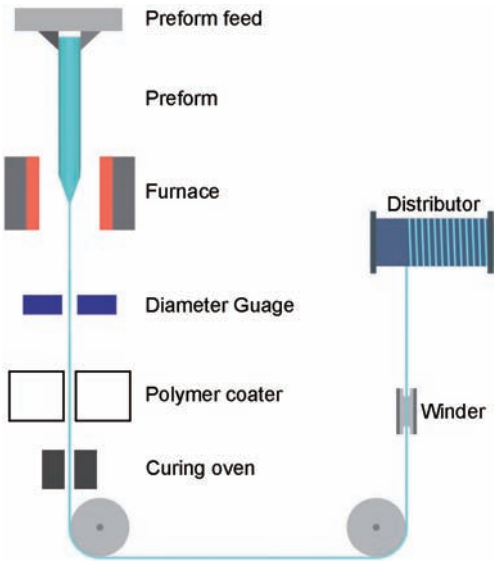


图 1 一种氧化物纤维的熔体拉丝制备工艺示意图

Fig. 1. Schematic illustration of a fabrication technique for silica fibers.

Yu 等[21] 用激光烧蚀法制备出 15 nm 直径的 SiO_2 玻璃纤维之后, 纳米 SiO_2 玻璃纤维引起了人们广泛的研究兴趣. 随后, 人们用溶胶-凝胶法[22]、热蒸发法[23]、化学气相沉积[24] 等方法来制备纳米尺度的 SiO_2 玻璃纤维. 这些方法制备的纳米 SiO_2 玻璃纤维都是在化学反应的过程中获得的, 在这里不具体讨论. 这些纳米 SiO_2 玻璃纤维性能优异[21,25], 目前人们的兴趣在基础研究方面, 工程应用还有待进一步的研究.

2.2 非晶合金纤维的制备

非晶合金纤维的制备方法不如氧化物玻璃纤维的制备方法多, 目前所有制备非晶合金纤维的方法都可归结为熔体快冷法和热塑性成型法两类. 目前的熔体快冷法只能用来制备微米尺度的非晶合金纤维, 而热塑性成型法主要用于纳米尺度非晶合金纤维的制备, 只有个别热塑性成型法能制备跨微纳米尺度的非晶合金纤维.

2.2.1 微米尺度非晶合金纤维的制备

在块体非晶合金研发出来之前, 非晶合金主要是以条带的形态存在, 而且过冷液相区很窄, 所以这些非晶合金不能在过冷液相区用熔体拉丝的方法制备. 然而非晶合金具备很多优异的力学和功能特性, 纤维这一特殊的材料形态能够拓展非晶合金的应用. 所以, 人们研发了一些新方法来制备非晶合金纤维, 主要包括水纺法[26]、泰勒法[27] 和熔体甩丝法[28], 如图 2 所示, 所有这些方法都只能制备微米尺度的非晶纤维. 这些制备非晶合金纤维的方法各有利弊. 如图 2 (b) 所示, 水纺法制备的非晶合金纤维不均匀, 表面粗糙, 且由于金属熔体在高温下与冷却液发生反应而氧化. 该方法的另一个缺点是它不能连续制备非晶合金纤维. 图 2 (c) 所示的熔体甩丝法能够连续地制备非晶合金纤维, 但收丝工艺目前不太成熟, 且从丝的横截面 (如图 2 (d) 所示) 可以看出该方法制备的非晶合金纤维表面有一个 V 形的小槽. 泰勒法也能够连续地制备非晶合金纤维, 但这种方法也有一些固有的缺陷: 非晶合金的熔点必须低于玻璃包覆层的玻璃转变温度; 所制备的非晶合金与包覆层玻璃的热膨胀系数必须相近; 所制备的非晶合金在高温下不能与玻璃包覆层发生化学反应; 液态合金必须能润湿玻璃包覆层, 否则液态合金就不会填充在微玻璃管里面; 玻璃包覆层较难去除.

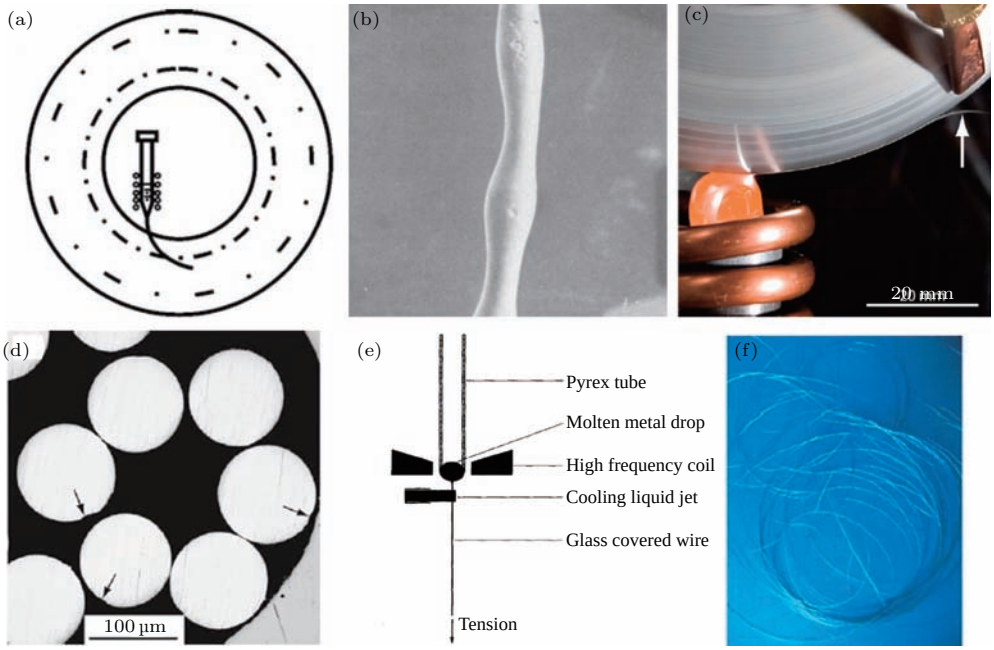


图 2 微尺度非晶合金纤维的制备方法 (a) 水纺法[26]; (b) 用水纺法制备的 Fe 基非晶合金纤维[26]; (c) 熔体甩丝法[29]; (d) 用熔体甩丝法制备的 Mg 基非晶合金纤维[29]; (e) 泰勒法[27]; (f) 用泰勒法制备的玻璃包覆非晶合金纤维[27]

Fig. 2. Fabrication methods for microscale amorphous alloy fibers: (a) In-rotating-water spinning method[26]; (b) a Fe-based amorphous alloy fiber fabricated by using in-rotating-water spinning method[26]; (c) melt-extraction technique[29]; (d) Mg-based amorphous alloy fibers fabricated by using melt-extraction technique[29]; (e) Taylor method[27]; (f) a continuous silica glass coated amorphous alloy fiber fabricated by using Taylor method[27].

2.2.2 纳米尺度非晶合金纤维的制备

在块体非晶合金的断裂行为研究中, 日本东北大学Nakayama等[30]偶然发现直径为10 nm的非晶合金纤维这种亚稳材料能够在室温下稳定存在, 从此人们开始了纳米尺度非晶合金纤维制备方法的探索. 耶鲁大学的Kumar等[10]用Al_2O_3纳米孔模具在非晶合金的过冷液相区进行压印, 首次成功的制备出直径从13 nm到几百纳米的非晶合金纤维, 如图3 (a)和图3 (b)所示. 该方法制备的非晶合金纤维长径比有限, 在制备过程中纤维被氧化而力学性能较差[31]、非晶合金纤维与模具接触而使其表面较粗糙. 日本东北大学的Nakayama等[11]用如图3 (c)所示的快速拉丝法将非晶合金条带加热至其过冷液相区, 并在砝码的重力作用下拉制成纳米尺度的非晶合金纤维. 这种方法制备的非晶合金纤维相对其他材料的纳米尺度的纤维尺寸较均匀, 表面光滑而无氧化, 最小直径可达40 nm. 但该方法存在制丝的成功率较低、尺寸不可控且无法连续拉丝等缺点. Yi等[12]发明了过冷液体拉丝法, 如图3 (e)所示, 将一非晶合金棒加热到过冷液相区, 然后在牵引力的作用下将过冷液体拉制成非晶合金丝. 该方法能制备的非晶合金纤维直径范围是50 nm—200 μm, 均匀且表面光滑, 尺寸可控. 该方法与图1中的方法类似, 但是由于非晶合金在其过冷液相区容易氧化而发生晶化, 所以非晶合金的熔体拉丝制备只能在惰性气体环境下进行. 这种制备方法无自动控制系统, 有待进一步改进, 以推进非晶合金纤维的工业生产和实际应用. 日本东北大学Nakayama等用气雾化法制备了非晶合金纤维, 如图3 (g)和图3 (h)所示, 这种方法的特点在于能大量制备微纳米尺度的非晶合金纤维. 气雾化方法也属于过冷液体拉丝法, 但由于过冷液体在加热和冷却过程中的不对称性[32], 该方法在过冷液体冷却的过程中能制备热塑性纤维形成能力较低的合金成分体系. 该方法制备的非晶纤维尺寸范围在50 nm—2 μm之间, 且不可控, 所制备的非晶纤维很难用微加工手段操控进而进行性能表征和器件制备.

2.3 非晶纤维的形成机理

如上所述, 制备非晶材料纤维的方法可分为两种: 一种是熔体快冷, 一种是过冷液相区热塑性成型. 熔体快冷制备非晶纤维的物理过程主要分为两步: 第一步是使熔体形成纤维状, 如上述水纺法是用气压将金属熔体从圆孔喷嘴喷出形成纤维熔体,

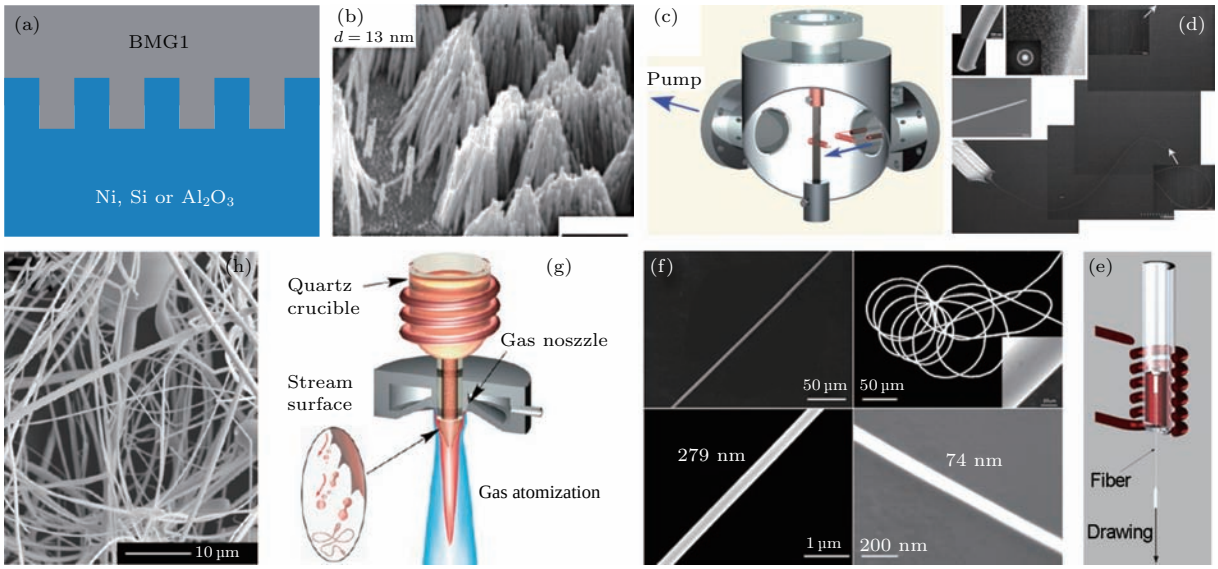


图3 纳米尺度非晶合金纤维的制备方法 (a) 纳米模压法[10]; (b) 用纳米模压法制备的纳米非晶合金纤维[10]; (c) 快速拉丝法[11]; (d) 用快速拉丝法制备的纳米非晶合金纤维[11]; (e) 过冷液体拉丝法[12]; (f) 用过冷液体拉丝法制备的微纳米尺度的金属玻璃纤维[12]; (g) 气雾化法[33]; (h) 用气雾化法制备的微纳米尺度非晶纤维[33]

Fig. 3. Fabrication techniques for nanoscale amorphous alloy fibers: (a) Nanomoulding technique[10]; (b) nanoscale amorphous alloy fibers fabricated by using nanomoulding technique[10]; (c) fast drawing method[11]; (d) nanoscale amorphous alloy fibers fabricated by using fast drawing method[11]; (e) supercooled liquid drawing technique[12]; (f) micro- and nanoscale amorphous alloy fibers fabricated by using supercooled liquid drawing technique[12]; (g) gas atomization method[33]; (h) micro- and nanoscale amorphous alloy fibers fabricated by using gas atomization method[33].

泰勒法是把玻璃包覆层拉成细丝从而使里面的金属熔体形成纤维状, 而熔体甩丝法是用金属刀刃将纤维状金属熔体从熔池中抽出; 第二步就是使纤维状的熔体快速冷却, 在冷却过程中熔体能否形成非晶主要取决于熔体的非晶形成能力.

大部分非晶纤维都是在过冷液相区通过热塑性成型制备的, 只有用这种方法才能制备出高精度的非晶纤维, 如光纤. 但是, 并不是每一种非晶材料在其过冷液相区都能用热塑性成型法制备成非晶纤维, 这是因为有很多非晶材料在其过冷液相区的黏度达到可以拉丝成型的范围前已经开始晶化. 所以Yi等[12]根据过冷液液体黏度随温度变化的规律[34,35]提出了评估不同非晶材料过冷液体纤维成型能力的物理参数:

$$f = m\frac{\Delta T_x}{T_x}, \tag{1}$$

其中m是过冷液体的脆性系数; ΔT_x是过冷液相区的宽度, 也就是晶化温度T_x与玻璃转变温度$T_{\rm g}$的差. 实验研究结果表明, 当该参数大于5时非晶材料才能通过如图3 (e)所示的过冷液体拉丝工艺制备成非晶纤维, 而且f值越大, 非晶材料的纤维形成能力越强. 该参数能准确地评估不同非晶材料的热塑性纤维形成能力, 为开发具有高热塑性纤维形成能力的新材料提供了重要参考.

无论是熔体快冷还是热塑性成型过程中, 熔体或过冷液体都要形成线状. 而这种熔体或过冷液体线在一定条件下会断裂而不会无限长[36]. 日本东北大学的Nakayama等[33]提出了预测非晶纤维长径比的经验公式:

$$L/d = \frac{V\eta_0 \exp\left[{\rm d}D^*T_0/(T-T_0)\right]}{k_\gamma V_{\rm m}^{-\frac{2}{3}}(T_{\rm c}-T)}, \tag{2}$$

其中L为纤维的长度, d为纤维的直径, V是拉丝速度, T是绝对温度, η_0为无限高温下液体的黏度, D^*是反应过冷液体的脆性系数的参数, T_0是Volgel-Fulcher温度, k_γ是Eötvös'常数, $V_{\rm m}$是摩尔体积, $T_{\rm c}$是表面张力为零的临界温度. 该公式对熔体拉丝工艺有非常重要的参考意义.

3 非晶纤维的力学行为

材料的力学行为与化学键之间存在必然的联系[37], 共价键的键能较高且无方向性, 使得氧化物玻璃材料不易产生塑性变形而强度很高[1], 金属键方向的属性使得非晶合金在变形的过程中更容易产生剪切转变[38]. 不仅化学键对材料的力学性能有影响, 而且由于力学行为有很多特征尺度, 使得这两种材料在不同尺度下有不同的力学行为.

3.1 非晶合金纤维的力学行为

由于非晶合金的力学行为有很多特征尺度, 如图4所示, 在每一个特征尺度下, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}B_{22.5}$非晶合金(Vit1)的力学行为都会发生变化[39,40]. 随着尺寸的减小, Vit1的塑性会越来越好. 样品尺度在小于每一个特征尺度时, 变形模式会发生明显的变化. 如上所述, 目前

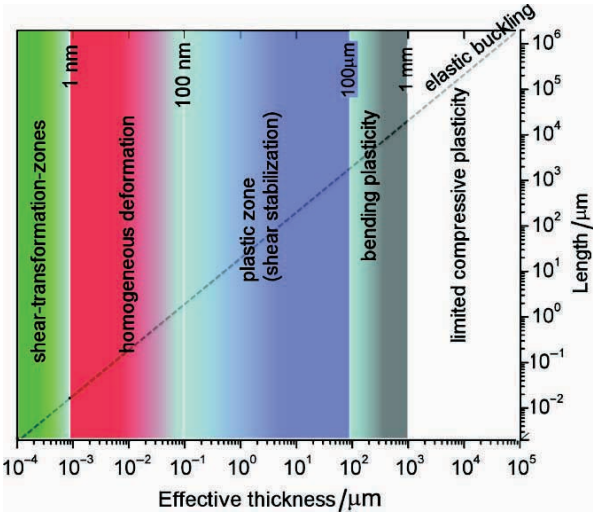


图4 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$非晶合金的尺寸效应[39] 当该合金样品尺寸大于1 mm时, 具有压缩塑性而无弯曲和拉伸塑性; 当尺寸小于1 mm时, 开始有弯曲塑性; 当样品尺寸比塑性区的尺寸还小时, 剪切带会更稳定, 但仍然没有拉伸塑性; 当样品的尺寸小于100 nm时, 开始有均匀的拉伸塑性; 当样品的尺寸比剪切转变区(shear transformation zone, STZ)还小时, 该合金样品再也不能通过STZ进行变形, 所以当样品的尺寸在10 nm左右时, $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$非晶合金的形变阻力会更大

Fig. 4. Mechanical behavior size effect in $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ amorphous alloy[39]: Specimen with sample thickness larger than 1 mm exhibits compressive plasticity but no bending and tension plasticity; the bending plasticity can be significantly enhanced when the specimen thickness decreases below 1 mm; the dynamics of shear banding becomes stabilized when the specimen size decreases below the size of plastic zone; shear banding to homogeneous plastic deformation transformation happens around 100 nm; below the size of STZ, deformation is no longer mediated by STZ. Therefore, increasing deformation resistance can be expected on a length scale below 10 nm.

所能制备的非晶合金纤维的直径范围是13 nm—200 μm, 跨越4个数量级的尺度范围, 在这个尺度范围内, 非晶合金纤维的力学行为有丰富的变化.

水纺法制备的非晶合金纤维的直径在80—250 μm之间, 虽然没有拉伸塑性, 但具有很好的弯曲塑性[26], 熔体甩丝法[41]和过冷液体拉丝法[12]制备的相当尺寸的非晶合金纤维也具备弯曲塑性, 尺寸越小, 弯曲塑性越大, 如图5 (a)所示. 而图5 (b)解释了弯曲塑性尺寸效应的物理机制, 即随着样品尺寸的减小, 剪切带的间距减小, 使每个剪切带的剪切滑移量也减小而更不容易开裂[42]. 虽然如此, 微尺度非晶合金纤维还是没有拉伸塑性[12,41]. 然而, 哈尔滨工业大学Wang等[43]用冷拉拔的方法引入表面残余应力, 将Co基微尺度非晶合金纤维的拉伸塑性提高到了1.09%, 且断裂强度高达4320 MPa.

如图4所示, 当非晶合金纤维的尺寸小到纳米尺度时应该会有均匀的拉伸塑性, 然而上述纳米模压法制备的纳米尺度非晶合金纤维虽然强度比块体材料的高[31], 但由于表面不光滑且在制备过程中有氧化, 在拉伸载荷下并没有均匀的塑性流变.

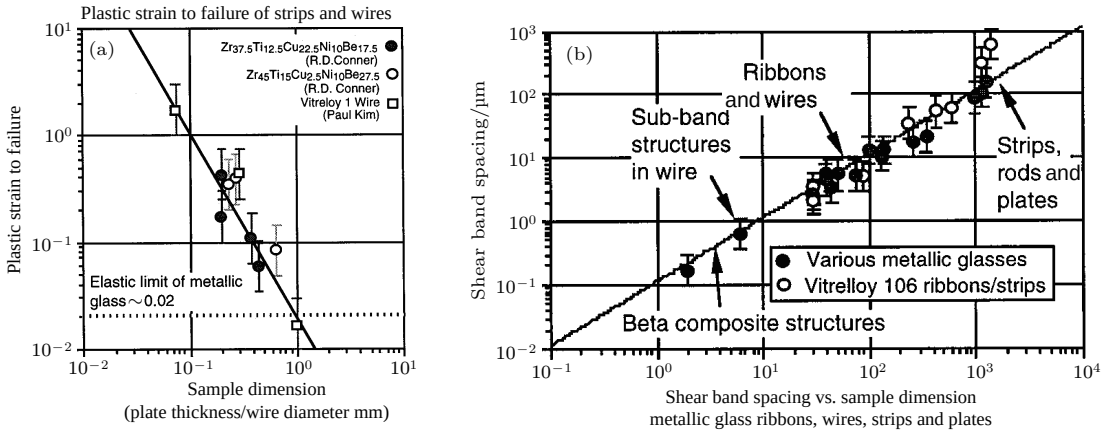


图5 微米尺度非晶合金的弯曲塑性的尺寸效应[42] (a) 微尺度非晶合金尺寸与弯曲塑性的关系; (b) 微尺度非晶合金尺寸与剪切带间距的关系

Fig. 5. Bending plasticity size effect of microscale amorphous alloys[42]: (a) The relationship between size and bending ductility of microscale amorphous alloys; (b) the relationship between size and shear band spacing of microscale amorphous alloys.

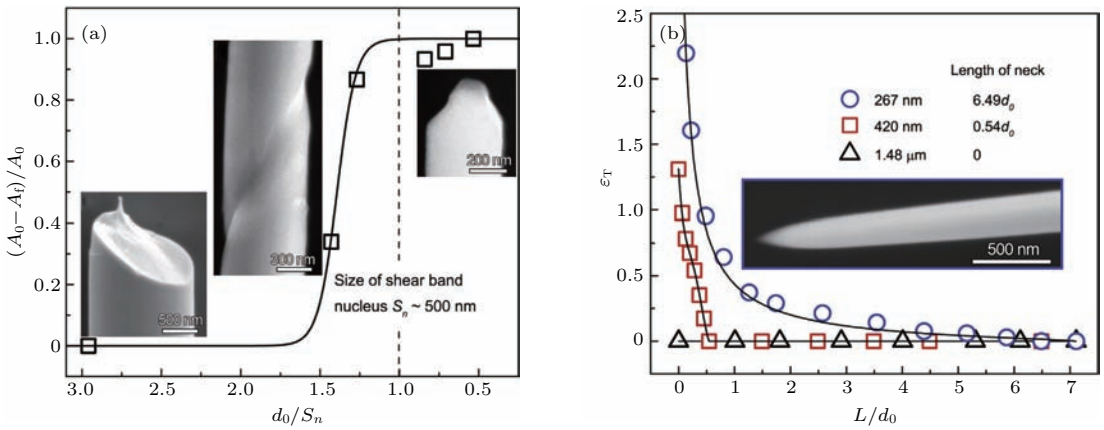


图6 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶纤维从灾难性剪切断裂到韧性颈缩的本征转变[44] (a) 断面收缩率$(A_0-A_f)/A_0$(其中A_0是非晶纤维变形前的横截面面积, A_f是拉升断裂后断面的横截面面积)与被剪切带预存核尺寸S_n约化的纤维初始直径d_0之间的关系; (b) 颈缩的真实应变

Fig. 6. Intrinsic transition from catastrophic shear fracture to ductile necking of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ amorphous fiber[44]: (a) Relationship between the reduction area $(A_0-A_f)/A_0$ (A_0 is the cross section area of amorphous alloy fibers before deformation, A_f is the cross section area of fractured amorphous alloy fibers) and diameter of the wire before deformation d_0 normalized by the shear band nucleus size S_n; (b) true strain at neck.

所以这并不是非晶合金本征的尺寸效应. 图3(e)所示的过冷液体拉丝法所制备的微纳米非晶合金纤维的尺度跨4个数量级, 表面质量好且均匀, 是研究非晶合金本征尺寸效应的模型材料. Yi等[44]在排除制备和表征过程中影响非晶合金纤维本征力学行为外在因素的情况下, 发现室温下$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶纤维在剪切带预存核尺寸(500 nm)附近发生拉伸, 使非均匀剪切变形向均匀塑性变形转变, 如图6(a)所示, 而颈缩处的真实应变随纤维直径的减小而迅速提升. 这一实验结果证实了剪切带预存核的大小是非晶合金从非均匀流变到均匀流变转变的临界尺寸这一理论预测[45,46].

Yi等[44]基于这些实验结果和Argon[38,47]与Schuh等[46]的剪切转变模型, 从理论上解释了这一韧脆转变以及纳米尺度非晶合金纤维室温均匀塑性流变的物理起源. 根据Argon的剪切转变理论, 激发剪切转变(catalyzed shear transformation, CST)的局部应力和应变场不同于孤立的剪切转变(isolated shear transformation, IST), 因为IST是在样品中原有的自由体积周围进行的, 而CST发生在局部剪涨周围[38,47]. CST的屈服剪切应力τ'比IST的屈服剪切应力τ_0要大[38,46]. 根据协同剪切模型, 一个ST的屈服剪切应力$\tau_c = \pi\phi_0/(4\gamma_c)$, 其中$\gamma_c$是一个ST的屈服应变, ST的能垒$\phi_0 = (8/\pi^2)\mu\gamma_c^2$, 其中$\mu$是剪切模量[48]. 所以$\tau_c = 2\mu\gamma_c/\pi = \sigma_y/\pi$, 其中$\sigma_y$是屈服强度. 由此看来, 一个ST的屈服应力与屈服强度成正比. 所以$\tau'_0/\tau_0 = \sigma_I/\sigma_0$, 其中$\sigma_I$是纳米纤维的屈服强度, σ_0是块体材料的屈服强度. 因为$\sigma_I^2 - \sigma_0^2 = \Psi/d$($\Psi$是与杨氏模量和剪切带能量密度相关的一个材料常数, d是非晶合金纤维的直径)[49], 所以

$$\tau'_0 = \tau_0(1 + \Psi/d\sigma_0^2)^{1/2}. \tag{3}$$

CST会使其邻近的发生过剪切转变的区域内的原子重排, 这种重排会释放剪切转变引起的应变. CST的平均局部剪切应变为

$$\gamma'_0 = \frac{1}{2}\gamma_0, \tag{4}$$

其中γ_0是IST的局部剪切应变. 根据ST理论[46,47], CST的亥姆霍兹自由能为

$$\Delta F'_0 = \left[\frac{7-5\nu}{30(1-\nu)} + \frac{2(1+\nu)}{9(1-\nu)}\beta^2 + \frac{1}{2\gamma'_0}\cdot\frac{\tau'_0}{\mu}\right] \times \mu\cdot\gamma'^2_0\cdot\Omega_f, \tag{5}$$

其中ν是柏松比, β是剪涨因子(非晶合金的剪涨因子为1[47]), T是绝对温度, $\Omega_f = \frac{4}{3}\pi(2.5D)^3$是ST的体积, D是最近邻原子的间距对应径向分布函数第一峰的位置[38]. 非晶合金样品在剪切应力的作用下多个ST叠加引起的应变速率为

$$\dot{\gamma} = \alpha_0\gamma'_0\nu_G\cdot\exp\left(-\frac{\Delta F'_0}{kT}\right) \times \sinh\left(\frac{\tau\gamma'_0\Omega_f}{kT}\right), \tag{6}$$

其中k是玻尔兹曼常数, α_0和ν_G是常数. 当(6)式中的$\tau = 0.6\tau'_0$时, 非晶合金发生从非均匀形变到均匀形变的转变[50]. 用公式$\sigma_I^2 - \sigma_0^2 = \Psi/d$拟合Pd基非晶合金的实验数据[51](其中$\sigma_0$是块体材料的屈服强度), 计算得到$\Psi/\sigma_0^2$为670 nm. 用(6)式和表1中数据可以得到如图7所示的$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶纤维从非均匀变形到均匀变形转变时$\dot{\gamma}$与$d_0/S_n$的关系, 其中$S_n$是剪切带预存核的大小(500 nm)[46]. 从图7中可以看出, 发生韧脆转变的临界尺寸会随应变速率的变化而变化, 这一理论预言与Tönnies等[52]的实验结果相符; 在实验应变速率110^{-3} s^{-1}下, $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶纤维在470 nm发生从非均匀变形到均匀变形的转变, 这一尺度与剪切带预存核的大小非常接近. 当样品尺寸小于剪切带预存核的大小时, 剪切带无法形成. 所以纳米尺度$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶纤维室温下均匀塑性变形的起源是CST, 即剪涨区

表1 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$非晶合金在300 K下的材料性能参数[44]

Table 1. List of material constants of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ glass at 300 K[44].

Parameter	Value	Reference
$\alpha_0\gamma_0\nu_G$	10^{11} s^{-1}	[46]
γ_0	0.125	[46]
ν	0.394	[48]
β	1	[46]
μ	33 GPa	[48]
D	2.7710^{-10} m	[55]
σ_0	1.7 GPa	[48]
Ψ/σ_0^2	670 nm	[51]
τ_0/μ	0.03	[46]
T_g	593 K	[48]

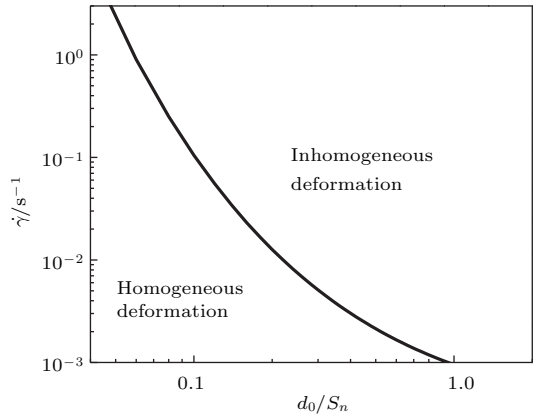


图 7 $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ 非晶合金室温下非均匀变形到均匀变形的转变 $\dot{\gamma}$ 是剪切应变速率, d_0 是纤维直径, S_n 是剪切带预存核的大小

Fig. 7. The transition between homogeneous deformation and inhomogeneous deformation of $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ glass at room temperature. $\dot{\gamma}$ is shear strain rate, d_0 is the diameter of fiber, S_n is the size of shear band nucleus.

域的剪切转变. 剪涨区域存在于IST附近, 所以CST能使自由体积发生重构, 从而使材料在卸载后不能回到加载之前的状态而发生塑性变形. 剪涨区域自由体积比样品中原有的自由体积小, 所以剪涨区域的剪切转变需要更大的应力, 这也解释了纳米尺度非晶合金拉伸变形下的“加工硬化”现象[53]. Hasan等[54]对Pt基非晶合金纳米纤维阵列在排除制备和表征过程中影响本征力学行为因素的情况下, 进行高通量拉伸表征, 结果表明室温下从非均匀塑性变形到均匀剪切变形的尺寸也在500 nm左右.

3.2 氧化物玻璃纤维的力学行为

由于原子之间以共价键相结合, 氧化物玻璃纤维是一种典型的脆性材料, 在单轴拉伸、三点弯曲或压缩条件下在弹性变形阶段就发生脆性断裂[37], 甚至在显微硬度压痕加载下都会产生裂纹[56]. 总之, 氧化物玻璃纤维与金属玻璃纤维相比没有丰富的力学行为特征尺寸, 即使在弯曲加载条件下, 尺寸小到50 nm的SiO_2玻璃纤维依然没有塑性[57]. 迄今为止, 只发现纳米尺度的SiO_2玻璃颗粒在压缩条件下呈现一定的塑性[58]. 虽然氧化物玻璃在各个尺度范围内都几乎没有塑性, 而其强度有很强的尺寸依赖性. 比如, 当SiO_2玻璃纤维的直径小到50—100 nm范围内时, 其弹性模量与块体材料相当[57], 而断裂强度超过10 GPa[25,58], 直径为62 nm的SiO_2纤维的强度高达26 GPa[25], 而相同成分的块体材料在室温下的拉伸强度只有约6 GPa[25], 纳米氧化物玻璃的强度已经接近其理论值(30 GPa)[25]. 纳米尺度的氧化物玻璃虽然强度很高, 但没有观察到拉伸塑性[25,58], 即使在弯曲加载条件下也没有出现塑性[57]. 纳米尺度的SiO_2玻璃在拉伸载荷下沿着垂直于纤维的方向断裂, 而且断面很平[25], 所以从断裂形貌上也看不出任何塑性形变的迹象. 小尺度样品上的缺陷比大样品要少很多, 所以断裂概率下降, 从而断裂强度提高[25]. 然而缺陷数量只是影响因素之一, Gao等[59]指出, 影响纳米尺度材料强度的最根本因素还是断裂强度的尺寸效应: $\sigma^{\mathrm{f}} = \alpha E\sqrt{\dfrac{\gamma}{Eh}}$, 其中$\alpha$是裂纹几何形状因子, E是杨氏模量, γ是材料的表面能, h是样品厚度. 所以, 随着样品尺寸的减小, 其断裂强度会提高, 这解释了SiO_2玻璃纤维在纳米尺度上的高断裂强度. 而当样品的尺寸小到一定的临界值时, 断裂强度达到理论强度; 样品尺寸继续减小, 断裂强度保持理论强度值而不再提高[59].

4 非晶纤维展望

微米尺度非晶纤维的制备已经逐渐成熟, 而纳米尺度非晶纤维制备工艺还处于研究阶段. 如何大规模连续制备尺寸均匀可控的纳米尺度非晶纤维还有待于进一步的研究. 微米尺度非晶纤维的收集工艺也已经成熟. 纳米尺度非晶纤维由于尺寸太小, 不易操控, 所以其收集是个难点. 目前无氧化的非晶合金纳米纤维的最小尺寸是40 nm, 而图4表明在更小尺度上, 非晶合金纤维的力学行为还会发生变化. 所以, 如何制备尺寸更小的高质量非晶合金纤维值得研究. 当样品的尺寸进一步减小时, 目前的拉伸力学行为表征设备不能精确地进行表征, 其他力学行为如疲劳和弛豫等, 目前还没有设备能进行表征, 所以纳米纤维力学行为的精确表征是今后要解决的问题之一. 非晶纤维是一种特殊形态的非晶态材料, 要进一步提高非晶纤维的性能就要研发高性能的非晶态新材料.

5 结 论

综述了力学性能优异的非晶纤维的制备方法及成型机理, 介绍了不同制备方法的优缺点, 总结

了非晶纤维力学行为和变形机理方面的研究进展, 重点讨论了微纳米尺度非晶合金纤维的拉伸力学行为及纳米尺度非晶合金纤维室温均匀塑性变形的机理. 总之, 尽管非晶纤维的制备和力学行为研究已经取得了很多重要的成果, 但仍然需要更深入的研究, 如探索非晶纤维的制备工艺和设备、精确表征纳米尺度非晶纤维的力学行为、研发非晶纤维新材料.

参考文献

[1] Wallenberger F T, Bingham P A 2010 *Fiberglass and Glass Technology* (New York: Springer)
[2] Sun B A, Wang W H 2015 *Prog. Mater. Sci.* **74** 211
[3] Trexler M M, Thadhani N N 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 759
[4] Kapany N S, Simms R J 1965 *Infrared Phys.* **5** 69
[5] Bunge C A, Gries T, Beckers M 2017 *Polymer Optical Fibres* (Cambridge: Woodhead Publishing)
[6] Klement W, Willens R H, Duwez P O L 1960 *Nature* **187** 869
[7] Chen H S, Turnbull D 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 2560
[8] Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T 1997 *Scripta Mater.* **37** 431
[9] Nishiyama N, Inoue A 1999 *Mater. Trans.* **40** 64
[10] Kumar G, Tang H X, Schroers J 2009 *Nature* **457** 868
[11] Nakayama K S, Yokoyama Y, Ono T, Chen M W, Akiyama K, Sakurai T, Inoue A 2010 *Adv. Mater.* **22** 872
[12] Yi J, Xia X X, Zhao D Q, Pan M X, Bai H Y, Wang W H 2010 *Adv. Eng. Mater.* **12** 1117
[13] Macfarlane A, Martin G 2002 *Glass: A World History* (London: The University of Chicago Press) p4
[14] Macfarlane A, Martin G 2004 *Science* **305** 1407
[15] Peng S 2013 *Outline of New Glass* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [彭寿 2013 新玻璃概论 (北京: 高等教育出版社)]
[16] Huang D, McKenna G B 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 5621
[17] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3113
[18] Yin H F, Wei J 2015 *Composite Materials* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p24 (in Chinese) [尹洪峰, 魏剑 2015 复合材料 (北京: 冶金工业出版社) 第 24 页]
[19] Shelby J E 2005 *Introduction to Glass Science and Technology* (Cambridge, UK: RS.C) p252
[20] Kamiya K, Yoko T 1986 *J. Mater. Sci.* **21** 842
[21] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, Zhang H Z, Bai Z G, Wang J J, Zou Y H, Qian W, Xiong G C, Feng S Q 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3076
[22] Zhang M, Bando Y, Wada K, Kurashima K 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **18** 1911
[23] Liang C H, Zhang L D, Meng G W, Wang Y W, Chu Z Q 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **277** 63
[24] Liu Z Q, Xie S S, Sun L F, Tang D S, Zhou W Y, Wang C Y, Liu W, Li Y B, Zou X P, Wang G 2012 *J. Mater. Res.* **16** 683
[25] Brambilla G, Payne D N 2009 *Nano Lett.* **9** 831
[26] Inoue A, Hagiwara M, Masumoto T 1982 *J. Mater. Sci.* **17** 580
[27] Chiriac H, Óvári T A 1996 *Prog. Mater. Sci.* **40** 333
[28] Rudkowski P, Rudkowska G, Strom-Olsen J O 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **133** 158
[29] Zberg B, Arata E R, Uggowitzer P J, Löffler J F 2009 *Acta Mater.* **57** 3223
[30] Nakayama K S, Yokoyama Y, Xie G, Zhang Q S, Chen M W, Sakurai T, Inoue A 2008 *Nano Lett.* **8** 516
[31] Magagnosc D J, Ehrbar R, Kumar G, He M R, Schroers J, Gianola D S 2013 *Sci. Rep.* **3** 1096
[32] Schroers J, Masuhr A, Johnson W L, Busch R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11855
[33] Nakayama K S, Yokoyama Y, Wada T, Chen N, Inoue A 2012 *Nano Lett.* **12** 2404
[34] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
[35] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
[36] Petit J, Rivière D, Kellay H, Delville J P 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 18327
[37] Thomas H C 2000 *Mechanical Behavior of Materials* (2nd Ed.) (Boston: McGraw Hill)
[38] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
[39] Kumar G, Desai A, Schroers J 2011 *Adv. Mater.* **23** 461
[40] Greer J R, De Hosson J T M 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 654
[41] Liao W, Hu J, Zhang Y 2012 *Intermetallics* **20** 82
[42] Conner R D, Johnson W L, Paton N E, Nix W D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 904
[43] Wang H, Qin F X, Xing D W, Cao F Y, Wang X D, Peng H X, Sun J F 2012 *Acta Mater.* **60** 5425
[44] Yi J, Wang W H, Lewandowski J J 2015 *Acta Mater.* **87** 1
[45] Thamburaja P 2011 *J. Mech. Phys. Solids* **59** 1552
[46] Schuh C A, Lund A C, Nieh T G 2004 *Acta Mater.* **52** 5879
[47] Argon A S, Shi L T 1983 *Acta Metall.* **31** 499
[48] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
[49] Wang C C, Ding J, Cheng Y Q, Wan J C, Tian L, Sun J, Shan Z W, Li J, Ma E 2012 *Acta Mater.* **60** 5370
[50] Megusar J, Argon A S, Grant N J 1979 *Mater. Sci. Eng.* **38** 63
[51] Schuster B E, Wei Q, Hufnagel T C, Ramesh K T 2008 *Acta Mater.* **56** 5091
[52] Tönnies D, Maaß R, Volkert C A 2014 *Adv. Mater.* **26** 5715
[53] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
[54] Hasan M, Kumar G 2017 *Nanoscale* **9** 3261
[55] Mattern N, Hermann H, Roth S, Sakowski J, Macht M P, Jovari P, Jiang J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2589
[56] Rosales-Sosa G A, Masuno A, Higo Y, Inoue H 2016 *Sci. Rep.* **6** 23620
[57] Ni H, Li X, Gao H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 0431083
[58] Zheng K, Wang C, Cheng Y Q, Yue Y, Han X, Zhang Z, Shan Z, Mao S X, Ye M, Yin Y, Ma E 2010 *Nat. Commun.* **1** 24
[59] Gao H, Ji B, Jäger I L, Arzt E, Fratzl P 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 5597

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers*

Yi Jun†

(*Laboratory for Microstructures, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 31 May 2017; revised manuscript received 5 July 2017)

Abstract

Mechanical properties of micro- and nanoscale fibers are superior to their bulk counterparts, and their mechanical behaviors are different from each other. Homogeneous amorphous fibers with smooth surfaces and controllable sizes can be continuously drawn from supercooled liquid. Compared with the preparing of crystalline fibers, the manufacturing of amorphous fibers saves much energy and time. Furthermore, amorphous materials have excellent mechanical properties due to their short-ranged ordered and long-ranged disordered structures. Therefore, amorphous fibers have wide engineering applications and research interest. In this paper we review the fabrication and mechanical behaviors of amorphous fibers with excellent mechanical properties including oxide glass fibers and amorphous alloy fibers.

There are continuous and discontinuous oxide glass micro-fibers. Discontinuous oxide glass micro-fibers can be fabricated by techniques in which a thin thread of melt flowing from the bottom of a container is broken into segments. Continuous oxide micro-fibers can be fabricated by techniques in which a filament of supercooled liquid is drawn from melt. However, oxide glass nano-fibers can be fabricated by chemical vapor deposition, laser ablation, sol-gel, and thermal evaporation methods. Fabrication techniques of amorphous alloy fibers are very different from those of oxide glass fibers. These techniques adopt in-rotating-water spinning method, melt-extraction method, Taylor method, nanomoulding method, fast drawing method, melt drawing method, and gas atomization method.

Microscale oxide glass fiber has a facture strength as high as 6 GPa. The fracture strength of nanoscale oxide glass fiber can reach 26 GPa which is close to the theoretical strength of 30 GPa. On the other hand, the plasticity of microscale amorphous alloy fibers is mediated by shear banding. The shear band spacing decreases with reducing sample size in bending. However, there is no tensile plasticity in microscale amorphous alloy fibers. When the sample size is smaller than the size of shear band core (500 nm), inhomogeneous plastic deformation transforms into homogeneous plastic deformation. The tensile plasticity of amorphous alloy is significantly improved. The homogeneous plastic deformation is mediated by catalyzed shear transformation. The catalyzed shear transformation may be the origin of hardening behaviors of nanoscale amorphous alloy fibers.

Fianlly, we summary the unsolved problems in the fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers, and discuss the prospect of amorphous fibers.

Keywords: amorphous fiber, supercooled liquid region, melt drawing, mechanical properties

PACS: 81.05.kf, 61.43.Dq, 81.16.–c, 62.20.F– **DOI:** 10.7498/aps.66.178102

* Project supported by the National Basic Research Program of Chian (Grant No. 2016YFB0700203) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501106).

† Corresponding author. E-mail: jxy305@gmail.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属玻璃流变的扩展弹性模型

王军强　欧阳酥

Extended elastic model for flow of metallic glasses

Wang Jun-Qiang　Ouyang Su

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176102 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176102
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176102
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 synchrotronsmall 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

金属玻璃流变的扩展弹性模型*

王军强† 欧阳酥

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 浙江省磁性材料及其应用技术重点实验室, 宁波 315201)

(2017 年 4 月 17 日收到; 2017 年 5 月 2 日收到修改稿)

玻璃-液体转变现象, 简称玻璃转变, 被诺贝尔物理学奖获得者安德森教授评为最深奥与重要的凝聚态物理问题之一. 金属玻璃作为典型的非晶态物质, 具有与液体相似的无序原子结构, 因此又称为冻结了的液态金属, 是研究玻璃转变问题的理想模型材料. 当加热至玻璃转变温度, 或者加载到力学屈服点附近时, 金属玻璃将会发生流动. 由于热或应力导致的流动现象对金属玻璃的应用具有重要意义. 本文简要回顾了金属玻璃流变现象, 综述了流变扩展弹性模型的研究进展和未来发展趋势.

关键词: 金属玻璃, 流动, 弹性模型

PACS: 61.43.Dq, 81.05.Kf, 64.70.pe **DOI:** 10.7498/aps.66.176102

1 引 言

1.1 玻璃转变

液体的流动可能是最广为人知的流动现象. 除了液体, 有很多物质可以发生流动, 比如空气、沙堆、谷堆、交通 (汽车和人群) 等. 这些“物质”有一个共同点: 组成单元处于无序排列的状态, 均可以认为是非晶态. 玻璃-液体转变现象 (简称玻璃转变) 是冻结的非晶态结构开始流动 (或其逆过程) 的典型物理模型. 玻璃转变是凝聚态物理中尚未清晰理解的重要问题之一 [1]. 随着温度的降低, 液体中原子或分子运动变得越来越缓慢, 最终在冷速允许的实验观察时间尺度内无法达到平衡态而被“冻结”成玻璃态. 伴随着过冷液体的“冻结”过程, 其体积或焓随温度的变化率在玻璃转变处会连续降低, 这与液体-晶体的凝固过程发生的突变行为完全不同 [2]. 玻璃转变一般伴随着材料物理性能的显著变化, 但其原子结构并没有明显的影响. 过冷液体的黏度随着温度的降低而逐渐增大, 并在接近玻璃转变温度的较窄的温度范围内增加几个数量级 [3], 如图 1 所示. 这一动力学的巨大变化一直是个谜 [2]. 所以一般认为玻璃转变是一个动力学过程 (非晶态结构的冻结和解冻), 而非相变过程.

过冷液体的动力学性质 (如黏度、扩散系数等) 随温度的变化关系可以用 Angell 图表征 [3], 如图 1 所示. 当 $T = T_{\rm g}$ 时, 不同材料的黏度数据会交于一点, 10^{12} Pa·s; 当温度趋向于无穷大时, 也交汇于同一点, 10^{-4} Pa·s [3,4]. 通常用 Angell 图中 $T_{\rm g}$ 附近的斜率表征液体动力学行为随温度的依赖性, 即脆性 (m). 其定义如下:

$$m = \left.\frac{{\rm d}\log\eta}{{\rm d}(T_{\rm g}/T)}\right|_{T=T_{\rm g}}, \tag{1}$$

其中,

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\Delta E(T)/(k_{\rm B}T)\right], \tag{2}$$

η_0 是黏度的高温极限, 一般为 10^{-4} Pa·s, $\Delta E(T)$ 是不同温度下的流动激活能, $k_{\rm B}$ 是玻尔兹曼常数. m 值越小则液体越强 (strong), 表现在 Angell 图中

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504391, 51771216) 和中国科学院百人计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jqwang@nimte.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

就是越接近 Arrhenius 关系; m 值越大则液体越弱 (fragile), 表现在 Angell 图中就是偏离 Arrhenius 关系越远. 对于金属玻璃来说其 m 值的范围通常在 25—65 范围内.

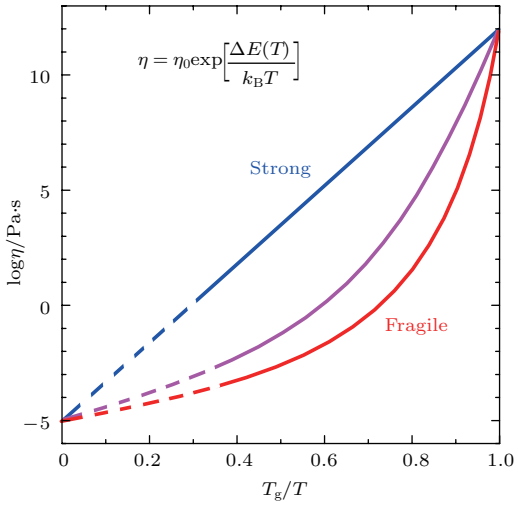


图 1 液体黏度与温度的依赖关系 Angell 示意图 在玻璃转变温度附近和极高温度时, 所有液体的黏度都变得相同, 当流动激活能 ΔE 表现为不随温度变化的常数时, 为 "强"(strong) 液体; 当 ΔE 随着温度的升高而减小时, 为 "脆性"(fragile) 液体 [3]

Fig. 1. Angell plot of temperature-dependent viscosity. At glass transition temperatures and infinitely high temperature, the viscosity of all liquids are identical. If the energy barrier for flow is less temperature-dependent, the liquid is strong; if the energy barrier is temperature-dependent, the liquid is fragile [3].

1.2 应力下的流变

无序的原子结构使得金属玻璃往往表现出极高的屈服强度 (接近理论强度)、较大的弹性变形 (弹性极限约 2%)、良好的耐磨性能及耐腐蚀性能等. 很多金属玻璃体系都表现为完全脆性断裂的力学行为 [5,6], 只有部分金属玻璃在特定条件下表现出一定的压缩塑性 [7−10]. 晶态材料的力学性质主要依赖于它们的晶体结构和电子结构, 塑性变形能力与位错和晶界等缺陷的运动密切相关. 与晶态材料不同, 金属玻璃在室温附近的屈服变形行为往往由只有几个纳米厚度的剪切带承载, 剪切带越多的金属玻璃塑性变形能力越强 [7,9,11]. 随着温度和加载速率的变化, 金属玻璃的塑性变形行为也会变化. 在高温和低应变速率条件下, 非晶合金发生均匀变形, 此时塑性变形均匀分布在每个体积单元中; 而在低温和高应变速率条件下, 非晶合金发生非均匀变形, 塑性变形被高度局限于剪切带中, 造成剪切带材料的黏度下降, 导致局部软化和脆性断裂 [12−14], 从而严重限制了块体非晶合金在结构材料领域内的应用. 实验观测到剪切带内部原子以及断面上已经发生了流动现象 [15,16](图 2). 而通过热力学计算, 金属玻璃断裂所需机械能量与玻璃转变所需热量一致 [17], 这与自由体积模型的预测一致 [18]. 同时, 理论计算发现温度和应力对液体黏度的作用是等效的 [19]. 因此, 金属玻璃在应力下流变行为与热致玻璃转变现象在能量机理上是一致的. 那么金属玻璃流动的激活能由什么决定呢?

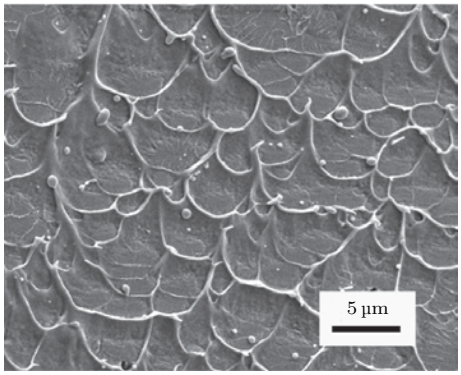


图 2 金属玻璃断面液滴状和丝状液体痕迹 [15]

Fig. 2. The flow characters on the fracture surface of metallic glasses [15].

2 金属玻璃流变的弹性模型

针对金属玻璃的流变现象, 人们提出了一些微观模型 [20−24]: 比如变形导致的膨胀或自由体积模型 [24]、原子团协作剪切行为或称为剪切形变区模型 (STZ) [22,23,25,26]、流动单元模型 [20,27−29]、核壳模型 [21,30,31] 等. 简言之, 自由体积就是一个原子最近邻位置存在的空隙, 它可以毫不费力地进入的区域. 对于金属玻璃来说, 其内部的自由体积在统计意义上是均匀分布于体系所有原子周围的. 为了使金属玻璃发生流动, 必须使其内部的自由体积含量增加. 数值计算的结果显示, 当约化自由体积含量达到 2.4% 时, 流动将会发生 [32]. 与颗粒阻塞 (jamming) 系统 [33] 一样, 增加金属玻璃中的自由体积有多种方法, 比如施加应力、升温等. 自由体积模型对我们直观地理解流动现象非常有帮助. 但是很难定量测量其变化, 这也直接限制了自由体积模型的广泛应用. 剪切形变区模型认为承担塑性流动的基本单元中包含几十至上百个原子 [23]. 在承受应力时, 这些原子会以一种协作的方式共同流动克服周围基体的弹性束缚耗散能量 [25,34,35]. 一般自

由体积含量多的地方更容易发生剪切流变形成剪切流动区. 流变单元模型认为金属玻璃内部原子堆积具有不均匀性, 自由体积富集的地方在温度和应力的激发下将首先发生流动[20], 这些流变单元也是各种非均匀弛豫行为的结构起源. 核壳模型主要是针对非晶合金的应力响应行为提出的, 认为这些容易发生流动的区域被堆积更致密的原子壳层包围, 形成一个微型的黏性-弹性系统[20,21,30,31].

虽然这些金属玻璃流变理论模型名称和表述方式有所差异, 但描述的微观图像相似. 原子堆积疏松、相互作用弱的地方更容易发生流动, 但是其流动同时受到周围原子的束缚. 如图3所示, 在温度和应力作用下, 流变单元可以突破弹性壳层的束缚, 从而发生宏观流动. 因此流动势垒(或者称为激活能)与弹性外壳的强度密切相关. 流动的弹性模型认为流动势垒与材料的弹性参数成正比. 弹性模型因为将弹性模量和流动激活能联系起来使得测量及定量表征更加准确. "挤推模型"[36,37]作为弹性模型的代表, 认为流动激活能可以表示为剪切模量(G)和特征体积(V_c)的乘积形式, $\Delta E = GV_c$. 然而特征体积V_c的具体物理含义以及如何测量仍然不清楚. Johnson和Samwer[25]提出的剪切协作模型中的流变势垒可以表示为$\Delta E = (8/\pi^2)\gamma_c^2\zeta G\Omega$, 其中, G是剪切模量, Ω是流变单元体积, γ_c是屈服应变(约为0.02), ζ是矫正常数(约为3). Spaepen[38]认为剪切流动过程中的能量势垒可以表示成$\Delta E = \tau\Omega^*$, 其中$\tau = G\gamma$是剪切应力, Ω^*是原子体积. Argon[23]的自由体积模型提出在剪切流变的过程中, 可能伴随着剪胀作用, 其流变势垒可以表示为$\Delta E = [(7-5v)/30/(1-v)]G\gamma_0^2\Omega_f$, 其中$v$是泊松比, Ω_f是流变区域的体积.

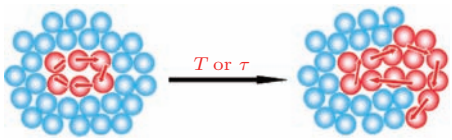


图3 流变单元在温度或应力作用下开始流动的原子团模型[20]

Fig. 3. Schematic atomic packing structure for the percolation of flow unit under stress or at elevated temperatures[20].

金属玻璃流变弹性模型的发展对准确理解玻璃转变现象、玻璃形成能力、塑性变形和弛豫等物理现象具有重要意义[39]. 金属玻璃弹性模量与主组元元素模量相近[40,41], 同时又符合混合原则[42], 即$M = \sum f_i M_i$, 其中M是金属玻璃的弹性模量, M_i是组元元素的弹性模量, f_i是该组元所占比例. 根据该弹性模量判据, 人们设计制备出很多具有特殊性能的块体金属玻璃体系[7,43−46].

综上所述, 各种弹性模型都指出金属玻璃的流变势垒与弹性模量和流变特征体积成正比, 其中: 1) 弹性模量主要是剪切模量(G), 同时由于剪胀效应, 体弹模量(K)可能也有贡献, 金属玻璃流变过程中的剪胀效应是国际研究热点问题[39,47−57], 虽然剪胀效应的存在已经获得广泛认可, 但是剪切和膨胀效应所占比例, 即G和K两个模量在流变势垒中的贡献仍然不清楚; 2) 流变势垒表达式中的特征体积参数的含义仍然不确定, 从单个原子体积到流变单元体积(约合几十至几百个原子体积)都有不同的说法.

明确以上两个问题, 可以准确理解金属玻璃的玻璃转变现象以及应力下的流变行为, 为调控其力学性能提供理论指导.

3 扩展弹性模型

根据Angell等[3]的黏度图可知, 在玻璃转变温度和极高温度处, 所有液体黏度大小一样. 在玻璃转变温度下, 这意味着$\Delta E/(k_B T_g)$是一个常数, 因此可以用玻璃转变温度的大小表征玻璃流动的激活能大小. 弹性模型意味着流动激活能与弹性模量成正比, 即T_g与弹性模量成正比, 汪卫华[42,58]通过统计大量实验数据, 首次在实验上验证了这个关系. 如图4所示, 玻璃转变温度与杨氏模量和剪切模量具有正相关性, 这是金属玻璃流变符合弹性模型的直接实验证据. 然而, 图4中的实验数据表明弹性模量与T_g的线性拟合不经过坐标系原点, 而且数据点比较离散, 两个拟合的统计线性回归参数只有0.755和0.741. RT_g是能量的量纲, 与弹性模量之间相差一个体积相关的量纲. 根据弹性模型理论, 二者之间的比值与流动的特征体积相关.

对比热的研究发现, 所有的金属玻璃体系玻璃转变前后的比热变化约为$3R/2$[59]. 根据德拜比热模型, 这意味着在金属玻璃发生流动的过程中每个原子增加了3个自由度. 因此, 流动激活能中的特征体积可能与材料的各组分元素的平均体积相关. 我们统计了46种不同金属玻璃体系的数据. 这

些体系包括大多数常见的成分, 比如Zr—, Cu—, Ca—, Mg—, Ni—, Fe—和稀土基的金属玻璃体系. 这些体系的热力学参数分布范围较大, T_g 从317 K到930 K, E 从23 GPa到195 GPa, 泊松比从0.276到0.41 [56,57,60]. 如图5所示, RT_g/G (和 RT_g/E) 与平均原子摩尔体积 V_m 有着非常好的线性关系, 线性拟合结果分别为 $RT_g/G = (15.35 \pm 0.16)V_m$ 和 $RT_g/E = (5.74 \pm 0.05)V_m$, 而且两个线性拟合的统计线性回归参数也高达0.994和0.996. 这说明 V_m 可以很好地表示金属玻璃流动激活能中的特征体积.

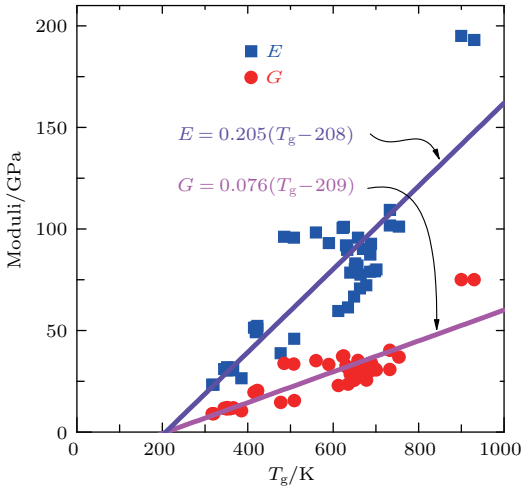


图4 46种不同金属玻璃体系的弹性模量和玻璃转变温度之间的关系 (蓝色方形图标代表杨氏模量 (E), 红色圆形图标代表剪切模量 (G))

Fig. 4. The relationship between the elastic moduli (Young's modulus E, shear modulus G) and glass transition temperature.

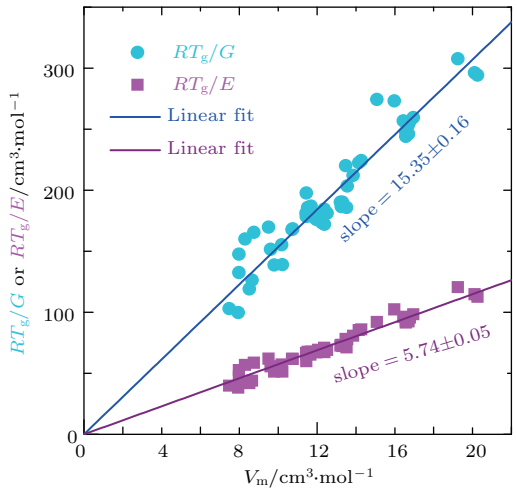


图5 弹性模型中流变特征体积与平均摩尔体积的关系 [61]

Fig. 5. The relationship between the characteristic volume in elastic model and molar volume of metallic glasses [61].

根据上面的结论, 容易看出与弹性模量直接相关的不是激活能本身, 而是 RT_g/V_m 或 $\Delta E/V_m$. 定义流动激活能密度 ρ_E [57],

$$\rho_E = \frac{\Delta E}{V_m}. \tag{3}$$

流动激活能密度表示单位体积的原子发生塑性流动所需要的激活能, 这样就不用考虑均匀流动和非均匀流动单元激活能中所涉及的特征体积因素.

虽然一般认为流动和金属玻璃的断裂行为都属于剪切运动 [23,25,38], 但实验研究发现金属玻璃的断裂行为不只是剪切的贡献 [62,63], 自由体积模型也认为玻璃的流动中有体胀效应, 同属于密堆结构的颗粒物质流动发生时也存在明显的剪胀效应 [12]. 根据以上这些现象, 有理由推测金属玻璃的断裂和流动行为中既有剪切运动 (对应于体积不变的运动行为), 也有膨胀效应 (体积会变化), 即剪胀效应. 于是, 激活能密度可以表示为剪切模量 (G) 和体弹模量 (K) 叠加的形式 [57],

$$\rho_E = (1-\alpha)G + \alpha K. \tag{4}$$

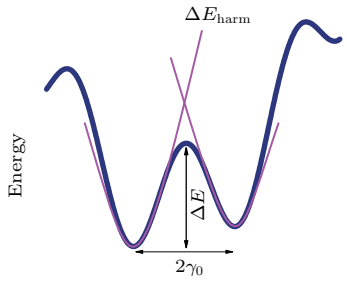


图6 金属玻璃中的能量地图示意图 (深色粗线) 两个相邻势阱的距离为 $2\gamma_0$; 粉色细线为能量极小值处的泰勒二级近似结果, 表示弹性能的简谐近似

Fig. 6. The schematic energy landscape for metallic glass (thick curve). The distance between two energy minima is $2\gamma_0$. The pink thin curves illustrate the harmonic estimation for the energy barrier.

对于图6所示的能量密度地形图 (energy density landscape) 结构, 极小值处可以通过Taylor展开表示为二次抛物线形式 [64]. 弹性能密度可以表示为 $\rho_E = \frac{1}{2}M\gamma^2$, 这里的 M 表示弹性模量, γ 为弹性应变. 这就是能量密度的简谐近似. 根据统计热力学中的能量均分定理 [65] 可以得知 $\frac{1}{2}M\langle\gamma^2\rangle \propto \frac{1}{2}k_BT$, 即 $\langle\gamma^2\rangle \propto k_BT/M$. 从图6可以明显看出, 根据简谐近似估计的势垒大小 (两个抛物线交点) 与实际势垒大小成正比, 都与能量极小处的曲率 (M) 成正比. 虽然两个抛物线的交点比

实际势垒大很多, 但是二者的变化趋势一致, 于是可以用抛物线交点处能量代表实际势垒, 势垒大小可以估计为$\rho_{\rm E}=\dfrac{1}{2}M\gamma_0^2=\dfrac{1}{2}\dfrac{k_{\rm B}T}{\langle\gamma^2\rangle}\gamma_0^2$. 因为$\gamma_0$为常数, 所以$\rho_{\rm E}\propto k_{\rm B}T/\langle\gamma^2\rangle$. 对于金属玻璃来说, 升温玻璃转变时每个原子都增加了3个自由度[59]. 在三维空间中, 如果体系增加三个自由度, 那么$\langle\gamma^2\rangle\propto\dfrac{k_{\rm B}T}{M_x}+\dfrac{k_{\rm B}T}{M_y}+\dfrac{k_{\rm B}T}{M_z}$, x, y, z代表直角坐标系中的三个坐标轴方向. 对于金属玻璃这种各向同性的物质, M所代表的三个方向的弹性模量包含2个剪切模量和1个纵向模量, 即, $M_x=M_y=\rho V_{\rm S}^2$, $M_z=\rho V_{\rm L}^2$. 于是

$$\langle\gamma^2\rangle\propto\frac{2k_{\rm B}T}{\rho V_{\rm S}^2}+\frac{k_{\rm B}T}{\rho V_{\rm L}^2}. \tag{5}$$

将(5)式代入$\rho_{\rm E}\propto\dfrac{k_{\rm B}T}{\langle\gamma^2\rangle}$, 可得$\dfrac{1}{\rho_{\rm E}}\propto\dfrac{2}{G}+\dfrac{1}{K+4G/3}$, 即$\rho_{\rm E}\propto\dfrac{G(K+4G/3)}{2K+11G/3}$.

为了准确估算G和K在激活能中所占的比例, 将其表示为线性叠加的形式, 可以通过研究激活能随温度变化的规律得到, 可以由对数微分形式表示[64]:

$$\begin{aligned}
I&=\frac{{\rm d}\ln\rho_{\rm E}(T)}{{\rm d}\ln T}=\frac{T}{\rho_{\rm E}}\frac{{\rm d}\rho_{\rm E}(T)}{{\rm d}T},\quad \rho_{\rm E}\propto\frac{G\left(K+4G/3\right)}{2K+11G/3},\\
I&=\frac{T\left(2K+11G/3\right)}{G\left(K+4G/3\right)}\left\{\frac{{\rm d}G}{{\rm d}T}\frac{\left[\left(K+8G/3\right)\left(2K+11G/3\right)-\dfrac{11}{3}G\left(K+4G/3\right)\right]}{\left(2K+11G/3\right)^2}\right.\\
&\quad\left.-\frac{{\rm d}K}{{\rm d}T}\frac{\left[G\left(2K+11G/3\right)-2G\left(K+4G/3\right)\right]}{\left(2K+11G/3\right)^2}\right\}\\
&=\frac{2K^2+\dfrac{16}{3}KG+\dfrac{44}{9}G^2}{\left(K+4G/3\right)\left(2K+11G/3\right)}\cdot\frac{T}{G}\cdot\frac{{\rm d}G}{{\rm d}T}+\frac{KG}{\left(K+4G/3\right)\left(2K+11G/3\right)}\cdot\frac{T}{K}\cdot\frac{{\rm d}K}{{\rm d}T}\\
&=\frac{2K^2+\dfrac{16}{3}KG+\dfrac{44}{9}G^2}{\left(K+4G/3\right)\left(2K+11G/3\right)}\cdot I_G+\frac{KG}{\left(K+4G/3\right)\left(2K+11G/3\right)}\cdot I_K\\
&=\left(1-\frac{KG}{2K^2+\dfrac{19}{3}KG+\dfrac{44}{9}G^2}\right)\cdot I_G+\frac{KG}{2K^2+\dfrac{19}{3}KG+\dfrac{44}{9}G^2}\cdot I_K=(1-\alpha)\cdot I_G+\alpha\cdot I_K,
\end{aligned}\tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\alpha&=\frac{KG}{2K^2+\dfrac{19}{3}KG+\dfrac{44}{9}G^2}\\
&=\frac{1}{2\dfrac{K}{G}+\dfrac{44}{9}\dfrac{G}{K}+\dfrac{19}{3}},
\end{aligned}\tag{7}$$

这里的α与(4)式中的含义一致, 表示体弹模量随温度的变化对激活能密度随温度变化量的贡献比例, 同时也也表示体弹模量对激活能密度的贡献. 块体金属玻璃的G/K分布范围为0.2—0.5之间, 代入(7)式可得α的分布范围为$\alpha=0.071\pm0.010$. 这表明体弹模量在金属玻璃激活能中的贡献约为7.1%.

通过测量玻璃转变时弹性模量G和K的变化情况可以验证K在激活能中的贡献比率α. 弹性模量可以由声速表示为$G=\rho V_{\rm S}^2$, $K=\rho V_{\rm L}^2-\dfrac{4}{3}\rho V_{\rm S}^2$, 根据这两个表达式, 可以得到$G$和$K$在玻璃转变处的相对变化量:

$$\begin{aligned}
&\frac{\Delta G}{G}:\frac{\Delta K}{K}\\
&=\left(\frac{\Delta\left(V_{\rm S}^2\right)}{V_{\rm S}^2}\right):\left(\frac{\Delta\left(V_{\rm L}^2-\dfrac{4}{3}V_{\rm S}^2\right)}{V_{\rm L}^2-\dfrac{4}{3}V_{\rm S}^2}\right)\\
&=\left(\frac{\Delta V_{\rm S}}{V_{\rm S}}\right):\left(\frac{\dfrac{\Delta V_{\rm L}}{V_{\rm L}}}{1-\dfrac{4}{3}\dfrac{V_{\rm S}^2}{V_{\rm L}^2}}-\frac{\dfrac{4}{3}\dfrac{\Delta V_{\rm S}}{V_{\rm S}}}{\dfrac{V_{\rm L}^2}{V_{\rm S}^2}-\dfrac{4}{3}}\right).
\end{aligned}\tag{8}$$

根据(8)式可以估算出$\dfrac{\Delta G}{G}:\dfrac{\Delta K}{K}$的大小, 如图7所示, 根据金属玻璃这种各向同性物质的泊松比与声速的关系$\nu=\dfrac{1}{2}\times\dfrac{1-2V_{\rm S}^2/V_{\rm L}^2}{1-V_{\rm S}^2/V_{\rm L}^2}$, 因为金属玻璃的泊松比分布范围为0.27—0.41, 可以

得到V_S/V_L的分布范围为0.42—0.55, 如图7所示, V_S/V_L分布在一个很小的范围内. 为了估算方便, 取$V_S/V_L=0.5$, 对应于泊松比ν为1/3. (8)式可以化简为

$$\frac{\Delta G}{G}:\frac{\Delta K}{K}=\left(\frac{\Delta V_S}{V_S}\right):\left(\frac{3\Delta V_L}{2V_L}-\frac{\Delta V_S}{2V_S}\right). \quad (9)$$

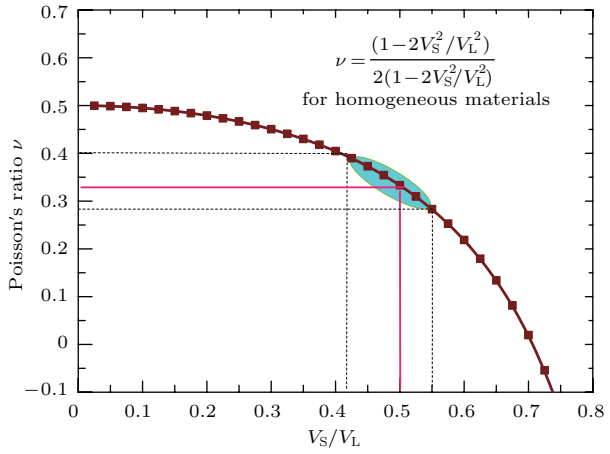


图7 各向同性物质的泊松比和声速的关系 (绿色阴影部分为金属玻璃的数据分布范围)[61]

Fig. 7. The relationship between Poisson's ratio and sound velocity ratio V_S/V_L for isotropic materials. The green-shaded zone illustrate the range of metallic glasses[61].

图8为两种不同玻璃($NaPO_3$-$Al(PO_3)_3$氧化物玻璃[66]和Ce基块体金属玻璃[67])的声速在玻璃转变处的变化情况. 可以发现这两种玻璃在玻璃转变处的声速相对变化量大约为$\frac{\Delta V_S}{V_S}:\frac{\Delta V_L}{V_L}\approx 2:1$. 代入(9)式中, 得到$\frac{\Delta G}{G}:\frac{\Delta K}{K}\approx 5:1$. 考虑到在三维空间中, 玻璃转变过程中原子释放了三个自由度的运动, 这会包含两个剪切模式(对应于G)和一个径向模式(对应于K). 剪切模量对金属玻璃流动激活能的贡献应该乘以2. 于是, 得到G和K在流动激活能中的贡献应该为10 : 1, 即$\rho_E=(10G+K)/11$, 与前面的结果一致. 因此(2)式可以化简为

$$\eta=\eta_0\exp\left(\frac{(10G+K)\,V_m}{11RT}\right). \quad (10)$$

根据弹性模量与T_g的关联性 继续验证上面的结论. 根据$\frac{\Delta E}{k_BT_g}\equiv C$ (C为常数)和(10)式, $\frac{\rho_E V_m}{RT_g}=\frac{(0.91G+0.09K)\,V_m}{RT_g}$应该为常数. 如图9所示, 统计了46种不同金属玻璃的数据, 发现$\frac{(0.91G+0.09K)\,V_m}{RT_g}$的值与成分体系没有明显的关系, 可以用一个常数0.0753很好地拟合. 同时也将$\frac{(0.91G+0.09K)\,V_m}{RT_g}$的值与46种金属玻璃成分的密度及泊松比的关系绘于图9(b)和图9(c)中, 从中都没有发现明显的依赖关系, 数据点可以用常数很好地拟合, 不依赖于材料体系的性质. 再次确认的模型得到的激活能密度$\rho_E=0.91G+0.09K$可以描述金属玻璃中原子流动的微观机制.

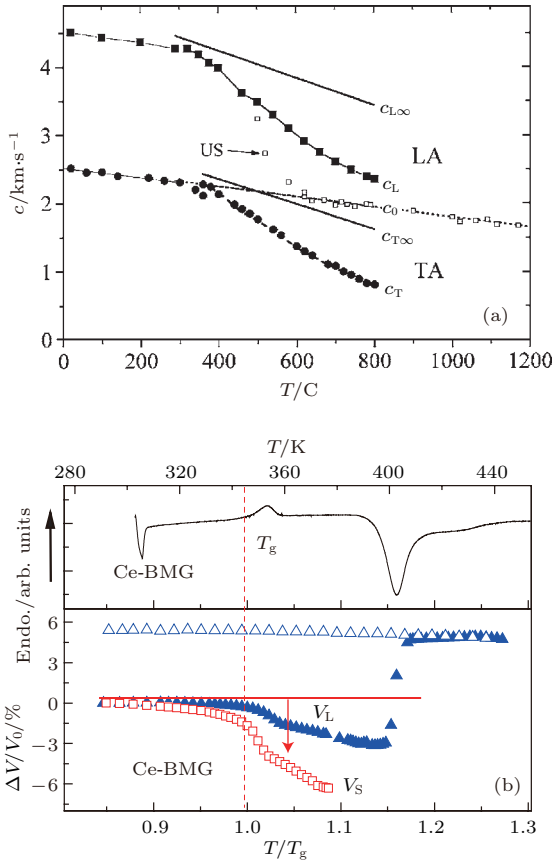


图8 (a) 布里渊区散射法测量的$NaPO_3$-$Al(PO_3)_3$氧化物玻璃的纵波(LA)和横波(TA)声速在玻璃转变前后随温度的变化趋势[66]; (b) 10 MHz超声波方法测量的Ce基块体金属玻璃的纵波和横波声速在玻璃转变前后随温度的变化趋势[67]

Fig. 8. (a) The temperature-dependent longitudinal and transversal sound velocity of $NaPO_3$-$Al(PO_3)_3$ glass measured using Brillouin scattering method[66]; (b) the temperature-dependent longitudinal and transversal sound velocity of Ce-based bulk metallic glasses measured using ultrasonic method with a frequency of 10 MHz[67].

单独考虑剪切模量和体弹模型(GV_m/T_g和KV_m/T_g)都不是常数, 而与泊松比ν成线性关系[68], 如图10所示. 这个结果说明单独G或K都不能很好地表示金属玻璃的流动激活能密度, 这与上面讲到的剪胀共存预测一致.

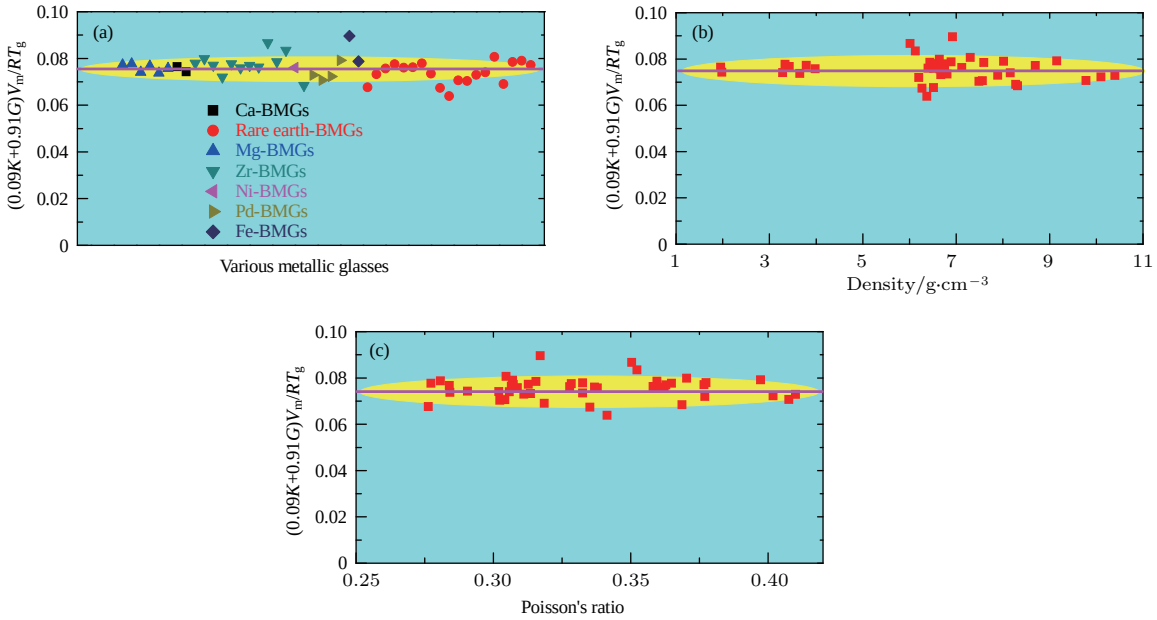


图 9 统计发现 46 种不同块体金属玻璃 (BMGs) 体系的实验数据 $(0.91G+0.09K)V_{\rm m}/(RT_{\rm g})$ 与材料体系及其性质没有明显的依赖关系, 可以用常数 0.075 拟合得很好 [57]

Fig. 9. The value of $(0.91G+0.09K)V_{\rm m}/(RT_{\rm g})$ for 46 kinds of bulk metallic glasses (BMGs) are almost constant which is independent on density and Poisson's ratio of materials [57].

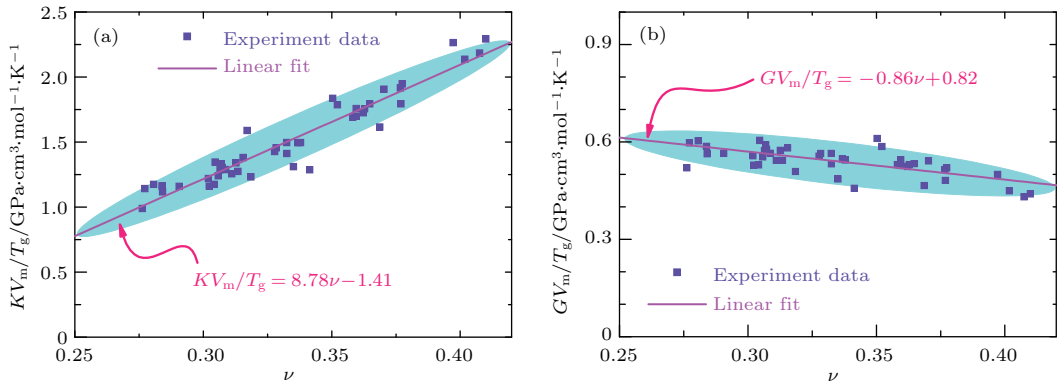


图 10 46 种不同块体金属玻璃的 (a) $KV_{\rm m}/T_{\rm g}$ 和 (b) $GV_{\rm m}/T_{\rm g}$ 与泊松比 ν 的关系 (红色实线为线性拟合结果) [57]

Fig. 10. (a) $KV_{\rm m}/T_{\rm g}$, (b) $GV_{\rm m}/T_{\rm g}$ versus Poisson's ratio for 46 kinds of bulk metallic glasses. The pink line is the linear fitting result [57].

图 11 沙子等无序密堆颗粒物质中的剪胀效应

Fig. 11. The shear-dilatation effect in sands.

4 总结与展望

金属玻璃流变的剪胀效应无疑与其无序原子堆积结构密切相关. 颗粒物质 (比如沙堆) 具有类似的无序密堆结构, 金属玻璃中发现的剪胀模型也有望解释颗粒物质的流动剪胀效应. 如图 11 所示, 在沙滩上漫步时, 沙滩在脚的压力下发生剪切流动的同时, 也会发生膨胀, 可以有更多的"自由空间"蓄水, 因此, 脚周围的水会迅速被吸收进去, 这就是无序密堆颗粒物质流变过程中的剪胀效应. 但剪胀效应与无序密堆结构的确切关系仍然不清楚, 颗粒物质流动过程中的剪切和膨胀所占比例亦有待深入

研究.

鉴于金属玻璃弛豫行为与弹性模量, 以及弛豫与流动现象的密切关系, 研究扩展弹性模型与不同弛豫模式的相互影响及其机理, 将为调控金属玻璃性质提供理论指导.

扩展弹性模型指出, 金属玻璃的流动既有剪切运动也有膨胀效应, 剪切和自由体积的产生对玻璃转变或变形引起的流动都是非常重要的, 其中膨胀效应对激活能的贡献约占9%. 值得注意的是, 剪切带形成过程中有外加应力场存在, 它包含的膨胀效应或许和无应力态下的玻璃转变现象有一定的区别.

金属玻璃流变属于塑性变形, 流变扩展弹性模型提出的流变激活能与弹性模量之间的内禀关系很有趣. 弹性模量对金属玻璃室温下的塑性变形能力的影响已经得到广泛研究[69−73]. 剪切带的形核、扩展和相互作用是决定金属玻璃塑性的三个关键过程和因素, 明确金属玻璃流变扩展弹性模型在三个过程中的影响对设计开发具有优异塑性变形能力的金属玻璃具有重要指导意义.

参考文献

[1] Weintraub H, Ashburner M, Goodfellow P N, Lodish H F, Arntzen C J, Anderson P W, Rice T M, Geballe T H, Means A R, Ranney H M, Cech T R, Colwell R R, Bourne H R, Richter B, Singer I M, Marrack P, Fearon D T, Penzias A, Bard A J, Brinkman W F, Marks P A, Vogelstein B, Kinzler K W, Bishop J M, Zare R N, Schatz G, Benkovic S J, Gray H B, Valentine J S, Crutzen P J, Choi D W, Nakanishi S, Kosslyn S M, Brauman J I, Rees D C, Brill W J, Schell J, Luhrmann R, Will C L, Wulf W, Vermeij G J, Arrow K J, Smelser N J, Anderson D L, Abelson P H 1995 *Science* **267** 1609

[2] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259

[3] Angell C A, Poole P H, Shao J 1994 *Nuovo. Cimento. D* **16** 993

[4] Mauro J C, Yue Y, Ellison A J, Gupta P K, Allan D C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 19780

[5] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45

[6] Chen M W 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 445

[7] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385

[8] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205501

[9] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506

[10] Yao K F, Ruan F, Yang Y Q, Chen N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122106

[11] Chen M W, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502

[12] Spaepen F 2006 *Nature Mater.* **5** 7

[13] Song S X, Nieh T G 2011 *Intermetallics* **19** 1968

[14] Stolpe M, Kruzic J J, Busch R 2014 *Acta Mater.* **64** 231

[15] Xia X X, Wang W H, Greer A L 2009 *J. Mater. Res.* **24** 2986

[16] Xia X X, Wang W H 2012 *Small* **8** 1197

[17] Liu Y H, Liu C T, Wang W H, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 065504

[18] Yang B, Liu C T, Nieh T G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221911

[19] Guan P F, Chen M W, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205701

[20] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81

[21] Ye J C, Lu J, Liu C T, Wang Q, Yang Y 2010 *Nature Mater.* **9** 619

[22] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192

[23] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47

[24] Langer J S 2006 *Scr. Mater.* **54** 375

[25] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501

[26] Falk M L, Langer J S, Pechenik L 2004 *Phys. Rev. E* **70** 011507

[27] Zhu Z G, Wen P, Wang D P, Xue R J, Zhao D Q, Wang W H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 083512

[28] Xue R J, Wang D P, Zhu Z G, Ding D W, Zhang B, Wang W H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 123514

[29] Liu S T, Wang Z, Peng H L, Yu H B, Wang W H 2012 *Scr. Mater.* **67** 9

[30] Ke H B, Zeng J F, Liu C T, Yang Y 2014 *J. Mater. Sci. Tech.* **30** 560

[31] Huo L S, Zeng J F, Wang W H, Liu C T, Yang Y 2013 *Acta Mater.* **61** 4329

[32] Wang J G, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Song S X, Nieh T G 2010 *Scr. Mater.* **62** 477

[33] Liu A J, Nagel S R 1998 *Nature* **396** 21

[34] Mayr S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 195501

[35] Zink M, Samwer K, Johnson W L, Mayr S G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172203

[36] Dyre J C, Wang W H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 224108

[37] Hecksher T, Dyre J C 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **407** 14

[38] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[39] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487

[40] Wang W H 2012 *Nature Mater.* **11** 275

[41] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Clausen B, Brown D W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 085501

[42] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481

[43] Li J F, Wang J Q, Liu X F, Zhao K, Zhang B, Bai H Y, Pan M X, Wang W H 2010 *Sci. China: Phys. Mech.* **53** 409

[44] Wang J Q, Wang W H, Bai H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041910

[45] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Greer AL 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205502

[46] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys. Cond. Matter* **23** 142202

[47] Torre D F H, Dubach A, Loffler J F 2010 *J. Alloy. Compd.* **495** 341
[48] Jiang W H, Atzmon M 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 7395
[49] Liu Z Q, Li R, Wang G, Wu S J, Lu X Y, Zhang T 2011 *Acta Mater.* **59** 7416
[50] Yi J, Wang W H, Lewandowski J J 2015 *Acta Mater.* **87** 1
[51] Jiang M Q, Jiang S Y, Dai L H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 016103
[52] Chen Y, Jiang M Q, Dai L H 2011 *Sci. China: Phys. Mech.* **54** 1488
[53] Jiang M Q, Wilde G, Dai LH 2015 *Mech. Mater.* **81** 72
[54] Jiang M Q, Wilde G, Chen J H, Qu C B, Fu S Y, Jiang F, Dai L H 2014 *Acta Mater.* **77** 248
[55] Schmidt V, Rosner H, Peterlechner M, Wilde G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 035501
[56] Wang J Q, Wang W H, Bai H Y 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 223
[57] Wang J Q, Wang W H, Liu Y H, Bai H Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 012201
[58] Wang W H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093506
[59] Ke H B, Wen P, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251902
[60] Wang J Q, Wang W H, Yu H B, Bai H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 121904
[61] Wang J Q 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, CAS) (in Chinese) [王军强 2010 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
[62] Jiang M, Dai L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054204
[63] Zhang Z F, He G, Eckert J, Schultz L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 045505
[64] Dyre J C, Olsen N B 2004 *Phys. Rev. E* **69** 042501
[65] Wang Z C 2003 *Thermodynamics and Statistics* (Beijing: Higher Education Press) pp261–268 (in Chinese) [汪志诚 2003 热力学·统计物理 (北京: 高等教育出版社) 第261—268 页]
[66] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
[67] Zhang B, Bai H, Wang R, Wu Y, Wang W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 012201
[68] Egami T, Poon S J, Zhang Z, Keppens V 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024203
[69] Liu Z Q, Wang W H, Jiang M Q, Zhang Z F 2014 *Phil. Mag. Lett.* **94** 658
[70] Liu Z Q, Wang R F, Qu R T, Zhang Z F 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 203513
[71] Liu Z Q, Zhang Z F 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 243519
[72] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L 2005 *Phil. Mag. Lett.* **85** 77
[73] Gu X J, Poon S J, Shiflet G J 2011 *J. Mater. Res.* **22** 344

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Extended elastic model for flow of metallic glasses*

Wang Jun-Qiang† Ouyang Su

(*CAS Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

(Received 17 April 2017; revised manuscript received 2 May 2017)

Abstract

Glass-liquid transition phenomenon, usually known as glass transition, has been valuated as one of the most important challenges in condensed matter physics. As typical amorphous solid, metallic glass is composed of disordered-packing atoms, which is akin to a liquid. Thus, metallic glass is also known as frozen liquid. Metallic glass is an ideal model material for studying glass transition phenomenon. When heated up to glass transition temperature or stressed to yielding point, metallic glass flows. The flow behavior at elevated temperature or under stress plays an important role in the applications of metallic glass. In this paper, we briefly review the research developments and perspectives for the flow behavior and extended elastic model for flow of metallic glasses.

In elastic models for flow, i.e., free volume model, cooperative shear transformation model, it is assumed that the activation energy for flow (ΔE) is a combination of shear modulus (G) and a characteristic volume ($V_{\rm c}$), $\Delta E = GV_{\rm c}$. Most recently, it has been widely recognized that in amorphous materials, e. g. metallic glass, shear flow is always accompanied by dilatation effect. This suggests that besides shear modulus, bulk modulus (K) should also be taken into account for energy barrier. However, what are the contributions of K is still unknown. On the other hand, the physical meaning of characteristic volume $V_{\rm c}$ and the determination of its value are also important for quantitatively describing the flow behavior of metallic glass. Based on the statistical analyses of a large number of experimental data, i. e. , elastic modulus, glass transition temperature, density and molar volume for 46 kinds of metallic glasses, the linear relationship between $RT_{\rm g}/G$ and $V_{\rm m}$ is observed. This suggests that the molar volume ($V_{\rm m}$) is the characteristic volume involved in the flow activation energy.

To determine the contribution of K as a result of shear-dilatation effect, flow activation energy density is defined as $\rho_{\rm E} = \Delta E/V_{\rm m}$. According to the harmonic analysis of the energy density landscape, we propose that both shear and bulk moduli be involved in flow activation energy density, as $\rho_{\rm E} = (1-\alpha)G + \alpha K$, with $\alpha \approx 9\%$. This result is also verified by the relationship between elastic modulus and glass transition temperature: $(0.91G + 0.09K)V_{\rm m}/RT_{\rm g}$ is a constant, that is, independent of property of metallic glass. This result is also consistent with the evolution of sound velocity with glass transition temperature.

In the end of this review, we address some prospects about the applications of the extended elastic model and its significance in designing new metallic glasses with advanced properties. This extended elastic model is also fundamentally helpful for understanding the nature of glass transition and kinetic properties of shear band of metallic glasses.

Keywords: metallic glass, flow, elastic model

PACS: 61.43.Dq, 81.05.Kf, 64.70.pe **DOI:** 10.7498/aps.66.176102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504391, 51771216) and the '100 Talents Project' of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: jqwang@nimte.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

超稳定玻璃

于海滨　杨群

Ultrastable glasses

Yu Hai-Bin　Yang Qun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176108 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176108
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176108
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

辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化
Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass
物理学报.2017, 66(2): 026101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026101

1 at% Ag 替代 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 金属玻璃中各组元对玻璃形成能力及热稳定性的作用分析
On glass forming ability and thermal stability of $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ bulk metallic glass by substituting each component with 1 at% Ag
物理学报.2013, 62(1): 016101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016101

掺 Bi 离子锗铌酸盐红外发光玻璃的研究
Bi-doped germanium niobate glasses with near-infrared broad-band emission
物理学报.2012, 61(8): 086102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086102

专辑: 非晶物理研究进展

超稳定玻璃

于海滨† 杨群

(华中科技大学, 武汉国家脉冲强磁场中心, 武汉 430074)

(2017 年 5 月 4 日收到; 2017 年 6 月 3 日收到修改稿)

非晶态物质处于热力学非平衡状态, 稳定性是非晶态材料应用的重要瓶颈, 也是理论研究的关键问题. 最近人们开发出相当于普通金属玻璃退火上百万年的"超稳定玻璃", 为研究非晶态材料的稳定性和非晶态物质的本质提供了新契机. 本文简要介绍超稳定玻璃的特点、形成机理以及其对非晶态物理学基本问题提供的新见解和新思路.

关键词: 超稳定玻璃, 理想玻璃, 金属玻璃, 琥珀

PACS: 61.43.Fs **DOI:** 10.7498/aps.66.176108

1 引 言

非晶体是一类不具有平移对称性的固态物质, 它们在结构上很大程度地保留了液体的特征[1]. 目前, 固体物理学还不能将非晶态固体纳入统一的理论框架. 在物理上理解非晶态物质, 可突破传统固体物理主要研究晶体的局限. 在应用上, 许多重要的材料都是非晶态的, 如玻璃、高聚物、非晶态磁性材料、非晶态半导体、非晶态药物等. 另外, 非晶态体系对于理解许多复杂体系有重要作用, 如宇宙星云、生物群也表现出非晶体系的动力学行为. 宇宙中存在的绝大数水也都是非晶态的, 非晶态物质也是食品保鲜、器官保存的关键, 也被认为是未来人类"冬眠"技术的核心技术[2].

长期以来, 非晶态物理的一个基本问题是: 对于一个给定的无序体系, 是否存在惟一的能量最低状态? 即是否存在"理想玻璃"? 理想玻璃的概念对非晶态物理有重要的意义. 例如, 若存在理想玻璃, 就可以参考固体物理的研究范式[3], 用"基态 + 元激发", 或者材料科学范式"理想结构 + 缺陷"来构筑非晶态物理的大厦. 然而, 虽然经过几十年的研究, 理想玻璃问题一直没有满意的答案. 一个重要原因是非晶体系的能量与制备方法和历史过程密切相关. 对于这一点, 可以从图 1 上得到简单说明.

液体从高温冷却会有两种不同的命运: 结晶或者过冷. 结晶属于热力学一级相变, 得到的晶体材料 (只考虑单晶, 不考虑缺陷存在, 这在实验上完全可能) 在特定条件下 (温度、压强等), 具有惟一的能量, 是热力学稳定状态. 对于过冷液体, 随着温度降低, 过冷不可能一直维持, 如果避免结晶, 就会形成结构无序的固体, 即玻璃. 由过冷液体到玻璃态的过渡过程称为玻璃转变 (glass transition), 相应的温度称为玻璃转变温度 (glass transition temperature) $T_{\rm g}$, 玻璃转变本身是一个动力学过程, 不是相变.

玻璃转变的一个显著特征是与冷却速率密切相关: 冷却速率越慢, 形成玻璃体系的能量越低. 但因慢速冷却, 液体会形核结晶, 实验上很难做到用缓慢的冷却速率来降低玻璃体系的能量. 另一方面, 在 $T_{\rm g}$ 以下对玻璃态物质进行等温退火, 也能降低体系的能量, 使系统趋向平衡状态 (图 1 曲线 2—3 之间的箭头所表示). 然而, 低温下原子活动能力弱, 需要极长时间才能明显降低体系能量. 例如, 对于典型分子玻璃甲苯, 在 $0.8T_{\rm g}$ 处退火, 估算需要几百万年以上才能达到热力学平衡态. 显然, 通过

† 通信作者. E-mail: haibinyu@hust.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

上述两个途径(即慢速冷却和等温退火)来降低非晶态体系能量, 寻找“理想玻璃”是不容易实现的.

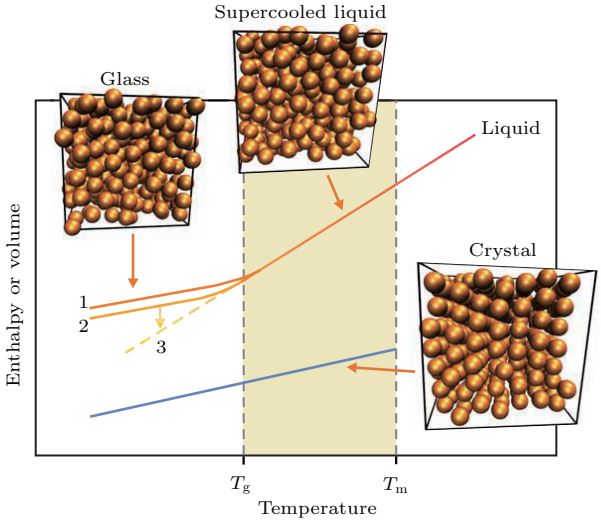


图 1 液体冷却的两种可能结果: 一级相变(结晶)或者过冷并逐渐冻结形成玻璃态物质 曲线 1, 2 对应两种不同冷却速率, 曲线 3 是平衡液体的外推线, 即相应温度下玻璃体系可能达到的能量最低状态[4]

Fig. 1. Two possible results of liquid cooling: primary phase transition (crystallization) or supercooling and gradual freezing to form a glassy substance. Curves 1 and 2 correspond to two different cooling rates, curve 3 is the extrapolated line of equilibrium liquid, that is, the lowest energy state that the glass system may reach at the corresponding temperature[4].

2007 年, 美国威斯康星-麦迪逊大学 Ediger 教授课题组[5]在《Science》上发表论文, 他们采用物理蒸镀的方法制备了一种有机物小分子玻璃. 这种玻璃比普通玻璃密度高 2%—4%, 弹性模量高 30%, 玻璃转变温度提高了 15 K 左右, 焓降低了 20 J/g 左右. 如果采用普通玻璃退火, 估算需要 1000—1000000 年才能得到类似的材料! 实验上, 制备一个典型的这样的样品, 只需要 1 h 左右. 这种材料因此被称为“超稳定玻璃”, 引起了非晶态材料和物理领域的广泛兴趣.

2012 年, 普林斯顿大学 Priestley 教授课题组[6]采用激光沉积方法制备了超稳定高分子玻璃; 2013 年, 德国哥廷根大学 Samwer 教授课题组[7]与日本东北大学 Chen 教授课题组[8]几乎同时报道了用磁控溅射方法实现超稳定金属玻璃; 2017 年, Ediger 教授课题组[9]又成功制备了有机物半导体超稳定玻璃和液晶态超稳定玻璃.

超稳定玻璃的出现为“理想玻璃”问题的研究带来新的契机. 因此, 也是目前非晶态物理、非晶态材料等领域研究和关注的热点. 超稳定玻璃带来了在许多传统非晶态材料无法观察到的独特物理现象, 相应地也出现了新的概念、方法和理论. 另一方面, 超稳定玻璃因其独特的稳定性, 也在防护涂层、非晶态药物、有机物电子器件等方面有着令人兴奋的潜在应用.

本文综述超稳定玻璃研究方面主要进展, 侧重于对非晶态本质的理解.

2 超稳定玻璃的基本特点

如前所述, Ediger 教授研究组[5]首次制备相当于普通玻璃退火上百万年的超稳定玻璃材料. 超稳定玻璃制备的关键技术是采用物理蒸发沉积(physical vapor deposition, PVD)方法, 并保证合适的衬底温度和沉积速率, 如图 2 (a) 所示. 对于不同材料“合适的衬底温度和蒸发速率”可能是不一样的; 根据对目前大量数据的总结, 最佳衬底温度为 $0.85T_g$, 最佳溅射速率慢于 10 nm/s. 第 3 部分将详细讨论这些问题.

实际上 PVD 是制备非晶物质的常用手段, 早在 1970 年左右人们就开始使用, 但常规想法是为了防止结晶而尽量降低衬底温度, 几十年来一直没有考察过高温衬底的作用. 直到 2007 年, Ediger 课题组偶然发现衬底温度的作用, 并进行了详细研究. 这个过程足见突破定势思维是多么不容易.

形成超稳定玻璃的物理机理: 由于在沉积过程中衬底温度较高, 表面原子具有较高的活动能力, 能够在一定范围调整构型使得分子排列更为致密、体系能量降低. 此问题将在第 4 部分详细讨论.

考察超稳定玻璃的若干基本特征, 这些特征都是超稳定玻璃独特微观结构的反映.

1) 玻璃转变温度提高

如图 2 (b) 所示[5], DSC 测量得到的 TNB 超稳定玻璃的玻璃转变温度 $T_g = 363$ K 比普通 TNB 玻璃 $T_g = 347$ K 提高了 16 K. 对于超稳定玻璃, T_g 都是通过 DSC 升温测试的. 玻璃转变温度越高, 说明体系需要更多的能量来激活分子运动, 即体系的动力学稳定性越高. 在图 2 (b) 的实验中, 沉积速率为 5 nm/s; Ediger 研究组的实验表明, 如果将沉积速率降低至 0.2 nm/s, T_g 可以提高 30 K. 表 1 列出了一些典型超稳定玻璃的 T_g 的数据, 与同成分普通玻璃相比都有不同程度提高, 其中超稳定高分子玻

璃聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 提高最明显.

2) 密度增加

密度增加是超稳定玻璃分子排列致密的一个直接的宏观反映. 目前研究结果表明, 超稳定玻璃比普通玻璃密度提高1%—2%左右. 由于超稳定玻璃都是蒸发沉积得到的薄膜材料, 一般为几十到几百纳米或者几个微米, 它们的密度很难直接测量 (如阿基米德排水法). Dalal 等 [10] 应用光学方法测

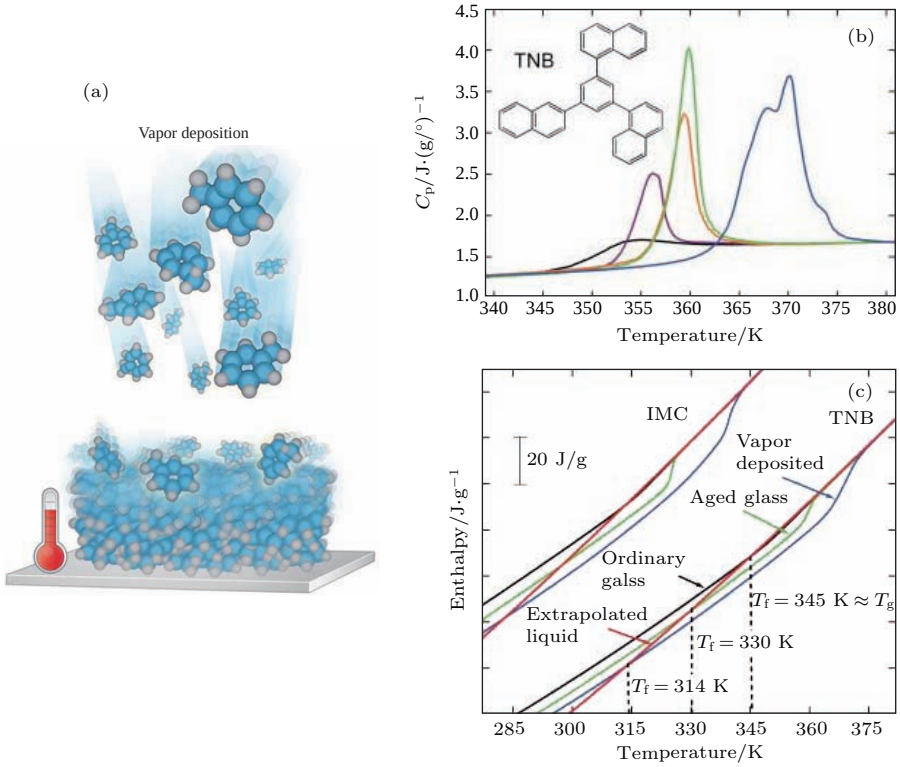


图 2 超稳定分子玻璃 (a) 物理蒸发沉积方法制备超稳定玻璃材料示意图 [4]; (b) 一种典型的超稳定金属玻璃 1, 3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl) benzene (TNB) 的 DSC 曲线 [5], 其中黑色曲线为普通玻璃, 蓝色为 PVD 制备的超稳定玻璃, 其他曲线对应普通玻璃在不同温度下长时间退火; (c) 从 (b) 图积分得到的焓曲线, 除 TNB 外, 还包括吲哚美辛 indomethacin (IMC) 的数据

Fig. 2. Ultrastable molecular glass: (a) A schematic diagram of the preparation of ultrastable glass material by PVD [4]; (b) the DSC curve of a typical ultrastable metalic glass 1, 3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl) benzene (TNB) [5], the black curve corresponds to the ordinary glass, the blue curve corresponds to the ultrastable glass prepared by PVD, the other curve corresponds to ordinary glass at different temperatures for a long time annealing; (c) the enthalpy curve obtained from the (b) plot integral, in addition to TNB, also includes indomethacin (IMC) data.

表 1 一些超稳定玻璃数据 [7], 其中 q 表示沉积速率, T_g 玻璃转变温度, δT_g 为超稳定玻璃 T_g 的提高幅度, m 为脆度系数

Table 1. Typical ultrastable glass forming materials and their conventional (quenched) glass transition temperature T_g, the enhancement of T_g for ultrastable glass with respect to conventional ones, δT_g, at deposition rates q, and fragility index, m [7].

Material	q/nm·s^{-1}	T_g/K	δT_g/K	$\delta T_g/T_g$	m
$Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ (MG, this work)	1.40	676	11	0.016	38
Toluene	0.10	117	7	0.060	105
Ethylbenyene	2.00	116	5	0.043	98
ααβ-trisnaphthylbenzene (TNB)	0.20	345	30	0.087	86
TNB	5.00	345	16	0.046	86
IMC	0.10—5.00	315	24	0.076	83
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	0.25	359	40	0.111	145

定TNB超稳定玻璃薄膜在不同温度下厚度的变化, 并与普通玻璃对比, 如图3所示. 因为样品质量固定、薄膜面积不变, 厚度与密度反比例变化, 可以看出超稳定TNB玻璃比冷却下来的普通玻璃密度提高了1.3%左右.

3) 弹性和强度提高

超稳定玻璃材料与相同成分的普通玻璃相比, 具有更高的弹性模量和强度. 图4(a)和图4(b)为Fakhraai等[11]利用具有温度梯度的底板上实现不同衬底温度的IMC超稳定玻璃, 并用布里渊区散射技术进行了原位声速测量. 可以看到, 纵向波速c_l由普通玻璃的2400 m/s增加到超稳定玻璃的2500 m/s. 因为模量M正比与密度和声速平方, 可知超稳定IMC玻璃的弹性模量也会相应提高. 他们的具体计算显示, 普通玻璃的体弹模量为7.6 GPa, 而超稳定玻璃为8.7 GPa左右, 增加了14.4%左右.

Yu等[7]利用超声原子力显微镜技术发现超稳定金属玻璃的共振频率(正比于模量)与普通金属玻璃相比明显增加, 如图4(c), 计算表明增加了8%左右. 对另一成分的超稳定金属玻璃, Aji等[3]测

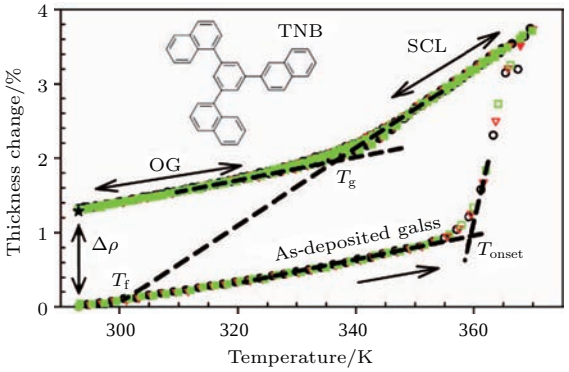
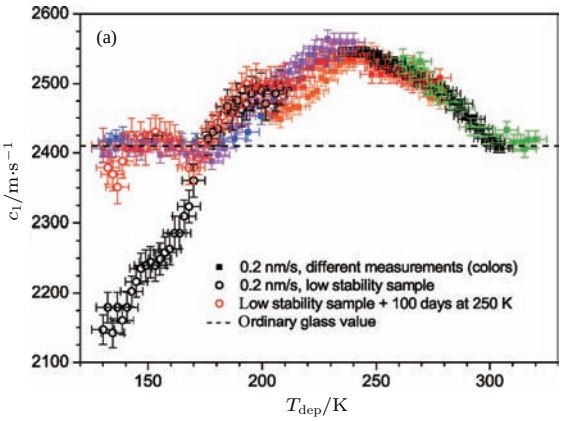
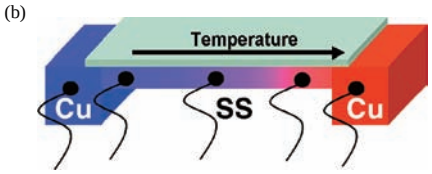
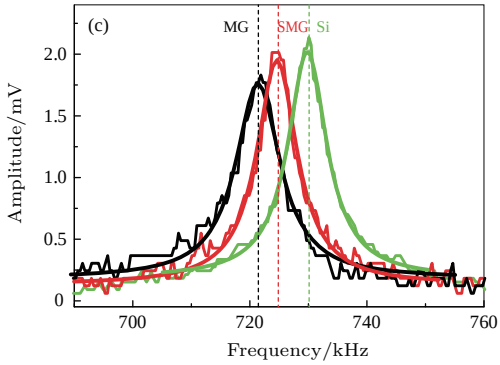


图3 超稳定TNB玻璃的密度[10] 光学方法测量温度循环过程中厚度变化, 其中普通玻璃(ordinary glass, OG)是超稳定玻璃加热到玻璃转变温度以上, 转变成液态, 再用1 K/min速率降温制备

Fig. 3. The density of ultrastable glass TNB[10]. Optical method is used to measure the thickness change during the temperature cycle. The ordinary glass (OG) is made of ultrastable glass which is heated to above glass transition temperature to liquid state and then cooled at 1 K/min.







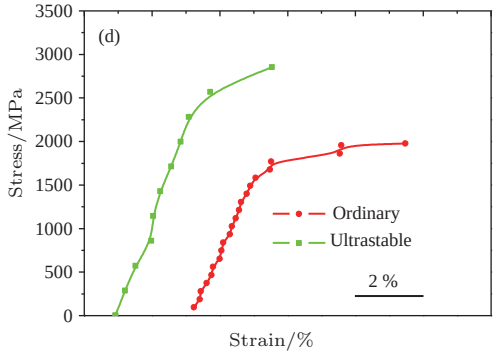


图4 超稳定玻璃的模量和强度 (a) IMC超稳定玻璃的纵波声速[11]; (b) 测量方法示意图[11]; (c) 采用原子力声显微成像方法测量的Zr基超稳定金属的共振频率, 其中Si为对比材料[2]; (d) 应用纳米柱压缩测量的Zr基超稳定金属玻璃的应力-应变曲线[8]

Fig. 4. Modulus and strength of ultrastable glass: (a) The longitudinal velocity of the ultrastable glass IMC[11]; (b) measurement method diagram[11]; (c) the resonance frequency of Zr-based ultrastable metals measured by atom force acoustic microscopy method, where Si is the comparative material[2]; (d) the stress-strain curves of Zr-based ultrastable metallic glass measured by nanocolumnar compression[8].

量了压缩实验的应力-应变曲线, 如图4(d)所示, 强度由普通玻璃的1700 MPa左右提高到2300 MPa左右, 提高了约35%.

3 超稳定玻璃的形成能力

在开发一个新材料之前, 首先要考虑的问题是, 这个材料能否实现以及该如何实现. 对于超稳定玻璃的研究, 类似问题具体化为: 1) 什么样的材料可能形成超稳定玻璃? 是否所有材料都能形成超稳定玻璃? 2) 如果能形成超稳定玻璃, 需要什么样的制备条件?

3.1 超稳定玻璃材料形成体系

对问题1)比较明确的回答是: 目前的研究表明, 含有较强氢键相互作用的物质很难形成超稳定

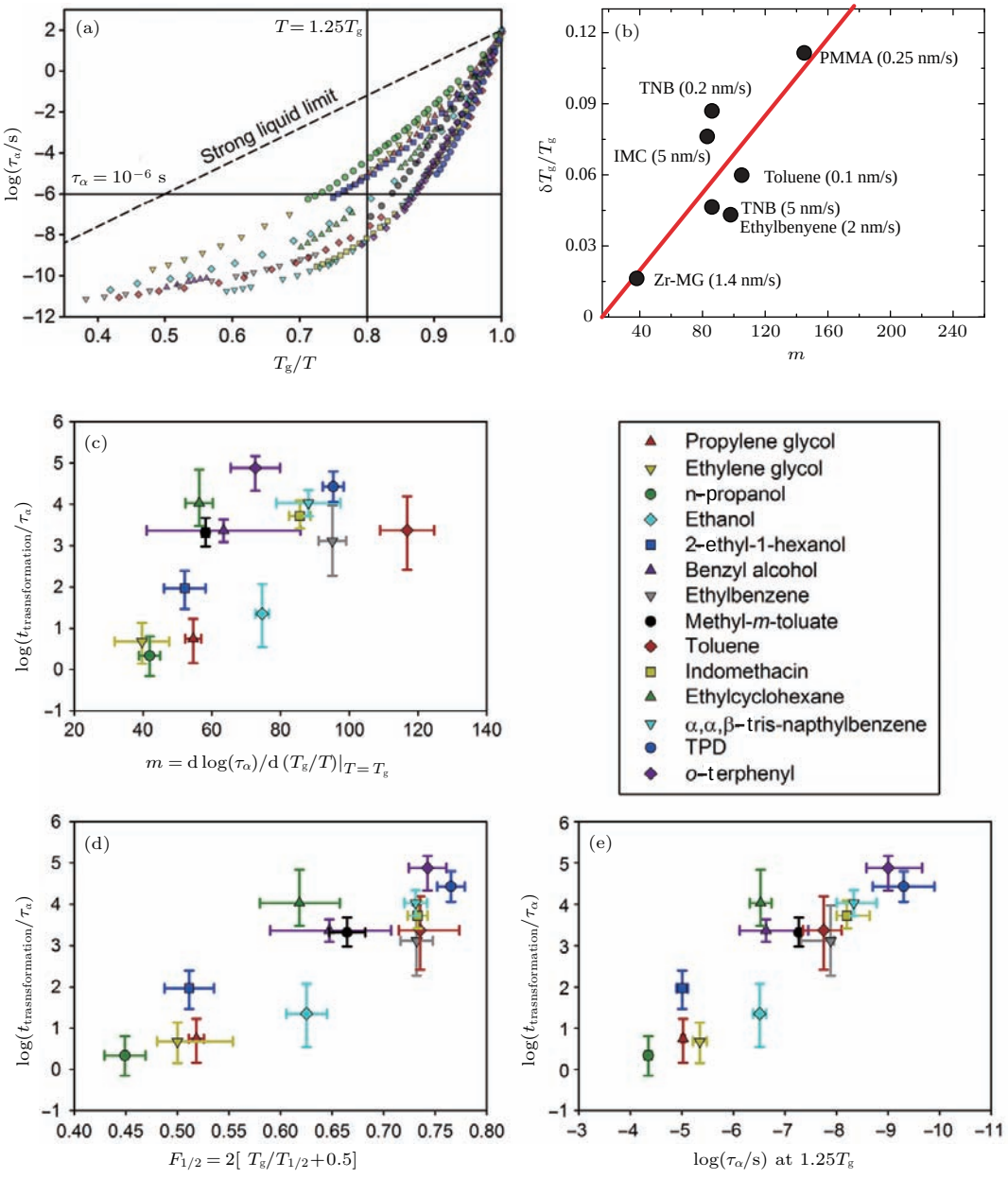


图5 超稳定玻璃的形成能力与脆度系数的关系[7,12] (a) 由弛豫时间定义脆度系数; (b) 超稳定玻璃T_g提高程度与脆度系数的关系; (c)—(e) 超稳定玻璃到过冷液体转换时间与3种不同脆度系数定义方式之间的关系

Fig. 5. The glass-forming ability is associated with the brittleness coefficient of ultrastable glass[7,12]: (a) Define the brittleness coefficient from the relaxation time; (b) the relationship between the degree of increase of T_g and the brittleness coefficient of ultrastable glass; (c)–(e) the relationship between the transition time of ultrastable glass to supercooled liquid and the definition of three different brittleness coefficients.

玻璃. 这些物质包括水和大多数醇[12]. Capponi等[13]在蒸发沉积制备的多醇中观察到非常明显的键序增加, 似乎也具备超稳定玻璃的某些微观特点, 虽然宏观上没有超稳定玻璃的主要特征. 目前人们已制备出多种有机物小分子[14]、一种高分子[6]、多种金属材料[7,15–18]的超稳定玻璃, 可以预见, 不久还会有更多不同材料的超稳定玻璃出现.

研究表明, 超稳定玻璃的形成能力与体系的脆度系数(fragility)相关. 2013年, 德国哥廷根大学Samwer教授研究组[7]与日本的Ishii和Nakayama[14]几乎同时报道了这个现象. 此后, Ediger教授课题组对此做了深入的研究. 最近, Tylinski等[12]在更多的超稳定玻璃体系中发现, 如果恰当地修改脆度系数定义[12], 这个关联会更显著, 如图5所示.

3.2 超稳定玻璃的形成条件

除了材料的化学成分之外, 溅射速率和衬底温度是制备超稳定玻璃的两个关键的物理因素. 在特定的衬底温度下, 沉积速率越慢形成玻璃材料的稳定性越强. 但当沉积速率低于某个临界值后, 再降低速率也不会明显改变超稳定玻璃的性质; 这个临界速率与温度有关. 对于一般的小分子体系, 采用衬底温度为$0.85T_g$, 这个临界沉积速率在0.1 nm/s左右. 图6给出了乙基环己烷超稳定玻璃的临界沉积速率数据[19].

衬底温度对蒸发沉积超稳定玻璃材料具有显著的影响. 图7显示了几种典型的分子超稳定玻璃材料[20]. 一般地, 可以在$0.6T_g$—$1.0T_g$之间形成稳定性高的玻璃, 在$0.85T_g$左右效果最佳. 一个有趣的现象是超稳定玻璃形成的温度区间与α和β弛豫特征密切相关. 如果定义玻璃转变的动力学, 即弛豫时间达到1000 s, 也定义对应的β弛豫转变(或者称为次级玻璃转变), 就可以发现超稳定玻璃形成的温度范围在玻璃转变和次级玻璃转变之间. 这一点已经通过β弛豫与表面原子扩散之间关系给予了定量解释[21].

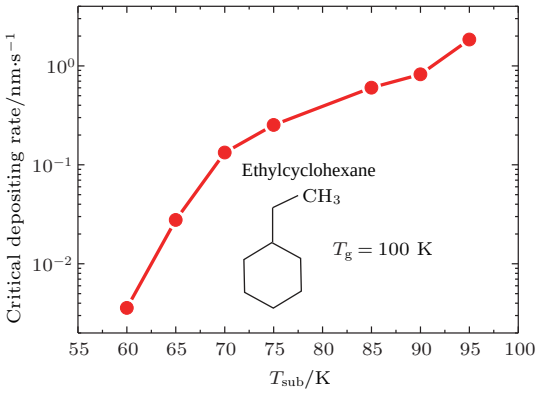


图6 乙基环己烷超稳定玻璃在不同衬底温度下的临界沉积速率[19]

Fig. 6. Critical deposition rate of ethylcyclohexane ultrastable glass at different substrate temperatures[19].

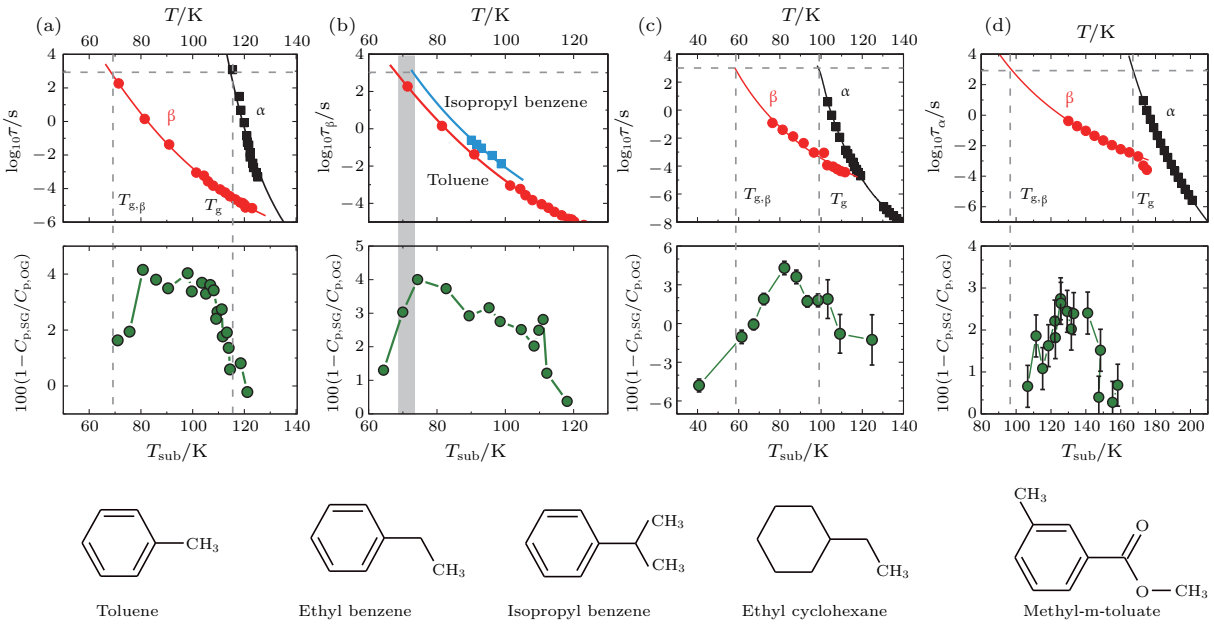


图7 衬底温度对典型的分子超稳定玻璃稳定性的影响以及与弛豫时间的关系[20]

Fig. 7. Effect of the substrate temperature on the stability of a typical molecule ultrastable glass and the relationship between the substrate temperature and relaxation[20].

4 超稳定玻璃的形成机理

超稳定形成机理目前最为合理的解释, 是由于非晶态物质表面分子活动能力比整体的要大很多[22], 这样沉积到表面的分子能够在一定范围调整构型, 使得分子排列更为致密、体系能量降低. 表面原子活动能力大, 这个现象已经被多个实验所观察到; 但将此现象与超稳定玻璃形成机理联系起来, 到目前为止只有间接证据.

图8 (a) 是玻璃态材料表面动力学特征示意图, 越靠近表面分子, 活动能力越强, 这显然是由于表面原子周围环境与块体不同. 实际上, 表面科学是凝聚态物理学的一个重要方向. 图8 (b) 显示了Paeng和Ediger[23]测量的聚苯乙烯polystyrene表面影响的深度. 可以看到温度越高, 表面影响越显著. 达到块体材料的玻璃转变时, 表面影响层达到约7 nm, 超过高分子链回转半径的特征长度.

对于小分子材料也存在同样的表面效应. 图8 (c) 显示了几种小分子玻璃表面扩散速率与块体扩散速率的差异[24]. 在玻璃转变温度附近, IMC表面扩散速率比块体高出6个数量级左右, OTP则高出8个数量级. 对于金属玻璃, Cao等[25]研究表明, 表面扩散至少比块体快5个数量级.

然而对于氢键作用显著的多醇分子, 表面扩散速率与块体扩散速率差别不大. 这一个特征也与多醇分子不能形成超稳定玻璃的情况符合, 这个现象是对超稳定玻璃形成机理的一个重要支持 (虽然是间接的). 不难理解, 由于氢键的相互作用, 分子形成网络状结构, 即使表面分子也会受到其他分子的强烈限制作用, 使其不能有较显著的活动能力. 可以推测, 这种机理对共价键材料 (如氧化物玻璃) 也应该适用.

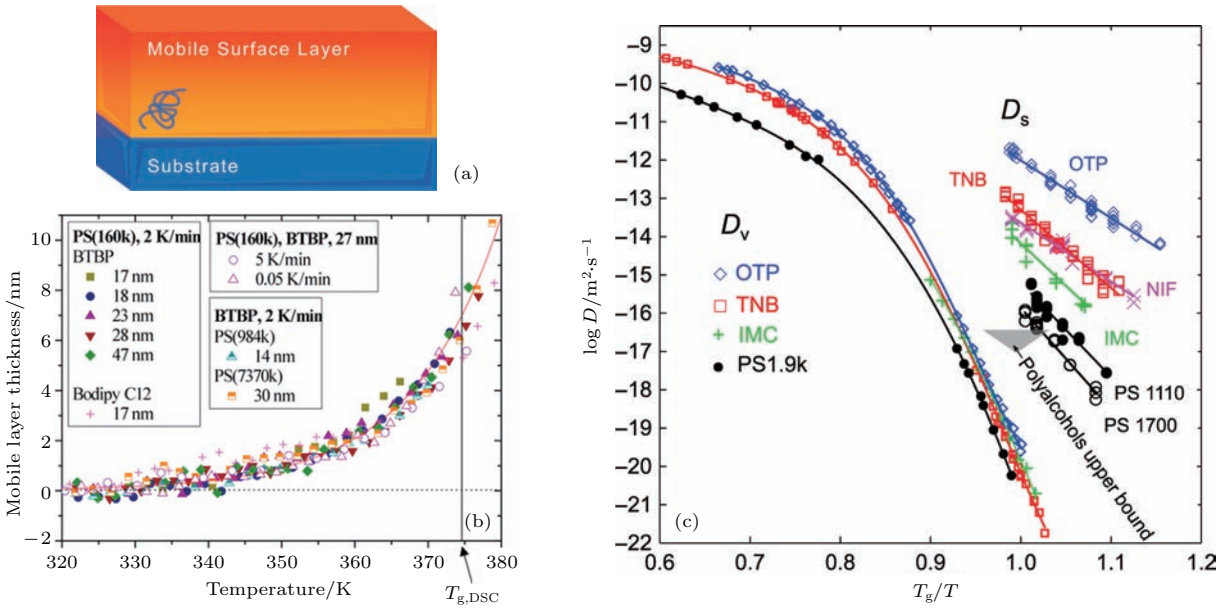


图8 表面分子的快速动力学 (a) 示意图[22]; (b) 表面原子快速运动层厚度随着温度的变化[23]; (c) 块体扩散系数随温度的变化[24]

Fig. 8. Fast kinetics of surface molecules: (a) Schematic diagram[22]; (b) thickness of surface atoms rapid moving layer vs. temperature[23]; (c) bulk diffusion coefficient vs. temperature[24].

5 超稳定玻璃的弛豫动力学

超稳定玻璃具有普通玻璃无法比拟的稳定性, 那么它在多大程度上接近理想玻璃呢? 弛豫动力学是研究理想玻璃问题的重要手段. 弛豫是表征系统受扰动或者激发后向平衡态过渡的过程. 如果认为超稳定状态代表 (或者趋向) 理想玻璃或者非晶态的"基态", 那么超稳定玻璃的弛豫过程就类似于非晶态的"元激发".

将玻璃态物质在T_g温度之上恒温退火, 会发生玻璃态向平衡态液体转变. 研究发现超稳定玻璃的这种转变速率比普通玻璃慢很多. 对于普通玻璃这种转变需要的时间与液体的主弛豫 (称为α弛豫) 时间在一个数量级上, 然而, 对于多种稳定玻璃, 其转变时间是α弛豫时间的1000倍以上, 如图9 (a)

所示. 另外, 这种转变的机理与普通玻璃转变也有明显区别. 普通玻璃转变是材料整体以均匀方式进行的, 而超稳定玻璃转变却是从表面处开始, 以形核长大的方式逐渐向内部扩展, 如图9 (b) 所示, 这种行为非常类似晶态固体的熔化[26]. 与之相关, 许多物理量, 如介电极化率、动态模量、比热等, 都是以突变形式达到平衡态液体的数值, 这些行为也和晶体熔化类似.

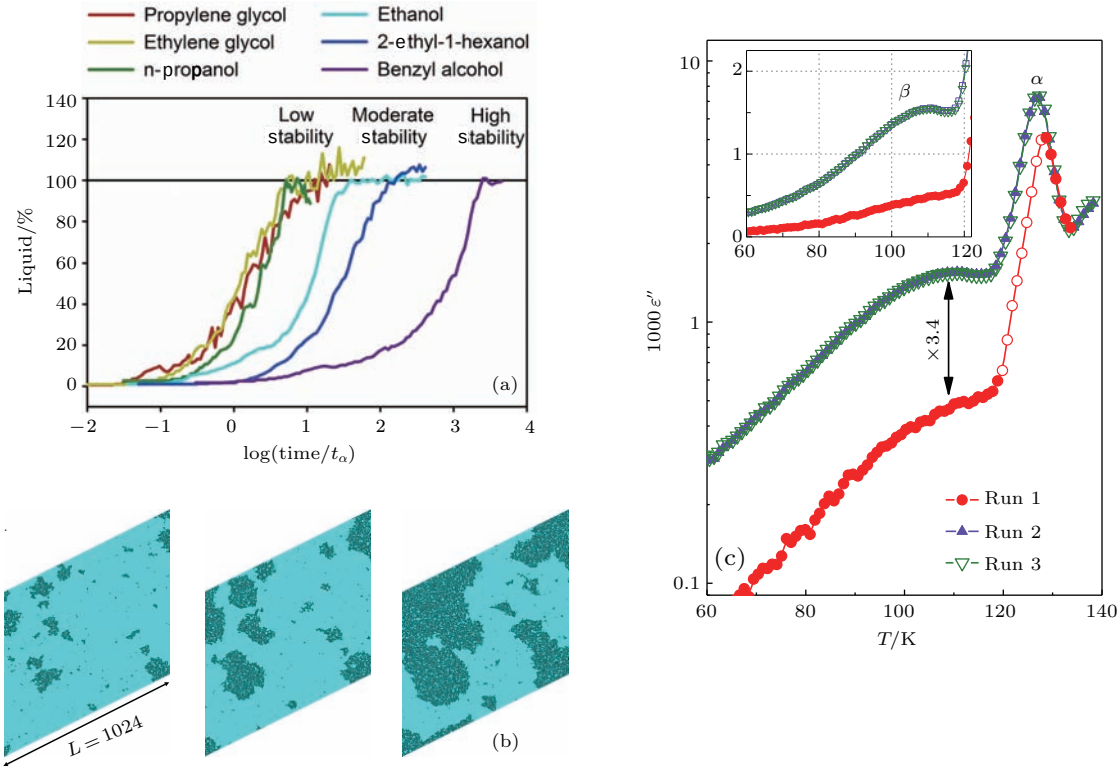


图9 超稳定玻璃向液体转变 (a) 几种典型超稳定玻璃在T_g以上退火[12], 液体量随着退火时间变化; (b) 计算机模拟获得的超稳定玻璃向过冷液体转变的图像[26]; (c) 超稳定玻璃和普通玻璃介电弛豫谱[27]

Fig. 9. Ultrastable glass into liquid: (a) Several typical ultrastable glass annealed above T_g [12], the amount of liquid vs. the annealing time; (b) computer simulation of the ultra-stable glass converting the supercooled liquid [26]; (c) dielectric relaxation spectrum of ultrastable glass and ordinary glass [27].

在玻璃态物质中也通常存在一些次级弛豫, 它们发生在T_g以下, 其中最重要的是一种称为β弛豫的次级弛豫过程[21,28], β弛豫对深入理解金属玻璃力学性能[29]、变形机理[30]、扩散[31]、稳定性、老化与结晶等许多基本问题均具有重要作用. 在很大程度上β弛豫已经和非晶态物质的缺陷 (类似位错等对于晶体) 相联系起来. 最近的研究结果表明, 在超稳定玻璃中β的强度 (峰高) 弛豫会被明显抑制, 如图9 (c) 所示[27]. 如果用退火方式实现类似的β弛豫行为, 据估算需要3500年以上. 在非晶态药物研究中, 人们认为β弛豫的存在会导致非晶药物的结晶化和失效, 利用超稳定玻璃技术抑制β弛豫对提高非晶态药物的稳定性具有现实意义. 因此, β弛豫被显著抑制也是超稳定玻璃趋向于理想玻璃的一个证据.

6 琥珀: 自然界中的超稳定玻璃

琥珀, 又称为“松脂化石”, 是距今百万至千万年前的松柏科植物的树脂滴落, 长期掩埋在地下, 在压力和热力的作用下石化形成的玻璃态物质. 琥珀内部有时可见古老动植物、昆虫、甚至恐龙等. 琥珀在地质、古生物科学等领域具有重要价值. 一般地, 琥珀的玻璃转变温度在100—200 °C之间, 所以环境温度为琥珀提供了天然的老化条件; 百万年的老化时间使得琥珀成为自然界中的超稳定玻璃.

2014年, McKenna研究组[32]和Ramos研究组[33]首先意识到琥珀对非晶态物理的研究价值, 分别对几种琥珀的玻璃态行为做了测量. McKenna等[32]研究的一种多米尼加琥珀的密度比加热到T_g以上再冷却所制备的普通玻璃的密度

高2.4%, 虚拟温度T_f比T_g低46 K左右, 这些特征与超稳定玻璃类似, 如图10所示. 更重要的是, 他们的应力弛豫测量也表明高温的动力学行为(弛豫时间)并不能持续到低温, 在T_g附近动力学行为发生了明显的变化, 这似乎表明玻璃转变可能与某种相变相联系.

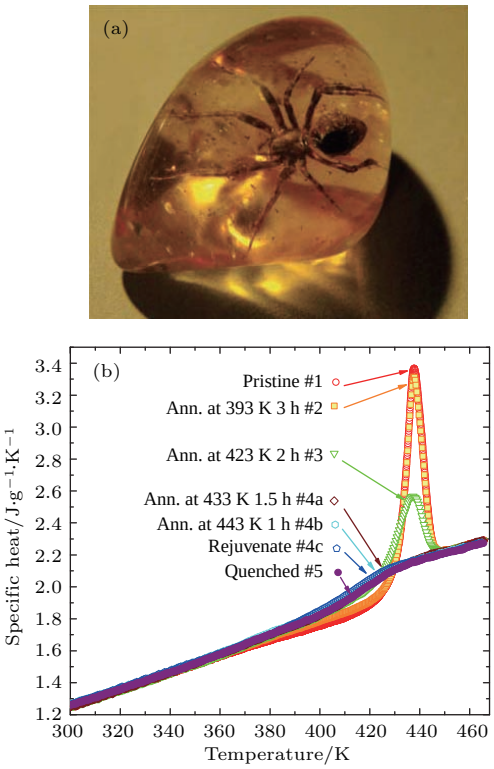


图10 琥珀作为超稳定玻璃 (a) 琥珀[4]; (b) 类似超稳定玻璃的比热曲线[33]

Fig. 10. Amber as ultrastable glass: (a) Amber[4]; (b) specific heat curves of simlar ultrastable glass[33].

Ramos等[33]对琥珀的低温比热做了测量, 发现天然琥珀与其加热到T_g以上再冷却所制备的普通玻璃具有几乎相同的低温比热. 这说明在声子频率范围的非晶态"元激发"与老化状态无关. 然而, 他们后续的工作又表明[34], 对于沉积方法制备的超稳定IMC 玻璃, 低温比热与普通玻璃又存在明显区别. 对于后者, 他们认为可能与IMC超稳定玻璃的特殊片层状结构有关. 超稳定玻璃低温比热行为还需要进一步研究.

采用天然琥珀来研究非晶态物理是一个有趣新颖的课题, 目前此类研究还较少. 与PVD制备的超稳定玻璃相比, 天然琥珀样品较大, 合适的测量手段较多. 需要注意的是, 由于某些琥珀自然老化中发生复杂变化, 并可能存在化学成分的变化; 某些琥珀在加热过程中会分解.

7 获得超稳定玻璃的其他途径

如前所述, PVD方法制备超稳定玻璃和天然琥珀都在样品方面存在局限性. PVD技术目前局限于制备薄膜材料; 琥珀的热历史、成分等不可控、又不能在实验室合成. 那么, 能否在相对较短的时间内形成大块的超稳定玻璃呢?

根据目前文献报道, 大致可以总结出如下方案. 1) 长时间退火: 对普通玻璃进行长时间退火是趋近超稳定的一个直接途径, 但任何实验都不可能真正做到几百年, 所以长时间退火只能在一定程度上对比和研究非晶态的稳定性; Cangialosi等[35]曾对聚苯乙烯非晶态薄膜做了长达322天的退火实验, 有趣的是, 他们发现样品并不是单调老化的; 对于金属玻璃, Wang等[36]对退火的影响也做过详细研究. 2) 外场退火: Ichitsubo等[37]对金属玻璃样品在退火的同时引入了频率为MHz量级的超声, 发现能够明显增加退火的效率, 甚至引起微区结晶化, 他们将这种现象和微观结构的不均匀性和β弛豫相联系起来. 3) 高压处理: 最近Xue等[38]报道了利用高压制备大块超稳定金属玻璃的新方案, 他们将金属玻璃在高压下保存一段时间然后卸掉压强, 发现玻璃转变温度明显提高, 密度也显著增加, 与超稳定金属玻璃类似.

8 总结与展望

超稳定玻璃具备普通制备方法无法得到的低能量状态, 代表了非晶态材料和物理近年来研究的重要进展. 目前在超稳定玻璃制备、物理性能、形成机理方面的研究取得了重要进展, 但主要材料体系还集中在相对简单或容易制备的小分子玻璃, 对于复杂的玻璃体系的研究刚刚开始, 可以预测未来几年超稳定玻璃将在非晶态药物、非晶态半导体、液晶等功能应用方面取得进展和突破. 例如, Liu等[17]指出超稳定金属玻璃可能应用于柔性电子器件(图11).

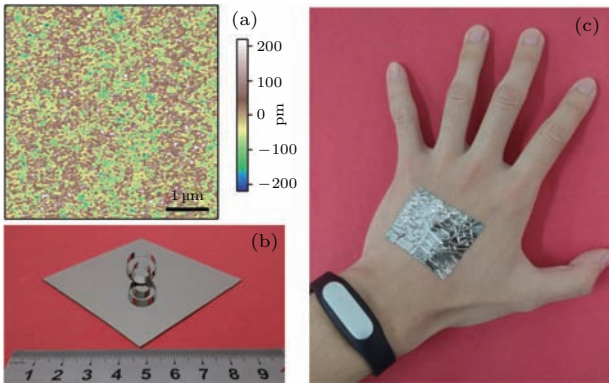


图 11 超稳定金属玻璃及其可穿戴特征 [17]

Fig. 11. Ultrastable metallic glass and its wearable features [17].

参考文献

[1] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **5** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **5** 177]

[2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924

[3] Feng D, Jin G J 2010 *Condensed Matter Physics* (Vol. 1) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) pp3–25 [冯端, 金国钧 2010 凝聚态物理学 (上卷) (北京: 高等教育出版社) 第 3—25 页]

[4] Berthier L, Ediger M D 2016 *Phys. Today* **69** 40

[5] Swallen S F, Kearns K L, Mapes M K, Kim Y S, McMahon R J, Ediger M D, Wu T, Yu L, Satija S 2007 *Science* **315** 353

[6] Guo Y L, Morozov A, Schneider D, Chung J W, Zhang C, Waldmann M, Yao N, Fytas G B, Arnold C D, Priestley R 2012 *Nat. Mater.* **11** 337

[7] Yu H B, Luo Y, Samwer K 2013 *Adv. Mater.* **25** 5904

[8] Aji D P B, Hirata A, Zhu F, Pan L, Reddy K M, Song S, *et al.* 2013 ArXiv: 13061575 2013

[9] Gujral A, Gómez J, Jiang J, Huang C, O'Hara K A, Toney M F, Chabinyc M L, Yu L, Ediger M D 2017 *Chem. Mater.* **29** 849

[10] Dalal S S, Sepúlveda A, Pribil G K, Fakhraai Z, Ediger M D 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 204501

[11] Fakhraai Z, Still T, Fytas G, Ediger M D 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 423

[12] Tylinski M, Chua Y Z, Beasley M S, Schick C, Ediger M D 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174506

[13] Capponi S, Napolitano S, Wübbenhorst M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1233

[14] Ishii K, Nakayama H 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 12073

[15] Wang J Q, Chen N, Liu P, Wang Z, Louzguine-Luzgin D V, Chen M W, Perepezko J H 2014 *Acta Mater.* **79** 30

[16] Liu S Y, Cao Q P, Wang X D, Zhang D X, Su Q M, Du G H, Jiang J Z 2016 *Thin Solid Films* **616** 608

[17] Liu M, Cao C R, Lu Y M, Wang W H, Bai H Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 031901

[18] Chen N, Frank R, Asao N, Louzguine-Luzgin D V, Sharma P, Wang J Q, Xie G Q, Ishikawa Y, Hatakeyama N, Lin Y C, Esashi M, Yamamoto Y, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 6433

[19] Chua Y Z, Ahrenberg M, Tylinski M, Ediger M D, Schick C 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 054506

[20] Ngai K L, Wang L M, Yu H B 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 2739

[21] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *National Sci. Rev.* **1** 429

[22] Ediger M D, Forrest J A 2014 *Macromolecules* **47** 471

[23] Paeng K, Ediger M D 2011 *Macromolecules* **44** 7034

[24] Chen Y, Zhang W, Yu L 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 8007

[25] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606

[26] Jack R L, Berthier L 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 353

[27] Yu H B, Tylinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501

[28] Yu H B, Wang W H, Samwer K 2013 *Mater. Today* **16** 183

[29] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504

[30] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201

[31] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508

[32] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783

[33] Pérez-Castañeda T, Jiménez-Riobóo R J, Ramos M A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 165901

[34] Perez-Castaneda T, Rodriguez-Tinoco C, Rodriguez-Viejo J, Ramos M A 2014 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **111** 11275

[35] Cangialosi D, Boucher V M, Alegria A, Colmenero J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 095701

[36] Wang J Q, Shen Y, Perepezko J H, Ediger M D 2016 *Acta Mater.* **104** 25

[37] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501

[38] Xue R J, Zhao L Z, Shi C L, Ma T, Xi X K, 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

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Ultrastable glasses

Yu Hai-Bin† Yang Qun

(*Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 4 May 2017; revised manuscript received 3 June 2017)

Abstract

Glasses are solid materials that are far from their thermodynamic equilibrium states and their stabilities play a role in many applications as well the theoretical understanding of the natures of glass systems. Recently, ultrastable glasses (SGs) have been developed. The SGs have the stabilities that ordinary glasses can obtain only after being annealed for thousands to millions of years, thereby providing a great opportunity for studying the stabilities of glasses. In this paper we present a brief review about the properties of SGs and their formation mechanisms and novel insights into the glassy physics.

Keywords: ultrastable glass, ideal glass, metallic glass, amber

PACS: 61.43.Fs **DOI:** 10.7498/aps.66.176108

† Corresponding author. E-mail: haibinyu@hust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

纳米结构非晶合金材料研究进展

冯涛 Horst Hahn Herbert Gleiter

Progress of nanostructured metallic glasses

Feng Tao Horst Hahn Herbert Gleiter

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176110 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176110
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176110
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 synchrotronsmall 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

纳米结构非晶合金材料研究进展*

冯涛[1)†] Horst Hahn[1)2)] Herbert Gleiter[1)2)]

1) (南京理工大学, 格莱特纳米科技研究所, 南京 210094)

2) (Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe 76021, Germany)

(2017 年 6 月 1 日收到; 2017 年 7 月 24 日收到修改稿)

迄今为止, 人类社会新技术的发展主要是基于各种晶体材料 (如金属、半导体等) 的应用. 晶体材料的性能可以通过改变它们的微观缺陷结构和/或微观化学结构来调控, 但这对于当前的非晶材料而言却是难以实现的. 新型的纳米结构非晶材料可以通过引入大量的非晶/非晶界面来改变非晶材料的微观缺陷结构和/或微观化学结构, 从而实现对其性能的调控. 本文主要讨论了目前纳米结构非晶合金材料的研究进展, 包括其制备方法、结构特征和新性能. 通过利用这些新特性, 有可能会开启一个基于非晶材料的新技术时代.

关键词: 非晶合金, 界面, 纳米结构, 性能调控

PACS: 61.43.Dq, 81.07.–b, 68.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.176110

1 引 言

人类历史的发展与其使用的材料有着密切的关联. 事实上, 从 1 万多年前的新石器时代算起, 人类使用的大多数材料是晶体材料. 最古老的实例是花岗岩和石英, 它们被用来制作石器时代的工具. 在随后的金属时代, 是金、铁和青铜的发现和使用. 为现代新技术发展奠基的晶体材料有轻质金属 (例如 Al)、半导体 (例如 Si)、具有高强度的材料 (例如钢)、超导体、铁电体、铁磁材料等. 晶体材料在人类历史发展中占优势的主要原因是人们可以通过改变它们的微观缺陷结构和/或它们的微观化学结构来调控其性能. 图 1 是通过改变晶体的微观缺陷结构改变晶体材料性能的一个实例. 中国科学院金属研究所卢柯领导的研究小组 [1] 通过控制纳米孪晶铜中孪晶层厚度的方法, 使金属 Cu 的强度从 100 MPa 增强到 1000 MPa 左右, 实现了金属 Cu 强度的大幅度调控. 类似地, 通过改变它们的微观化学结构也可以导致晶体材料性能的改变. 图 2 是在 190 °C 下进行不同时间时效处理的 Al-1.6 at.%Cu 晶体的加工硬化率曲线. 最初, 样品是 Al-Cu 固溶体, 如图 2 左侧显示. 在 190 °C 时效处理后形成 Al 晶体基质和由嵌入晶体基质中的 Al-Cu 结晶物组成的两相材料, 如图 2 右侧所示. 从固溶体到两相材料的微观化学结构变化 (不改变材料的宏观化学组分) 导致了加工硬化的增加 [2].

虽然人类使用非晶材料的历史可以追溯到 10000 年前 (例如最早使用的黑曜石), 但迄今为止与晶体材料的使用量相比还是只占非常微小的一部分. 非晶材料目前最重要的应用是窗户玻璃、镜头、光学纤维、软磁和表面涂层等. 其应用范围较小的原因之一是非晶材料制备和生产主要是通过淬火熔体或蒸汽来实现. 这种方法制备的非晶材料的原子结构基本上由其在玻璃化转变温度 (glass transition temperature, T_g) 下的熔融状态的原子结构确定. 这种生产过程不允许引入类似于晶体材料中的晶界等缺陷. 因此, 人们不能通过调整其微观缺陷结构和/或微观化学结构来调控我们今天所使用的非晶材料的性能 (如图 1 和图 2 中显示的晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 51571119, 51520105001)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2014021775)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 30916011106)、江苏省 “特聘教授” 计划、“青蓝工程” 计划和德国自然科学基金委 (DFG) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tao.feng@njust.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

体材料的性能调控).

然而, 历史告诉我们, 这种通过控制晶体材料的微观缺陷结构和/或微观化学结构来调控材料性能的方法为晶体材料的广泛使用开辟了一条道路. 因此, 我们有理由相信如果能成功合成纳米结构的非晶材料, 控制其微观缺陷结构和/或微观化学结构就可能打开一扇通往非晶材料时代的大门. 这种采用引入纳米微观结构来形成新的非晶材料, 通过控制其微观缺陷结构和/或微观化学结构来实现非晶材料性能调控的思路与目前已获得极大成功的纳米晶材料性能调控的思路是完全一致的.

实现非晶材料的微观缺陷结构和/或微观化学结构调控的方法如图3所示[3,4]. 如果我们考虑仅由一种原子组成的熔体(图3(a), (e)), 在接近平衡条件下固化该熔体, 则获得单晶(图3(b)). 对于纳米晶材料而言, 通过减小晶粒的尺寸至纳米量级, 可以引入大量的界面结构. 由于原子在界面与在晶粒内部的排列结构不同, 因此会表现出不同的性能. 通过控制引入的界面缺陷密度, 可以调控材料的相关性能(微观缺陷结构调控). 另一种方式是通过采用不同化学组分(图3(d))的晶粒组合引入大量不同化学组分的界面, 从而实现纳米晶材料性能的调控(微观化学结构调控).

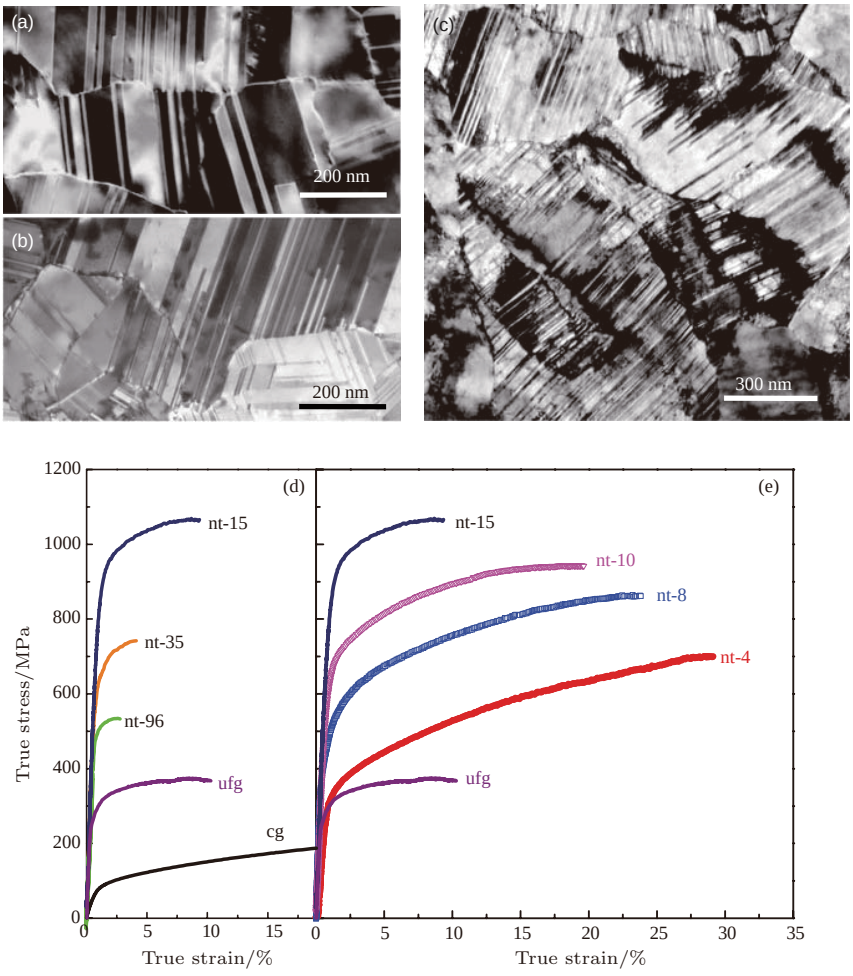


图1 不同孪晶层厚度的纳米孪晶铜的透射电镜(TEM)照片 (a) l = 96 nm; (b) l = 15 nm; (c) l = 4 nm; (d)和(e)是不同孪晶层厚度的纳米孪晶铜的真实应力-应变曲线, 其中ufg代表超细晶, cg代表粗晶[1]

Fig. 1. TEM images of as-deposited Cu samples with various mean twin thicknesses: (a) l = 96 nm; (b) l = 15 nm; (c) l = 4 nm; (d) and (e) uniaxial tensile true stress-true strain curves for nanotwin Cu samples tested at a strain rate of 6 × 10^{-3} s^{-1}. ufg, hyperfine grain; cg, coarse grain. Adapted with permission from Ref. [1], copyright 2009 AAAS.

纳米结构非晶材料也是基于这个思路[3–6]运用类似的方法在相同或不同化学组分的纳米级非晶颗粒之间生成具有可调控微观缺陷结构和/或微观化学结构区域的非晶材料. 再次, 如果从仅由一种原子组成的熔体开始(图3(e)), 通过以足够高的冷却速率淬火熔体来获得(至少在原理上)非晶材

料 (图 3 (f)). 类似于图 3 (c), 通过减小非晶颗粒的尺寸至纳米量级, 可以引入大量的非晶-非晶界面 (图 3 (g)), 或者通过采用不同的化学组分的纳米非晶颗粒 (图 3 (h)) 合并引入大量不同化学组分的非晶-非晶界面, 从而实现纳米结构非晶材料性能的调控.

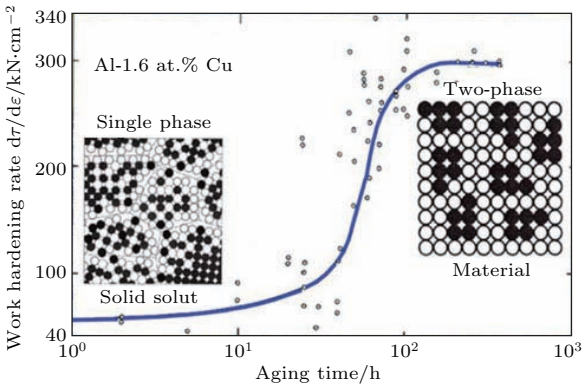


图 2 在 190 °C 下退火不同时间后, 在环境温度下 Al-1.6 at.%Cu 晶体的加工硬化率曲线, 变形过程的应变速率为 3×10^{-4} s^{-1}; 最初试样是 Al-Cu 固溶体, 如左侧插图所示; 在 190 °C 下时效导致形成由嵌入晶体基质中的结晶物组成的两相材料, 如右侧的插图所示; 从固溶体到两相材料的微结构 (以恒定的化学组分) 的变化导致加工硬化的增加 [2]

Fig. 2. Work hardening rate of Al-1.6 at.% Cu crystals at ambient temperature after a solution treatment followed by ageing at 190 °C for various time, as indicated on the horizontal axis. The strain rate of the deformation process is 3×10^{-4} s^{-1}. Initially the specimens are Al-Cu solid solutions, as is indicated schematically by the inset drawing on the left side of panel. The ageing at 190 °C resulted in the formation of a two-phase material consisting of crystalline precipitates embedded in a crystalline matrix, as indicated schematically by the inset drawing on the right side panel. The variation of the microstructure (at constant chemical composition) from a solid solution to a two-phase material resulted in an increase of the work hardening. Adapted with permission from Ref. [2], copyright 1963 Elsevier.

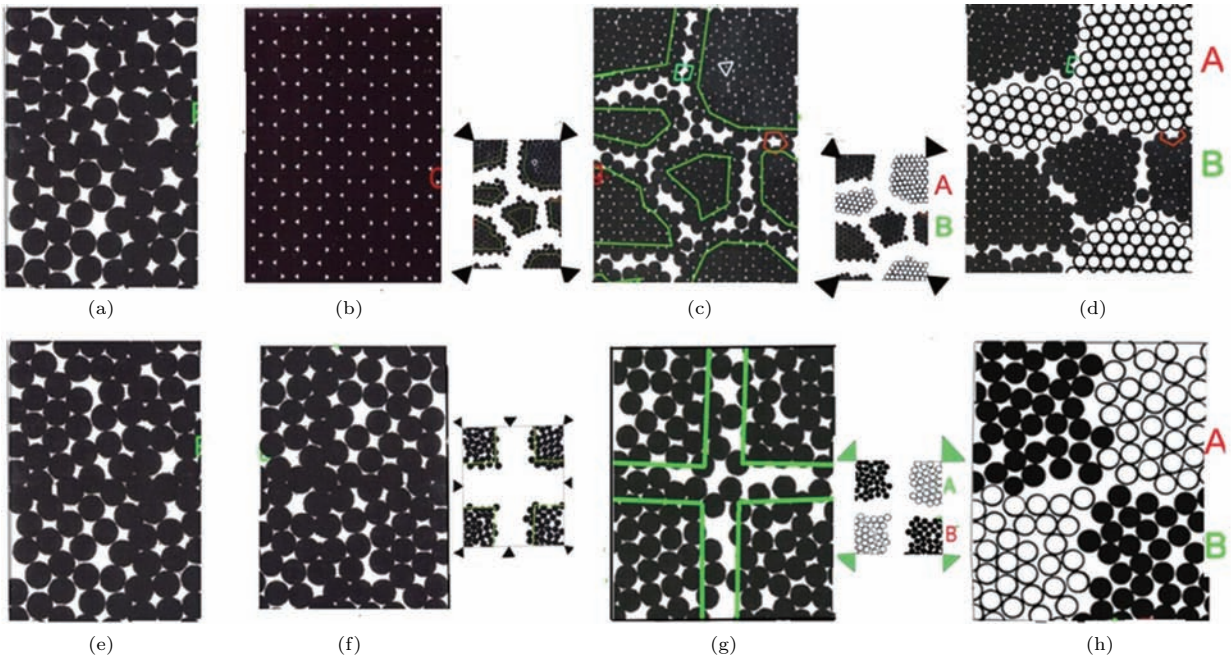


图 3 纳米晶体材料 (上排) 和纳米结构非晶材料 (下排) 缺陷和化学微观结构之间的类比 (a), (e) 单一原子材料的熔体结构; (b) 由熔体 (a) 缓慢冷却得到的晶体结构; (c) 纳米晶体材料的微观缺陷结构和 (d) 微观化学结构; (f) 由熔体 (e) 快速冷却得到的非晶结构; (g) 纳米结构非晶材料相应的微观缺陷结构; (h) 微观化学结构 [3]

Fig. 3. The analogy between the defect and the chemical microstructure of nanocrystalline materials (upper row of figures) and of nanoglasses (lower row of figures): (a) and (e) Melt of identical atoms; (b) single crystal; (c) the defect microstructure and (d) the chemical microstructure of a nanocrystalline material; (g) the corresponding defect microstructure and (h) chemical microstructure of a nanoglass. Adapted with permission from Ref. [3], copyright 2014 Elsevier.

由于非晶材料的类型繁多, 如合金、陶瓷、半导体、氧化物、聚合物等, 引入纳米结构后其原子结构与性能的调控规律也不尽相同. 结合我们研究组的工作, 本文仅介绍当前纳米结构非晶合金材料(nanostructured metallic glass, NMG)的研究内容及主要进展.

2 纳米结构非晶合金的制备方法

2.1 惰性气体冷凝法(inert gas condensation, IGC)

IGC方法是目前为止最主要的NMG材料制备方法[3−6], 具体原理如图4所示. 在惰性气体环境下加热母合金至熔融态, 蒸发出的原子与惰性气体分子碰撞后失去动能凝聚成纳米尺度的非晶颗粒(直径分布在几到十几纳米之间). 这些纳米非晶颗粒在热对流的作用下沉积到设备中间的液氮冷却柱上. 随后通过一个刮板将颗粒从冷却柱上刮落收集后通过原位高压成型技术制得NMG块体材料. 这种通过IGC方法制备的NMG在物理过程上由于先形成纳米非晶颗粒, 然后再压制形成块体, 所以较容易在思想上认可存在着纳米非晶颗粒与颗粒之间的界面, 即存在着非晶/非晶界面. 图4的右下角是IGC方法制备的$Fe_{25}Sc_{75}$ NMG样品实物图和其表面的扫描电镜(SEM)图. 可以明显地观察到表面是由10 nm左右的颗粒组成的, 颗粒与颗粒之间的界面清晰可见. 采用这种方法已经成功制备了多种NMG体系, 如Au-Si, Au-La, Fe-Si, Fe-Sc, La-Si, Pd-Si, Ni-Ti, Ni-Zr, Ti-P[3,6−9]等.

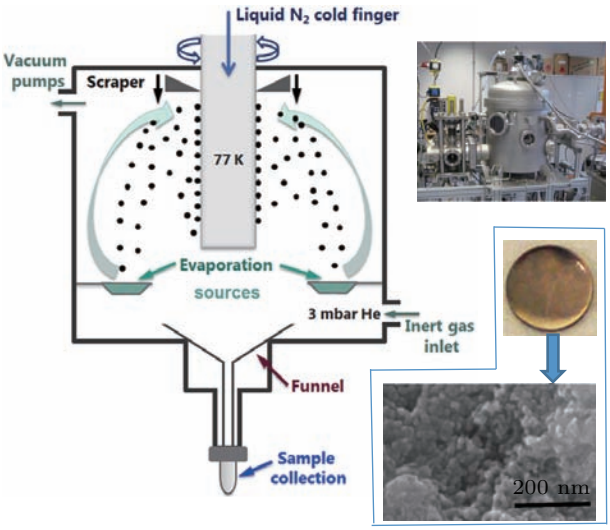


图4 左侧为IGC方法制备NMG的原理示意图, 右上方是IGC系统的实物照片, 右下方是IGC方法制备的$Fe_{25}Sc_{75}$-NMG样品实物照片和样品的SEM表面形貌图, 可以明显地观察到表面的颗粒结构以及颗粒与颗粒的界面

Fig. 4. The left part is the schematic diagram of the inert gas condensation (IGC) for the preparation of NMG. The top right of the panel is a picture of an IGC system. The lower is a picture of $Fe_{25}Sc_{75}$ NMG prepared by IGC and a SEM micrograph of the sample surface topography. The granule structure and the interface between particles can be clearly observed.

2.2 磁控溅射法(magnetron sputtering, MS)

采用磁控溅射法制备NMG薄膜最早由日本东北大学(Tohoku University)的Inoue课题组[10]报道. 磁控溅射法是用于制备金属、半导体、绝缘体等薄膜材料的一种常见技术, 其基本原理如图5(a)所示: 在电场的作用下产生等离子体高速轰击靶表面, 使靶材发生溅射, 溅射出的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜. 与常规的磁控溅射法制备薄膜样品不同的是Inoue课题组直接用100 μm左右的Au 52 at.%-Ag 5 at.%-Pd 2 at.%-Cu 25 at.%-Si 10 at.%-Al 6 at.%合金粉末压制形成作为靶材. 获

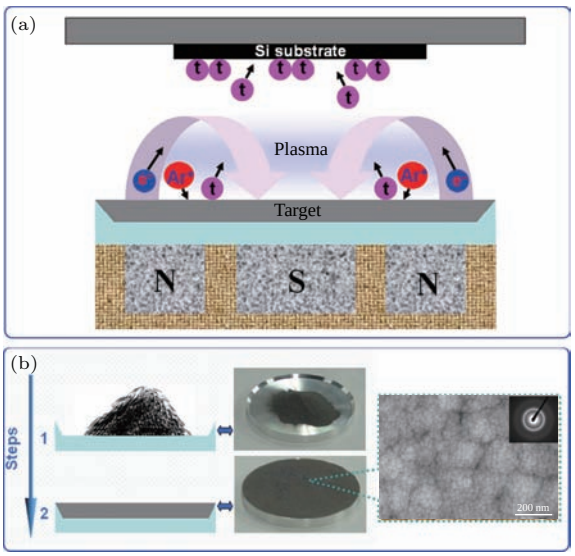


图5 (a) 磁控溅射法制备NMG薄膜的原理示意图; (b) 直接用金属粉末制备靶材的示意图, 最右侧是获得的Au基NMG薄膜的SEM表面形貌图, 与IGC法制备的NMG样品相似, 也是由30 nm左右的非晶颗粒组成, 可以清晰地观察到非晶颗粒与非晶颗粒的界面[10]

Fig. 5. (a) Schematic diagram for synthesis of the Au-based NMG thin film; (b) the steps for preparation of powder targets, the right inset of (b) is the surface morphology of the prepared thin films. The granule structure in 30 nm diameter and the interface between particles can be clearly observed. Adapted with permission from Ref. [10], copyright 2011 Elsevier.

得的 NMG 薄膜样品表面形貌如图6 (b) 中最右方的SEM 图像所示, 由30 nm左右的非晶颗粒组成, 可以清晰地观察到非晶颗粒与非晶颗粒的界面.

2.3 脉冲电沉积法(pulsed electrodeposition, PED)

电沉积法是一种历史悠久的电化学技术, 主要用于各种金属、合金及复合材料的制备. 基本原理是在外加电压下通过电解液中金属离子在阴极表面还原为原子而形成沉积层. 电沉积法是最早用于制备非晶合金的方法之一, 但作为NMG 的制备方法则是由南京理工大学Gleiter课题组报道的[11]. 他们采用一种称之为多相脉冲电沉积的方法实现了纳米结构Ni-P非晶合金薄膜的制备. 制备过程中首先通过一个高脉冲使形核速率远大于生长速率, 然后采用一个中等程度的脉冲使形核率降低, 生长速率增大, 控制非晶颗粒的尺寸, 最后通过关断或施加一个反向脉冲实现溶液中离子浓度分布

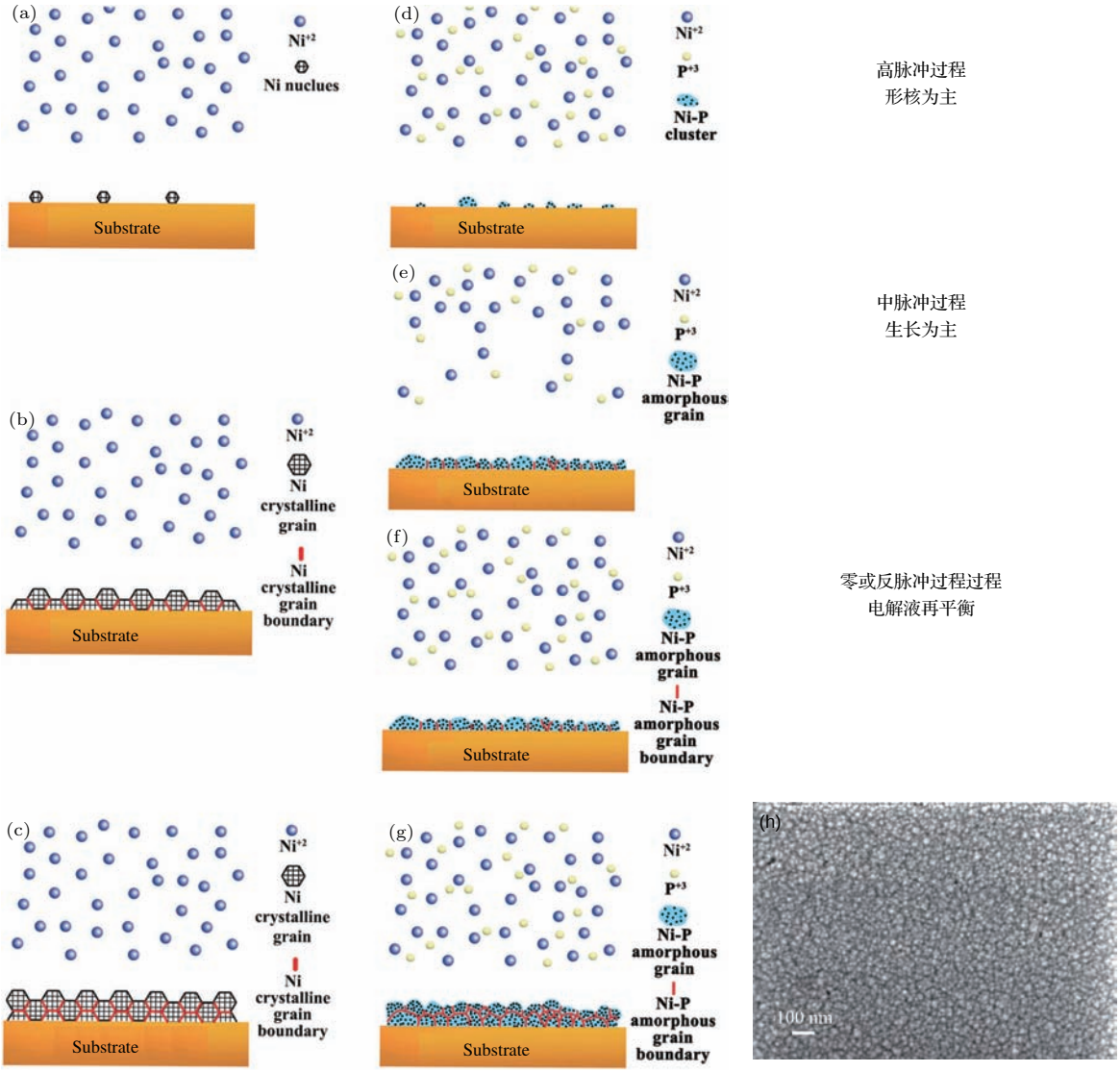


图6 脉冲电沉积法制备纳米晶 (a)—(c) 与纳米非晶 (d)—(g) 的示意图; (h) 是制备的Ni-P NMG 薄膜样品SEM 表面形貌图, 与IGC法制备的NMG样品相似, 由20 nm左右的非晶颗粒组成, 可以清晰地观察到非晶颗粒与非晶颗粒的界面[11]

Fig. 6. Schematic of the mechanism of the Ni crystal (a)–(c) and Ni-P NMG (d)–(g) electrodeposition growth; (h) SEM micrograph show the similar surface morphology with the sample prepared by IGC, the granule structure in 20 nm diameter and the interface between particles can be clearly observed. Adapted with permission from Ref. [11], copyright 2016 Informa UK Limited.

的再平衡. 通过不断重复这个过程, 实现了NMG薄膜的制备. 这种工艺与制备纳米晶材料不同的是在沉积过程中多设置了一个中脉冲, 如图6所示. 由于电沉积法制备非晶合金与其化学组分密切相关, 以Ni-P非晶为例, P含量需在15 at.%—25 at.%, 因此如果只施加高脉冲, 会导致Ni沉积量的急剧上升, 容易形成Ni纳米晶颗粒. 通过较短时间的高脉冲形核, 然后再用中脉冲控制颗粒的生长, 从而达到形成纳米尺度非晶颗粒的目的. 该方法中主要的制备参数如脉冲高度、脉冲宽度、每个周期的脉冲个数等都可以根据需要进行调整, 但通过控制非晶颗粒形核和生长过程的基本思路不变. 通过这种方法获得的NMG薄膜样品表面形貌如图6 (h)所示, 表面由20 nm左右的非晶颗粒组成, 可以清晰地观察到非晶颗粒与非晶颗粒的界面. 这种多相脉冲电沉积法制备的NMG材料具有纯度高、结构致密、无界面氧化等优点. 同时该技术无需真空系统, 具有成本低、效率高的优势, 还具有可量产的能力, 因此是一种非常有前景的NMG制备技术.

2.4 剧烈塑性变形法(severe plastic deformation, SPD)

SPD技术是制备块体超细晶和纳米晶结构金属的主要方法之一, 通过在变形过程中引入大的应变量, 有效细化金属, 从而获得完整大尺寸块体试样. 实现剧烈塑性变形的方法主要有高压扭转法(high pressure torsion, HPT)[11]、等径角挤压变形法(equal channel angular pressing, ECAP)[12]、叠层轧合法(accumulative roll bonding, ARB)[13]、反复折皱-压直法(repetitive corrugation and straightening, RCS)等[14]. 同样的思路也在制备NMG时所借鉴. 通过剧烈塑性变形在块体非晶合金中产生剪切带(shear bands)从而影响块体非晶合金的微观结构以及原子结构[15−19]. 通常随着塑性变形量的增加, 剪切带的密度也会增加, 可产生剪切带的最小间距一般在100 nm至几微米之间. 兰州大学李建功课题组[20]报道了具有超高剪切带密度的非晶合金. 他们采用冷轧变形技术对$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$非晶合金板材进行多次轧制(如图7所示), 在变形量为99%的情况下发现平均剪切带间距只有31 nm. 这种超高剪切带密度的非晶合金自由体积比变形前增加了34%, 同时发现最近邻原子数下降了25%左右. 如果假设剪切带之间的区域原子结构不变, 则会形成一个与图3 (g)相类似的结构, 即出现这样一种两相结构: 其中一相的原子结构与熔融冷却法制备的非晶合金相同, 另一相的原子结构具有较多的自由体积及下降的最近邻原子数(位于剪切带内). 但是, 虽然从微观结构上看这种剧烈塑性变形后的非晶合金与前面定义的由颗粒组成的NMG类似, 但最近的分子动力学模拟结果显示这种方法制备的非晶合金在原子结构上与传统意义上的NMG有所不同[21]. 因此剧烈塑性变形法能否成为一种NMG的制备方法还有待进一步的研究.

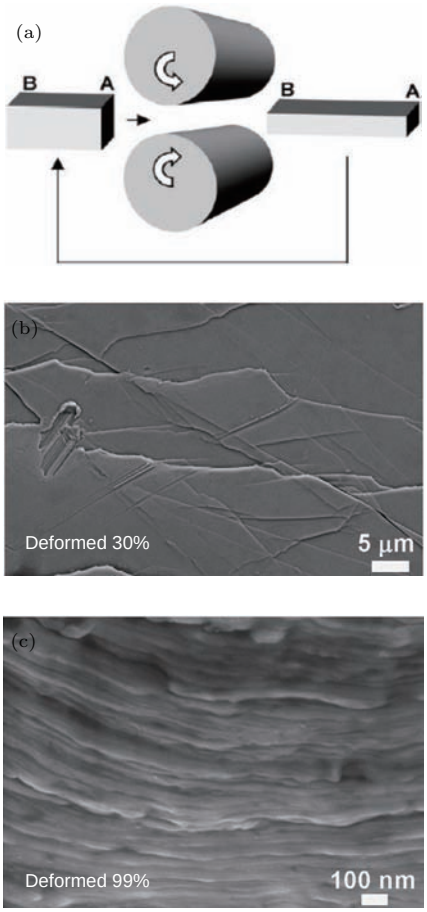


图7 (a) 双滚轴轧制法的结构示意图; $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$非晶合金板材(b)在变形量为30%时的SEM图, 剪切带最小间距在几个微米的量级; (c)在变形量为99%时的SEM图, 剪切带平均间距为31 nm[20]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the double roller rolling method; The SEM micrographs of the rolled $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ BMG samples with strains of 30% (b) and 99% (c), the average of shear bands spacing are several micrometers and 31 nm, respectively. Adapted with permission from Ref. [20], copyright 2013 Elsevier.

3 纳米结构非晶合金的原子结构与电子结构

通过分子动力学模拟NMG的形成过程[22], 如图8所示, 在一定的压力和温度条件下, 球形纳米尺度的非晶颗粒开始变形及发生原子互扩散, 最后形成如图8 (g)这样一种结构, 即NMG在纳米尺度上有着结构不均匀性, 由密度相对较高的非晶颗粒核心区域和密度相对较低的非晶颗粒与颗粒之间的界面区域所组成.

图9 (a)和图9 (b)分别为IGC法制备的$Fe_{90}Sc_{10}$ NMG的表面STM照片[23]和内部STEM照片. 样品经过5 GPa的高压致密化. 样品制样采用的是聚焦离子束(FIB)技术. 如图9 (a)所示, NMG的表面由8 nm左右的颗粒组成, 颗粒与颗粒之间的界面清晰可见. 图9 (b)为样品内部的微观结构. 内部虽然致密化程度更高, 但仍可以分辨出原始颗粒的形状以及颗粒与颗粒之间的界面. 由此可见非晶颗粒与颗粒之间的界面是客观存在的.

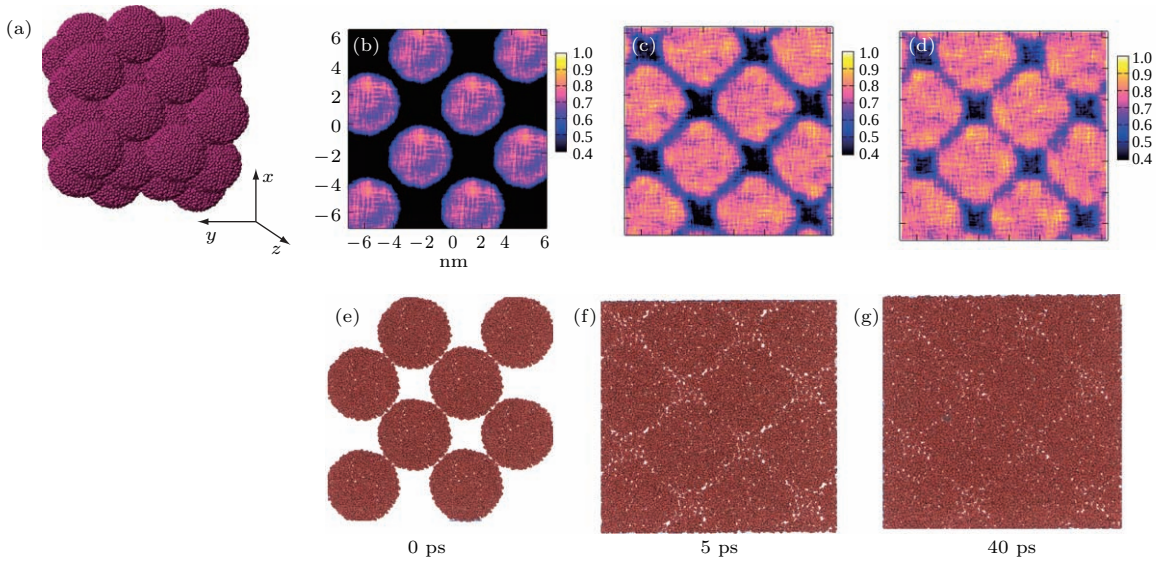


图8 分子动力学模拟Ge纳米非晶的形成过程 Ge纳米非晶的原始颗粒尺寸为5 nm, 在5 GPa压力和300 K温度的条件下压制而成; (b)—(d)纳米非晶截面上的原子密度分布; (e)—(g)截面上的原子分布图; (g)最后形成的NMG原子结构, 整个材料由密度相对较高的非晶颗粒核心区域和密度相对较低的非晶颗粒与颗粒之间的界面区域所构成[22]

Fig. 8. Molecular dynamic (MD) simulation of the sintering process of a Ge nanoglass. The nanoglass is formed by sintering nanometer-sized (5 nm diameter) glassy spheres (of Ge) at a pressure of 5 GPa at 300 K. (b)–(d) The density distribution of Ge atoms in a thin slab of material cut out of the Ge nanoglass parallel to the x-y-plane, as is indicated above (a); (e)–(g) the atomic distribution of Ge atoms in the thin slab, it may be seen that the nanoglass consists of a periodic array of dense glassy core regions separated by glass-glass interfaces with a reduced density as shown in (g). Adapted with permission from Ref. [22], copyright 2009 AIP.

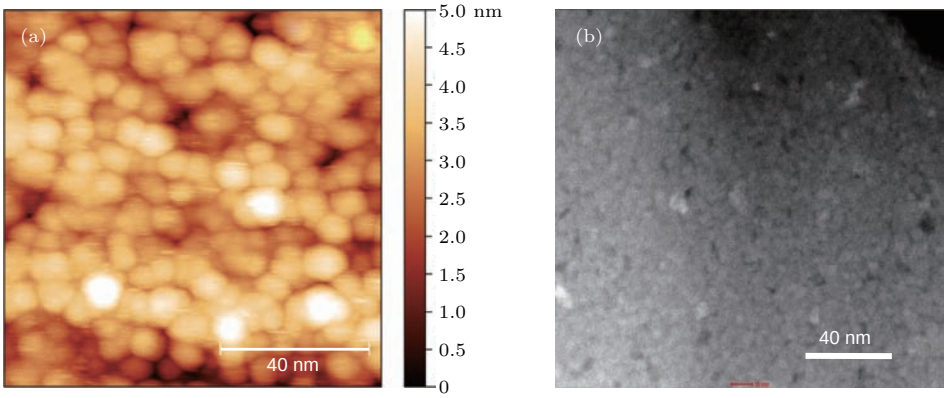


图9 IGC法制备的$Fe_{90}Sc_{10}$ NMG的表面STM照片(a)和内部STEM照片(b)[23]

Fig. 9. The surface STM image (a) and inner structure STEM image (b) of the $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG prepared by IGC. Adapted with permission from Ref. [23], copyright 2013 AIP.

图10是采用磁控溅射法制备的$Au_{46}Cu_{27}Si_{14}Al_5Pd_2$NMG的暗场TEM图像和选区电子衍射(SAED)图像[4,10]. 在化学组分无明显偏聚且厚度较均匀的情况下, 右图中灰白色的区域代表了低密度的界面区域(由绿色箭头指示), 而深灰色区域代表了较高密度的颗粒核心区域. SAED图案显示两个区域都是非晶结构.

由于电镜的观察区域非常局限, 更有说服力的证据来自于同步辐射X射线散射实验结果. 图11 (a)是IGC法制备的在不同压力下(分别为1.5, 3.0和4.5 GPa)固结的$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG的同步辐射X射线小角散射结果[8]. 三种不同压力下固结的NMG的SAXS曲线都显示有两个不同的组分构成: 一个符合幂律分布的组分(power-law components)和一个叠加其上的驼峰. 幂律组分是由于样品内部无规则的电子密度波动或是表面粗糙度而引起的, 但叠加其上的驼峰符合NMG具有两个不同密度区域组分的结构模型. 正电子湮灭谱(PAS)的测试结果同样符合这个结构模型. 正电子湮灭谱可用来研究非晶材料中的自由体积. 如图11 (b)所示[8], 4.5 GPa压力下形成的$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG的PAS谱中有两组不同的正电子寿命时间, 其中一组τ_1为169 ps, 另一组τ_2为285 ps, 平均正电子寿命τ_m为209 ps. 由于纳米空位(nanovoids)的正电子寿命在350—500 ps之间, 因此测试结果表明NMG材料内部并没有纳米空位存在. τ_1(169 ps)比理论预测的在Fe或Sc中的一个空位的正电子寿命略短[24,25], 而τ_2(285 ps)约为两个空位的正电子寿命. 此外, 通过测量同化学组分的熔融冷却法制备的非晶条带样品, 发现其只有一组正电子寿命且非常接近τ_1[26,27], 因此τ_1被认为是源于非晶颗粒核心区域, 而τ_2来自于自由体积较大的界面区域.

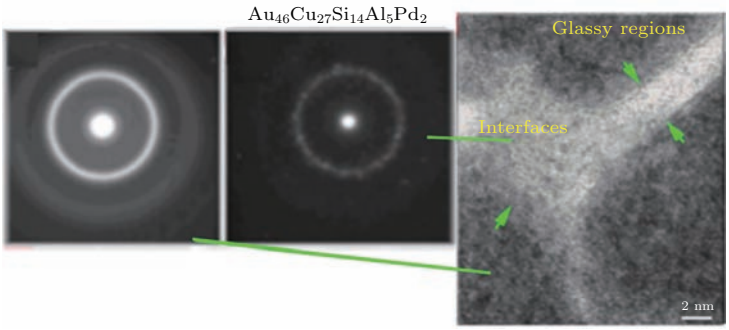


图10 磁控溅射法制备的$Au_{46}Cu_{27}Si_{14}Al_5Pd_2$ NMG的高分辨TEM图像 灰白色区域是非晶颗粒的界面区域, 深灰色区域是非晶颗粒的内部区域, 不同区域的SAED图案显示两个区域都是非晶结构[4]

Fig. 10. The micrograph on the right side displays a dark field TEM image of a $Au_{46}Cu_{27}Si_{14}Al_5Pd_2$ NMG prepared by magnetron sputtering. The gray areas are the interface rigion, and the dark grey areas are the inner regions of the amorphous grains. The micrographs on the left side are the selected area electron diffraction (SAED) patterns of the glassy regions and the interfaces between them. The diffuse rings of both regions indicate the non-crystalline structures of both regions. Adapted with permission from Ref. [4], copyright 2013 John Wiley & Sons, Inc.

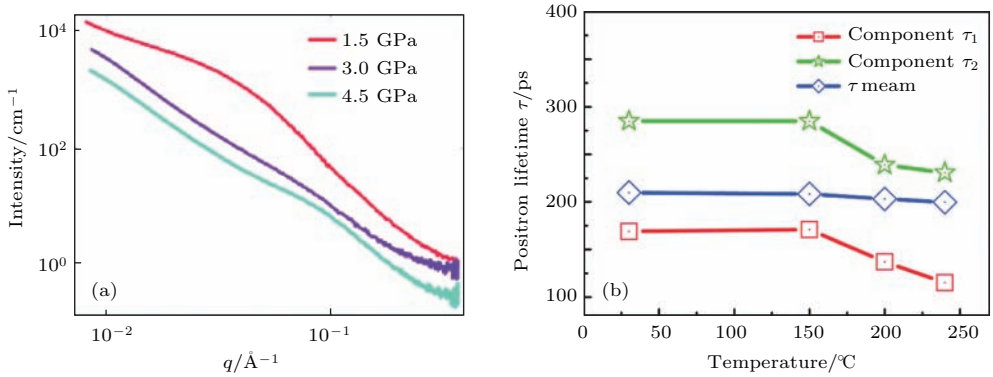


图11 (a) IGC法制备的在不同压力下固结的$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG的同步辐射X射线小角散射曲线; (b) 4.5 GPa压力下形成的$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG的正电子湮灭谱[8]

Fig. 11. (a) SAXS curves of $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG consolidated at different pressures; (b) positron lifetime of components τ_1 (red line), τ_2 (green line) and mean positron lifetime τ_m (blue line) of the $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG consolidated at 4.5 GPa. Adapted with permission from Ref. [8], copyright 2012 ACS.

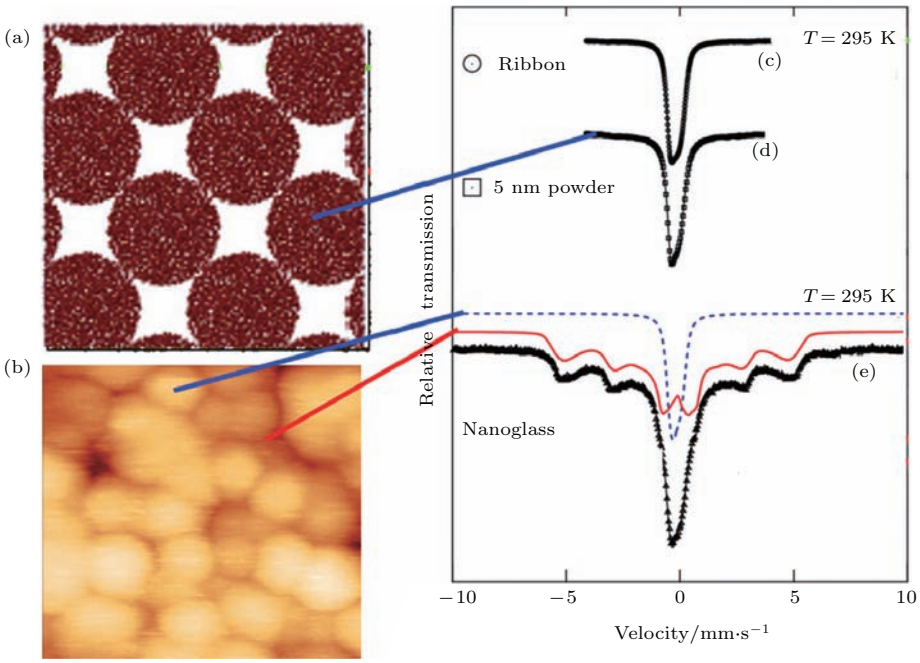


图 12 不同类型的 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶合金在 295 K 下的穆斯堡尔谱图 图中 (c) 代表熔融冷却法制备的非晶条带, (d) 代表 IGC 法制备的 5 nm 的非晶粉末, (e) 代表将 5 nm 的非晶粉末压制而成的 NMG, 未压缩的非晶粉末和非晶条带的穆斯堡尔谱是一样的 [23]

Fig. 12. Moessbauer spectra of $Fe_{90}Sc_{10}$ recorded at 295 K for the rapid quenched ribbon (c), the 5 nm nano-sphere powder prior to consolidation (d), and the NMG produced by consolidating the 5 nm powder (e). Adapted with permission from Ref. [23], copyright 2012 APS.

图 12 是采用穆斯堡尔谱 (Moessbauer microscopy, MS) 研究 $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG 磁性的结果 [23], 测试温度为 295 K. 图中曲线 (c) 是熔融冷却法制备的 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶条带样品的 MS 曲线, 曲线 (d) 是 IGC 法制备的 5 nm $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末的 MS 测试结果, 曲线 (e) 是将 5 nm 的非晶粉末压制而成的 $Fe_{90}Sc_{10}$NMG 的 MS 结果. 对比曲线 (c) 和 (d) 可知, 熔融冷却法制备的 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶条带与 IGC 法制得的 5 nm 的 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末的 MS 测试结果一致, 在 295 K 时, 两者都显示顺磁性. 而将 IGC 法制得的 5 nm 的 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末压制成块体后, 其 MS 曲线发生了极大的变化, 出现了 5 个吸收峰, 显示了明显的铁磁性. 对比 $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末和压制后的块体的磁性变化和结构变化, 合理的解释就是在粉末压制过程中出现了一种新的原子和电子结构, 引起了材料磁性的改变. 保留 5 nm $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末的 MS 测试曲线 (图 (e) 中的蓝色虚线), 对曲线 (e) 进行拟合, 得到了图中的红色曲线 (6 个吸收峰代表具有铁磁性). 根据 NMG 的结构模型, 很容易理解这种磁性变化的产生. IGC 法制备的 5 nm $Fe_{90}Sc_{10}$ 非晶粉末具有与同组分的非晶条带样品相同的原子和电子结构. 但将非晶粉末压制成 NMG 后, 由于在界面处产生了一个密度相对较低的区域. 这种界面区域的密度变化引起了该区域原子结构和电子结构的变化, 从而导致界面区域出现了铁磁性. 事实上, NMG 的非晶颗粒核心区域和界面区域的不同电子结构并不仅限于 $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG, 也适用于其他 NMG 材料 [6,28−34], 例如 $Pd_{72}Fe_{10}Si_{18}$, $Fe_{50}B_{50}$ 和各种 ScFe NMG.

如图 13 (a) 所示, 通过对比 $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG 和 $Fe_{90}Sc_{10}$ 熔融冷却非晶带材的径向分布函数 (RDF), 发现 NMG 的中程有序度更高 [35]. NMG 的中程有序度延伸超过 10 Å, 而带材的中程有序度超过 10 Å 后明显衰减. 图 13 (a) 中的插图是 RDF 第一个峰的放大图, 通过对第一个峰的面积积分, 发现平均最近邻原子数从熔融冷却非晶带材的 11.3 下降到了 NMG 的 10.5, 符合 NMG 具有低密度区域的预测. 根据 NMG 的结构模型, 以熔融冷却非晶带材的 RDF 代表 NMG 中非晶颗粒核心区域, 在考虑两个非晶区域的不同比例后 (根据穆斯堡尔谱测试结果) 将 NMG 的 RDF 减去熔融冷却非晶带材的 RDF, 得到的差值 RDF 如图 13 (b) 所示, 可见界面区域具有更高的中程有序度. 如果将图 13 (b) 中的差值 RDF 与 bcc-Fe 的 RDF 相对比

(见13(b)中的插图), 可以发现两者具有几乎同样的峰的个数和峰位, 这个结果暗示了界面区域的原子结构可能与bcc-Fe的原子排列较接近.

所有这些观察表明NMG的结构符合以下的两相模型[3,4]: 一个相来源于熔融冷却法制备的非晶合金颗粒的核心区域; 另一个相来源于这些非晶合金颗粒之间的界面区域. 目前所有的观察似乎表明, 第二相代表一种新的非晶物质状态, 就原子和电子结构而言不同于常规的熔融冷却得到的非晶态. 事实上, 非晶界面区域的原子弛豫可能导致界面的原子结构接近最低自由能的排列. 这个推论与以下的观察一致: 1) 发现$Fe_{90}Sc_{10}$ NMG的所有界面区域的穆斯堡尔光谱是相同的; 2) 对$Pd_{72}Fe_{10}Si_{18}$ [6]或$Fe_{90}Sc_{10}$ [23] NMG长时间在T_g温度下的退火发现代表界面区域的MS曲线并不出现变化. 这些结果表明一个NMG样品的所有非晶/非晶界面会弛豫到具有最小自由能的相同原子结构. 显然, 这与纳米晶材料中晶界是完全不同的(如图14所示). 不同晶粒边界的原子结构以及它们的穆斯堡尔光谱会由于局部晶体学条件而不同(如形成边界的两个晶粒之间的取向关系). 此外, 由于NMG的界面区域中的原子弛豫降低了这些区域的自由能, 该过程增强了对于相同化学组分的熔融冷却非晶材料的热稳定性. 据报道, 磁控溅射法制备的$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG (图15(a), (b))的T_g及结晶温度(T_x)比相应的熔融冷却非晶带材高大约25 K[4,10]. 与$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG相比, 同化学组分的非晶带材显示出更窄的过冷液体区域(图15(a), (b)中的T_x-T_g), 这表明与NMG相比, 同组分熔融冷却非晶带材的热稳定性降低.

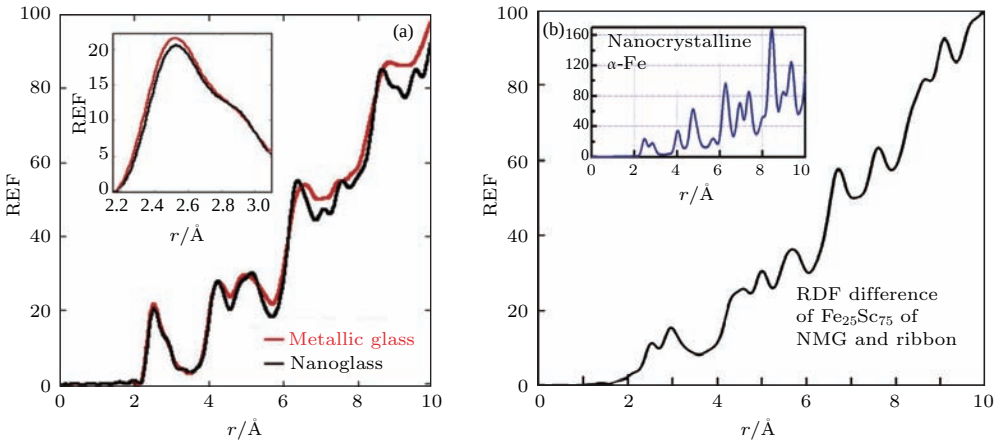


图13 (a) $Fe_{90}Sc_{10}$非晶带材(红色曲线)和$Fe_{90}Sc_{10}$ NMG的径向分布函数; (b) $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG界面原子排列的径向分布函数(RDF)[4]

Fig. 13. (a) Radial distribution function (RDF) of a $Fe_{90}Sc_{10}$ amorphous ribbon produced by melt spinning (red curve) and of a $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG; (b) RDF of the interfaces in a $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG, which is obtained by subtracting from the RDF of the NMG to that of the ribbon (keeping in mind the different volume fraction of the glassy regions in both materials). Adapted with permission from Ref. [4], copyright 2013 John Wiley & Sons, Inc.

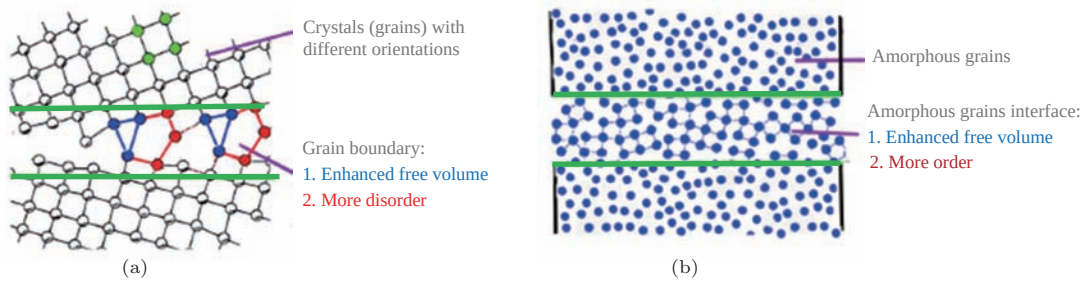


图14 晶界(a)与非晶界面(b)的示意图 晶界的特征是具有增强的自由体积以及相比于晶粒而言更高的无序度, 而非晶界面的特征是具有增强的自由体积以及相比于非晶颗粒而言更高的有序度

Fig. 14. The schematic diagrams of grain boundary (a) and amorphous grains interface (b). The features of grain boundary are the enhanced free volume of atoms and the more disorder arrangement of atoms in the boundary comparing to that in the grains. The features of amorphous grains interface are the enhanced free volume of atoms and the more order arrangement of atoms in the interface comparing to that in the amorphous grains.

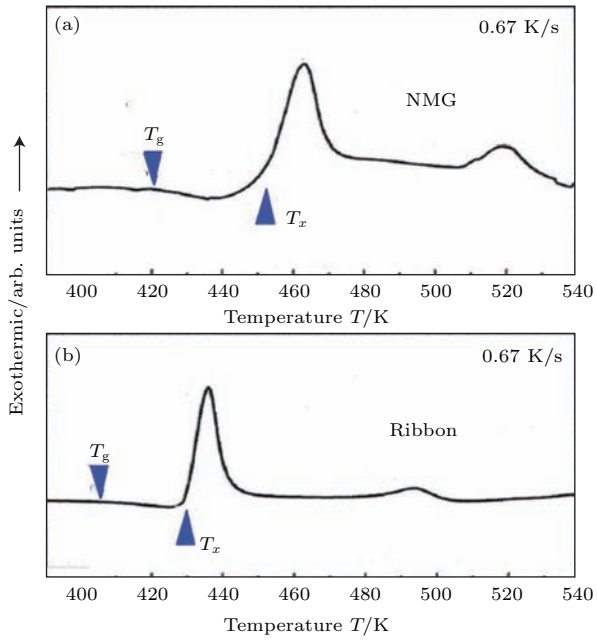


图 15 (a) 磁控溅射法制备的 $Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG 的 DSC 曲线; (b) 具有相同化学组成的熔融冷却法制备的非晶带材的 DSC 曲线 [4]

Fig. 15. DSC curves of an as-prepared $Au_{52}Ag_5$-$Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG (a) and a glassy ribbon (b) with the same chemical composition. Adapted with permission from Ref. [4], copyright 2013 John Wiley & Sons, Inc.

这个结论也与结晶核首先出现在非晶颗粒核心区域内而不是在界面区域中的观察一致 [36]. 最近, 在 IGC 法制备的 $Cu_{50}Zr_{50}$ NMG 和脉冲电沉积法制备的 $Ni_{80}P_{20}$ NMG 中也观察到了同样的热稳定性增强的效应.

4 纳米非晶合金的新性能

NMG 界面区域新的非晶态原子和电子结构使 NMG 产生了新的性能 (相对于同化学组分的熔融冷却非晶材料).

4.1 磁学性能

非晶合金的软磁特性是其最受关注的性能之一. NMG 界面区域新的原子和电子结构使 NMG 产生了不同的磁性. 图 16 是在室温下 $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG 和同化学组分的熔融冷却非晶条带的 M-H 曲线 [23]. $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG 在室温下显示了明显的铁磁性, 而相应的熔融冷却非晶条带却表现出了顺磁性. 这是由于在 $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG 的界面低密度区域内, Fe 原子和 Fe 原子的间距变大. 根据 Bethe-Slater 曲线 [37] 所指出的 Fe 原子的交换耦合常数 J 随其原子间距的增加而增大的趋势, 可以解释界面出现铁磁性的现象.

4.2 力学性能

非晶合金具有优异的力学性能, 是迄今为止最强的金属材料 (屈服强度和断裂韧性最高), 但在应用中最大的问题是其脆性 [38−40]. NMG 有大量均匀分布的非晶界面, 界面区域原子具有较大的自由

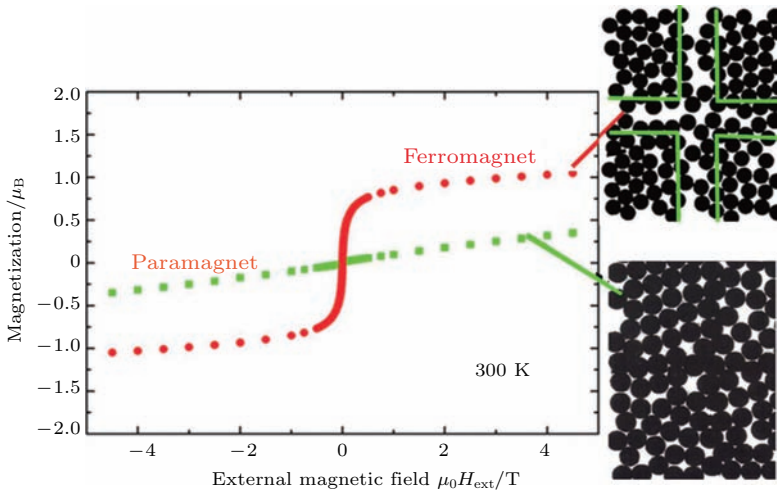


图 16 $Fe_{90}Sc_{10}$NMG(红色) 和相应的熔融冷却非晶条带 (绿色) 在 300 K 温度下的 M-H 曲线 [23]

Fig. 16. Magnetization curves (magnetization vs. external magnetic field) of a $Fe_{90}Sc_{10}$ NMG (red) and a melt-spun ribbon (green) at 300 K with the same chemical composition. The ribbon exhibits paramagnetic behavior, while the NMG shows a curve characteristic for ferromagnetic materials. Adapted with permission from Ref. [23], copyright 2012 APS.

体积, 容易成为剪切带形核区, 导致在变形过程中出现多重交叉剪切带, 能够承受更大的变形量[41−45]. 图17是$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG和同化学组分的熔融冷却非晶条带的微柱压缩实验结果[46](微柱直径300 nm, FIB技术制备). $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG在大约1270 MPa的应力下屈服. 超过屈服点, NMG表现出超过50%的塑性变形能力, 断裂应力约为1950 MPa. 相应的非晶带材显示出明显的脆性断裂特征. $Sc_{75}Fe_{25}$非晶条带在1530 MPa的应力下屈服, 并出现一个约0.3 GPa的应力跌落, 如图17(c)中的A点所示, 产生了第一个贯穿样品的剪切带. 随后在1900 MPa和2200 MPa的应力下再次出现灾难性的断裂滑移(如图17中B点和C点所示). 它们断裂后的塑性变形小于1%.

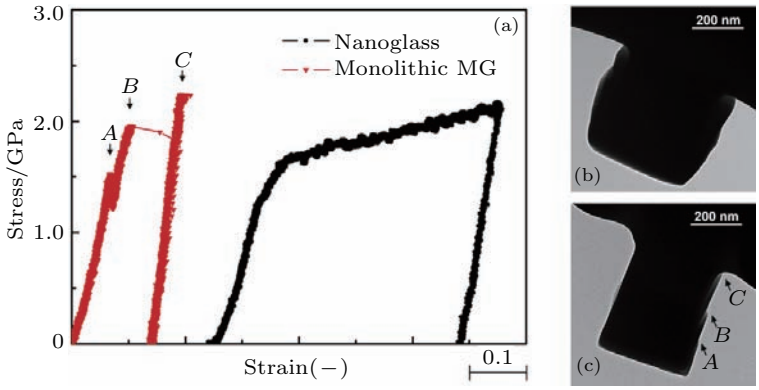


图17 (a) $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG和同化学组分的熔融冷却非晶条带的微柱压缩应力-应变曲线; (b) NMG压缩后的TEM照片; (c) 同化学组分非晶条带压缩后的TEM照片[46]

Fig. 17. (a) The compressive stress-strain curves of the $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG and the melt quenched ribbon with identical chemical composition; post-mortem TEM pictures of (b) NMG pillar and (c) ribbon pillar. Adapted with permission from Ref. [46], copyright 2015 Elsevier.

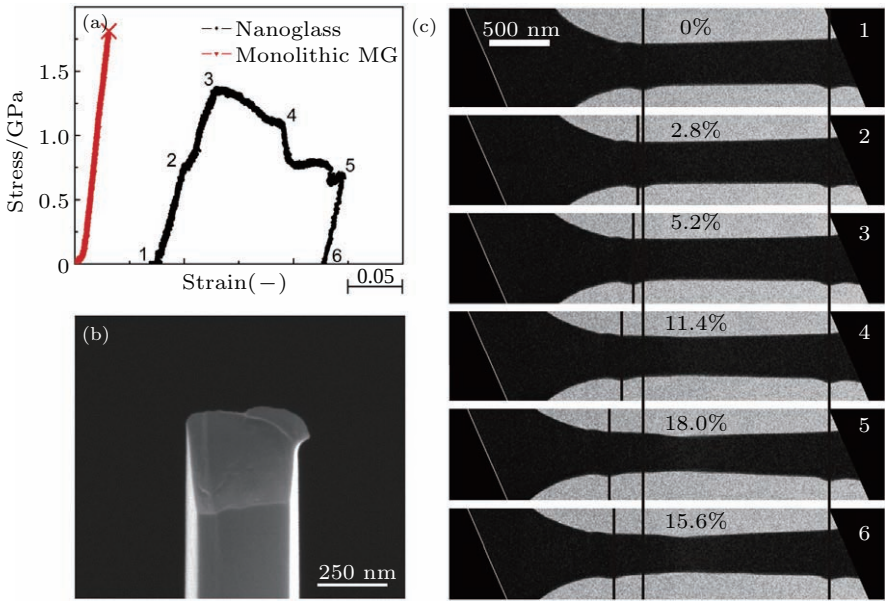


图18 (a) $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG和同化学组分的熔融冷却非晶条带的TEM原位拉伸实验的应力-应变曲线; (b) 条带样品断裂后的TEM照片; (c) 拉伸过程中的实时图像[46]

Fig. 18. (a) The *in situ* TEM tensile stress-strain curves of the $Sc_{75}Fe_{25}$ NMG and the melt quenched ribbon with identical chemical composition; (b) tensile sample of the ribbon after test; (c) frames extracted from the recorded movie. Adapted with permission from Ref. [46], copyright 2015 Elsevier.

除压缩塑性得到改善外, NMG的拉伸塑性也得到了极大的提升. 图18是$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG和同化学组分的熔融冷却非晶条带的TEM原位拉伸实验结果[46] (骨状拉伸样品宽400 nm, 厚400 nm, 长1600 nm, FIB技术制备). 从图18 (a)可知NMG样品在约1.3 GPa的应力下屈服, 此时的应变为5.2%. 然后NMG开始进入塑性变形阶段并呈现应变软化特征. 从图18 (c)中可以观察到NMG在均匀形变至c4时开始出现颈缩现象, 在测试过程中最大达到约18%的拉伸应变量. 相对于$Sc_{75}Fe_{25}$ NMG的这种塑性变形行为, $Sc_{75}Fe_{25}$非晶条带表现出典型的脆性断裂特征. 在拉伸过程中, 非晶条带开始发生弹性变形, 然后在1.8 GPa的应力下断裂, 没有任何可测量的塑性变形量. 断裂面与应力方向呈45°角, 在SEM的观察中断裂面光滑平整, 没有发现任何特征形貌.

4.3 生物相容性

非晶合金由于其高强度, 弹性极限大和优异的耐腐蚀性被认为是有前途的生物材料[47−50]. 但是, 目前非晶合金的生物相容性还不能令人满意. 而另一方面, 已知一种材料的细胞反应明显受到植入材料的微结构、表面结构和化学组分的影响[51−53], 因此, 通过NMG可以控制材料的微结构以及表面结构的特点使NMG有了作为植入材料的能力. 这种方法可以为设计具有更好的生物相容性的非晶合金材料提供新的可能性. 为了研究NMG的纳米级微观结构对生物活性的影响, 陈娜等在不同基底上采用磁控溅射法制备了$Ti_{34}Zr_{14}Cu_{22}Pd_{30}$ NMG表面层. 将在$Ti_{34}Zr_{14}Cu_{22}Pd_{30}$ NMG的自由表面上成骨细胞的增殖与同组分熔融冷却非晶条带的自由表面上的成骨细胞的增殖进行比较[54,55](如图19所示). 一天后, 在两种材料的表面上观察到细胞增殖没有显著差异. 然而, 在七天后, 与$Ti_{34}Zr_{14}Cu_{22}Pd_{30}$熔融冷却非晶条带的表面相比, NMG表面上的细胞密度比条带表面的密度高约15倍.

4.4 催化性能

有机硅烷醇通常被作为形成硅基聚合物材料的结构单元[56,57]以及金属催化耦合反应中的耦合剂. 从环保的角度来看, 通过用水的氧化过程去除硅烷的方法是极具吸引力的. 从图20可以看出, 磁控溅射法制备的$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG通过水的氧化过程表现出比相应的熔融冷却非晶条带更高的去除硅烷的催化活性[4]. 在水中加热二甲基苯基硅烷时, $Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG催化反应的产率(在20 °C下24 h后)是93%, 在相同条件下$Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$非晶条带催化产率极低.

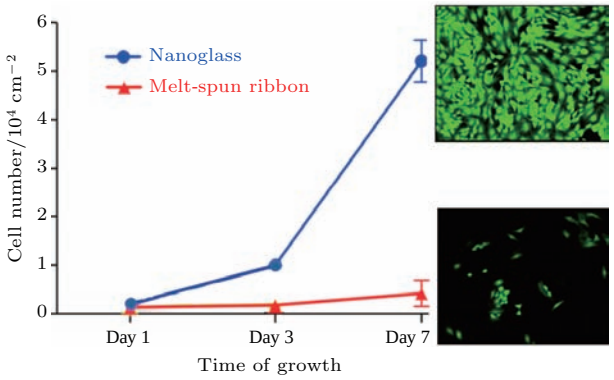


图19 具有相同化学组成($Ti_{34}Zr_{14}Cu_{22}Pd_{30}$)的NMG表面和熔融冷却非晶条带表面处的细胞增殖与生长时间的函数图, 右侧的两个显微照片显示(在AFM图片的形式)生长七天后两种材料表面上的成骨细胞的密度(绿色), 上方显微照片显示NMG表面上的成骨细胞[55]

Fig. 19. Cell proliferation at the surface of a NMG and at the surface of a melt-spun ribbon with the same chemical composition ($Ti_{34}Zr_{14}Cu_{22}Pd_{30}$) as a function of the time of growth. The two micrographs on the right side display (in the form of AFM pictures) the density of osteoblasts (green color) on the surfaces of both materials after a growth time of 7 days. The upper micrograph shows the osteoplast population on the surface of the NMG. Adapted with permission from Ref. [55], copyright 2013 Beilstein-Institut.

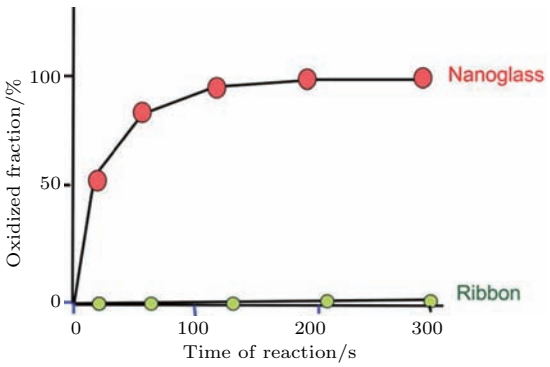


图20 在20 °C和1 atm下, $Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG和具有相同化学组成的熔融冷却非晶条带对二甲基苯基硅烷的催化氧化反应曲线[4]

Fig. 20. The curves of oxidation of dimethylphenylsilane at 20 °C and 1 atm, if the oxidation reaction is catalyzed by a $Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ NMG and a rapid quenched ribbon with the identical chemical composition. Adapted with permission from Ref. [4], copyright 2013 John Wiley & Sons, Inc.

5 多组分纳米结构非晶合金

前面讨论的都是基于单一组分的NMG, 即NMG的高密度核心区域和低密度界面区域都具有相同的化学组分. 但是, 如果考虑将多种化学组分的纳米非晶颗粒均匀混合后, 多组分 NMG 将会出现不同组分的高密度核心区域以及不同组分的低密

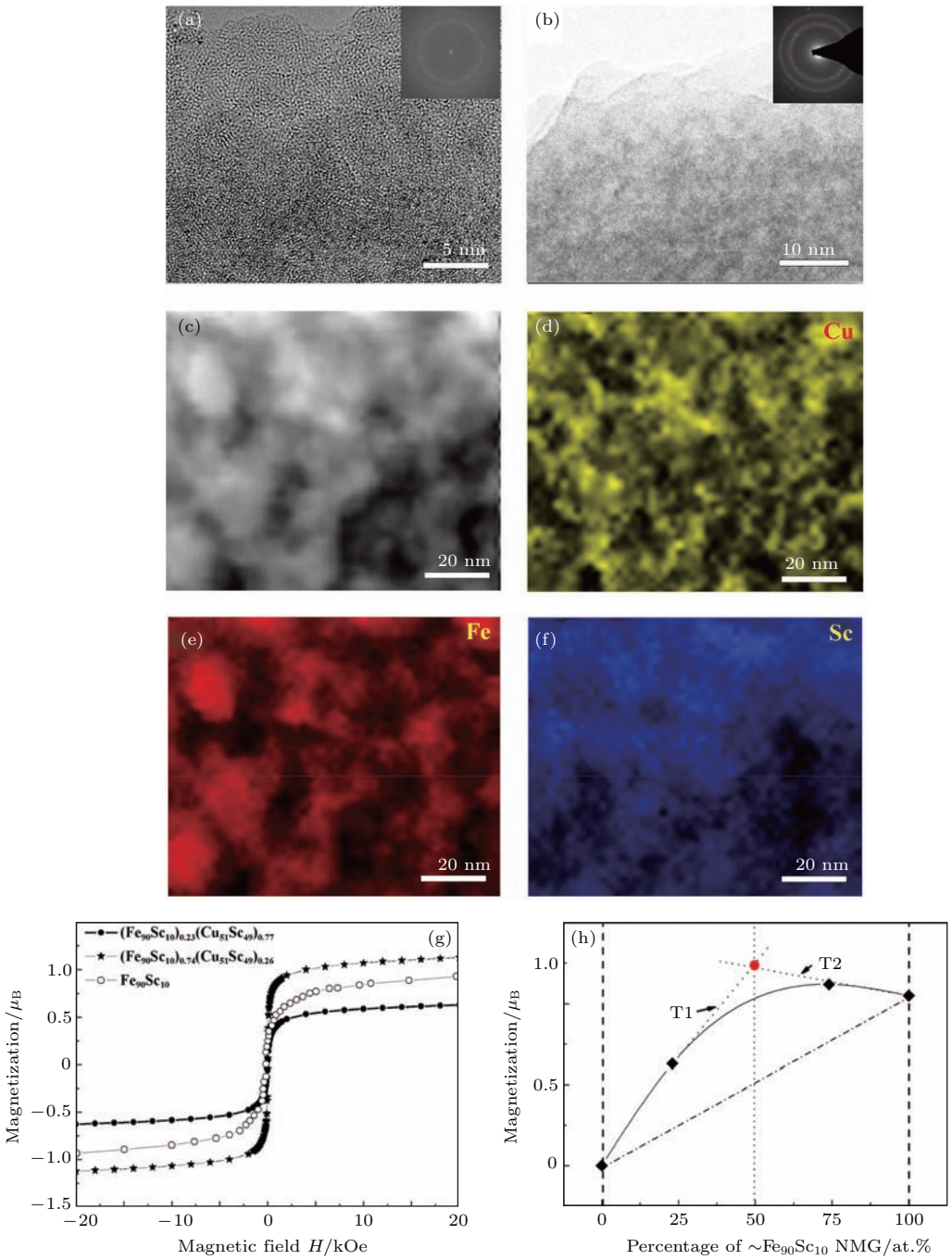


图 21 FeSc/CuSc 多组分 NMG 的 HRTEM 图像 (a) 和明场 TEM 图像 (b), (a) 中插图是 FFT 图像, (b) 中插图是 SAED 图像; (c) FeSc/CuSc 多组分 NMG 的 STEM 图像; (d)—(f) 分别是 Cu, Fe 和 Sc 的元素分布图像; (g) FeSc/CuSc 多组分 NMG 的 M-H 曲线; (h) FeSc/CuSc 多组分 NMG 的磁化强度随 FeSc 组分比例的变化的曲线 [58]

Fig. 21. (a) The HRTEM and (b) the bright field (BF) TEM images of a FeSc/CuSc multi-component NMG, the inset in (a) is a fast Fourier transform (FFT) pattern, the inset in (b) is the SAED pattern; (c) the STEM image, (d)–(f) the corresponding compositional mappings of Cu, Fe and Sc, respectively; (g) the M-H curves of the FeSc/CuSc multi-component NMG and (b) the magnetization variation with different atomic percentages of the FeSc component in the FeSc/CuSc multi-component NMG. Adapted with permission from Ref. [58], copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

度界面区域. 这是熔融冷却法所无法获得的结构, 必将极大地拓宽非晶合金的各种特性. 陈娜等[58]研究了IGC法制备$Fe_{90}Sc_{10}$和$Cu_{64}Sc_{36}$两种纳米非晶颗粒混合后得到的NMG, 如图21所示. TEM观察结果表明该双组分NMG具有典型的非晶结构. 图21 (d)—(f)分别是Cu, Fe, Sc的元素分布图, 可以看到三种元素的分布非常均匀. 在这里尤其值得注意的是Fe和Cu在晶态下是不混溶的. 通过这种方法制备多组分NMG将可以获得一些新的材料, 并且产生独特的性能. 如图21 (g)和图21 (h)所示, 通过制备不同比例的$Fe_{90}Sc_{10}/Cu_{64}Sc_{36}$双相NMG, 可以实现对材料磁性的调控. 到目前为止, 还没有更多关于多组分NMG材料制备和性能的研究报道. 然而, 通过多组分NMG开发新材料并获得各种新的物理、化学特性将成为未来NMG的重要研究方向.

6 展 望

目前的各种研究报道和实验观察表明NMG具有不同于传统熔融冷却法制备的非晶合金的原子结构和电子结构, 这也是为何NMG的性能不同于传统非晶合金的原因. 正是由于NMG中的原子结构和电子结构可以调节, 才使得其拥有了和晶体材料一样的性能调控能力. 因此在晶体材料中适用的大量技术也可以使用到非晶体材料中来. 根据晶体材料在大多数技术发展中的重要性, 可以想象在未来, NMG的新特性可以应用于各种新技术的开发, 人类将可能迎来一个全新的"非晶时代"[3−5].

感谢许多同事和合作者的帮助和不断的支持, 特别是Albe教授和他的团队成员(TU Darmstadt), Brand R A, Chen N, Fang X J, Fischer A, Franke O, Ghafari M, Padmanabhan K A, Kruk R, Vainio U, Wenzel S和Witte R博士等.

参考文献

[1] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K 2009 *Science* **323** 607
[2] Kelly A, Nicholson R B 1963 *Prog. Mater. Sci.* **10** 1
[3] Gleiter H, Schimmel T, Hahn H 2014 *Nano Today* **9** 17
[4] Gleiter H 2016 *Small* **12** 2225
[5] Gleiter H 2008 *Acta Mater.* **56** 5875
[6] Jing J, Kramer A, Birringer R, Gleiter H, Gonser U 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **113** 167
[7] Gleiter H 1991 *J. Appl. Crystallogr.* **24** 79
[8] Fang J X, Vainio U, Puff W, Wuerschum R, Wang X L, Wang D, Ghafari M, Jiang F, Sun J, Hahn H, Gleiter H 2012 *Nano Lett.* **12** 458
[9] Weissmueller J, Birringer R, Gleiter H 1993 *Key Eng. Mater.* **77** 161
[10] Chen N, Frank R, Asao N, Louzguine-Luzgin D V, Sharma P, Wang J Q, Xie G Q, Ishikawa Y, Hatakeyama N, Lin Y C, Esashi M, Yamamoto Y, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
[11] Ivanisenko Y, Lojkowski W, Valiev R Z, Fecht H J 2003 *Acta Mater.* **51** 5555
[12] Iwahashi Y, Wang J, Horita Z, Nemoto M, Langdon T G 1996 *Scripta Mater.* **35** 143
[13] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, Sakai T, Hong R G 1998 *Scripta Mater.* **39** 1221
[14] Huang J Y, Zhu Y T, Jiang H, Lowe T C 2001 *Acta Mater.* **49** 1497
[15] Valiev R Z, Korznikov A V, Mulyukov R R 1993 *Mater. Sci. Engineer. A* **168** 141
[16] Valiev R 2004 *Nature Mater.* **3** 511
[17] Estrin Y, Vinogradov A 2013 *Acta Mater.* **61** 782
[18] Horita Z, Furukawa M, Nemoto M, Barnes A J, Langdon T G 2000 *Acta Mater.* **48** 3633
[19] Liu J W, Cao Q P, Chen L Y, Wang X D, Jiang J Z 2010 *Acta Mater.* **58** 4827
[20] Xu Y, Shi B, Ma Z, Li J 2015 *Mater. Sci. Eng. A* **623** 145
[21] Ritter Y, Sopu D, Gleiter H, Albe K 2011 *Acta Mater.* **59** 6588
[22] Sopu D, Albe K, Ritter Y, Gleiter H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191911
[23] Witte R, Feng T, Fang J X, Fischer A, Ghafari M, Brand R A, Wang D, Hahn H, Gleiter H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 073106
[24] Wu schum R, Badura-Gergen K, Ku merle E A, Grupp C, Schaefer H E 1996 *Phys. Rev. B* **54** 849
[25] Campillo Robles J M, Ogando E, Plazaola F 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 176222
[26] Wu schum R, Greiner W, Valiev R Z, Rapp M, Sigle W, Schneeweiss O, Schaefer H E 1991 *Scr. Metall. Mater.* **25** 2451
[27] Nagel C, Ratzke K, Schmidtke E, Wolff J, Geyer U, Faupel F 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10224
[28] Stoessner A, Ghafari M, Kilimanteov A, Gleiter H, Sakura Y, Itou M, Kohara S, Hahn H, Kamali S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 134305
[29] Turek I, Hafner J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 247
[30] Becker C, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 3913
[31] Zukoeski E, Cooper M J, Timms D N, Armstrong R, Itoh F, Sakurai H, Tanaka Y, Ito M, Kawata H, Bateson R 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3838
[32] Sakurai Y, Tanak Y, Ohata T, Watanabe Y, Nanao S, Ushigami Y, Iwazumi T, Kawata H, Shiotani N 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 9469
[33] Sakai N 1992 *Mater. Sci. Forum* **105–110** 431
[34] Franke O, Leisen D, Gleiter H, Hahn H 2014 *J. Mater. Res.* **29** 1210
[35] Ghafari M, Kohara S, Hahn H, Gleiter H, Feng T, Witte R, Kamali S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 133111

[36] Wang J Q, Chen N, Liu P, Wang Z, Louzguine-Luzgin D V, Chen M W, Pererepezko J H 2014 *Acta Mater.* **79** 30

[37] Getzlaff M 2008 *Fundamentals of Magnetism* (Berlin: Springer)

[38] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487

[39] Vaidyanathan R, Dao M, Ravichandran G, Suresh S 2001 *Acta Mater.* **49** 3781

[40] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205501

[41] Sha Z D, Branicio P S, Pei Q X, Liu Z S, Lee H P, Tay T E, Wang T J 2015 *Nanoscale* **7** 17404

[42] Adibi S, Sha Z D, Branicio P S, Joshi S P, Liu Z S, Zhang Y W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 211905

[43] Singha I, Narasimhana R, Zhang Y W 2014 *Philosoph. Magazine Lett.* **94** 678

[44] Yao L, Jin Z H 2015 *Scripta Mater.* **106** 46

[45] Adibi S, Branicio P S, Joshi S P 2015 *Sci. Reports* **5** 15611

[46] Wang X L, Jiang F, Hahn H, Li J, Gleiter H, Sun J, Fang J X 2015 *Scripta Mater.* **98** 40

[47] Yu H J, Wang J Q, Shi X T, Louzguine-Luzgin D V, Wu H K, Perepezko J H 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4793

[48] Qiu C L, Chen Q, Liu L, Chan K C, Zhou J X, Chen P P, Zhang S M 2006 *Scripta Mater.* **55** 605

[49] Liu L, Liu Z, Chan K C, Luo H H, Cai Q Z, Zhang S M 2008 *Scripta Mater.* **58** 231

[50] Calin M, Gebert A, Ghinea A C, Gostin P F, Abdi S, Mickel C, Eckert J 2013 *Mater. Sci. Engineer. C: Mater. Biol. Appl.* **33** 875

[51] Price R L, Waid M C, Haberstroh K M, Webster T J 2003 *Biomaterials* **24** 1877

[52] Shi X T, Chen C, Zhou J, Yu H, Li L, Wu H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3799

[53] Huang J, Graeter S V, Corbellini F, Rinck S, Bock E, Kemkemer R, Kessler H, Ding J, Spatz J P 2009 *Nano Lett.* **9** 1111

[54] Chen N, Shi X, Witte R, Nakayama K S, Okamura A, Louzguine-Luzgin D V, Wu H, Takeuchi A, Hahn H, Esashi M, Gleiter H, Inoue A 2013 *J. Mater. Chem. B* **1** 2568

[55] Gleiter H 2013 *Beilstein J. Nanotechnol.* **4** 517

[56] Nagendran S 2004 *Chem. Rev.* **104** 5847

[57] Murugavel R, Walawalkar M G, Dan M, Roesky M W, Rao C N R 2004 *Acc. Chem. Res.* **37** 763

[58] Chen N, Wang D, Feng T, Kruk R, Yao K F, Louzguine-Luzgin D V, Hahn H, Gleiter H 2015 *Nanoscale* **7** 6607

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Progress of nanostructured metallic glasses*

Feng Tao[1)†] Horst Hahn[1)2)] Herbert Gleiter[1)2)]

1) (*Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

2) (*Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe 76021, Germany*)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 24 July 2017)

Abstract

Today's technologies are primarily based on crystalline materials (metals, semiconductors, etc.), for their properties can be controlled by changing their chemical and/or defect microstructures. This is not possible in today's glasses. The new features of nanostructured glasses consisting of nanometer-sized glassy regions connected by interfaces are that their properties may be controlled by changing their chemical and/or defect microstructures, and that their interfaces each have a new kind of non-crystalline structure. In this paper we mainly discuss the research progress of nanostructured metallic glasses, including their preparation methods, structure characteristics and new properties. By utilizing these new features, an era of new technologies based on non-crystalline materials (a "glass age") can be opened up.

Keywords: metallic glasses, interface, nanostructure, property modification

PACS: 61.43.Dq, 81.07.–b, 68.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.176110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571119, 51520105001), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK 2014021775), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 30916011106), the "Distinguished Professor" Plan of Jiangsu Province, China, the "Qinglan" Project, and the Natural Science Foundation of Germany (DFG).

† Corresponding author. E-mail: tao.feng@njust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

块体非晶合金的韧塑化

吴渊 宋温丽 周捷 曹迪 王辉 刘雄军 吕昭平

Ductilization of bulk metallic glassy material and its mechanism

Wu Yuan Song Wen-Li Zhou Jie Cao Di Wang Hui Liu Xiong-Jun Lü Zhao-Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176111 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176111
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176111
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

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 synchrotronsmall 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

1 at% Ag 替代 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 金属玻璃中各组元对玻璃形成能力及热稳定性的作用分析
On glass forming ability and thermal stability of $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ bulk metallic glass by substituting each component with 1 at% Ag
物理学报.2013, 62(1): 016101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016101

专辑: 非晶物理研究进展

块体非晶合金的韧塑化*

吴渊 宋温丽 周捷 曹迪 王辉 刘雄军 吕昭平†

(北京科技大学, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2017 年 6 月 15 日收到; 2017 年 7 月 16 日收到修改稿)

块体非晶合金因其独特的原子结构而具有许多优异的力学性能, 成为近年来材料领域的研究热点之一, 但是由于其在变形过程中的室温脆性和应变软化等关键问题一直制约着其实际工程应用. 为解决此问题, 块体非晶合金领域的研究者们提出了多种方案, 包括通过在非晶合金中调控其内禀特性如弹性常数、结构不均匀性, 通过外加手段改变其应力及缺陷状态, 通过外加和内生的方法在非晶基体中引入晶态增强相等方式, 获得了一系列力学性能优异的块体非晶合金及其复合材料. 特别是利用“相变诱导塑性” (transformation-induced plasticity, TRIP) 概念研制出的块体非晶合金复合材料, 同时具有大的拉伸塑性和加工硬化能力. 本文围绕块体非晶合金的韧塑化这个关键科学问题, 对单相非晶及非晶复合材料的韧塑化方案及机理进行了综述, 着重介绍了 TRIP 韧塑化块体非晶合金复合材料的制备、性能、组织调控及韧塑化机理等, 并对此领域的未来发展进行了展望.

关键词: 块体非晶合金, 韧塑化, 相变诱导塑性, 非晶形成能力

PACS: 61.43.Dq, 62.20.fq, 81.30.Kf, 77.84.Lf **DOI:** 10.7498/aps.66.176111

1 引 言

非晶态合金又称金属玻璃 [1], 有别于传统金属材料中原子以三维长程有序排列的晶体结构, 非晶态合金的原子排列短程有序而长程无序 [2], 内部没有晶粒、晶界、位错以及层错等缺陷. 这种特殊的原子排列和微观结构, 使非晶合金与传统晶态合金相比具有优异的力学、磁学和耐蚀性能, 如高强度、高硬度、高断裂韧性、高弹性极限、过冷液相区超塑性变形能力、高饱和磁感强度以及低矫顽力等 [3,4], 在软磁功能材料、电子器件、耐蚀涂层和结构材料领域有着巨大的应用前景. 目前, 经过近四十年的发展, 利用非晶合金优异的软磁特性, Fe 基非晶薄带取代传统硅钢材料制备的变压器铁芯已经进入了商业应用阶段, 在日本、美国、欧洲和我国, 大批量非晶连续带材生产线早已建成并投入生产, 给人类社会带来巨大的经济和环境效益. 另外, 利用非晶态合金优异的耐蚀性能制备的非晶涂层已经在耐蚀管道、电池电极以及水轮机上达到了实用阶段.

但是, 无论是已有的功能性应用, 还是存在巨大潜力的结构性应用上, 非晶合金的实际工程应用都受到其力学性能上的缺陷——室温脆性和应变软化的影响和制约. 不同于晶态金属以位错或孪晶变形的机理产生塑性形变, 非晶合金的室温塑性变形主要是通过高度局域化的剪切进行, 材料发生屈服后, 塑性变形主要集中于数量有限且初始厚度仅有几十纳米的剪切带中, 不能承受后续的加载, 常表现出灾难性的脆性断裂特征 [5]. 即使少数非晶合金体系在压缩加载时表现出一定的塑性变形能力, 但由于局域的剪切带附近黏度急剧下降, 发生剪切软化 [6], 也无法同晶态金属材料一样产生加工硬化能力, 即在真应力-应变曲线中表现出加工软化的特性. 因此, 室温脆性与应变软化现象已经成为非晶合金的“阿喀琉斯之踵”, 其高强度高断裂韧性等优异的力学性能在实际服役过程中无法体现出来,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51531001, 51671018, 51422101, 51371003)、111 创新引智项目 (批准号: B07003)、科技部国际合作项目 (批准号: 2015DFG52600)、万人计划青年拔尖人才项目和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-TP-15-004C1) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luzp@ustb.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

极大地限制了非晶合金作为结构材料的工程性推广与应用. 如何实现非晶合金的韧塑化是其在结构材料方面广泛应用所面临的重要挑战.

通过控制材料的微观组织进而得到相应的力学性能是材料科学的主要命题之一. 对于晶态金属材料, 由于其塑性变形一般通过位错的运动产生, 其力学性能的调控一般通过晶界、第二相粒子或孪晶同位错的相互作用实现. 但是, 非晶合金的塑性变形主要基于其高度局域化的非均匀剪切变形模式[7], 其塑性变形能力与剪切带的形成、扩展与增殖密切相关[6]. 基于此, 在非晶合金中通过调节其内禀特性如弹性常数或多尺度(纳米至微米级)的非均匀结构, 使其在变形过程中有效地阻碍单一剪切带的快速扩展, 进而促进剪切带的萌生、增殖与相互交叉, 以提高非晶合金中剪切带的数量, 降低非均匀变形的局域化程度, 是目前单相非晶合金韧塑化的主要手段.

由于非晶合金应变软化的本征特性, 为了得到加工硬化能力, 需要引入具有加工硬化能力的第二相来补偿非晶相的软化, 在促进多重剪切带形成的同时提高其加工硬化能力. 非晶合金中第二相的引入主要包括内生和外加两种方法. 内生非均匀性结构主要包括: 通过正混合热元素添加得到的纳米级非晶团簇[8,9], 通过非晶晶化或在塑性变形阶段生成的晶体相[10,11]以及在冷却过程中从熔体中原位生成的晶体第二相粒子等[12−16]. 外加非均匀性结构则主要包括脆性的陶瓷颗粒[17], W丝[18]、多孔金属[19]以及人造缺陷等[20,21]. 其中最为有效的韧化手段便是从熔体原位生成晶态第二相, 制备非晶复合材料, 通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数和分布等, 使得第二相可以有效抑制剪切带的迅速扩展, 促进剪切带增殖, 进而获得拉伸塑性. 但遗憾的是常规的非晶复合材料中, 晶体相带来的加工硬化往往无法对非晶基体的软化进行有效的补偿, 复合材料的宏观性能依然表现出加工软化的特征, 材料达到屈服点后颈缩便随之发生[13,15,22], 无法满足实际工程的需要. 近年的研究发现, 通过将“相变诱导塑性”(TRIP)效应引入非晶复合材料中, 可以有效地补偿非晶基体的应变软化, 获得大的拉伸塑性和加工硬化能力[23]. 通过在非晶基体中引入可发生“形变诱导相变”的第二相晶体, 变形过程中相变有效地松弛了非晶-晶体界面处的应力集中并以其优异的加工硬化能力抵消非晶基体变形所产生的应变软化, 使材料整体产生加工硬化[24−34]. 这方面的研究为克服非晶合金室温脆性和应变软化提供了新的思路, 极大地提升了非晶合金潜在的结构应用.

本文围绕非晶合金韧塑化的研究, 总结了通过不同尺度非均匀结构韧塑化非晶合金的方法, 并着重讨论了TRIP效应增韧的非晶复合材料的制备-结构-性能之间的关系, 对非晶合金韧塑化的研究热点问题和挑战进行了简单的阐述.

2 非晶合金韧塑化的方法、途径及相关机理

块体非晶合金在受载时通常沿主剪切带无预警式的脆性断裂失效, 因此要提高其综合力学性能, 必须有效阻碍单一剪切带的快速扩展, 促进多重剪切带的形核、萌生及交错. 围绕这一目标, 几十年来非晶领域的研究人员从多个方面进行了大量的研究工作, 提出了诸多不同的非晶合金韧塑化方法. 主要可分为以下几个大类.

2.1 基于内禀特征的塑韧化

2.1.1 提高泊松比

泊松比(ν)或者体弹性模量与剪切模量的比值(B/μ)反映了在受力过程中剪切带形成相对于体积变化的难易程度, 与材料的化学键和结构密切相关[35]. 统计表明, 非晶合金的泊松比与材料的断裂韧性$K_{\rm IC}$值成正比关系, Lewandowski等[35]和Demetriou等[36]认为, 泊松比$\nu > 0.31$—0.32的非晶合金往往表现出更好的韧塑性. 泊松比与塑性的对应关系为设计大塑性的金属玻璃提供了一条可行的思路. 2011年, Demetriou等[37]制备的大泊松比($\nu = 0.42$)的$Pd_{79}Ag_{3.5}P_6Si_{9.5}Ge_2$非晶合金, 其断裂韧性可以同目前韧性最好的金属材料(如低碳钢等)相媲美. 在成本更低的Zr基非晶中, He等[38]以及Xu和Ma[39]研究了Zr-TM-Al(TM为过渡族元素Co, Ni, Cu)非晶合金的断裂韧性, 其制备的$Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ (ZT1)合金泊松比为0.367, 具有超高的断裂韧性. 这类合金在结构特征上, 二十面体的数量随着Al元素含量的减少而减少, 由于二十面体短程序团簇的剪切抗力高, 二十面体团簇减少可以减缓应变的局域化, 提高非晶合金的变形能力. 基于此, 他们提出高韧性的非晶合金一般存在于富主元的合金成分中, 在常规的

ZrCuAl体系合金中, 富Zr的成分兼具高玻璃形成能力和高剪切转变能力. 由于非晶合金的弹性常数与各元素的弹性常数往往符合混合原则[40], 因此, 基于泊松比的韧性非晶合金成分设计在其他合金体系里也具有重要的参考价值和指导意义.

2.1.2 引入结构不均匀性

2007年, Liu等[41]开发出了多种具有超大压缩塑性(图1)的块体非晶合金. 透射电镜(TEM)结果表明, 在其非晶结构内部存在着一些脆性非晶合金所不具备的软区包围着硬区的结构. 剪切转化区(STZ)是剪切带的形核核心[42], 在应力下会发生局部原子结构的重新排列. 非晶内部某个区域发生切变的能力取决于其局部的组织结构[43], 而作为剪切带形核核心的STZ在软区更易优先形成. 剪切带在形成之后的扩展过程中又被硬区所阻碍, 进而改变了剪切带的扩展方向, 促进了剪切带的增殖, 从而带来了优异的压缩性能.

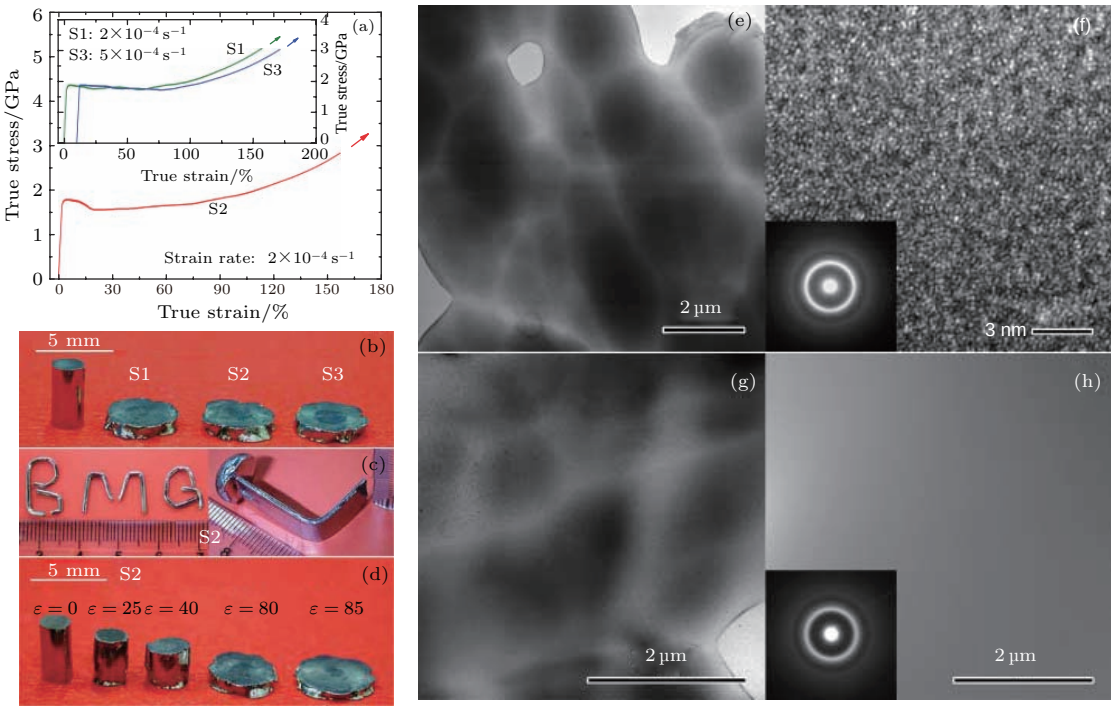


图1 (a) 室温下S2的真应力应变曲线, 插图为S1和S3对应的真应力应变曲线; (b) 压缩后的S1, S2, S3试样; (c) 被弯折成不同形状的S2; (d) 不同应变量下S2的宏观形貌; (e) S2的TEM图像表明硬区被软区(分别对应衬度更暗和更亮的区域)包围; (f) HRTEM图像显示其具有非晶的特性; (g) S1也具有同样的结构; (h) 而在传统的脆性非晶合金$Zr_{59.63}Cu_{15.75}Ni_{14.62}Al_{10}$中则没有观察到这一结构[41]

Fig. 1. (a) True stress-true strain curve of S2 tested at room temperature; the inset shows that of S1 and S3; (b) compressed flakes of S1, S2, and S3; (c) S2 bent into different shapes, showing exceptional deformability; (d) appearance of S2 deformedto various nominal strains; (e) TEM image of S2 showing dark regions surrounded by bright regions (corresponding to hard and soft regions, respectively); (f) HRTEM images show maze-like patterns that confirm the glassy nature of the BMG; (g) TEM image of S1; (h) TEM image of conventional brittle $Zr_{59.63}Cu_{15.75}Ni_{14.62}Al_{10}$ BMG[41].

如今, 非晶合金中的结构不均匀性已经被广泛证实[44−46]. Chen等[44,47]通过改进动态原子力显微技术直接观察了纳米尺度非晶材料结构不均匀性及流变单元, 并结合同步辐射实验和计算机模拟揭示了共价键在稳定非晶合金结构中的作用. Wagner等[45]的研究表明, 非晶合金中原子或分子团簇的局部势能随着空间的不同而显著变化, 非晶合金中原子堆垛的不同也会导致弹性常数随着空间的不同而不同. 原子力声学显微镜研究表明, PdCuSi非晶合金体系中, 在小于10 nm的尺度下, 局部模量M呈现出明显的不均匀性. 此外, 研究表明, 非晶合金的结构不均匀性会显著影响其韧塑性及其他性能. Kim等[48]发现$Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$非晶合金中存在尺度为10—20 nm的相分离. 此外, 除了纳米尺度的相分离外, 该成分还具有宏观尺度的相分离, 这两种尺度的相分离现象都能促

进变形时多重剪切带的产生, 使得$Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$具有16%的塑性及一定的加工硬化能力. Du等[49]在ZrCuNiAl体系中发现了微米尺度的化学不均匀性, 软的非晶相包围硬的非晶相的特殊结构有助于剪切带的萌生、交错及增殖, 从而带来更优异的力学性能. Park 等[50]的研究结果也表明, 通过调控成分或控制冷速等引入不均匀性的方法, 非晶合金可获得4%左右的压缩塑性. Pan等[8,51]在CuZrAl体系中添加少量的Ta和Fe, 制备出了具有10%左右压缩塑性的非晶合金. TEM研究发现, Fe的加入使$Cu_{44}Zr_{47}Al_7Fe_2$呈现出明显的相分离, 相分离形成的不均匀结构会促进多重剪切带的形成.

2.2 基于外在因素的非晶合金韧塑化

2.2.1 尺寸效应

非晶合金的试样尺寸对其塑性有着显著的影响, 即非晶合金的塑性呈现出明显的尺寸效应, 试样的尺寸越小, 其压缩塑性越大. Wu等[52]发现相同成分、相同状态的非晶合金断裂时存在相同的临界面能量密度, 由于加载过程中的弹性能施加在剪切面上达到临界面能量密度的速度受到试样尺寸的影响, 尺寸更小的试样达到临界面能量密度的速度更慢, 能够产生更多的剪切带, 呈现更多的锯齿流变, 因此表现出更大的宏观塑性. 同时, 测试机器的刚度也会显著影响非晶合金的测试塑性, 实验机器刚度更小、试样尺寸更大做压缩实验时, 反作用于试样上的弹性能更大, 在剪切带扩展时更容易造成试样断裂, 因而所测得试样塑性更小[53]. Wang等[20]认为非晶合金的失稳过程是由剪切带失稳指标SBI决定的, SBI与样品的尺寸成正比, 与测试机器的刚度成反比. Xie和George[54]也发现, 小尺寸的$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$非晶合金样品屈服后表现为稳定的剪切带扩展并具有一定的塑性变形能力, 断口呈现出有别于脆性非晶典型脉状花纹的光滑形貌.

当试样的尺寸减小到纳米级别时, 变形模式会发生显著改变[55,56]. Sui等[57]的研究结果表明, 当样品尺寸减小到纳米级(此例中约为100 nm)时, 样品可以达到45%左右的拉伸塑性. Jang等[58]研究发现: 纳米级尺寸的非晶合金, 其表现出的最高强度及韧脆转变时的临界值是不同的. 当样品尺寸大于临界值d^*时, 材料表现出由剪切带扩展主导的无塑性灾难性断裂, 当样品尺寸小于d^*时, 剪切带扩展前会优先发生均匀的塑性变形. Wu等[59]认为, 非晶合金的拉伸剪切断裂过程可以分为三个阶段: 自由体积的增殖和合并, 空隙的形成以及剪切裂纹的最终快速扩展. 因此, 非晶合金拉伸剪切变形过程中的尺寸效应便可以理解为: 当试样尺寸减小到比等价剪切位移还小时, 非晶合金的剪切变形便会由非稳态转变为稳态, 相应的宏观脆性也会由此转变成宏观塑性, 甚至在微观尺度下发生颈缩.

2.2.2 应力状态

非晶合金的表面应力状态对其塑性变形行为有着显著的影响, 已有研究表明, 剪切带倾向于从试样的表面产生, 因此, 可以通过对非晶合金表面应力状态的改变来提高其塑性变形能力. Zhang等[60]提出了一种通过控制材料残余应力来获得塑性的方法. 通过对非晶合金进行表面喷丸处理, 使材料表层的硬度随之下降并产生一定的残余压应力, 从而在变形过程中促进了大量剪切带的萌生. Wang等[61]通过表面机械研磨处理的方法使得非晶合金的表面形成了梯度化玻璃结构. 这种结构可以有效地促进多重剪切带的形成, 进而延缓非晶合金的断裂. Sarac和Schroers[21]提出了一种可自主改变非晶合金表面应力状态的方法, 即通过调控人为引入的孔与孔之间的间距, 当孔间距、孔直径与非晶合金的临界裂纹长度相近时, 能够有效地提高材料力学性能. Wang等[20]通过在非晶合金中引入缺口, 从而将复杂的应力场引入到非晶合金试样中, 获得了良好的拉伸塑性.

2.2.3 冷却速度

冷却速度对于非晶合金韧塑性的影响主要源于其对非晶合金中的自由体积和试样中的残余应力的影响. 已有实验证实, 非晶合金的塑性流变行为与合金中的自由体积密切相关[42]. 根据Cohen和Turnbull[62]建立的自由体积理论, 可被看作是“被冻结的液体”的非晶合金由于其过冷液相区材料状态与凝固前的过冷液态具有一定的“遗传”性, 当非晶合金从液相或高于玻璃转变温度以上的温度快速冷却时, 会有大量过剩自由体积作为结构缺陷而被冻结下来. 冷却速度越大, 单位原子体积内自由体积的数量越大, 合金内具有高自由体积数量的区域也越多, 进而促使剪切带的形核点愈多, 最终使得合金在塑性变形过程中产生数量更多的剪

切带, 从而表现出更为优异的力学性能. Xiao 等[63] 系统研究了 $Ti_{40}Zr_{24}Cu_{12}Ni_3Be_{20}$ 非晶合金中冷却速度对力学性能的影响, 当冷却速度由 40 K/s 逐渐增加到 1000 K/s 时, 压缩塑性从 1% 左右增加到 8%, 而强度由 1670 MPa 增加到 1900 MPa. 更大的冷却速度会带来更多的自由体积, 且在冷却铸造的过程中会引入残余应力, 从而影响非晶合金的力学性能. Shen 等[64] 通过冷却速度调控合金中自由体积的含量, 制备了大塑性的 TiCu 基非晶合金. Wang 等[65] 发现, 合金的自由体积同合金的成分相关, 通过调节成分改变其 Zr-Zr 原子对的含量, 间接调控了合金的自由体积, 在 ZrCuAgAl 合金中发现了具有良好的压缩塑性和弯曲塑性的合金成分. 目前对于自由体积影响非晶合金塑性的报道还有很多[66,67], 都指出自由体积的增加对非晶合金塑性变形能力有促进作用.

2.3 非晶复合材料

2.3.1 外加晶体相的块体非晶复合材料

单相非晶合金虽然可以通过多种方式改变剪切带的行为, 进而调控其压缩塑性, 却无法得到拉伸塑性和加工硬化能力. 为了进一步提高非晶合金的韧塑性并获得拉伸塑性和加工硬化能力, 非晶领域的研究者们在非晶合金中通过内生或外加的方法引入第二相, 通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数、分布等, 可以使得复合材料中的韧性第二相有效阻碍单一剪切带的扩展, 使剪切带萌生、相互交叉, 形成多重剪切带, 极大地提高了非晶合金材料的塑性和韧性. 其中, 外加第二相的方式具有强化相体积分数、组织形貌可控、第二相选择范围宽等优点, 在早期的塑性提高方案中被更多地采用.

1987 年, Kimura 等[68] 采用熔融喷射成型技术制备出了 WC 颗粒增强的 $Ni_{78}Si_{10}B_{12}$ 非晶薄带, 首次将非晶作为基体材料应用到复合材料中. 沿着这一类设计思路, 研究人员通过渗流铸造、粉末固化等方法开发出了一系列的外加第二相强韧化非晶复合材料. 预先制备好的第二相增强体包括 WC[69]、陶瓷[17]、SiC[69]、纳米 ZrO_2 等[70]、Ta[16]、Fe[71]、Nb[72]、TiNi[73] 颗粒或 C 纤维[74]、C 纳米管[75], W 丝[18,76–80]、Ta 丝[81]、Cu 丝[82]、钢丝等[18,81] 纤维. 通过添加适当的外加第二相, 使其弥散分布于基体合金中, 所制备出的块体非晶复合材料能在一定程度上提高基体合金的力学性能. 例如: 60% 体积分数的 1080 钢丝和钨丝增韧的块体非晶复合材料, 其压缩塑性分别增加了 2% 和 16%[18]. 其原因在于第二相限制了剪切带的扩展, 促进了剪切带的大量增殖以及多重剪切带的形成, 释放了应力的同时又增加了受力面积.

在外加第二相增韧块体非晶复合材料当中, 增韧第二相易与非晶基体发生反应生成粗糙的脆性晶体相, 这些脆性晶体相有两类副作用: 1) 脆性相的存在使界面结合强度降低, 进而对块体非晶复合材料的塑性及强度产生不利影响; 2) 脆性晶体相的析出会改变非晶熔体的成分, 且在金属熔体急冷过程中容易成为晶体的异质形核核心, 降低非晶基体的非晶形成能力. 微合金化可以改善增韧第二相与非晶熔体的反应情况, 抑制界面上脆性晶体相的析出. Wang 等[83] 通过在 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金体系中加入 Be 和 Nb, 在提高了非晶形成能力的同时, 有效抑制了 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 合金与增强相 W 丝的反应.

研究表明[84], 外加非晶复合材料的非晶基体和晶体第二相的选择需满足以下几个条件: 1) 非晶合金基体具有高非晶形成能力, 且熔点与第二相的熔点相适宜; 2) 第二相具有很高的稳定性, 在非晶合金熔点以上一定范围内不发生相变, 且晶粒在渗流铸造过程中的长大要不明显; 3) 非晶合金熔体和第二相间要具有良好的润湿性, 且不易发生化学反应. 满足以上三个条件, 才能制备得到具有良好塑性的外加非晶复合材料.

外加非晶复合材料确实能在一定程度上提高块体非晶合金的压缩塑性变形能力, 且强度较单相纯非晶材料也稍有提高. 但是, 这类材料尚无获得拉伸塑性的报道, 且罕有加工硬化现象; 此外, 外加第二相和非晶基体的界面结合质量往往不如内生块体非晶复合材料.

2.3.2 内生块体非晶复合材料

为了获得更加优异的综合力学性能, 研究人员尝试在非晶合金中内生形成晶体第二相, 以获得良好的界面结合和宏观性能. 总体而言, 制备内生块体非晶复合材料有非晶晶化和原位生成两种途径.

非晶合金是一种亚稳态结构, 在低于玻璃化转变温度 T_g 左右退火, 有向晶态转变的趋势[85]. 如果适当地控制非晶合金的退火工艺条件, 可以得到尺度在几十纳米到几十微米的第二相均匀弥散在非晶合金基体中的复合结构, 这一方法被称为

非晶晶化法. Lu 等[86,87]提出通过控制非晶合金晶化过程中晶体的形核与长大来获得纳米晶结构. Eckert 等[88]通过对 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 块体非晶进行部分晶化, 生成镶嵌在非晶基体中的近似球形的淬态结晶相, 非晶合金材料强度由 1300 MPa 增加到 1600 MPa, 且具有 1% 左右的压缩塑性. 然而, Heilmaier[89]在 $Zr_{55}Cu_{33}Al_{10}Ni_5$ 中却得到了相反的结果, 纯非晶合金样品具有一定的压缩塑性, 而在铸造过程或经退火引入了部分晶化的样品则表现出完全的脆性.

原位生成法是通过调整非晶合金成分、控制其冷却速度, 使得熔体在冷却过程中直接凝固析出第二相后形成第二相均匀分布在非晶基体中的复合材料的方法. Johnson 等[90,91]在 Vitl 合金的基础上, 通过添加易和 Zr 或 Ti 形成树枝晶的 Nb 元素, 在非晶基体上生成了尺寸约 100 μm, bcc 结构的 β-Zr(Ti) 树枝晶. 在材料屈服过程中, 较软的 β 相树枝晶首先变形, 同时载荷被转移到周围基体非晶中, 从而促使多重剪切带的形成. 继续加载时, 形成的剪切带增殖并且与树枝晶枝臂或剪切带发生相互作用, 单个剪切带的扩展受到限制, 使得塑性变形扩展到整个试样, 因此提高了材料的塑性. 与 Vit1 合金相比, 该复合材料的冲击韧性提高了 2.5 倍, 拉伸断裂应变提高了 2.7 倍. Sun 等[92]对块体非晶复合材料进行球化处理, 将熔炼好的非晶合金重新真空封装在石英管中, 加热熔化后, 降温至固液两相区保温一定时间后淬火. 经过处理的 $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ 非晶复合材料相对同成分的非晶合金其组织特征具有明显的区别, 第二相枝晶明显球化. 枝晶增韧的块体非晶复合材料当第二相体积分数由 20% 变为 25% 时, 压缩塑性应变由 5.9% 增加至 6.6%, 而经过球化处理后球晶体积分数占 30% 的块体非晶复合材料压缩塑性应变则达到 12%.

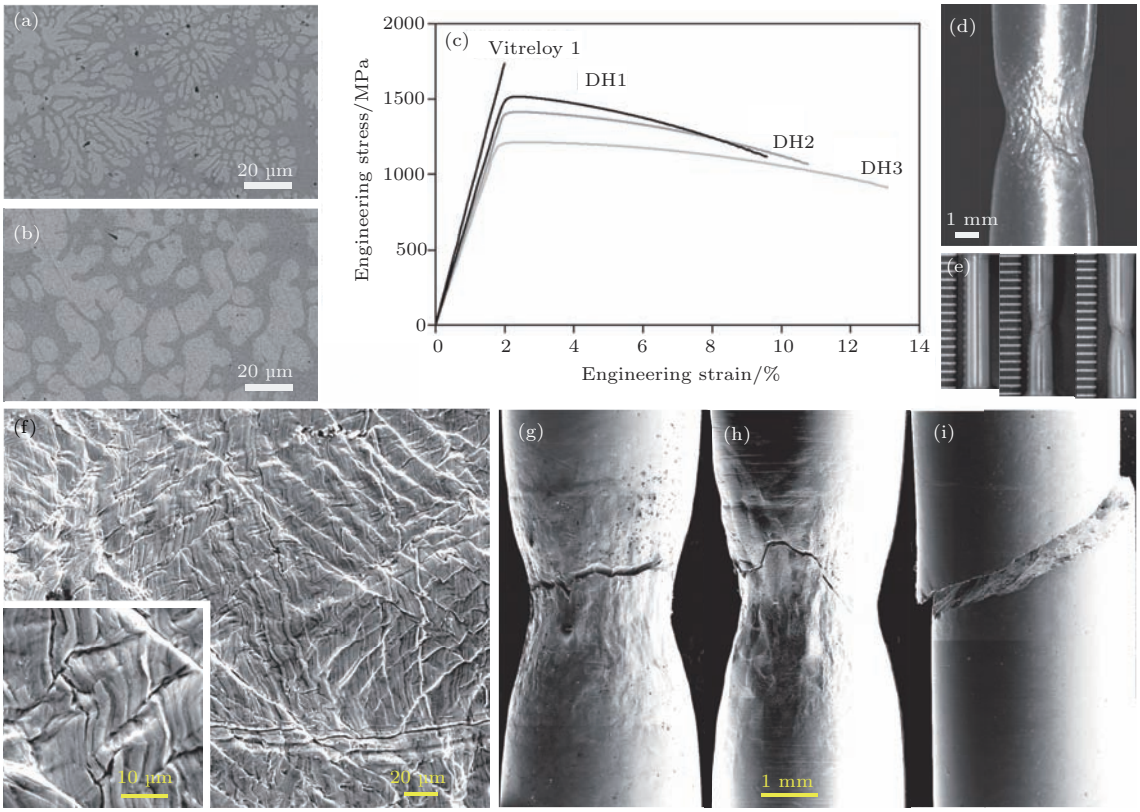


图 2 原位生成树枝晶塑韧化锆基非晶复合材料 (a), (b) DH1, DH3 扫描图片; (c) Vit1, DH1, DH2, DH3 的拉伸工程应力应变曲线; (d) DH3 颈缩光学图片; (e) DH2, DH3 拉伸前后对比照片; (f) DH3 拉伸表面扫描图片; (g), (h) DH2, DH3 拉伸表面扫描图片; (i) 块体非晶断裂表面代表图片[22]

Fig. 2. Backscattered SEM micrographs of *in-situ* dendrite-reinforced Zr-based metallic glass composites: (a), (b) DH1 and DH3; (c) engineering stress-strain curves for Vitreloy 1, DH1, DH2 and DH3; (d) necking of DH3; (e) DH2 and DH3 specimens before and after tension testing; (f) SEM micrograph of fractured DH3 specimen with higher magnification shown in the inset; (g) necking of DH2; (h) necking of DH3; (i) representative lateral view of fractured monolithic BMGs[22].

2008年, 块体非晶合金复合材料在拉伸塑性方面取得突破. Hofmann等[22]在《Nature》上发表了原位生成树枝晶塑韧化锆基非晶复合材料的研究成果, 该非晶复合材料具有高的断裂韧性和良好的拉伸塑性, 如图2所示. 当树枝晶的间距和非晶基体的塑性区尺寸匹配时, 能够更好地限制非晶基体的局域变形, 产生较大的拉伸塑性. Qiao等[93]通过成分和定向凝固工艺的调节制备出了$Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$非晶复合材料, 获得了15.5%的拉伸塑性.

然而, 这一类块体非晶复合材料虽然具有一定的拉伸塑性, 但塑性主要来自颈缩所产生的局域变形. 在屈服之后, 应力随着应变的增加而下降, 表现为应变软化的特点, 均匀塑性变形低, 仍然无法满足工程应用的要求. 实验表明, 这类枝晶增强的非晶复合材料, 其晶体相对非晶基体的韧塑化机理主要来自非晶-晶体界面上的位错塞积, 这样的机理不足以弥补非晶基体的应变软化效果. 因此, 为了获得拉伸状态下的加工硬化能力, 需要引入新的加工硬化机理. 2010年, Wu等[23]将传统合金中的TRIP(相变诱导塑性)效应引入到块体非晶复合材料中, 成功开发出了一系列具有优异拉伸塑性以及良好加工硬化能力的TRIP韧塑化非晶复合材料[25,94,95], 该类复合材料的形成机理、力学行为及韧塑化机理将在下一节详述.

3 TRIP韧塑化非晶复合材料

3.1 TRIP韧塑化非晶复合材料的制备

3.1.1 TRIP韧塑化非晶复合材料的亚稳强化相的析出机理

TRIP效应已经广泛应用到钢铁[96]和陶瓷材料[97]中, 显著提高了这些材料的塑性和加工硬化能力. 为了将TRIP效应引入到非晶合金中, 非晶基体中需要生成可发生“形变诱导相变”的亚稳晶体母相, 并且抑制其他脆性相的形成. 此外, 亚稳晶体母相应具有较高的稳定性, 在冷却过程中不发生分解或相变. Wu等[25]优先选取CuZr基非晶合金进行了相关的前期研究. 相比于其他体系的非晶合, CuZr基非晶合金具有优异的非晶形成能力, 且特定成分范围内初生相为体心立方的B2-CuZr(图3(a)); 且B2-CuZr相可在应力诱导下发生马氏体相变转变为B19'-CuZr相(图3(b)), 可作为一种亚稳晶体母相而产生“形变诱导相变”. 因此, 引入TRIP韧塑化机理的关键是如何在凝固过程中形成均匀分布的B2-CuZr相. 如图3(c)所示, B2-CuZr为高温亚稳态相, 在988 K以上稳定存在, 较快的冷速可以将其部分或完全保留. 冷速较慢时该相在988 K以下会分解为Zr_2Cu和$Cu_{10}Zr_7$平衡相, 或者转变为CuZr马氏体相.

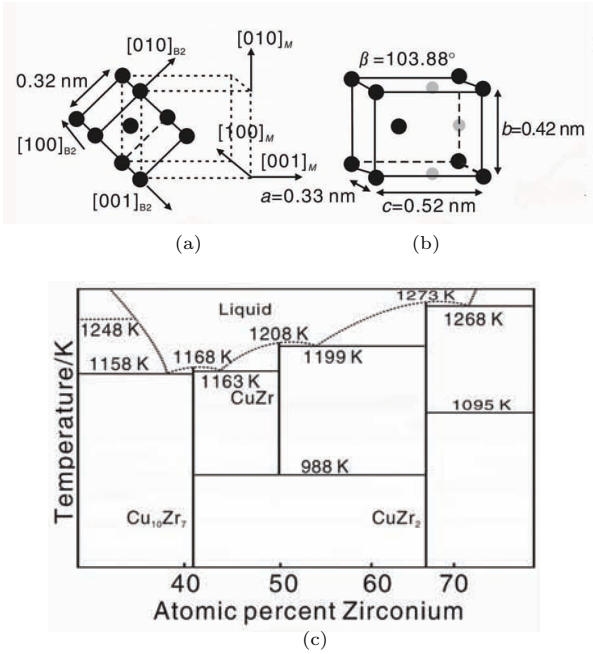


图3 B2-CuZr (a)和B19'-CuZr (b)晶体结构示意图; (c) Cu-Zr二元相图 (http://www1. asminternational. org/ AsmEnterprise/APD)

Fig. 3. Crystal structure of (a) B2-CuZr, (b) CuZr martensite, and (c) the Cu-Zr binary phase diagram (http://www1.asminternational.org/Asm Enterprise/APD).

由上分析可以看出, TRIP韧塑化非晶复合材料的形成是一个非常复杂的热力学和动力学过程[25,98]. 另外, 还需要考虑两方面的因素: 1)非晶基体具有足够的玻璃形成能力, 同时保证亚稳晶体母相为先析出相, 而非其他脆性晶体相, 以保证获得优异的力学性能; 2)亚稳晶体母相在冷却过程中不会发生分解, 但在变形过程中会发生相变. 因此, 研究合金化元素对合金的非晶形成能力、B2-CuZr相的形成及其马氏体相变能力的作用十分必要. 图4(a)为不同Al含量的CuZrAl体系非晶合金的差示热量扫描(DSC)结果, 随着Al含量的增加, 奥氏体转变温度和马氏体转变温度都明显降低, 说明Al的加入稳定了高温下的奥氏体型晶相, 而且使常温下的马氏体相变得更不稳定. 图4(b)从相竞争的角度, 通过TTT (time-temperature-transformation)曲线对该非晶复合材

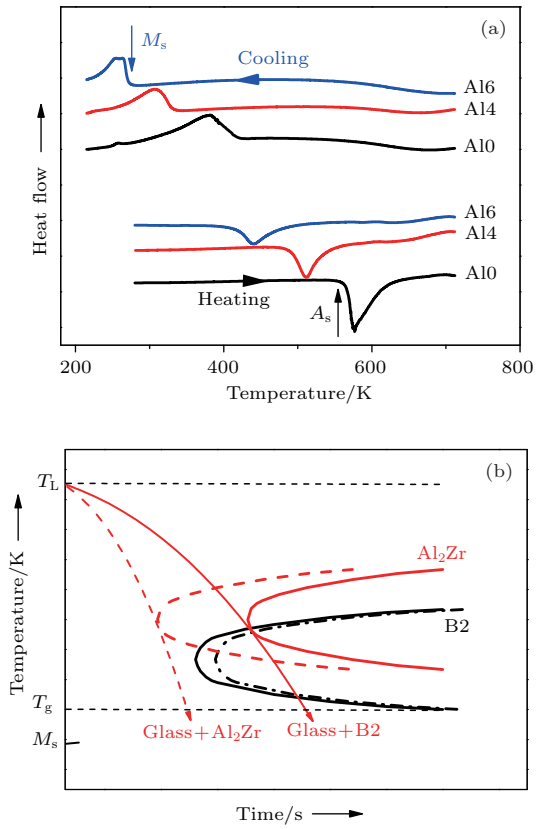


图 4 CuZrAl 体系中不同 Al 含量对 CuZrAl 合金马氏体转变温度和奥氏体转变温度的影响 (a), 以及不同 Al 含量的 CuZrAl 合金的 TTT 曲线 (b) [25]

Fig. 4. (a) DSC heating and cooling curves of CuZrAl alloys with different Al contents showing martensitic and austenitic transformation, and (b) schematic TTT diagram of different CuZrAl alloys [25].

料中 B2 相的形成进行了描述. 当 Al 含量较少 (≤2 at.%) 时, 冷却速度需大于 CuZr 相析出的冷却速度才能形成非晶, 而当冷却速度小于临界冷却速度时, 高温稳定的 B2-CuZr 相会析出, 而由于此时马氏体转变温度和玻璃转变温度比较接近, 析出的 B2-CuZr 相很容易转变成为马氏体 CuZr 相. 当 Al 含量增加为 3%—8% 时, 由于较多的 Al 需要排出, B2-CuZr 相形成的 C 形曲线右移, 合金的非晶形成能力增加, 同时由于 Al 的加入降低了马氏体转变温度, 稳定了亚稳晶体母相——B2-CuZr 相, 使其更容易保存下来, 因而在合适的冷却速度下可以生成单一的 B2-CuZr 相加非晶基体的复合材料 (如图 4 (b) 中红色实线所示); 当 Al 的含量较高时, 虽然 B2-CuZr 相的 C 形曲线继续右移, 但由于较多的 Al 含量使得 Al_2Zr 的生成变得更加容易, Al_2Zr 对应的 C 形曲线左移, 其鼻尖超过 B2-CuZr 相的 C 形曲线, 在冷却速度不足以生成全非晶结构时, Al_2Zr 相率先析出成为先析出相, 造成合金非晶形成能力的下降, 同时合金无法生成单一 B2-CuZr 相加非晶基体的结构 (如图 4 (b) 中红色虚线所示). 因此, 第二相为单一的亚稳晶体母相的非晶复合材料只有在一定的成分范围和合适的冷却速度, 亦即一定的热力学和动力学平衡条件下才能实现.

此外, Pauly 等 [99] 详细研究了 Ti 对 B2-CuZr 相稳定性的影响, 发现 Ti 的添加降低了 B2-CuZr 的稳定性, 促使 B2-CuZr 在较高温度下发生分解, 转变为 Zr_2Cu 和 $Cu_{10}Zr_7$. Song 等 [98] 系统地研究了 B2-CuZr 在 36 种 CuZr 基合金中的形成机理, 提出一个新参数 $K = T_f/T_L$ (T_f 为 B2-CuZr 在加热过程中的固态相变温度, T_L 为合金的液相线温度) 来预测不同尺寸 CuZr 基 TRIP 韧塑化非晶复合材料的成分区间. 同时, 他们还系统研究了合金化元素 (Co, Al, Ni, Ti, Ag 及稀土元素) 对 B2-CuZr 高温固态相变的影响.

3.1.2 不同合金体系的 TRIP 韧塑化非晶复合材料的开发

依据上述亚稳晶体母相的形成机理, 研究人员迄今为止已经在不同非晶合金体系中成功开发出 TRIP 韧塑化非晶复合材料. 作为 TRIP 韧塑化非晶复合材料的模型体系, 研究人员对 CuZr 基相变诱导塑性非晶复合材料进行了深入而系统的研究, 开发出了多个含有不同合金化元素的高性能 TRIP 韧塑化非晶复合材料, 并研究了组织形貌、制备工艺等对力学性能的影响, 得出了 TRIP 韧塑化非晶复合材料的力学行为特点及合金开发方案 [23−25,34,59,98−100], 为在其他体系中开发高性能 TRIP 韧塑化非晶复合材料提供了指导思路. TiNi 合金也是一种典型的形状记忆合金, 由于 Ti 基非晶合金的玻璃形成能力较 CuZr 基非晶合金低, 通过成分和工艺调控形成 TiNi 母相和非晶基体的组织结构比较困难, 因此, Ti 基 TRIP 韧塑化非晶复合材料的开发和研究也晚于 CuZr 基 TRIP 韧塑化非晶复合材料. 2011 年, Kim 等 [30] 开发了 $Ti_{48}Zr_{27}Ni_6Be_{14}Ta_5$ 非晶复合材料, 在变形过程中初生的 β-Ti 首先发生相变转变为 α′ 相, 随着变形的进行, α′ 相产生孪晶变形, 使该材料具有 1.2 GPa 的拉伸屈服强度和 9.5% 的延伸率, 并具有明显的加工硬化. 此外, 张中艳等 [26,95], Hong 等 [101,102] 以及 Gargarella 等 [29,103] 也在 TiCu 基非晶合金中开发出具有压缩塑性和加工硬化能力的 TRIP 韧塑化非晶复合材料. Guo 和 Kato [104] 设计了一种在

Mg基非晶合金中原位生成TiNi相的工艺方法, 即首先制备NiGd和TiNi前驱体, 然后在MgAg半固态熔体中, NiGd由于熔点低被熔化, TiNi分布在熔体中, 最后通过快冷得到含有TiNi相的Mg基非晶复合材料. 在变形过程中, 复合材料中弥散的TiNi相一方面可以促进剪切带增殖, 另一方面B2-TiNi在一定应力下发生相变生成B19′-TiNi, 极大地提高了Mg基非晶复合材料的加工硬化能力和塑性.

3.2 TRIP韧塑化非晶复合材料的组织和性能调控

3.2.1 亚稳晶体相的组织形貌及其对力学性能的影响

复合材料的总体性能通常是各组成相的综合反映[84], 在TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料中, 晶体相的性能对复合材料的力学行为有着重要的影响. 已有研究证明, 只有当非晶基体中的晶体相为单一的亚稳晶体母相时, 复合材料具有最优的力学性能[25]. 而当组织中有脆性金属间化合物析出或有马氏体相生成时, 复合材料的强度和塑性都大幅下降. 因此, 为了获得优异的整体性能, 需避免脆性金属间化合物相的析出而形成单一亚稳晶体母相增强的复合结构.

此外, 亚稳晶体相的体积分数、尺寸及分布也对力学性能具有至关重要的影响[105,106]. 在保证单一B2-CuZr相在非晶基体中析出的情况下, CuZr基TRIP韧塑化非晶复合材料的屈服强度随着B2-CuZr相体积分数的增加而降低, 两者大致符合“混合原则” (rule of mixtures, ROM); 而断裂强度则在2100 MPa左右浮动, 保持一个相对稳定的数值[105]. 究其原因, 可认为是B2-CuZr相和马氏体型的CuZr相强度不同造成的. B2-CuZr在受载时会发生形变诱导相变, 其相变起始点/屈服点为300 MPa左右[106], 显著低于非晶基体的强度, 由于复合材料的ROM效应, 造成复合材料的屈服强度随着B2-CuZr相体积分数的增加而降低. 而形变诱导相变生成的马氏体相则具有和非晶基体接近的断裂强度, 因而复合材料的断裂强度不随晶体分数的变化而变化, 保持一个相对恒定的值[105,107]. Wu等[105]的研究表明, 即使晶体相的体积分数相同, TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料的塑性也可能会表现出很大差别, 原因在于晶体相的分布状态和体积分数都对复合材料的塑性有很大影响, 晶体相分布更加均匀的复合材料表现出更大的塑性变形能力. Liu等[108]详细研究了晶体相组织结构状态对TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料综合力学性能的影响, 通过逾渗理论对复合材料力学行为与相组织结构的关系进行了良好的解释, 如图5. 通过对晶体相尺度与晶粒间距的匹配而形成有效的逾渗效果能显著地提高该类复合材料的强度和塑性.

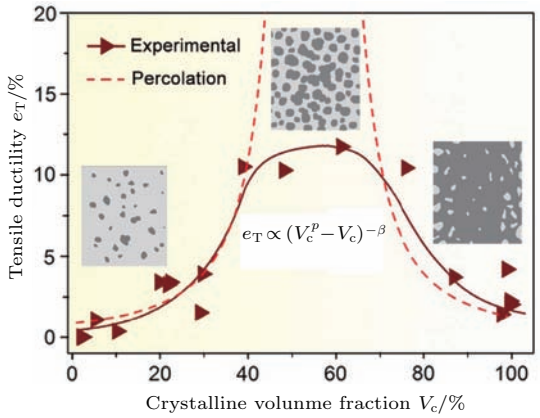


图5 CuZrAl复合材料体系中拉伸塑性随晶体相分数的变化及与逾渗模型的对比[108]

Fig. 5. The tensile ductility e_T can be quantitatively modeled using the percolation theory as denoted by the dashed curves. Representative microstructures of the composites with different crystalline volume fractions V_c are illustrated in the insets[108].

如上所述, 通过改变铸造尺寸来控制冷却速率, 进而调控相变诱导塑性相的体积分数, 可以优化复合材料力学性能[25,109]. 除此之外, 研究人员还提出了多种调控TRIP韧塑化复合材料的相结构特征和形貌的方法. Kou等[110]通过研究发现复合材料中相变诱导塑性相的形貌与模具的形状息息相关, 可以通过改变模具形状来制备不同晶体形貌的非晶复合材料. Pauly等[111]通过调节$Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$吸铸前的电流等工艺参数得到不同体积分数的非晶复合材料, 获得了不同的力学性能. Liu等[34]通过在$Cu_{47}Zr_{48}Al_5$合金中添加高熔点元素促进B2-CuZr的异质形核, 得到均匀弥散的的亚稳晶体母相, 从而获得良好的拉伸性能, 并且通过逾渗理论解释了复合材料力学行为与相组织结构的关系[108], 提出若晶体第二相尺寸与晶粒间距的匹配能形成有效的逾渗效果则可有效地提高该类复合材料的强度和塑性. Wu等[112]采用激光表面处理的方法来调控复合材料的组织结构, 有效地提高了力学性能. Okulov等[113]提出用极快速

加热处理得到尺寸、分布均匀的B2-CuZr相, 从而改善TRIP韧塑化非晶复合材料的拉伸塑性. 正如Greer [114]所言, 非晶合金的发展需要探索全新而有效的组织调控方法, TRIP韧塑化非晶复合材料也同样面临组织调控的挑战与机遇, 其更广阔的应用需要探索更适用的制备和调控方法.

3.2.2 亚稳晶体相的相变能力及其对力学性能的影响

TRIP韧塑化非晶复合材料在变形过程中发生的马氏体相变对其获得优异的宏观力学性能至关重要. 因此, 亚稳晶体相的马氏体相变能力对其塑性和加工硬化能力的提高起到关键作用. 通常情况下, 在通过非扩散型切变模式发生的马氏体相变中, 较低的层错能有利于孪晶的形成和马氏体相变的发生 [115]. Wu等 [24,116]通过系统地研究合金化元素对B2-CuZr相层错能的影响, 发现可以通过调节B2-CuZr相的层错能来优化和调控TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料的性能.

Zhou等 [116]通过第一原理计算, 研究了不同添加元素对B2-CuZr相的电子浓度分布和层错能的影响. 发现过渡族合金元素加入后优先取代Cu原子的位置, 同时在所有的滑移系中, {011}⟨100⟩滑移系层错能最低, 对应于最易发生相变的体系 [24,116]. 进一步的研究发现, 合金化元素对层错能改变的原因在于其能够显著改变B2-CuZr相发生层错过程中的电子浓度变化. 能够降低层错形成过程中电子浓度重排的合金化元素相应地能降低CuZr相的层错能, 反之亦然. 有些合金化元素能够显著降低层错过程中的电子浓度重排, 进而降低层错能, 如Co, Ni等; 有些合金化元素则会增加层错过程中的电子浓度重排, 进而升高层错能, 如Ta, Nb, Hf等 (如图6 (a)). 通过将合金化后的B2-CuZr的层错能和马氏体转变温度关联, 较低的层错能对应于较高的马氏体转变温度 [24], 表明通过调节层错能可以有效地调节马氏体相变能力. 实验结果证实, 具有相同体积分数但B2-CuZr相具有不同层错能的非晶复合材料, 其力学性能不同, 如图6 (b)所示. 具有较低层错能的非晶复合材料表现出更低的屈服强度、更强的塑性变形和加工硬化能力, 而层错能较高的非晶复合材料则相反, 表明层错能的高低对于复合材料的力学性能有着明显的影响 [24]. 亚稳晶体母相层错能的降低能够促使孪晶核的形成和后续扩展, 进而促进“形变诱导相变”更易发生, 更好地降低晶体非晶界面处的应力集中, 并能更好地补偿非晶基体剪切变形造成的应变软化. 因此, 通过调节亚稳晶体母相的层错能而改变其马氏体相变能力, 进而改变TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料的整体力学性能是一种有效的非晶合金韧塑化手段.

在此基础上, 通过在CuZrAl合金系中考察合金化元素的物理、化学性质与层错能的关系, 可以发现合金化元素的电负性和原子尺寸大小对合金化后层错能的影响非常关键. 添加与被替代元素具有较小的电负性及原子尺寸差的合金化元素有利于降低合金化后B2-CuZr相的层错能, 如图7所示 [24]. 因而, 可以通过添加与被替代元素电负性和原子尺寸相近的元素, 降低复合材料中亚稳晶体母相的层错能, 使其更易发生马氏体相变, 从而带来更优异的塑性和加工硬化能力.

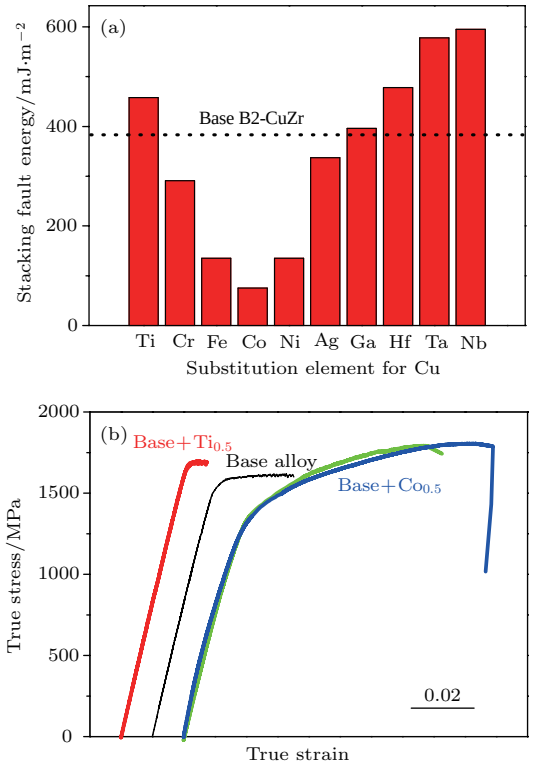


图6 (a) B2-CuZr中Cu元素被不同合金元素取代时(011)[100]滑移系的层错能; (b) 合金化Ti和Co之后的非晶合金复合材料拉伸应力应变曲线及与未合金化复合材料的对比 [24]

Fig. 6. (a) The stacking fault energy of the B2-CuZr phase substituted with different elements; (b) true tensile stress-strain curves of the $Zr_{48}Cu_{48}Al_4Zr_{48}$-$Cu_{47.5}Al_4Co_{0.5}$, and $Zr_{48}Cu_{47.5}Al_4Ti_{0.5}$ BMG composites [24].

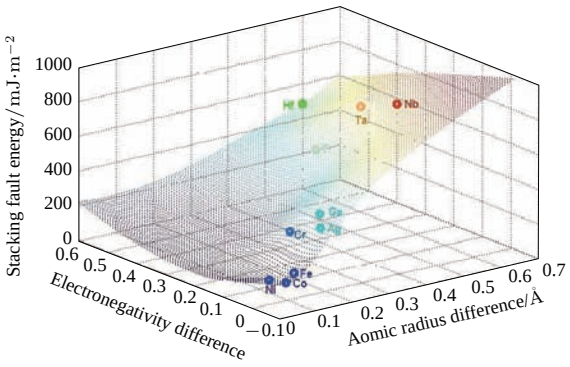


图 7 微合金化后 B2-CuZr 相层错能与合金化元素电负性及原子尺寸差的关系 [24]

Fig. 7. Dependence of the stacking fault energy of the doped B2 phase on the eletronegativity and radius difference between the doping and substituted elements [24].

3.3 大尺寸相变诱导塑性非晶复合材料的研究和制备

尽管人们在非晶复合材料的形成和调控机理方面进行了大量深入而系统的研究, 然而, 由于 TRIP 韧塑化非晶复合材料形成需要满足复杂的热力学和动力学平衡条件, 通常所开发的具有拉伸塑性和加工硬化能力的 TRIP 韧塑化非晶复合材料尺寸多在 3—5 mm. 为实现 TRIP 韧塑化非晶复合材料的结构和工程应用, 开发大尺寸 TRIP 韧塑化非晶复合材料十分必要. 制备大尺寸相变诱导塑性非晶复合材料, 首先需要提高非晶基体的玻璃形成能力, 其次需要克服由于铸造尺寸增大而造成冷却速率急剧下降所带来的巨大挑战. 由于亚稳晶体母相和非晶基体均通过快冷得到, 缓慢的冷却速率一方面无法形成足够体积分数的非晶基体, 还会造成亚稳晶体母相联结长大、不均匀分布, 同时还可能造成其他脆性相析出, 从而严重影响复合材料的整体力学性能. 因此, 为开发大尺寸 TRIP 韧塑化非晶复合材料, 需要提出一种有效的组织调控机理与合金化方案. 并且, 合金化元素的添加不能严重影响亚稳晶体母相的马氏体相变能力.

Song 等 [94] 提出通过合金化元素提高非晶基体的玻璃形成能力, 并将传统凝固中异质形核思想应用到非晶复合材料的组织调控中, 用以开发大尺寸 TRIP 韧塑化非晶复合材料. 图 8 显示了通过异质形核思想制备大尺寸 TRIP 韧塑化非晶复合材料的设计思路. 图 8 (a) 所示为通过添加合适的合金化元素, 大幅提高非晶基体的玻璃形成能力, 使合金液体具有良好的过冷能力; 图 8 (b) 所示为随着温度的降低, 合金化元素与主元素形成高熔点金属间化合物析出; 图 8 (c) 所示为随着冷却的进一步进行, 高熔点金属间化合物作为异质形核核心, 促进亚稳晶体母相的均匀弥散析出; 图 8 (d) 所示为剩余熔融液体凝固形成非晶基体. Song 等 [94] 通过系统研究, 首先在 $Cu_{48}Zr_{48}Al_4$ 合金中添加 Ag 元素, 提高非晶基体的玻璃形成能力 [117]. 然后, 在 $Cu_{47}Zr_{48}Al_4Ag_1$ 基础上微量添加 0.75 at.% 的 Sn 元素. Sn 与 Cu 之间为正混合热, 与 Zr 之间为负混合热 (Zr-Sn −43 kJ/mol, Cu-Sn 7 kJ/mol), 因此 Sn 会优先与 Zr 结合, 形成稳定的线性金属间化合物 Zr_5Sn_3, 为 B2-CuZr 相提供异质形核核心, 促进 B2-CuZr 相的均匀弥散析出. 通过高角环形暗场像扫描透射电子显微镜深入研究 B2-CuZr 和 Zr_5Sn_3 的界面结构, 确定二者的取向关系为 $[0001]_{Zr_5Sn_3}||[012]_{B2\text{-}CuZr}$, 并建立基于此取向

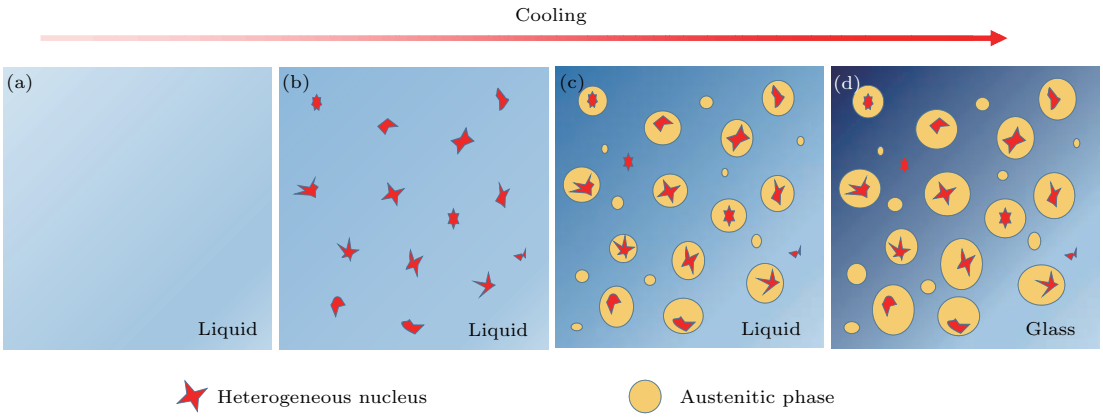


图 8 通过异质形核制备大尺寸相变诱导塑性非晶复合材料的设计思路 [94]

Fig. 8. Schematic illustration of the concept for developing large-sized high-performance bulk metallic glass composites with a homogeneous dispersion of transformable austenitic phase via heterogeneous nucleation [94].

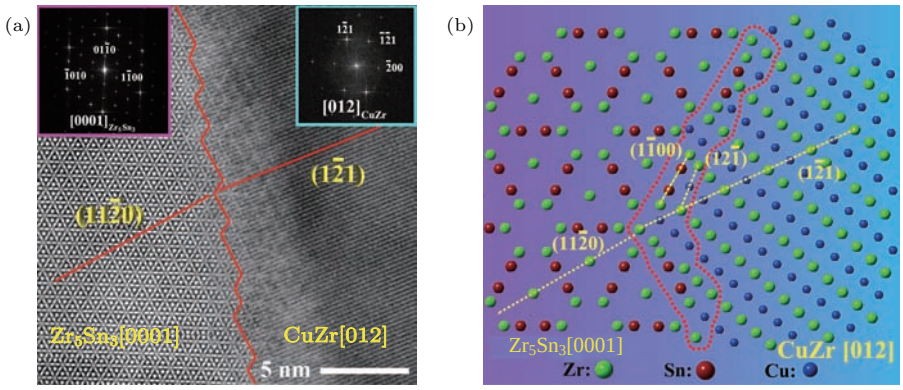


图 9 B2-CuZr 和 Zr_5Sn_3 界面的高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜照片 (a) 及其对应的原子模型 (b) [94]

Fig. 9. (a) Atomic-resolution HAADF-STEM image of the interface between B2-CuZr and Zr_5Sn_3, and (b) the atomic model of B2-CuZr/Zr_5Sn_3 interface based on their HAADF-STEM image under the ideal condition of $[0001]_{Zr_5Sn_3}||[012]_{B2\text{-}CuZr}$ [94].

关系的简化原子模型(图 9), 然后计算两相面错配度. B2-CuZr 和 Zr_5Sn_3 在取向关系为 $[0001]_{Zr_5Sn_3}||[012]_{B2\text{-}CuZr}$ 条件下的面错配度远远小于 12%. 根据 Bramfitt [118] 提出的形核剂判定理论, Zr_5Sn_3 是促进 B2-CuZr 异质形核的强效异质形核剂. 同时, 由于形核与长大在凝固过程中是互相竞争的过程, 更多的异质形核意味着晶粒长大的驱动力更低, 可以抑制 B2-CuZr 相的快速长大, 得到更加细小、均匀分布的 B2-CuZr 相. 因此, Zr_5Sn_3 相能够起到异质形核作用的原因有: 1) Zr_5Sn_3 是一种高熔点线性化合物 (熔点 1988 °C), 能够在较高温度从合金熔体中析出; 2) 表面是凹面形貌, 异质形核需要的能量更低; 3) 与 B2-CuZr 相具有小的晶格错配度, 形成 B2-CuZr 时的界面能较低.

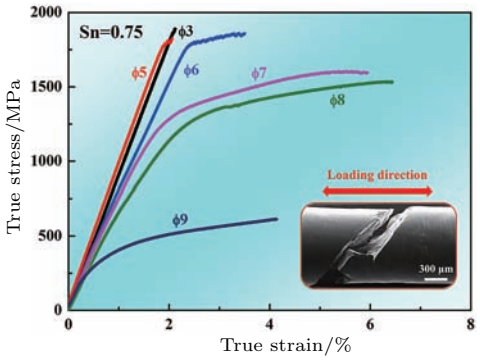


图 10 通过异质形核制备的大尺寸相变诱导塑性非晶复合材料在不同吸铸直径条件下的拉伸应力-应变曲线 [94]

Fig. 10. True tensile stress-strain curves of the $Cu_{46.25}Zr_{48}Al_4Ag_1Sn_{0.75}$ BMG composites cast with various diameters [94].

运用上述设计思路, 成功制备了厘米级的 TRIP 韧塑化非晶复合材料, 并在较宽的冷却速度范围内具有良好的拉伸塑性和显著加工硬化能力, 如图 10 所示. 这种通过异质形核来调控组织结构的设计思路不仅适用于 CuZr 基非晶复合材料, 而且可以用于其他非晶合金体系开发大尺寸高性能非晶复合材料.

3.4 TRIP 韧塑化非晶复合材料的形变与相变机理

3.4.1 TRIP 韧塑化非晶复合材料的韧塑化机理

TRIP 韧塑化非晶复合材料的韧塑化机理来自多个方面, 首先是晶体相对剪切带的限制作用 (blocking effect). 与其他种类非晶合金复合材料类似, TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料中的晶体相对非晶基体中剪切带的快速扩展起到阻碍和分叉作用, 延缓了剪切带到裂纹的迅速发展, 促使更多的细小剪切带形成, 增大剪切带密度, 因而提高了复合材料的整体塑性变形能力. "blocking effect" 不仅表现在微米级颗粒上, TRIP 韧塑化非晶复合材料中存在的大量纳米尺寸颗粒同样也对微裂纹的扩展产生明显的变向和阻碍作用.

除 "blocking effect" 外, 相对其他无相变类型的非晶复合材料, TRIP 韧塑化非晶复合材料整体性能还得到亚稳晶态母相马氏体相变的贡献. 复合材料中晶体相的硬度略小于非晶基体, 是变形过程中更容易先发生变形的 "软" 相, 变形后非晶基体由于剪切带的产生而发生软化, 而相变后的马氏体相硬度则较晶体母相明显提高, 可以显著补偿非晶基体的应变软化; 同时, 由于先发生相变的晶体

母相变成马氏体而提高了模量和硬度, 变形抗力增大, 后续的塑性变形进而转移到其他部位进行, 抑制了局域变形的进一步累积, 延缓了剪切带的快速扩展和微裂纹的产生, 因而可以有效地抑制复合材料的应变软化. 同时, 由于马氏体相变的“自适应”效应[25], 可以有效地降低晶体-非晶界面处的应力集中, 也有助于抑制裂纹在界面处产生和复合材料整体性能的提高. 通过对比TRIP效应韧塑化非晶合金复合材料与具有类似晶体分数但是无相变发生的复合材料的性能特点, Hofmann[119]发现TRIP效应对该类复合材料优异力学性能的获得具有重要作用, 如图11所示. 没有相变发生的复合材料虽然表现出拉伸塑性, 但呈现出明显的软化效果,

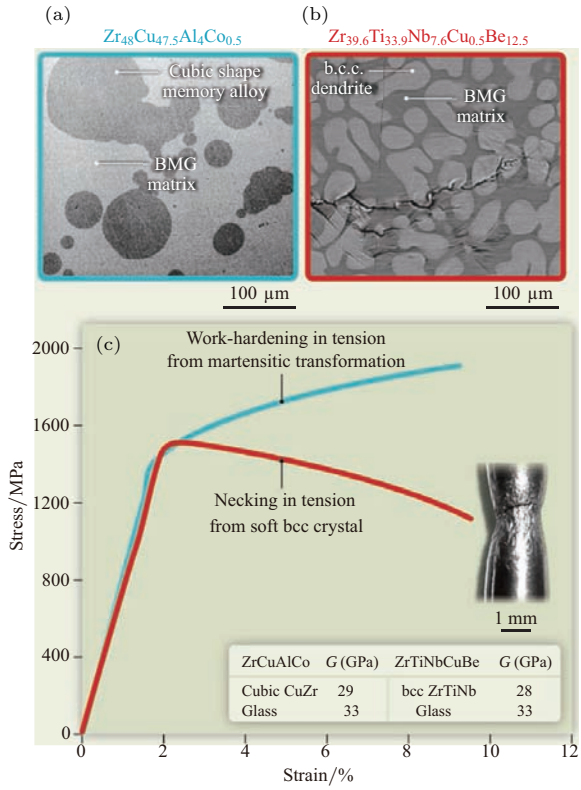


图11 有、无相变发生的非晶合金复合材料拉伸塑性对比 (a) TRIP效应韧塑化复合材料组织形貌图; (b) 无相变发生的枝晶增强非晶复合材料组织形貌图; (c) 二者拉伸曲线对比, TRIP效应韧塑化复合材料表现出明显的加工硬化特征[119]

Fig. 11. (a) SEM image of TRIP reinforced BMG composite; (b) SEM image of dendrite-reinforced BMG composite; (c) tensile results of two kinds of BMG composites; work-hardening behavior observed inthe TRIP-reinforced composite while a necking behavior seen in the dendrite–reinforced composite. The shear modulus of the crystal and glass matrix of both composites is shown in the inset, demonstrating that the inclusion is a soft phase[119].

而有相变发生的复合材料, 虽然晶体相分数相对较小, 但表现出明显的拉伸塑性和加工硬化效果. Wu等[23]也通过对比具有相似晶体分数的Zr_2Cu相增强非晶合金复合材料, 证实了形变诱导相变对于该类复合材料优异力学性能的关键作用. 因此, TRIP效应韧塑化复合材料优异力学性能的获得是通过以马氏体相变贡献为主导的多方面因素共同作用产生的.

3.4.2 TRIP韧塑化非晶复合材料中的相变特点和机理

TRIP韧塑化非晶复合材料的变形涉及到非晶基体的变形, 晶体母相的变形、相变、子相的变形等多种机理的顺序启动、协同和耦合, 使得该类复合材料的变形过程更加复杂. Wu等[120]利用原位中子衍射研究了CuZr基TRIP韧塑化非晶复合材料的变形机理. 分别选取了晶体分数为75% (图12 (a)中的T1)和25% (图12 (a)中的T2)的试样作为不同晶体含量复合材料的代表. 原位中子衍射结果表明, 不同取向的晶体具有显著的各向异性, (200)面的晶面应变最大, 模量最低, 但并不是最易发生相变的晶体取向, 相变主要是发生在(110)面上. 同时, 发现非晶基体的模量处于不同取向的晶粒及马氏体子相的模量中间, 变形时受到周围不同取向、不同弹性常数晶粒的限制, 能够发生良好的协同变形. 进一步通过与单晶B2-CuZr相相变特点对比发现, TRIP韧塑化非晶复合材料中的马氏体相变表现为限制性马氏体相变的特点. 虽然不同取向的晶粒表现出很强的各向异性, 而且表现为限制性的马氏体相变, 但不同试样发生马氏体相变的临界晶格应变是相同的, 如图12 (a)所示, 表明该类复合材料的相变为应变控制的马氏体相变. 当晶体的体积分数更少, 晶球尺寸更小, 亚稳晶体母相发生相变时受到的限制更大, 达到临界应变所需要的表观应力更大, 因此发生马氏体相变的宏观表观门槛应力更大(图12 (a)). 在传统的TRIP增强材料如TRIP钢中, 应变诱导的马氏体相变通常发生在较大的塑性变形之后, 因为塑性变形产生了大量缺陷可作为马氏体相变的形核核心. 而在TRIP韧塑化非晶复合材料中, 应变控制的马氏体相变在宏观屈服后就开始出现, 其原因在于复合材料的非晶-晶体界面上非晶和晶体相的结构差别很大, 界面上的原子在相变初期就为“形变诱导相变”提供了大量的马氏体形核核心, 如图12 (b)所

示, 箭头所指的红色的原子为具有马氏体结构特征的原子, 蓝色晶球为亚稳晶体母相. 为了清楚起见, 非晶基体中的原子未在图中显示. 可见, 马氏体型结构的原子都位于非晶-晶体的界面上. 在后续的变形过程中, 马氏体相变由界面向内部扩展.

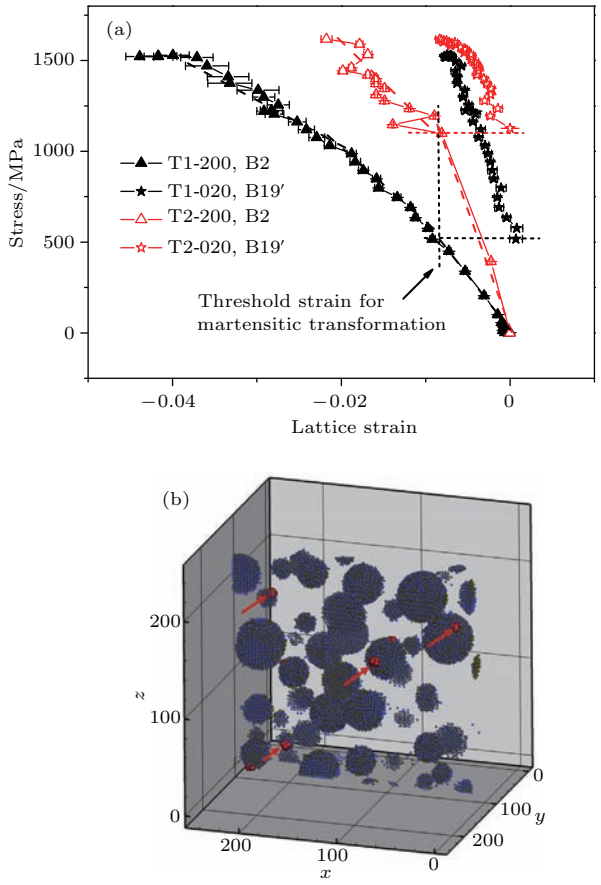


图 12 含有不同晶体分数的 TRIP 韧塑化非晶复合材料发生形变诱导相变的临界应力和临界晶格应变 (a) 以及含有 25% 体积分数的 TRIP 韧塑化非晶复合材料中马氏体型结构原子所处位置 (b) 如图中箭头所指红色原子; 为了更清楚地表示, 非晶基体中的原子未显示 [120]

Fig. 12. (a) Plots of applied stress vs. microscopic strains of the {100}B2 and {020}B19′ crystallites in T1 and T2; Martensitic transformation was found to occur at the same threshold lattice strain in both samples T1 and T2, and (b) slices with a thickness of 5 nm for screening of atoms with 13.88° deviation from 90° in the crystalline phases (atoms in red) at the strain that the martensitic transformation started to take place in BMG composites with 25% crystalline phase. Noted that only atoms in the crystalline phase were shown (blue, Zr, brown, Cu), whilst thouse in the amorphous matrix are neglected [120].

在揭示 TRIP 韧塑化非晶复合材料多尺度的变形机理方面, 也已有大量的研究工作. Sun 等 [121] 在 Eshelby 弹性夹杂理论的基础上, 计算了 B2 相发生马氏体相变时以及马氏体相变后在周围非晶基体引起的应力场、应变场、晶体相和非晶基体相互作用的弹性势能. 在此基础上对 B2-CuZr 相韧塑化的非晶复合材料应力演化和变形行为提出了一种定量模型, 解释了 TRIP 韧塑化非晶复合材料三种不同类型的剪切带的形成机理. 随后, 他们阐述了 TRIP 韧塑化非晶复合材料中加工硬化的来源, 即来源于马氏体相变造成的弹性背应力和弹性不匹配的耦合效果, 并讨论了 B2 相的应力影响区和非晶-晶体界面的稳定性, 推导出复合材料中作用在两相界面上的静水压力. Hong 等 [101] 研究了具有不同尺寸晶体相的 Ti 基 TRIP 韧塑化非晶复合材料 (大晶球尺寸为 100—200 μm, 小晶球尺寸为 1—10 μm) 的变形行为特点, 发现该类复合材料在变形初期的加工硬化来源于大晶球和小晶球的马氏体相变和变形孪晶的共同作用, 但在加工硬化后的塑性变形阶段主要取决于多重剪切带的形成. 大晶球阻碍剪切带扩展, 促进剪切带增殖, 诱发多重剪切带, 因而带来大的塑性; 而小晶球会被主剪切带快速切过, 对后期变形阶段的塑性贡献不大. 目前的研究结果表明, TRIP 韧塑化非晶复合材料中不同尺寸的亚稳晶体母相的相变行为特点及其对复合材料的整体性能贡献可能不同.

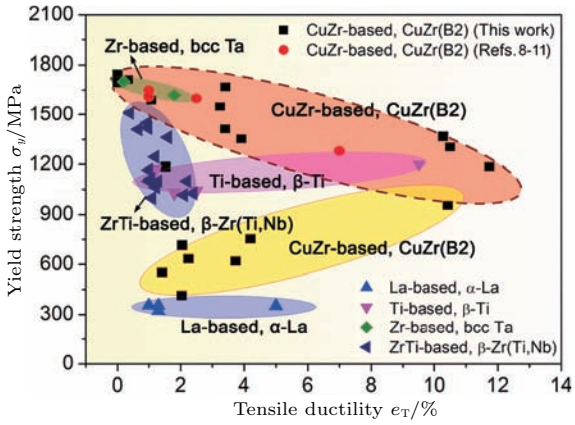


图 13 TRIP 效应韧塑化 CuZr 基非晶合金复合材料与其他类型的块体非晶合金复合材料综合拉伸力学性能的比较 [108]

Fig. 13. Superior tensile propertiesofthe TRIP-reinforced composites as compared with other types of BMG composites [108].

综上所述, TRIP 效应的引入能够显著提高非晶合金复合材料的综合力学性能. 以拉伸性能为例, 如图 13 所示 [108], 通过 TRIP 韧塑化的 CuZr 基非晶合金复合材料能够在较大范围内表现出不同的拉伸强度与塑性的组合. 特别是在虚线所示区域, 该类材料能够在保持较高强度的前提下表现出

具有明显差异的拉伸塑性, 同时还具有显著的加工硬化能力. 因此, TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料的综合力学性能相比于其他体系的块体非晶合金复合材料更为优异, 因而也更具发展潜力和应用前景.

4 结论与展望

针对非晶合金的韧塑化, 近些年来开展了大量的研究工作. 在单相非晶合金中, 通过调控非晶合金中的微观不均匀性, 促进剪切带的增殖, 极大地提高了非晶合金的压缩塑性和韧性; 同时, 通过合理的晶相析出, 一方面促进非晶基体中剪切带形核并限制其快速扩展, 另一方面通过晶体的加工硬化能力对非晶基体的应变软化进行有效补偿. 至今已经开发出一系列性能优异的复合材料体系, 尤其是 TRIP 韧塑化非晶复合材料, 室温脆性和应变软化的问题已经很好地得到了解决. 总而言之, 非晶合金复合材料具有广阔的应用前景. 然而, 非晶合金的韧塑化及工程应用仍然面临一些挑战和亟待解决的问题.

1) 非晶复合材料力学性能的可靠性和一致性

目前, 无论对单相非晶还是非晶复合材料, 力学性能的一致性问题都是其工程应用的关键问题之一. 单相非晶和非晶复合材料的力学性能对诸多外界因素都比较敏感, 不同批次、甚至同一批次制备的样品都可能有较大的性能波动. 对于非晶复合材料, 晶体相的析出形貌、体积分数、分布特点、变形机理以及非晶基体的变形能力, 都对制备条件十分敏感, 进而会对复合材料的整体性能产生重要影响. 因此, 如何通过成分设计、工艺调整等多种方式控制复合材料的结构特点, 获得第二相均匀分布的复合材料结构, 进而控制这种性能上的不确定性, 对于非晶合金的实际工程应用十分重要.

2) TRIP 韧塑化非晶复合材料的协同变形机理

虽然对 TRIP 韧塑化非晶合金的协同变形行为有了多方面的研究, 也得到了一些较为深入的理解, 但在应变软化的无序固体中通过非扩散型的相变增强得到拉伸塑性和加工硬化能力的微观机理还没有完全揭示. TRIP 韧塑化非晶复合材料相比无相变发生的复合材料的变形过程更加复杂, 不仅涉及非晶基体和晶体母相的协同变形, 还涉及相变及相变生成相的协调变形, 这些过程的原子尺度协同变形行为尚不十分清楚.

3) TRIP 效应在其他非晶系统尤其在 Fe 基非晶合金系中的应用

目前开发的 TRIP 效应韧塑化非晶复合材料多集中在 CuZr 基及少数 Ti 基合金系中, 在其他的非晶合金体系中还鲜有报道. 在传统的晶态材料譬如 TiNi 形状记忆合金和 TRIP 钢中都能发生形变诱导相变, 而大尺寸 Ti 基及 Fe 基非晶亦在多个合金成分中开发出来, 因而预期可以在这两类合金体系中引入 TRIP 效应而获得性能优异的非晶合金复合材料, 但目前这类复合材料却鲜有开发, 尤其对于强度更高、成本更低的 Fe 基非晶, 实现 TRIP 效应意义更加重大. 因此, 通过合理地调节非晶形成能力和选择性地析出亚稳晶体母相, 在多种 Ti 基和 Fe 基体系中开发出性能优异的非晶复合材料也十分重要.

4) TRIP 韧塑化非晶复合材料的加工处理工艺

对于多数枝晶增强的非晶复合材料, 可以通过半固态处理工艺对复合材料的组织、形状进行处理, 但对于 TRIP 韧塑化非晶复合材料, 由于亚稳晶体母相的亚稳特点, 在进行传统的半固态处理、退火处理时会转变成马氏体相或者析出脆性金属间化合物相, 使材料失去原有性能, 因而不能采用传统的半固态处理、退火处理等组织调控方法. 如何对 TRIP 韧塑化非晶复合材料进行合理的后处理, 得到均匀化的组织和设计的形状, 也是需要解决的问题.

5) 单相非晶合金的相变韧塑化

单相非晶合金可能具有较大的压缩塑性和韧性, 但目前尚未发现拉伸塑性. 研究已经证明非晶合金中可能存在不均匀性甚至多种非晶相, 如果能够开发出在变形过程中发生非晶-非晶相变的非晶合金, 而这种非晶相之间的相变也能有效地松弛应力集中, 抑制剪切带的快速扩展, 则有望极大地提高非晶合金的塑性变形能力, 甚至产生拉伸塑性和加工硬化效果.

参考文献

[1] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
[2] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
[3] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[4] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
[5] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L 2003 *Acta Mater.* **51** 1167

[6] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **74** 71

[7] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[8] Pan J, Liu L, Chan K C 2009 *Scr. Mater.* **60** 822

[9] Park E S, Kim D H 2006 *Acta Mater.* **54** 2597

[10] Fan C, Li C, Inoue A, Haas V 2000 *Phys. Rev. B* **61** R3761

[11] Chen M W, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502

[12] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506

[13] Cheng J L, Chen G, Liu C T, Li Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 2097

[14] Hui X, Dong W, Chen G L, Yao K F 2007 *Acta Mater.* **55** 907

[15] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, Liaw P K, Chen G L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151905

[16] Zhu Z W, Zhang H F, Hu Z Q, Zhang W, Inoue A 2010 *Scr. Mater.* **62** 278

[17] Xu Y K, Ma H, Xu J, Ma E 2005 *Acta Mater.* **53** 1857

[18] Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 6089

[19] Chu X M, Liu X J, Nieh T G, Lu Z P 2013 *Compos. Sci. Technol.* **75** 49

[20] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504

[21] Sarac B, Schroers J 2013 *Nat. Cummun.* **4** 2158

[22] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L 2008 *Nature* **451** 1085

[23] Wu Y, Xiao Y H, Chen G L, Liu C T, Lu Z P 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770

[24] Wu Y, Zhou D Q, Song W L, Wang H, Zhang Z Y, Ma D, Wang X L, Lu Z P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506

[25] Wu Y, Wang H, Wu H H, Zhang Z Y, Hui X D, Chen G L, Ma D, Wang X L, Lu Z P 2011 *Acta Mater.* **59** 2928

[26] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, Wang H, Liu X J, Lu Z P 2013 *Scr. Mater.* **69** 73

[27] Pauly S, Gorantla S, Wang G, Kühn U, Eckert J 2010 *Nat. Mater.* **9** 473

[28] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869

[29] Gargarella P, Pauly S, Song K K, Hu J, Barekar N S, Khoshkhoo M S, Teresiak A, Wendrock H, Kühn U, Ruffing C, Kerscher E, Eckert J 2013 *Acta Mater.* **61** 151

[30] Kim C P, Oh Y S, Lee S H, Kim N J 2011 *Scr. Mater.* **65** 304

[31] Pauly S, Liu G, Gorantla S, Wang G, Kühn U, Kim D H, Eckert J 2010 *Acta Mater.* **58** 4883

[32] Sun Y F, Wei B C, Wang Y R, Li W H, Cheung T L, Shek C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051905

[33] Wu F F, Chan K C, Jiang S S, Chen S H, Wang G 2014 *Sci. Rep.* **4** 5302

[34] Liu Z Q, Li R, Liu G, Su W H, Wang H, Li Y, Shi M J, Luo X K, Wu G J, Zhang T 2012 *Acta Mater.* **60** 3128

[35] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L 2005 *Philos. Mag. Lett.* **85** 77

[36] Bossuyt S, Giménez S, Schroers J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 533

[37] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, Schramm J P, Hofmann D C, Johnson W L, Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 123

[38] He Q, Shang J K, Ma E, Xu J 2012 *Acta Mater.* **60** 4940

[39] Xu J, Ma E 2014 *J. Mater. Res.* **29** 1489

[40] Wang W H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093506

[41] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385

[42] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47

[43] Kanungo B P, Glade S C, Asoka-Kumar P, Flores K M 2004 *Intermetallics* **12** 1073

[44] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504

[45] Wagner H, Bedorf D, Küchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439

[46] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379

[47] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501

[48] Kim K B, Das J, Baier F, Tang M B, Wang W H, Eckert J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 051911

[49] Du X H, Huang J C, Hsieh K C, Lai Y H, Chen H M, Jang J S C, Liaw P K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 131901

[50] Park E S, Kyeong J S, Kim D H 2007 *Scr. Mater.* **57** 49

[51] Pan J, Chan K C, Chen Q, Li N, Guo S F, Liu L 2010 *J. Alloy Compd.* **504** S74

[52] Li H X, Liu Z Y, Chen G L, Lu Z P 2010 *Intermetallics* **18** 157

[53] Cheng Y Q, Han Z, Li Y, Ma E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134115

[54] Xie S J, George E P 2008 *Intermetallics* **16** 485

[55] Shan Z W, Li J, Cheng Y Q, Minor A M, Syed Asif S A, Warren O L, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155419

[56] Schuster B E, Wei Q, Hufnagel T C, Ramesh K T 2008 *Acta Mater.* **56** 5091

[57] Guo H, Yan P F, Wang Y B, Tan J, Zhang Z F, Sui M L 2007 *Nat. Mater.* **6** 735

[58] Jang D C, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215

[59] Wu F F, Zhang Z F, Mao S X 2009 *Acta Mater.* **57** 257

[60] Zhang Y, Wang W, Greer A 2006 *Nat. Mater.* **5** 857

[61] Wang Q, Yang Y, Jiang H, Liu C T, Ruan H H, Lu J 2014 *Sci. Rep.* **4** 4757

[62] Cohen M H, Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164

[63] Xiao Y H, Wu Y, Liu Z Y, Wu H H, Lu Z P 2010 *Sci. China: Phys. Mech.* **53** 394

[64] Shen J, Huang Y J, Sun J F 2007 *J. Mater. Res.* **22** 3067

[65] Wang X, Cao Q P, Chen Y M, Hono K, Zhong C, Jiang Q K, Nie X P, Chen L Y, Wang X D, Jiang J Z 2011 *Acta Mater.* **59** 1037

[66] Chen L Y, Setyawan A D, Kato H, Inoue A, Zhang G Q, Saida J, Wang X D, Cao Q P, Jiang J Z 2008 *Scr. Mater.* **59** 75

[67] Mondal K, Ohkubo T, Toyama T, Nagai Y, Hasegawa M, Hono K 2008 *Acta Mater.* **56** 5329

[68] Kimura H, Masumoto T, Ast D G 1987 *Acta Metall.* **35** 1757

[69] Choi-Yim H, Johnson W L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3808

[70] Jang J S C, Chang L J, Young J H, Huang J C, Tsao C Y A 2006 *Intermetallics* **14** 945

[71] Jang J S C, Jian S R, Li T H, Huang J C, Tsao C Y A, Liu C T 2009 *J. Alloy Compd.* **485** 290

[72] Pan D G, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 261904

[73] Guo W, Wada T, Kato H 2016 *Mater. Lett.* **183** 454

[74] Kim C P, Busch R, Masuhr A, Choi-Yim H, Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1456

[75] Bian Z, Pan M X, Zhang Y, Wang W H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4739

[76] Dandliker R B, Conner R D, Johnson W L 1998 *J. Mater. Res.* **13** 2896

[77] Hou B, Li Y L, Xing L Q, Chen C S, Kou H C, Li J S 2007 *Philos. Mag. Lett.* **87** 595

[78] Zhang H F, Li H, Wang A M, Fu H M, Ding B Z, Hu Z Q 2009 *Intermetallics* **17** 1070

[79] Lee K, Son C Y, Lee S B, Lee S K, Lee S 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 941

[80] Khademian N, Gholamipour R 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 3079

[81] Kim Y J, Shin S Y, Kim J S, Huh H, Kim K J, Lee S H 2012 *Metall. Mater. Trans. A* **43** 3023

[82] Wang K, Fujita T, Chen M W, Nieh T G, Okada H, Koyama K, Zhang W, Inoue A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 154101

[83] Wang M L, Chen G L, Hui X, Zhang Y, Bai Z Y 2007 *Intermetallics* **15** 1309

[84] Hu Z Q, Zhang H F 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1391 (in Chinese) [胡壮麒, 张海峰 2010 金属学报 **46** 1391]

[85] Waniuk T A, Schroers J, Johnson W L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1213

[86] Lu K, Wang J T, Wei W D 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 522

[87] Tong H Y, Ding B Z, Jiang H G, Lu K, Wang J T, Hu Z Q 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 654

[88] Eckert J, Seidel M, Xing L Q, Börner I, Weiß B 1999 *Nanostruct. Mater.* **12** 439

[89] Heilmaier M 2001 *J. Mater. Process. Tech.* **117** 374

[90] Szuecs F, Kim C P, Johnson W L 2001 *Acta Mater.* **49** 1507

[91] Hays C C, Kim C P, Johnson W L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2901

[92] Sun G Y, Chen G, Liu C T, Chen G L 2006 *Scr. Mater.* **55** 375

[93] Qiao J W, Sun A C, Huang E W, Zhang Y, Liaw P K, Chuang C P 2011 *Acta Mater.* **59** 4126

[94] Song W, Wu Y, Wang H, Liu X, Chen H, Guo Z, Lu Z 2016 *Adv. Mater.* **28** 8156

[95] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, Song W L, Cao D, Wang H, Liu X J, Lu Z P 2013 *Intermetallics* **42** 68

[96] Zackay V F, Parker E R, Fahr D, Busch R 1967 *ASM Trans. Quart.* **60** 252

[97] Jacques P, Furnémont Q, Lani F, Pardoen T, Delannay F 2007 *Acta Mater.* **55** 3681

[98] Song K K, Pauly S, Zhang Y, Gargarella P, Li R, Barekar N S, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2011 *Acta Mater.* **59** 6620

[99] Pauly S, Das J, Bednarcik J, Mattern N, Kim K B, Kim D H, Eckert J 2009 *Scr. Mater.* **60** 431

[100] Song K K, Pauly S, Sun B A, Zhang Y, Tan J, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2012 *Intermetallics* **30** 132

[101] Hong S H, Kim J T, Park H J, Suh J Y, Lim K R, Na Y S, Park J M, Kim K B 2015 *Intermetallics* **62** 36

[102] Hong S H, Kim J T, Park H J, Kim Y S, Suh J Y, Na Y S, Lim K R, Park J M, Kim K B 2016 *Intermetallics* **75** 1

[103] Gargarella P, Pauly S, Khoshkhoo M S, Kühn U, Eckert J 2014 *Acta Mater.* **65** 259

[104] Guo W, Kato H 2015 *Mater. Design* **83** 238

[105] Song W L, Zhang Z Y, Hui X D, Ma D, Wang X L, Shang X C, Lu Z P 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 3960

[106] Wu Y, Wang H, Liu X J, Chen X H, Hui X D, Zhang Y, Lu Z P 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 566

[107] Song W L, Song K K, Liu Z Q, Li R, Wu Y, Lü Z P 2014 *Mater. China* **33** 300 (in Chinese) [宋温丽, 宋凯凯, 刘增乾, 李然, 吴渊, 吕昭平 2014 中国材料进展 **33** 300]

[108] Liu Z Q, Liu G, Qu R T, Zhang Z F, Wu S J, Zhang T 2014 *Sci. Rep.* **4** 4167

[109] Wu F F, Chan K C, Chen S H, Jiang S S, Wang G 2015 *Mater. Sci. Eng. A* **636** 502

[110] Kuo C N, Huang J C, Li J B, Jang J S C, Lin C H, Nieh T G 2014 *J. Alloy Compd.* **590** 453

[111] Pauly S, Liu G, Wang G, Kühn U, Mattern N, Eckert J 2009 *Acta Mater.* **57** 5445

[112] Wu G J, Li R, Liu Z Q, Chen B Q, Li Y, Cai Y, Zhang T 2012 *Intermetallics* **24** 50

[113] Okulov I V, Soldatov I V, Sarmanova M F, Kaban I, Gemming T, Edström K, Eckert J 2015 *Nat. Cummun.* **6** 7932

[114] Greer A L 2009 *Mater. Today* **12** 14

[115] Ogata S, Li J, Yip S 2002 *Science* **298** 807

[116] Zhou D Q, Wu Y, Wang H, Hui X D, Liu X J, Lu Z P 2013 *Comp. Mater. Sci.* **79** 187

[117] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075502

[118] Bramfitt B L 1970 *Metall. Mater. Trans. B* **1** 1987

[119] Hofmann D C 2010 *Science* **329** 1294

[120] Wu Y, Ma D, Li Q K, Stoica A D, Song W L, Wang H, Liu X J, Stoica G M, Wang G Y, An K, Wang X L, Li M, Lu Z P 2017 *Acta Mater.* **124** 478

[121] Sun B A, Song K K, Pauly S, Gargarella P, Yi J, Wang G, Liu C T, Eckert J, Yang Y 2016 *Int. J. Plast.* **85** 34

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Ductilization of bulk metallic glassy material and its mechanism*

Wu Yuan Song Wen-Li Zhou Jie Cao Di Wang Hui
Liu Xiong-Jun Lü Zhao-Ping†

(*State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology, Beijing 100083, China*)

(Received 15 June 2017; revised manuscript received 16 July 2017)

Abstract

Bulk metallic glass has aroused intensive interest due to its unique atomic structure and properties, while its structural application is restricted by the shortcomings of its mechanical properties-room temperature brittleness and strain softening. To make up for these shortcomings, various approaches have been proposed, including tailoring intrinsic parameters such as elastic modulus and structural heterogeneity, and changing stress state or defect concentration. Bulk metallic glass composites with ex-situ added or in-situ formed crystallites have been fabricated, series of bulk metallic glasses and their composites with good mechanical properties have been designed, especially TRIP (transformation-induced plasticity)-reinforced bulk metallic glass composites with large tensile ductility and work-hardening. In this paper, we review the ductilization of bulk metallic glass and its composites, as well as the related mechanism. Particularly, fabrication, properties, structure control and the ductilization mechanism of TRIP-reinforced bulk metallic glass composite are introduced in detail. A perspective of the challenges of ductilization of bulk metallic glassy materials is also mentioned briefly.

Keywords: bulk metallic glasses, ductilization, transformation-induced plasticity, glass-forming ability

PACS: 61.43.Dq, 62.20.fq, 81.30.Kf, 77.84.Lf **DOI:** 10.7498/aps.66.176111

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51531001, 51671018, 51422101, 51371003), the 111 Project, China (Grant No. B07003), the International S&T Cooperation Program of China (Grant No. 2015DFG52600), the Top-Notch Young Talents Program, China, and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-15-004C1).

† Corresponding author. E-mail: luzp@ustb.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

不均匀性: 非晶合金的灵魂

管鹏飞 王兵 吴义成 张珊 尚宝双 胡远超 苏锐 刘琪

Heterogeneity: the soul of metallic glasses

Guan Peng-Fei Wang Bing Wu Yi-Cheng Zhang Shan Shang Bao-Shuang Hu Yuan-Chao Su Rui Liu Qi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176112 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176112
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176112
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 synchrotronsmall 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

不均匀性: 非晶合金的灵魂*

管鹏飞[1)†] 王兵[2)] 吴义成[2)] 张珊[1)] 尚宝双[1)] 胡远超[2)] 苏锐[1)] 刘琪[1)]

1) (北京计算科学研究中心, 北京 100193)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 7 月 14 日收到; 2017 年 8 月 22 日收到修改稿)

非晶合金, 即金属玻璃, 是一类特殊的由基本化学元素组成的非晶态物质, 由于其独特的微观组织结构, 展现出了不同于传统晶态合金材料的特殊物性, 而成为高性能材料应用领域的重要一员. 由于非晶合金的结构无序性, 且当前精确表征其微观结构的实验手段缺乏, 相应的理论模型也不完善, 人们对非晶合金中一些基础物理问题的认识尚且不足, 无法形成基本的理论框架来精确地描述其物性产生的微观机理. 因而, 当前非晶合金研究的核心问题可以概括为: 如何建立以微观特征或结构为基础的基本理论框架, 准确地概括非晶合金物性的微观机理. 在过去几十年里, 针对非晶合金的大量研究表明, 在非晶合金长程无序的特征中, 隐藏着本征的不均匀性和有序, 且这些不均匀性的特征与材料物性有着密切的关联, 使得建立以不均匀性特征为基础的理论框架成为可能. 本文从非晶合金微观特征的不均匀性包括静态不均匀性和动态不均匀性的视角出发, 概括性地总结了非晶合金材料与物理研究中取得的丰硕成果, 及当前需要关注的重要科学问题, 并针对未来可能的研究模式进行了展望.

关键词: 非晶合金, 不均匀性, 微观结构, 结构物性关联

PACS: 61.43.Dq **DOI:** 10.7498/aps.66.176112

1 引 言

道德经云: "道生一, 一生二, 二生三, 三生万物" [1], 其从哲学意义上阐明了世界的基本规律产生于事物自身的发展趋势. 科学研究就是希望在观察事物自身发展的趋势中总结出统一的规律——即这复杂而美丽的世界是如何由最基本的组成单元构建而成的. 对于物理学与材料学而言, 人们主要关注于物质是如何由基本元素 (基本粒子、原子等) 构建而成, 并表现出独特的性质, 进而归纳、建立基于这些基本元素构建模式的理论, 指导人们设计、创造具有独特物性的新物质. 基于基本元素的排列或堆积方式, 自然界的物质可以简单地划分为有序体系和无序体系. 有序体系的排列方式一般具有长程的平移对称性, 如晶态物质, 可以用其最小结构单元——原胞和具有一定对称性的布拉维晶格来准确地描述其结构. 对于理想的无序体系, 其结构特征完全均匀, 可以简单地用一维参量来描述, 如理想气体; 而对于非理想的无序状态, 如非晶态物质, 其结构不具备长程平移序, 但却具有本征的不均匀性, 表现为短程序和中程序, 是典型的无序中隐含着有序的物质状态 (图 1); 而正是这种无序中隐含着有序的特征赋予了此类物质神秘而迷人的色彩, 吸引了人们孜孜不倦地探索与追求.

非晶态是自然界物质的重要形态之一. 非晶态物质是典型的包含多体相互作用的非平衡体系, 其组成单元之间存在相互作用, 但不同于晶态物质, 其空间结构没有长程有序排列. 非晶合金, 即金属玻璃 [2], 是一类特殊的由基本化学元素组成的非晶态物质, 其制备工艺和过程与其他非晶态材料一样,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51571011, U5130401) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pguan@csrc.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

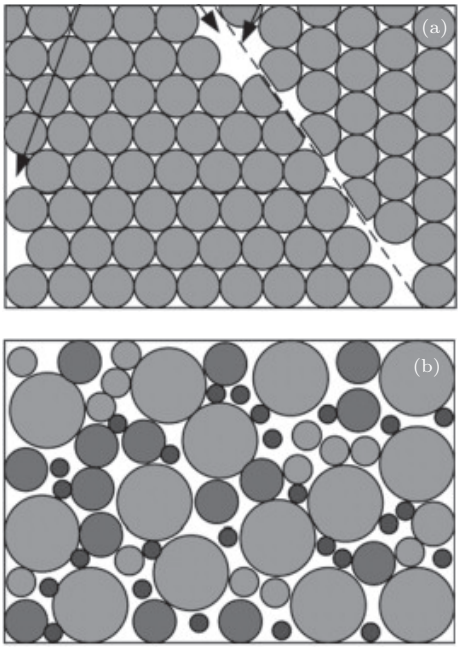


图1 晶态物质的结构示意图 (a) 包含着晶界和缺陷; (b) 非晶态物质

Fig. 1. Diagram of atomic structures: (a) Crystal materials; (b) amorphous materials.

是通过对高温熔(液)体的快速冷却, 从而抑制结晶化获得的. 由于其独特的微观组织结构, 展现出了不同于传统晶态合金材料的特殊物性[3−5], 从而成为能源、信息、国防、航空航天等高科技材料应用领域的重要一员. 在能源方面, 低能耗、低环境负荷节能材料的推广应用是推动我国降低能耗、促进节能减排的最佳途径之一. 非晶合金材料是一种“双绿色”节能材料. 例如, 铁基非晶合金具有良好的软磁性能, 能够替代传统的硅钢、坡莫合金以制作变压器铁芯, 进而大大提高变压器效率, 制备和使用过程的能耗都比普通硅钢低80%左右, 同时减小体积和重量. 我国30%—60%电网损耗来自变压器损耗, 若现有的变压器全部采用非晶材料, 可降低电力传输损失的24%—48%. 若现有变压器的15%采用非晶变压器, 20年节电效益1300亿度, 环保效益减排二氧化碳1.25亿吨. 在信息方面, 由于非晶合金材料的电磁学特性及制备工艺流程特点, 被广泛地用作电磁屏蔽涂层材料, 用于提高电子线路、无线电、雷达、通讯等电子系统和电子设备的电磁兼容性能. 在国防领域, 非晶合金材料可以被应用于极端条件下的高强度结构材料、反应堆中的抗辐照结构材料及抗氧化腐蚀热强材料等. 如非晶态合金FeB材料体系, 其断裂强度达370 kg/mm, 是一般优质结构钢的7倍, 弯曲形变可达50%以上. 可见, 它在保持高强度的同时还具有较高的韧性. 同时, 这种非晶态合金还具有优异的抗辐射特性, 在中子、γ射线的强辐照下仍然可以保持较长的使用寿命, 在火箭、宇航、核反应堆、受控核反应等方面都具有特殊的应用. 具有高强度、高韧性和侵彻穿深性能的块状非晶合金复合材料被认为是第三代穿甲、破甲弹备选材料. 此外, 由于非晶合金材料的耐磨和抗腐性能, 使得它可以在一些极端条件下担任重要的角色. 例如, 美国海军已将Fe基非晶合金作为新一代航空母舰甲板防滑涂层进行重点研发. 美国DARPA在《2009年度战略计划》中指出“海军先进非晶涂层计划已开发出了一种热喷涂技术, 能够制备具有高摩擦系数、耐磨、抗冲击以及优异耐蚀性能的非晶合金涂层. 非晶涂层的性能远优于其他任何当前使用的耐蚀、防滑材料, 将在海军舰船上具有广阔的应用前景. ” 目前, 该涂层已在“小鹰”号航母和其他多艘舰艇上进行了喷涂, 总面积达到4.5公顷, 正在进行实船考核试验. 在航天领域, 由于非晶合金高比强度、高弹性极限及体膨胀系数低, 有望用于航天飞行器的关键部件, 如卫星、空间站等的太阳电池阵、空间探测器伸展机构的盘压伸杆等. 由于非晶合金材料的应用范围及发展潜力, 使得它在我国“十二五”发展规划提出的六大新材料产业中也扮演着十分重要的角色. 尽管如此, 当前一些在能源、国防等领域有广阔前景的新型非晶合金材料, 因为很难同时满足优异的非晶形成能力、较高的强度和韧性及热稳定性等, 而限制了其有效的推广和应用. 因此, 当前传统非晶合金材料的生产和高性能非晶合金材料的研发所面临的最根本问题可以概括为: 如何实现对其性能的综合调控. 然而, 由于非晶合金材料的结构无序性, 且当前精确表征其微观结构的实验手段缺乏, 相应的理论模型也不完善, 人们对非晶合金中一些基础物理问题的认识尚且不足, 无法形成基本的理论框架来精确地描述其物性产生的微观机理, 进而实现高效的综合性能调控. 深刻地理解非晶合金的形成过程, 建立其微观结构、动力学、热力学以及宏观物性之间的关联, 是实现其综合性能调控并促使非晶合金材料获得广泛应用的关键所在, 也是当前非晶合金材料与物理研究的热点问题.

而针对上述非晶合金材料中存在的基本科学问题的研究也是当前凝聚态物理基础理论研究的重点和难点. 其核心问题可以概括为如何准确地

描述非晶体系的基本微观特性, 建立以微观特征或结构为基础的理论框架, 概括非晶合金的宏观物性机理, 而这也是当前非晶物理领域的前沿科学问题之一. 相比于其他非晶态材料的复杂结构 (比如有机物中的复杂的链状结构), 非晶合金中相对简单的原子密堆积结构大大地简化了实验研究与理论分析的难度, 使得非晶合金体系成为一类研究非晶态物理中一些基本科学问题, 如玻璃及玻璃转变本质、剪切形变等的有效模型体系. 因而针对非晶合金开展的研究不仅仅具有面向实际应用的材料科学意义, 而且具有深刻理解自然形成规律的物理科学意义.

在过去的几十年里, 针对非晶合金的大量研究表明, 在非晶合金长程无序的特征中, 隐藏着本征的不均匀性和有序, 且这些不均匀性特征与材料的物性有着密切的关联, 使得建立以不均匀性特征为基础的理论框架成为可能. 本文从非晶合金微观特征的不均匀性包括静态不均匀性和动态不均匀性的视角出发, 概括性地总结了非晶合金材料与物理研究中取得的丰硕成果, 及当前需要关注的重要科学问题, 并针对未来可能的研究模式进行了展望.

2 非晶合金中的不均匀性

非晶合金作为一类由原子组成的非晶态物质, 其结构的基本特点是原子排列的长程无序, 即没有晶体的长程周期性. 因而, 从宏观上看, 不同于晶体材料所呈现的各向异性, 即在不同的晶带轴方向上晶体的物理性质不同, 非晶合金一般呈现出各向同性, 不同方向上的物理性质, 如力学、热学及磁学特性等相同, 这正是由于非晶合金的原子结构在较大尺度上看是无序且各向同性的. 然而, 在纳米甚至微米的尺度上, 最近的研究表明非晶合金的结构和动力学是不均匀的 [6−12]. 例如, 在具有大塑性的 Zr- (图 2) [6], La- [7] 基非晶合金中都观察到静态结构的不均匀性.

日本京都大学的 Ichitsubo 等 [8] 利用超声振动配合温度, 使 $Pd_{425}Ni_{75}Cu_{30}P_{20}$ 非晶合金中部分区域 (原子激活能低, 密度、强度低, 原子容易被激活的区域) 发生晶化, 进而利用高分辨电镜清楚地观察到了相应的区域 (如图 3 所示), 给出非晶合金对外场响应的不均匀性的有力证据. 不均匀性被认为是非晶合金的本征特性 [8−12] 而引发了人们广泛的重视和大量研究. 那么, 非晶合金中不均匀性的本源是什么?

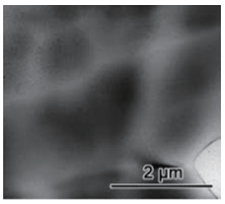


图 2 大塑性 Zr 基非晶合金电镜照片显示其非均匀结构 [6]

Fig. 2. High-plastic Zr-based bulk metallic glass with inhomogeneous structure [6].

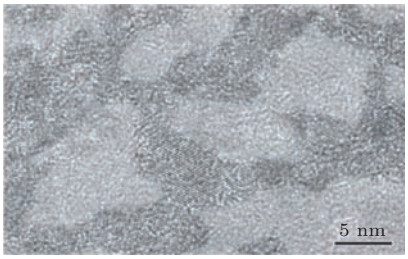


图 3 高分辨电镜观察到的 $Pd_{425}Ni_{75}Cu_{30}P_{20}$ 非晶合金的晶化区域和未晶化区域 [8]

Fig. 3. $Pd_{425}Ni_{75}Cu_{30}P_{20}$ bulk metallic glass with crystallized and non-crystallized regions [8].

2.1 非晶合金不均匀性的本源

追本溯源是认识和研究这个世界的最基本手段和方法, 对于非晶合金的研究也不例外. 从非晶的形成过程 (图 4) [13], 可知过冷液体是非晶的“本源”: 随着温度的迅速降低或压力的迅速增加, 过冷液体的黏度急剧增加 (图 5), 从而使得动力学行为变得异常缓慢 [14], 并在某一温度经历玻璃转变而变成非晶态物质. 因此非晶也被认为是一种处于非平衡态的“冻结的液体”, 而非晶合金的结构和很多特性被认为遗传自发生玻璃转变前的过冷液体. 因此, 对过冷液体特性的理解和认识在很大程度上有助于理解非晶和玻璃转变的本质.

对于高温液体, 其各种特性, 如密度、动力学行为等在时间和空间上都是均匀的; 而近期的研究发现 [15,16], 过冷液体的各项行为特征都表现出明显的不均匀性, 其中最重要的发现之一就是动力学特征的不均匀性. 图 6 给出了液体的自散射函数 F_s,

$$F_s(q,t)=\frac{1}{N}\left\langle\sum_{i=1}^{N}\exp\{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot[\boldsymbol{r}_i(t)-\boldsymbol{r}_i(0)]\}\right\rangle.$$

可以看出随着温度的降低 F_s 呈现出两步弛豫及非线性衰减的性质 [17].

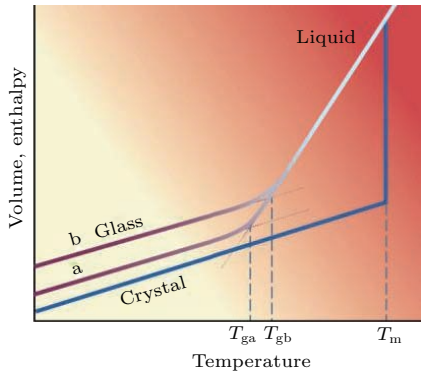


图 4 非晶和晶体的形成示意图 [13]

Fig. 4. Diagram of the formation of amorphous and crystal materials [13].

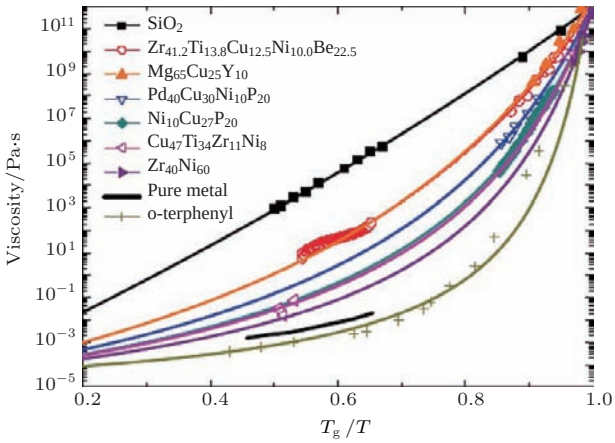


图 5 不同玻璃形成液体的黏度与 T_g/T 的关系图 [14]

Fig. 5. Angell plots of various glass forming liquids [14].

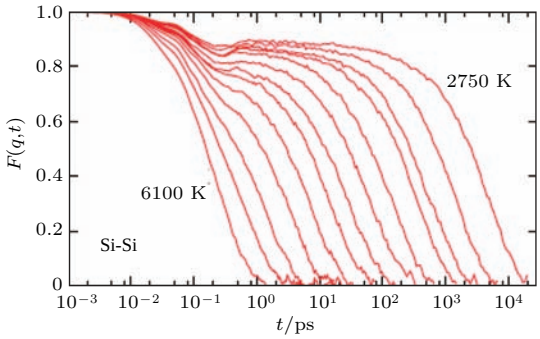


图 6 液体的自散射函数 F_s 随温度的变化关系 [17]

Fig. 6. Calculated self-intimidate scattering function F_s as a function of liquid [17].

基于计算模拟, Berthier [18] 给出了过冷液体中粒子在二维空间相对位移的分布 (图 7). 可以看出, 在某一时间间隔 Δt 内, 各原子的运动方向和距离是不同的, 但方向和距离相近的原子倾向于聚集在一起运动, 形成了相对运动快的区域和相对运动慢的区域, 进而表现为空间上的不均匀性分布.

进一步的研究发现 [19], 随着温度的降低, 这种原子之间的协同运动的趋势和尺度都逐渐长大, 动力学不均匀性也随之增强. 为了定量地描述不均匀性, 引入非高斯参量 α_2、基于四点关联的 χ_4 和动力学结构因子 S_4. 图 8 给出了随着温度降低 χ_4 的峰值强度的增加, 定量地表明了体系动力学不均匀性的增强.

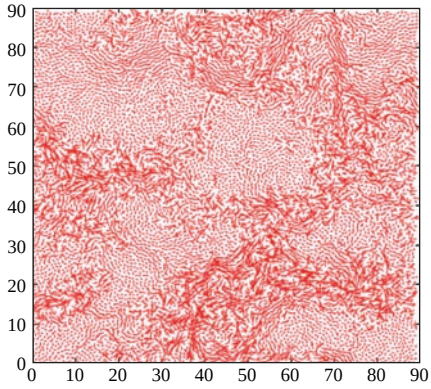


图 7 过冷液体中粒子在二维空间中相对位移值的分布 [18]

Fig. 7. Spatiotemporal fluctuation of local dynamics in supercooled liquids [18].

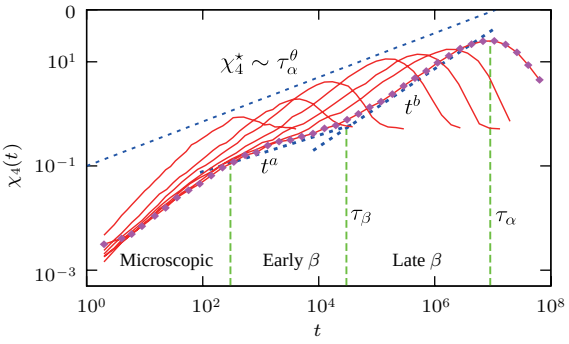


图 8 随着温度降低 χ_4 的峰值强度的演化 [19]

Fig. 8. The evolution of maximum intensity of χ_4 as temperature decreases [19].

同时, 过冷液体中动力学行为的空间分布不均匀性也伴随着密度、结构及元素分布的不均匀性. 随着温度的降低和发生玻璃转变, 这些不均匀性将被冻结 (遗传) 在非晶体系中. 因而, 非晶合金中不均匀性起源于其“本源”过冷液体的本征属性: 不均匀性. 为了更好地理解和建立非晶合金及玻璃转变的模型和理论, 可能需要把更多的精力投向对过冷液体的研究中.

本文将非晶合金中的不均匀性简单地划分为静态 (结构 (空间结构、元素等) 不均匀性) 和动态 (对外场响应 (温度场、应力场等) 的不均匀性).

2.2 静态不均匀性

原子结构是当前物理学和材料学研究的基石之一. 自1784年法国修道士阿羽衣(R. J. Hauy)从失手打碎的狗牙方解石碎片中“悟”到了晶体是由一些特定的、相同的小“基石”有规则地堆积而成开始, 在随后的一个世纪里, 科学家们发展建立了基于空间点群的晶体学理论框架, 为随后对晶体物性机理的探索和研究奠定了微观结构基础. 在此后的一个多世纪里, 无论是从经典层面还是量子层面, 人们在对晶格的物性研究中, 逐步建立并完善了基于晶格周期性的完备的凝聚态理论, 并应用于不同边界条件(一维、二维、低温)下材料物性的探索. 时至今日, 人们对材料新奇物性的微观机理的理解都是从确定材料的成分与结构入手, 因为针对材料微观结构的实验表征技术的发展, 极大地促进和加速了物理学和材料学的发展. X射线衍射、中子衍射到自由电子激光技术已被广泛地应用于对晶体结构及其演化的窥探. 透射电子显微技术的发展使得人们能够更加清晰地观察到材料原子层面上的结构特征, 成为当前对晶体原子结构观测的不二利器. 然而, 所有这些研究晶体结构的有力武器, 在面对非晶态材料微观结构的表征问题时, 都威力大减, 其根本原因是当前无法将基于晶格周期性发展出的实验表征技术所反馈的信息精确地转换成没有长程有序特性的具体结构, 并建立一个能有效地描述这类无序结构的理论框架. 例如, 图9(a)给出了典型的晶态材料的原子像, 即通过对特征衍射图案的傅里叶变换, 可以精确地重建其晶态原子结构; 而基于图9(b)中的非晶合金的衍射环, 却不能够重建出非晶材料的精确原子结构[20,21]. 对于有长程有序特性的晶态结构, 可以做到“一叶知秋”, 但对于非晶态材料, 却只是“雾里看花”.

此外, 由于非晶合金处于非平衡态, 其结构会随着时间演化. 因而对非晶合金的结构进行物理描述和模型化成为凝聚态物理领域和材料科学领域最具挑战的问题之一, 吸引了人们广泛的关注和研究, 并取得了丰富的成果. 人们在对非晶合金结构的实验研究(如径向分布函数(RDF)、结构因子($S(Q)$)等)中发现, 非晶合金的结构也不像气体甚至高温液体那样无序. 如, 从RDF的第一、第二峰甚至第三峰的强度和劈裂上看, 非晶合金结构中最近邻和次近邻的原子排列具有一定的有序性[22]. 正是由于这些结构序的存在, 非晶合金的原子结构在纳米甚至微米尺度上表现出不均匀性. 显然, 基于一维的衍射实验信息, 非晶合金结构的信息不能够被准确地探测到, 进而不能够惟一地给出非晶合金中原子的精确三维分布情况. 因此, 人们目前对非晶合金结构不均匀性的研究和探索主要依赖于模型化方法和计算模拟技术.

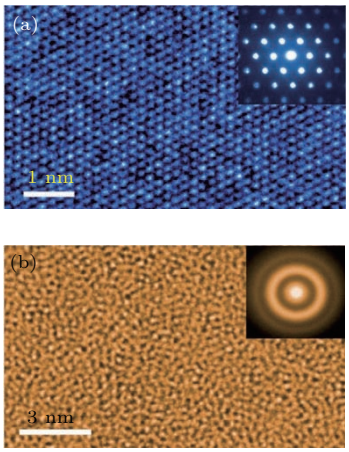


图9 晶体与非晶的特征衍射图样与原子像[19,20]

Fig. 9. Diffraction patterns and atomic images of crystal and amorphous materials[19,20].

2.2.1 结构不均匀性

对金属玻璃结构模型的探究最具启发性的工作是Bernal[23,24]为研究液体结构所建立的硬球无序密堆模型. 采用和Bernal类似的方法, Miracle[25]提出了团簇密堆模型, 不同于Bernal将单原子作为堆垛的基本单元, Miracle认为团簇(图10)是堆垛的基本单元. 在团簇密堆积模型中, 考虑了原子之间的相互作用, 将某类原子视作位于团簇中心的溶质原子, 将剩余原子视作构成团簇壳层和填充团簇间隙的溶剂原子.

基于Miracle的模型, Sheng等[26]利用分子动力学模拟的方法构建了非晶合金体系的原子结构模型, 引入了Voronio多面体(图11)的概念, 并提出了准团簇密堆积模型. 在这些模型中, 中心原子及其最近邻原子组成的局域团簇被作为构建非晶合金三维原子结构的基本单元.

因而, 从最近邻的尺度(3—5 Å)看, 非晶合金原子结构的不均匀性表现为其局域团簇的差异性. 如同德国哲学家莱布尼茨所说“世界上没有两片完全相同的树叶”, 非晶合金中也找不到两个完全相同结构的局域团簇[27]. 但借助模型化(从最初Miracle的塑料小球堆积到当前流行的计算模拟)

构造和Voronio多面体分析, 人们将具有相同对称性特征(即相同的Voronio指数)的局域团簇划归为同一类团簇, 因而就有了一系列具有代表性的特征团簇, 被看作是结构短程序, 其中二十面体[26](图12, Voronio指数为$\langle 0,0,12,0\rangle$)是最具代表性的一种.

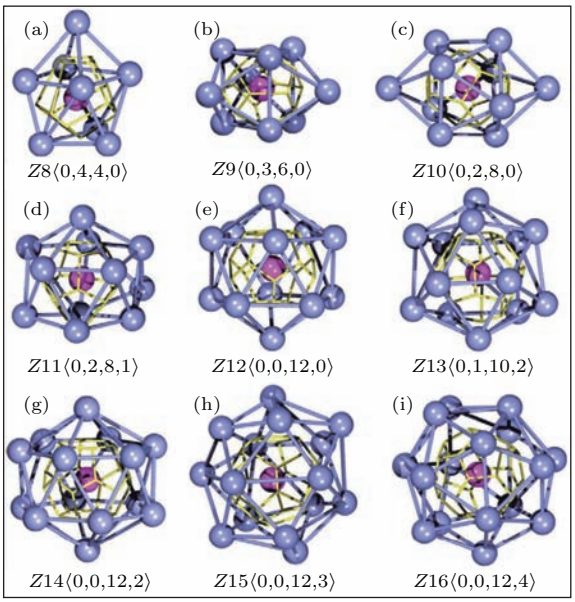


图10 以溶质原子为中心的各种团簇[22]

Fig. 10. Solute atoms centered clusters[22].

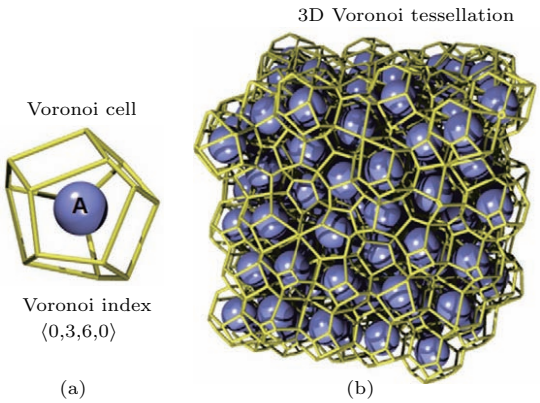


图11 Voronio多面体示意图[22]

Fig. 11. The sketch of Voronio polyhedron[22].

这些团簇的类型是由中心原子(溶质原子)和近邻原子(溶剂原子)的有效原子半径比所决定的[25,28–30], 因而在不同的非晶合金体系中, 其特征团簇的类型也不尽相同; 且通过微量元素的添加, 也可以改变有效原子半径比, 有效地提高局域特征原子团簇的比例(图13, 图14), 进而提高体系的玻璃形成能力[31,21].

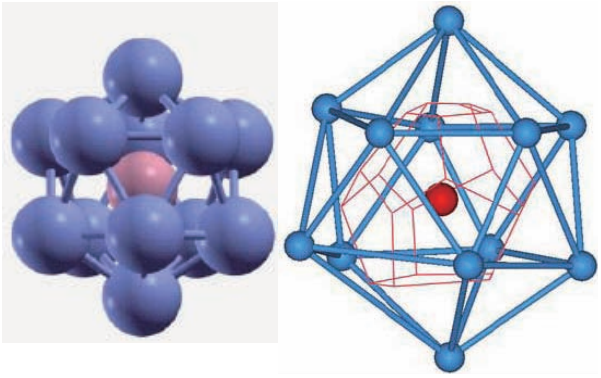


图12 二十面体示意图[22]

Fig. 12. The sketch of icosahedron[22].

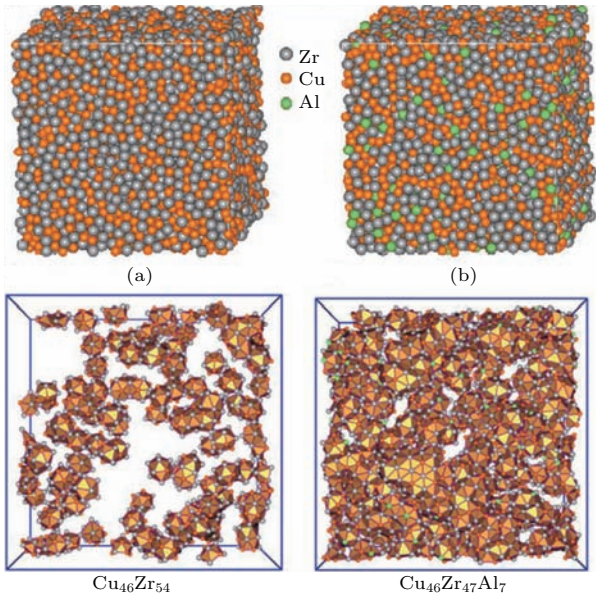


图13 CuZr中二十面体的分布及Al元素添加对二面体分布的影响[31]

Fig. 13. The spatial distribution of icosahedron in CuZr metallic glass and the influence of additional Al element[31].

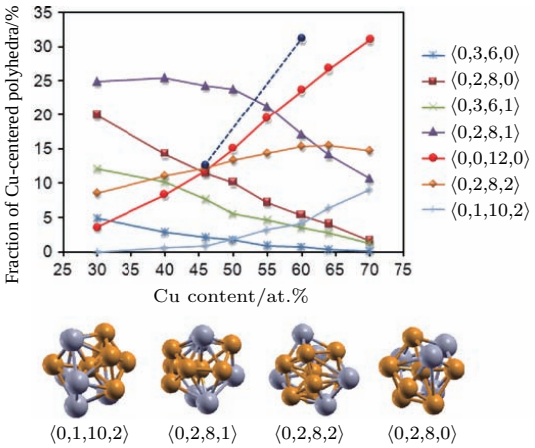


图14 CuZr体系中化学元素成分对局域团簇比例的影响[21]

Fig. 14. The composition dependent polyhedron distribution in CuZr metallic glasses[21].

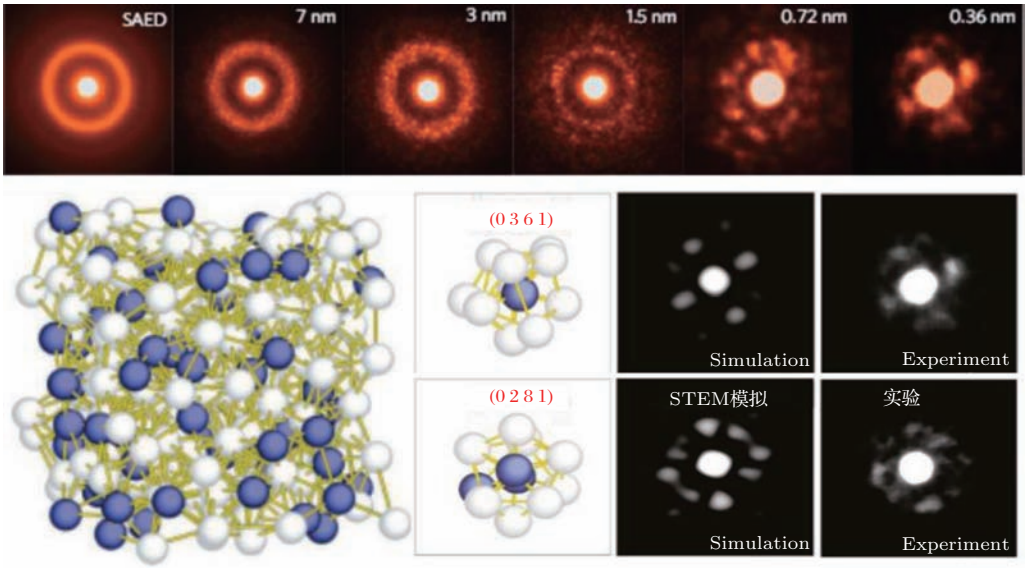


图 15 非晶合金在纳米电子束下的衍射图案及其结构起源 [21]

Fig. 15. The diffraction patterns and the related structure origins in metallic glass by nanobeam electron diffraction [21].

随着实验技术的发展, 运用先进的纳米电子束衍射技术, Hirata 等 [21] 发现随着入射电子束直径的减小, 非晶合金的衍射环逐渐离散化, 当电子束的尺度接近局域团簇的尺度时, 呈现出与晶体结构类似的衍射斑点 (图 15). 结合计算模拟建模、局域结构分析和衍射模拟, 揭示了这些特征衍射图样是由非晶结构中的特征局域团簇所贡献的. 因而, 无论是实验表征还是计算模拟建模, 都验证了非晶合金原子结构中局域团簇的存在, 即从亚纳米尺度的管中窥探非晶合金的原子结构, 我们见到了特征的局域团簇.

此外, 局域五次对称性 (LFFS) [32] 也是当前描述非晶合金结构短程序的一个有效参数. 由于非晶合金结构特征中五次对称性 (即非平移对称性) 是普遍存在的, 因而采用局域五次对称性作为一个有效的参量来描述非晶的结构特征是具有普适意义的. LFFS 被定义为 Voronoi 多面体中五边形的面所占的比例, 如二十面体的 Voronoi 指数为 $\langle 0,0,12,0\rangle$, 则 LFFS 为 1; 类二十面体团簇 $\langle 0,2,8,2\rangle$ 的 LFFS 值为 0.67. 这样可以利用对称性特征将非晶中多样性的局域结构统一地表述出来, 图 16 为模型 CuZr 非晶合金中的 LFFS 的分布 [12], 显示了 LFFS 分布的离散性. 显然, LFFS 是从拓扑结构上来描述非晶的局域结构特征: LFFS 越高的区域, 其结构的五次对称性就越强, 越倾向于二十面体结构; 反之, LFFS 越低的区域, 其结构的平移对称性就越好, 越倾向于晶体结构.

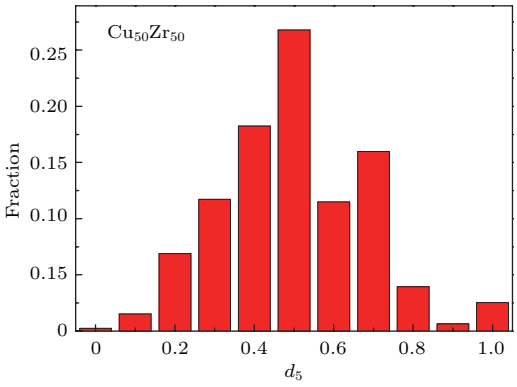


图 16 Cu50 Zr50 非晶合金中五次对称性分布图 [32]

Fig. 16. The distribution of LFFS in metallic glass $Cu_{50}Zr_{50}$ [32].

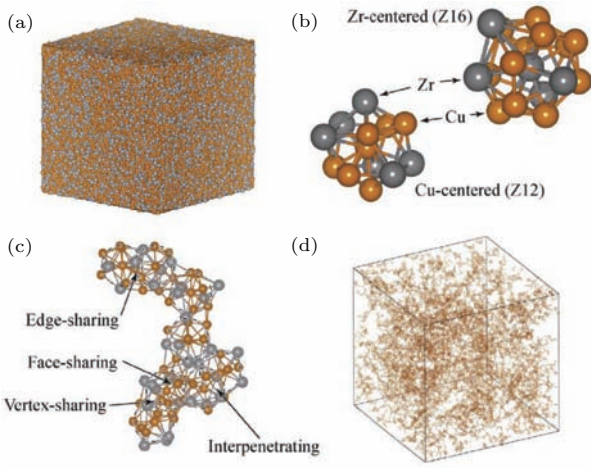


图 17 ZrCu 非晶合金中特征局域团簇的连结 [33]

Fig. 17. The connectivity of characterized local clusters in ZrCu metallic glass [33].

但无论是特征团簇还是LFFS, 其描述的都是非晶的局域结构特征, 如同“管中窥豹, 只见一斑”. 我们要想看到非晶结构的全貌, 还必须了解这些团簇在空间是如何分布和连结的. 人们无论是在对特征局域团簇还是LFFS的空间连结性的研究中都发现, 这些多面体在空间的分布不是随机的, 它们是有倾向性的连结在一起. Cao等[33]给出了在CuZr非晶合金中的特征团簇: Cu原子为中心的二十面体和Zr原子为中心的Z16团簇之间的连结关系(图17), 发现它们以共点、共面和共角的方式连结, 并在三维空间中构建出不均匀分布的网格结构.

Li等[34]引入了近邻连结指数的概念, 定量地给出了局域团簇之间的连结矩阵, 发现ZrCu金属玻璃中的类二十面体团簇倾向于连结在一起(图18), 形成链状的骨架结构.

Hu等[35]也发现LFFS高或LFFS低的团簇倾向于偏聚(图19).

这些被视为短程序的多面体团簇在空间的连结, 被认为是构建出了非晶结构的中程序[26](图20). 由于它们的空间分布是不均匀的, 体现了非晶结构在纳米甚至微米尺度上的不均匀性.

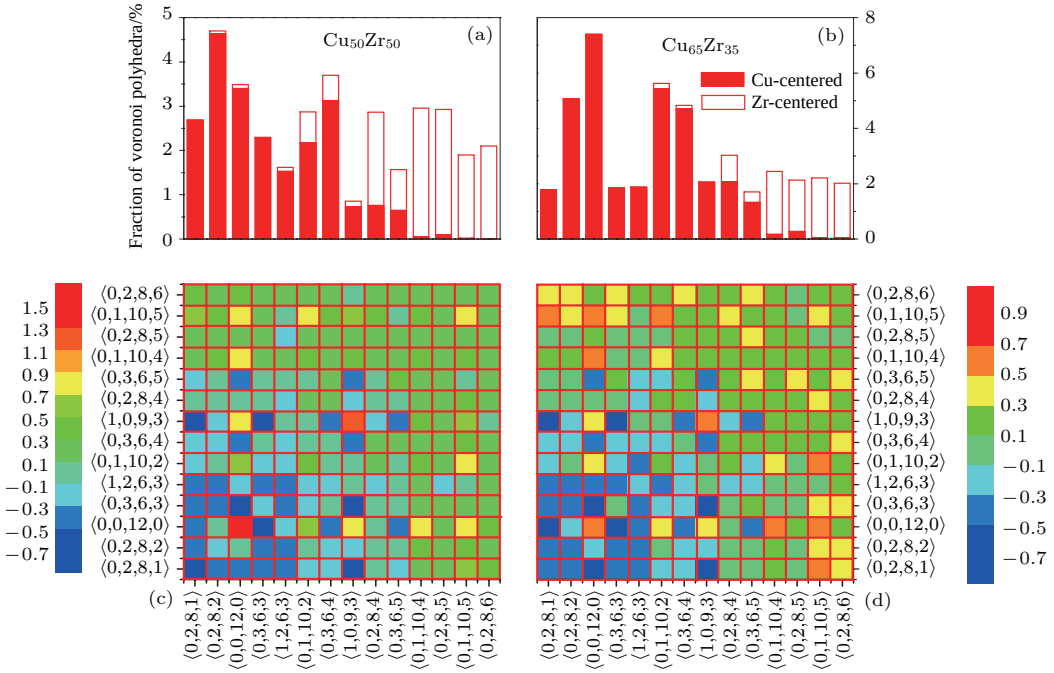


图18 ZrCu金属玻璃中局域团簇的连结倾向性[34]

Fig. 18. Theconnectivity preference of local clusters in metallic glasses[34].

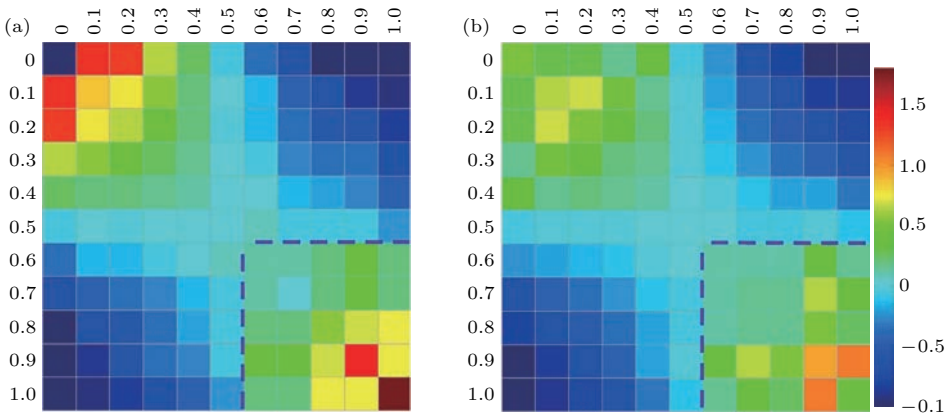


图19 金属玻璃中LFFS的连结倾向性[35]

Fig. 19. The connectivity preference of LFFS in metallic glasses[35].

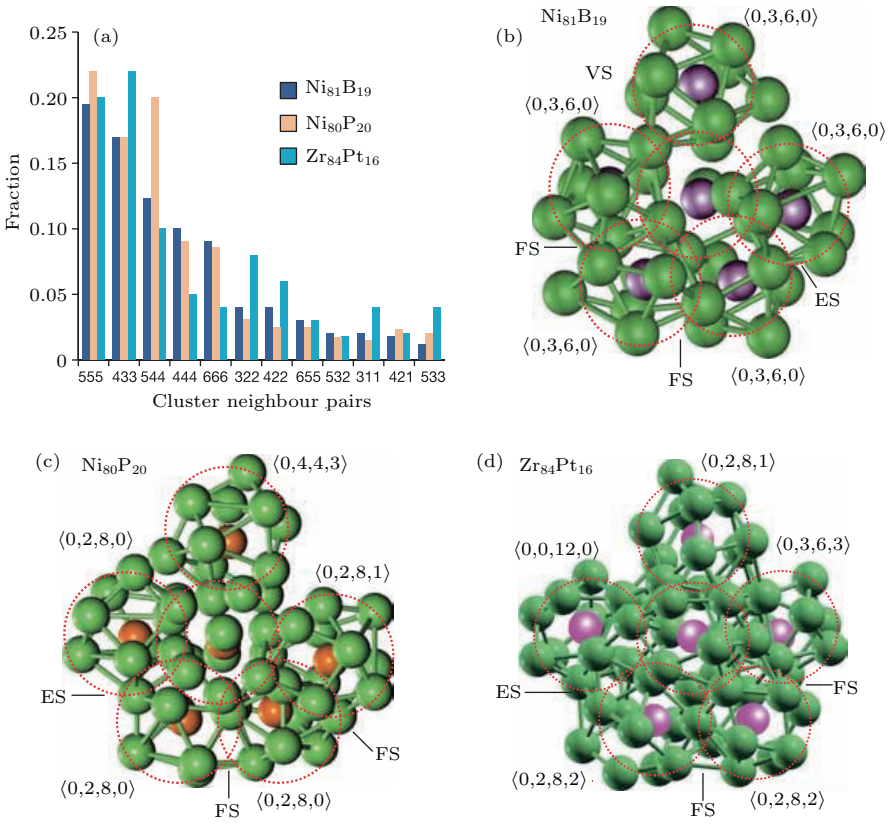


图 20 非晶合金中的局域团簇连结及中程序 [26]

Fig. 20. Connectivity of local clusters and medium range order in metallic glasses [26].

因而, 对于通常意义上的非晶合金, 无论是其结构的短程序还是中程序, 都是非晶的结构不均匀性在特定空间尺度上的具体体现; 当空间尺度远远超越了中程序, 由于非晶结构的长程无序的特点, 其结构不均匀性的特征将不可分辨, 进而表现为均匀性. 这些局域结构空间分布的不均匀性被认为与非晶的诸多物性有着密切的关联 [22], 一直以来是非晶合金研究的热点.

2.2.2 化学元素不均匀性

从第一次得到非晶合金至今, 人们已经开发了上千种非晶合金体系, 而所有这些体系都是多组元的, 因而化学元素的无序是非晶合金除结构无序以外的另一重要的静态无序特征. 与晶态合金中元素的有序占位不同, 非晶合金中的元素分布比较混乱, 但从整体上来看是均匀分布的. 但由于各元素之间的混合焓或成键能力的差异, 元素之间的近邻关系体现出不同的偏好, 使得元素的局域分布表现出不均匀性. Fujita 等 [36] 发现在 ZrCuAg 体系里, 由于 Cu-Ag 之间正的混合焓 (+2 kJ/mol), 使得 Ag 原子之间更倾向于形成链状结构 (图 21), 且其周围会形成富 Zr 的化学环境; 而 Cu 原子的周围将形成富 Cu 的化学环境, 进而表现为化学元素的不均匀性. 化学元素不均匀性带来了特征团簇 (二十面体) 比率的增加, 被认为是该体系玻璃形成能力提升的根源.

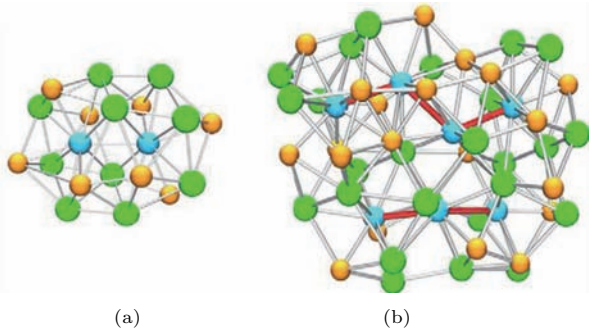


图 21 ZrCuAg 非晶合金体系中的 Ag 元素偏聚现象 [36]

Fig. 21. Chemical heterogeneity of Ag in ZrCuAg metallic glasses [36].

Guan 等 [37] 在研究具有优异玻璃形成能力的 PdNiP 体系中发现由于 Ni 元素和 P 元素之间的强共价相互作用, 使得 P 的周围会形成富 Ni 的化学环境 (图 22), 进而产生化学元素的不均匀性和特征团簇的特殊杂化连结模式. 进一步的研究发现,

在PdNiCuP的体系[38]中, 这种化学元素的不均匀性表现得更为明显. 由于Ni-P之间的强成键能力, 使得体系明显地分成富Ni-P的区域和富Pd-Cu的区域, 且在不同的区域, 其特征局域团簇的类型也不相同, 这种由于化学元素不均匀性引起的结构不均匀性, 可能是其优异玻璃形成能力的微观结构起源.

此外, 相对于晶态材料表面, 非晶合金表面化学元素分布的不均匀性赋予了其表面丰富的化学元素环境和相应的活性位点(图23), 被证明是非晶合金优异的电化学性能的起源[39], 相关内容将在后面的章节中予以讨论.

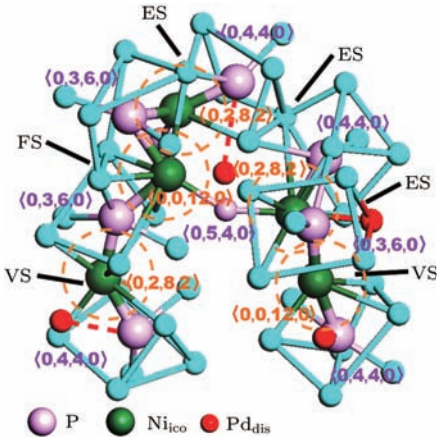


图22 PdNiP体系中的Ni-P团簇杂化堆垛模式与元素偏聚[37]

Fig. 22. The hybrid packing method and chemical heterogeneity in PdNiP metallic glasses[37].

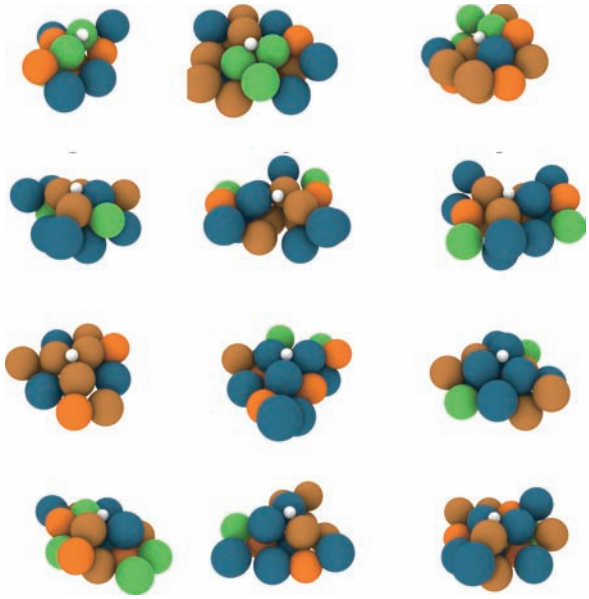


图23 非晶合金表面的丰富局域化学元素环境

Fig. 23. A wide variety of local chemical environment on the surface of metallic glass.

由于非晶合金多为三元以上的体系, 其元素之间的成键能力必然存在着差异, 因而元素分布的不均匀性应该是非晶合金中较为普遍的特征. 当然, 我们讨论的元素不均匀性也是在一定的尺度范围类有效的. 由于局域原子团簇的类型是由中心原子与近邻原子之间的有效原子半径比所决定的, 因此化学元素的不均匀性必然会伴随着结构的不均匀性出现. 非晶合金中的结构不均匀性和化学元素不均匀性之间的关联使得人们可能通过改变局域化学元素的分布实现对其结构不均匀性的调控. 近来, 已经可以利用各种人为的手段在非晶合金中引入各种尺度上的结构和元素不均匀性, 如纳米金属玻璃(图24)[40−46]、纳米晶-非晶复合体系等[47−63], 来实现对其性能的调控. 这将在下一章节关于不均匀性的调控及其应用中具体讨论.

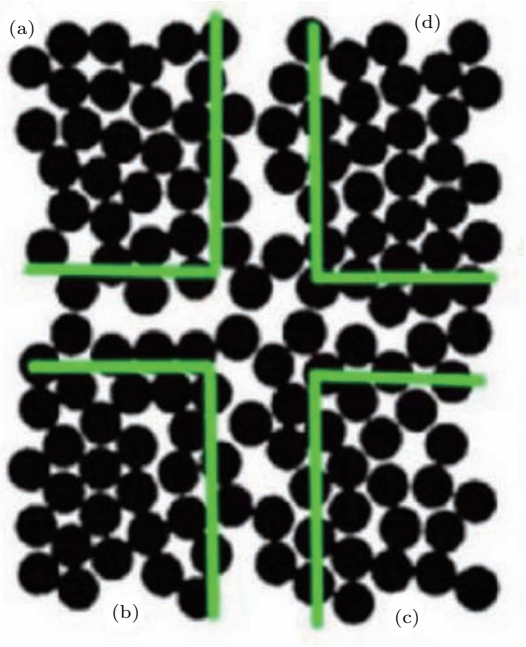


图24 纳米非晶合金示意图, 图中绿线表示纳米非晶团的边界[40]

Fig. 24. The sketch of nano-glass[40].

2.3 动态不均匀性

体系在外场下的动态响应行为是科学研究的核心关注点之一. 本质上说, 地质灾害, 如雪崩、山体滑坡、泥石流和地质沉陷、地震等, 也都是无序体系在外场下失稳而产生的流变现象(图25). 研究和理解非晶物质和体系在外场下的动态响应行为, 不仅对于新型非晶材料的研制、服役和性能优化非常重要, 而且能为工程安全性评估以及自然灾害预测和预防等国家重大需求提供理论支持[3].

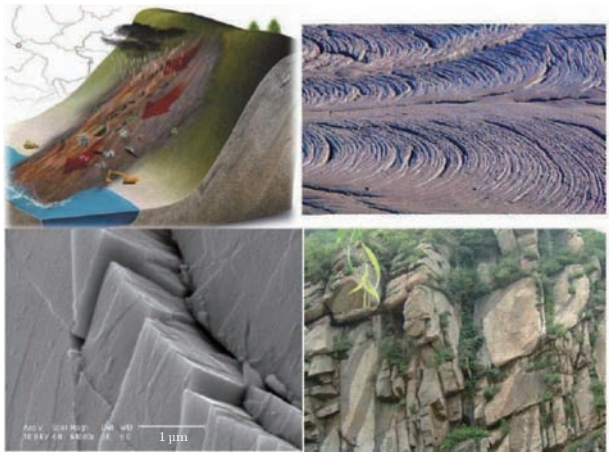


图 25 泥石流发生示意图, 山体的滑移层和非晶合金剪切带的比较, 二者有明显的类似性 [3]

Fig. 25. The similarity between shear band in metallic glass, mud-rock flow and landslide [3].

可以用能量势垒理论(energy landscape theory)来形象地描述非晶体系的动态响应行为. 根据能量势垒理论, 在多组元的复杂体系中能量分布(或组态熵)$V(\sum x_i)$是结构组态的函数 [64,65]. $V(\sum x_i)$的分布图如地貌图形(见图 26), 与体系的密度相关, 在一定温度下存在众多的能量鞍点和谷点. 这些鞍点就像不同山脉的山峰(势垒), 这些谷点像是地形图的山谷(能量极小态). 能量势垒理论认为不同条件下形成的非晶态对应一定的山谷. 这些山谷对应的是较稳定的非晶本征态(inherent state, or inherent strucutre). 在外场的作用下, 非晶体系在这些山谷之间流动或跃迁, 因而势能图景上的能垒或鞍点(energy barrier 又称saddle point)与非晶对外场的响应密切相关.

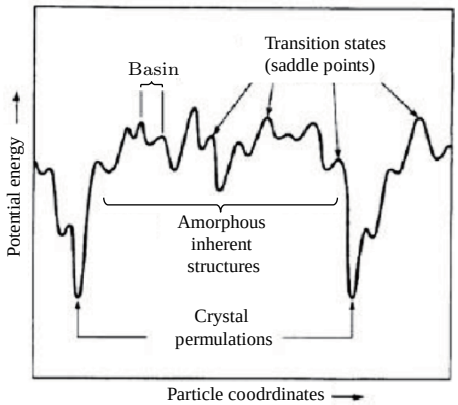


图 26 能量势垒示意图 [66]

Fig. 26. The sketch of potential energy landscape [66].

我们较关注的非晶对外场的响应主要有两类(图 27): 一类是对温度场的响应, 一类是对应力场的响应. 通常温度场不会改变势能图景的形貌(忽略体积膨胀带来的密度变化的影响), 通过热激活实现体系在本征态之间的演化, 主要对应于弛豫行为和热振动; 而应力场将改变势能图景的形貌, 通过降低跃迁能垒的方式实现状态演化, 主要对应于局域激活单元的激活和剪切形变.

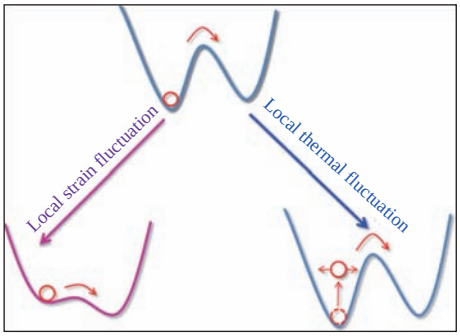


图 27 非晶态在能量谷底间跃迁的两种模式示意图

Fig. 27. Two methods of the transition between two energy basins.

2.3.1 温度场响应

在温度场下, 非晶体系的响应主要表现为对应于结构重排的弛豫行为和对应于声子模式的粒子在平衡位置附近的热振动. 对于平衡态的液体, 其组成粒子处以较高的动能状态可以实现组态的各态遍历; 当温度降低, 粒子的动能也随之降低, 根据热力学统计模型, 粒子运动开始以协同运动的形式出现, 也就产生了过冷液体中的动力学不均匀性; 随着温度的降低, 协同重排(运动)区域的尺度逐渐增加, 结构弛豫激活能也随之增加, 即实现体系结构弛豫所需要翻越的能垒增高, 表现为T_g附近过冷液体的非简单指数弛豫; 当温度接近或低于玻璃转变温度后, 粒子的动能将很难翻越实现整体重排所需的激活能能垒, 体系可以看作是被束缚在一个较深的势阱中, 在有限的观察时间内, 将无法观测到各态遍历. 如图 28 所示, 多数粒子参与的低频整体激发行为(α弛豫)被冻结.

人们对非晶的介电损耗谱的研究 [67] 发现, 非晶在T_g以下依然存在高频的振动模式(图 29), 而这些振动模式对应于粒子的局域重排, 这类重排或者弛豫行为被认为是对应于是势能图景中近邻小能谷间的跃迁. 因而, 要理解非晶对温度场的这一类响应, 需要得到体系准确的能量势垒图景. 借助分子动力学模拟(MD)和激活-弛豫技术(activation-relaxation technique, ART), 人们已经尝试对非晶体系的势能图景的形貌进行研究.

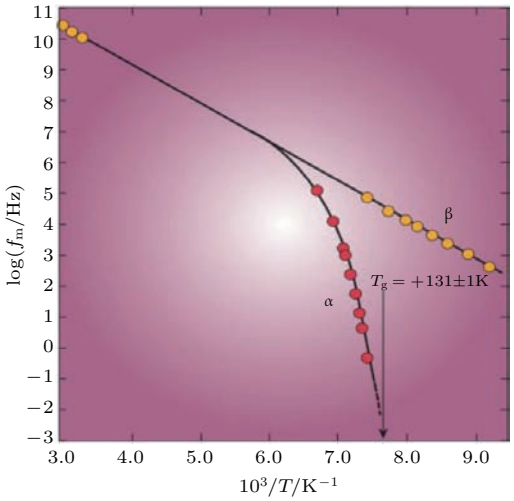


图 28 非晶形成液体体系中 α 弛豫和 β 弛豫随温度的变化关系 高温时只有一种弛豫机理, 随着温度降低会发生退耦合, 非线性的 α 弛豫会在 T_g 温度以下变得无法观测到 [66]

Fig. 28. α relaxation and β relaxation in glass forming liquids [66].

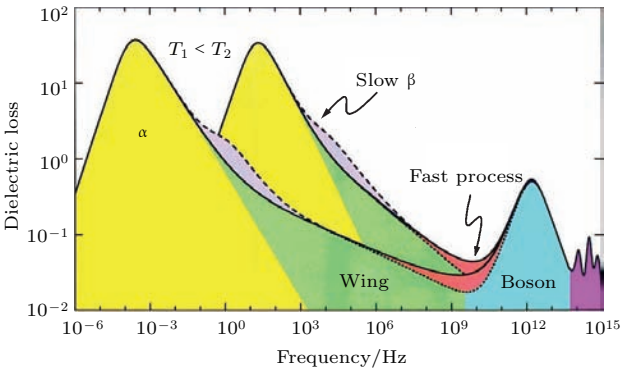


图 29 极宽的频率范围内玻璃形成材料中介电损耗谱的示意图 两条曲线分别代表不同的温度; 不同的特征分别用不同的颜色表示, 黄色代表 α 弛豫, 灰色代表 β 弛豫, 绿色代表过剩尾, 蓝色代表玻色峰 [67]

Fig. 29. The dielectric loss spectrum of glass forming materials [67].

Fan 等 [68] 在对 CuZr 模型非晶合金的 ART 模拟中给出了其势能图景局域形貌的物理特征. 如图 30 所示, 局域激活能垒 E_a 和原子最大局域位移之间满足 $E_a \propto d^2$ 的关系, 表明势能阱的局域形貌可以用简谐模型来描述. 更重要的是, 其激活能呈现为较离散的分布, 表明非晶合金中局域激活的能垒分布是不均匀的.

因而, 如不考虑原子之间的协同运动, 在某一温度 T 下, 局域原子的激活概率 $f = f_0 \exp[-E_a/(k_B T)]$ 是不相同的, 即表现为非晶局域结构对温度场的响应是不均匀的. 当然, 非晶中原子的运动都表现出一定的协同性, 使得非晶合金中的低温弛豫现象变得异常复杂, 如 Luo 等 [69] 最近发现了非晶中低温弛豫的分离现象, 表明在非晶中存在着多种不同类型的弛豫模式 (图 31), 其具体的微观物理机理仍待进一步的研究.

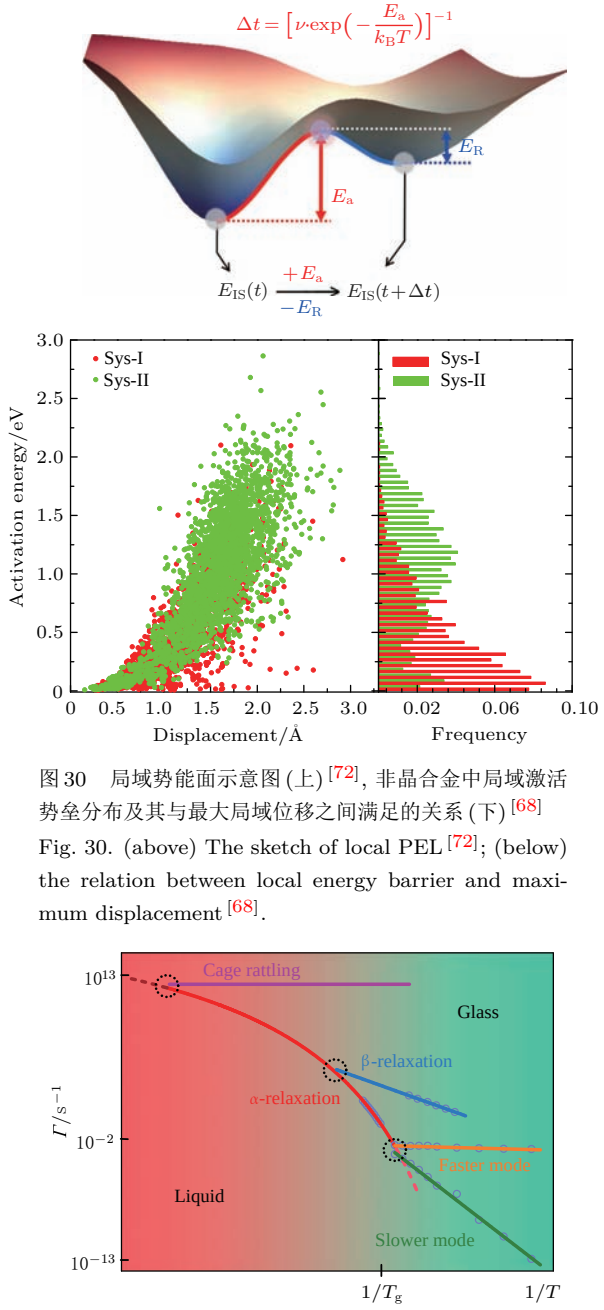


图 30 局域势能面示意图 (上) [72], 非晶合金中局域激活势垒分布及其与最大局域位移之间满足的关系 (下) [68]

Fig. 30. (above) The sketch of local PEL [72]; (below) the relation between local energy barrier and maximum displacement [68].

图 31 非晶合金中低温弛豫的分离现象, 表明非晶合金在低温时存在着多种弛豫模式 [69]

Fig. 31. The decoupling of low temperature relaxation in metallic glasses [69].

观察非晶的介电损耗谱时, 会发现在高频区域 ($\sim 10^{12}$ Hz) 会出现很强的损耗峰; 进一步的研究发现不同于相对低频的损耗峰, 该损耗峰起源于非晶体系中粒子在平衡位置的热振动, 即声子振动模式. 随后, 人们通过低温比热测量、拉曼散射和非弹

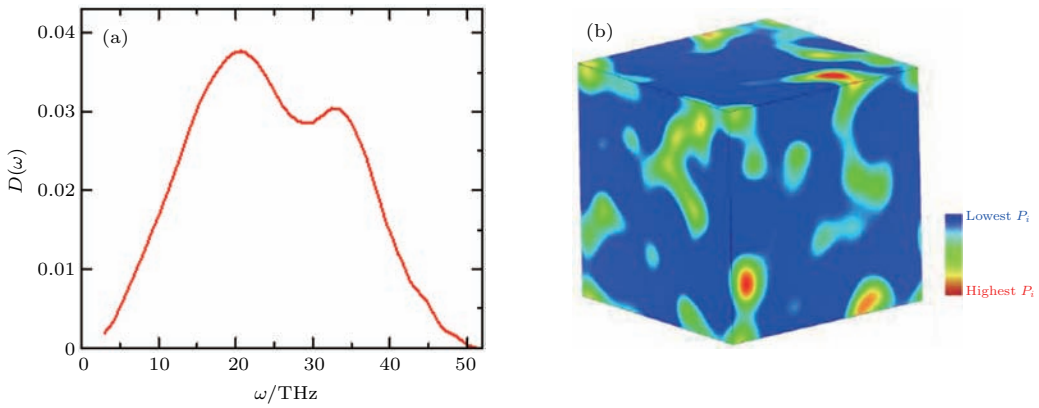


图 32 CuZr 非晶合金模型体系的声子态密度 $g(E)/E^2$, 在低频时呈现出明显的玻色峰, 表明在非晶合金中存在着大量超出德拜模型预期的低频振动模式 (软模)(a), 非晶合金中对应于软模的软点分布 (b)

Fig. 32. The calculatedphonon DOS (a) and the distribution of soft modes of CuZr metallic glass (b).

性中子散射等实验手段观察到了非晶体系在低温时超出德拜模型预期的过剩振动态密度 (vibrational density of states), 即玻色峰 (boson peak). 图 32 为 CuZr 非晶合金模型体系的声子态密度 $g(E)/E^2$, 在低频区域呈现出明显的玻色峰, 表明在非晶合金中存在着大量超出德拜模型预期的低频振动模式 (软模). 通过对低频振动模的本征振动矢量的分析发现, 不同于晶体中的声子振动模式是起源于晶格的集体激发行为, 低频模式主要来自某些局域原子的贡献. 通过引入低频模式参与度 P_i [70] 的概念可以得到非晶各区域对低频声子模式贡献的差异, 如图 32 所示, 可看出这些区域的分布是不均匀的. 这些区域的不均匀分布与非晶体系的势能图景形貌的复杂性有密切的关系, 也表明了非晶中热振动响应的不均匀性. 由于与软模密切相关的玻色峰存在于所有的玻璃态物质中, 即便是在弛豫了几千万年的玻璃态琥珀中仍然存在玻色峰 [71], 因而玻色峰被认为是非晶态物质的一个本征性质而受到广泛的关注和研究, 将在下面的章节中进行讨论.

由于势能阱的局域形貌可以用简谐模型来描述, 低频振动模所对应的势能阱较为平缓且能垒相对较低. 因而, 对低频模贡献较大的区域的原子也相对较容易越过势垒而发生局域重排, 表明非晶对温度场响应的两类模式: 热振动和局域重排是有密切关联的.

非晶体系对温度场响应的本质可以描述为一些局域原子因热能 (动能) 的驱动在势能图景的局域势能阱中振动或局域势能阱之间跃迁, 呈现出非晶对温度场响应的不均匀性. 显然, 局域势能阱之间的跃迁包含着一个激活过程和一个弛豫过程 (图 30), 可对应于非晶的年轻化和老化, Fan 等 [72] 在最近的研究中发现, 基于跃迁事件所包含的激活过程和弛豫过程的退耦合关系可以很好地理解非晶体系在热扫描过程中所表现出的热滞后现象 (图 33).

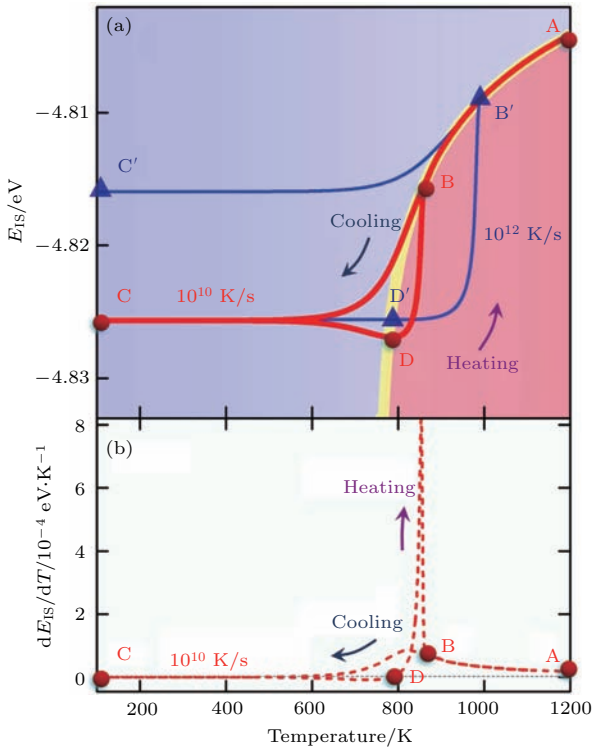


图 33 基于非晶合金中局域能谷间跃迁事件所包含的激活过程和弛豫过程的退耦合关系模型, 有助于理解非晶体系在热扫描过程中所表现出的热滞后现象 [72]

Fig. 33. The activation and relaxation processes of the transition events in metallic glass [72].

由于非晶体系势能图景形貌的复杂性和多样性, 也使得非晶合金对温度场的响应蕴含着丰富的

内容, 等待着人们去挖掘. 此外, 也正是由于非晶合金对温度场响应的丰富内涵, 使得人们能够利用温度场, 如退火、冷热循环等来调节不均匀性, 进而实现对其性能的调控, 具体内容将在后面的章节中讨论.

2.3.2 应力场响应

材料对应力场的响应模式决定了它的形变及其断裂模式. 通常情况下非晶合金看起来与其他固体没有任何区别, 但在应力场下, 其原子响应方式和规律完全不同于晶态固体. 晶体对应力场的响应主要表现为滑移能量较低的缺陷 (如位错, 孪晶) 的产生和运动 (图 34). 非晶合金没有类似于晶体的位错等缺陷的存在, 其对应力场的响应与温度、应变率、加载方式密切相关. 在不同的温度和应变率下, 非晶合金表现出不同的响应模式. 高温、低应变率下, 非晶合金表现为宏观的均匀塑性形变 (黏性流动); 而在低温或者高应变率的条件下, 非晶合金对应力场响应的宏观表现为局限于纳米尺度的剪切流变 (见图 34), 呈现了非晶合金对应力场响应的不均匀性. 本小节将重点关注非晶合金对应力场的不均匀响应.

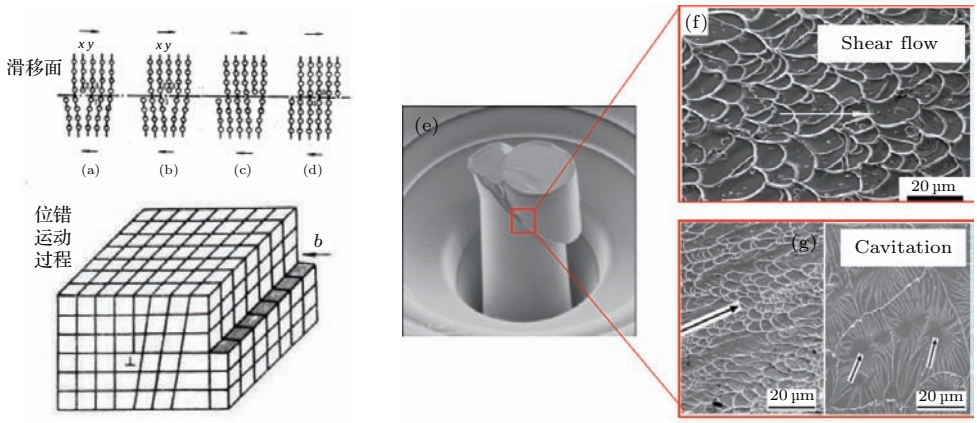


图 34 晶体结构对应力场的响应 (左); 非晶合金的剪切形变及其滑移面的形貌特征: 流变和孔穴现象 (右)

Fig. 34. Difference between the mechanical responses of crystal and metallic glass.

人们在观察剪切滑移面时, 总可以看到流变的痕迹 (图 34), 也就是说剪切带的形成、滑移与流变现象密切相关. 以前人们普遍认为剪切带形成和滑移必须有结构缺陷和局域温度升高的参与. Greer 等 [73] 通过剪切带附近锡溶化现象 (图 35) 给出了剪切流变过程中局域温度升高的直接证据, 但局域温度的升高究竟是剪切流变产生的原因还是剪切流变带来的结果却不是很清楚.

基于分子动力学模拟, Guan 等 [74] 得到了非晶合金体系在温度应力空间中关于黏度的相图 (图 36). 当以黏度来表征体系的状态时, 即以体系在应力下玻璃转变时的黏度定义玻璃转变的临界黏度, 可以将相空间划分为玻璃态区域和液态/流变区域. 通过这一相图可以清晰地看到, 要使得非晶体系达到流变状态至少有 3 类方法: 1) 应力不变, 升高温度; 2) 温度不变, 增加应力; 3) 同时改变温度和应力. 因而可以得到两个重要的结论: 1) 非晶在单纯的应力场下也可以产生流变响应; 2) 局域温度的升高并不是剪切流变产生的必要条件, 而可能只是应力释放时的一种表象.

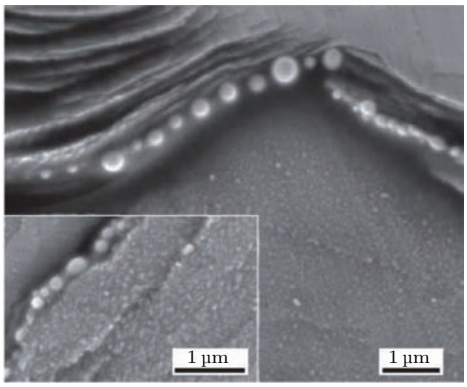


图 35 非晶合金剪切滑移面附近锡熔化的痕迹, 表明了局域温度的升高 [73]

Fig. 35. The evidence of local temperature increases due to the shear deformation of metallic glass [73].

此外, 在观察非晶合金材料剪切滑移面的过程中, 人们还发现在这些流变迹象中还普遍留有孔穴存在的痕迹 [75] (图 34). 排除了材料本身存在着孔穴缺陷的因素, 表明在非晶合金对应力场产生流变

响应的过程中, 总伴随着孔穴的生成, 因而孔穴现象也是非晶对应力场响应的一种方式. Guan 等[76]基于分子动力学模拟, 直接得到了非晶合金体系中孔穴生成所需激活能和膨胀应变场之间的定量关系(图37); 并结合经典形核理论, 指出非晶合金体系在应力场下孔穴现象的物理本质是纳米尺度上的经典形核行为.

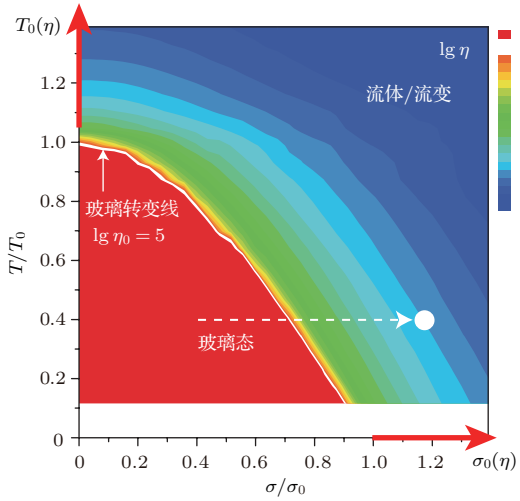


图36 非晶合金在温度应力空间的相图, 由黏度定义了非晶合金的玻璃态和流变态[74]

Fig. 36. The counter plot of viscosity as a function of temperature and stress of metallic glasses[74].

在模拟中还发现: 1) 在一定的条件下, 孔穴形核的位置并不是随机的, 表明非晶合金对应变场的孔穴响应是不均匀的, 而形核位置与局域结构或环境的关系是一个很有意义的研究课题; 2) 研究长时间未产生孔穴响应的系统时发现, 体系在应变/应力加载保持的过程中已经发生了局域原子重排(图38), 这表明孔穴响应和另外一种响应模式之间的竞争关系, 而这种响应模式就是非晶合金在应力加载下的本征响应模式: 局域原子重排的激活.

分子动力学模拟是目前在原子尺度上研究非晶中局域原子重排的最有效的方法之一. 为了在数值上定量地反映局域原子的重排, Falk 等[77]定义了非仿射形变参量来表示原子的局域环境在外场作用下偏离仿射形变的程度——非仿射形变量越大, 表示局域原子重排或塑性形变越明显. 基于分子动力学模拟和非仿射形变的分析, 可以发现即便在非晶应力-应变曲线的线性阶段, 体系中已经存在着大量的非仿射形变区域[78], 且这些区域的尺度为纳米尺度且分布是不均匀的(图39), 表明非晶合金在外力作用下原子的响应在纳米尺度上是不均匀的.

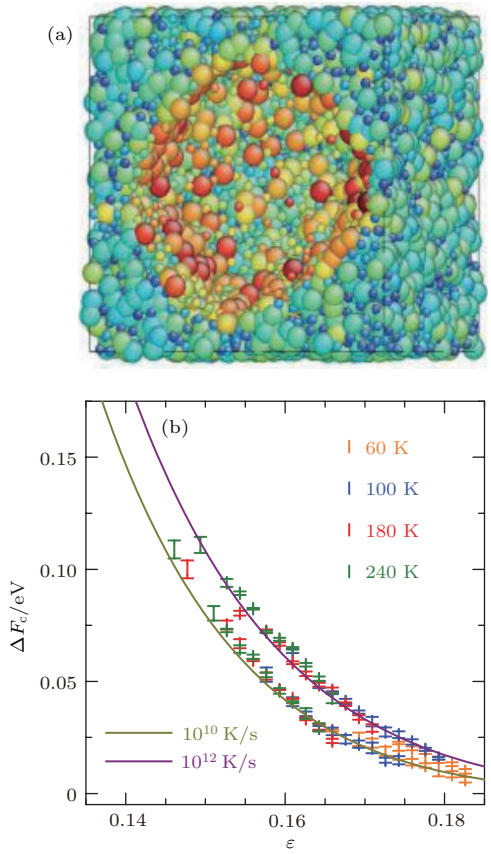


图37 基于分子动力学模拟得到的非晶合金中的孔穴, 颜色表示势能的高低, 红色代表高势能 (a); 孔穴行核激活能和体膨胀应变之间的关系, 曲线为基于经典行核理论的拟合曲线 (b)[76]

Fig. 37. Behaviors of cavitation in metallic glasses[76].

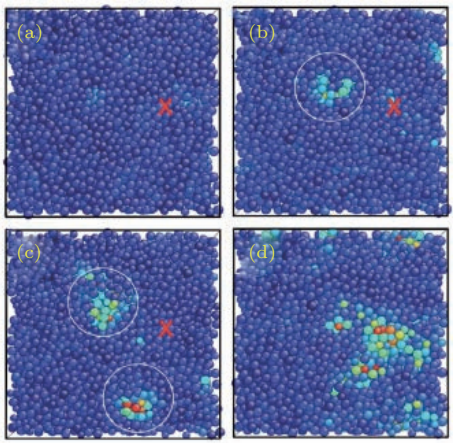


图38 非晶合金中孔穴行核前的局域结构重排现象[76]

Fig. 38. The local structure rearrangement before cavitation in metallic glass[76].

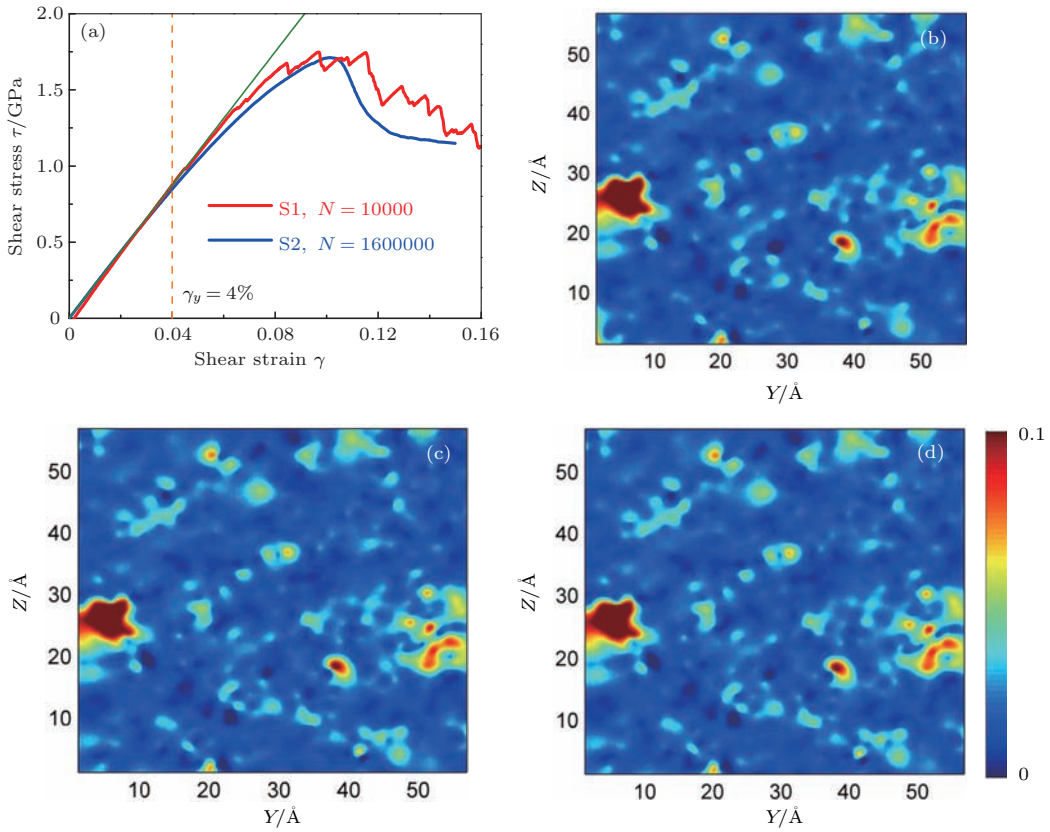


图 39 非晶合金应力-应变曲线及其在弹性区间原子局域响应的不均匀分布 [78]

Fig. 39. Strain-stress curve and the mechanical response heterogeneity of metallic glass [78].

Liu 等 [10] 利用动态原子探针方法, 从实验角度直观地给出了非晶合金对力学响应的不均匀性 (图 40), 验证了理论模型和计算模拟对非晶合金力学响应的理解. 这类响应体现了原子在纳米尺度空间上的一种集体运动模式——能够承载剪切形变的原子团局部重排, 被认为是非晶合金塑性变形的基本单元.

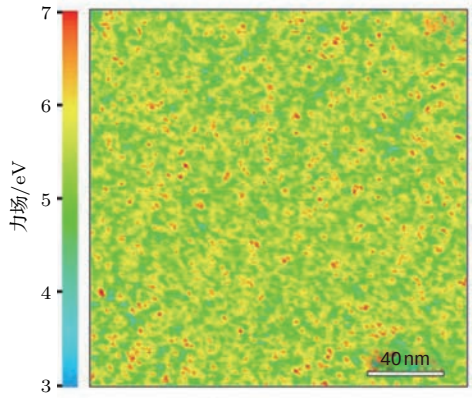


图 40 利用动态原子探针方法探测到的非晶合金表面对力场响应的局域不均匀性 [10]

Fig. 40. Direct evidence of mechanical response heterogeneity on the surface of metallic glass [10].

为了理解非晶合金对应力场的响应模式, 人们提出了很多模型, 其中两种微观模型 (如图 41 所示) 较广泛地被接受: 一是 Spaepen [79] 提出的以单原子跃迁为基础的“自由体积 (free volume) 涨落”模型; 第二类是 Argon 等 [80] 提出的以原子团簇协作剪切运动为基础的“剪切转变区”(shear transformation zone, STZ) 模型. 自由体积涨落模型认为非晶合金的塑性形变是通过局部单个原子的跃迁来实现的, 类似于原子的扩散. 而剪切变形区模型 (shear transformation zone, STZ) 及在此基础上由 Johnson 和 Samwer [81] 考虑了 STZ 激活所需的能量和切变之间的关联, 提出的协作剪切模型 (cooperative shear model), 认为非晶合金的塑性流动是由非晶中基本的流动单元来承载的—— 这些基本单元是原子团簇或集团而不是单个原子或自由体积. 这两类模型的具体理论内涵和研究进展, 请参阅相关文献 [3,82,83]. 本文重点关注这些理论模型中激活单元——自由体积或 STZ 的共性——激活能垒及其激活区域空间分布的不均匀性.

无论是自由体积的激活还是 STZ 的激活, 都是原子或原子团在外力场的作用下发生非弹性的响

应, 从能量势垒 (potential energy landscape, PEL) 的一个能量态演化到另外一个能量态, 这一过程需要跨越一个势垒, 即自由体积或STZ 的运动需要一定的激活能, 对于STZ这类多原子协同运动而言, 还需要一定的激活体积. 从非晶的PEL 的特征来看, 激活能的能垒分布是离散的, 且其激活区域的空间分布也是不均匀的. 以上两种模型都是建立在平均场基础上的理论, 虽然非晶合金在宏观尺度上是均匀的, 但由于其基本激活单元的不均匀性特征, 使得这些没有考虑基本激活单元之间相互作用的理论模型不能很好地解释如锯齿流变行为、断裂行为等非晶合金中普遍存在的力学行为. 利用分子动力学模拟, 可以观察到非晶中激活单元的相互作用、发生自组织、产生逾渗、形成剪切带 (图 42) 的过程 [84].

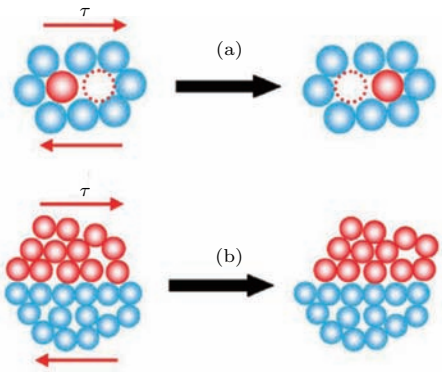


图 41 自由体积 (a) 与剪切转变区 (b) 示意图 [83]

Fig. 41. The sketch of (a) free volume and (b) shear transformation zone [83].

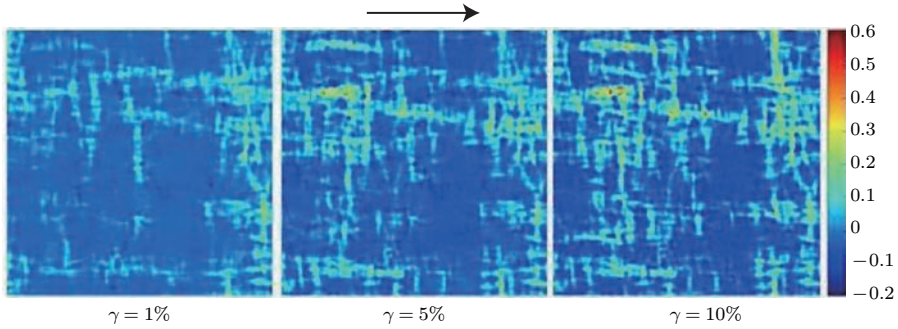


图 42 基于模拟得到的非晶中 STZs 相互作用, 发生自组织、产生愈渗、形成剪切带的过程 [84]

Fig. 42. The formation process of shear band in metallic glass based on computational simulations [84].

因而, 考虑这些不均匀分布的激活单元的特征及其相互作用, 对更好地理解非晶合金在外力场下的响应行为有着重要的作用. 通过实验 [85] 和模拟 [78] 来研究激活单元的详细过程, 探索激活单元的形状、大小、空间分布、激活机理及其相互作用是目前非晶合金对应力场响应行为研究的热点.

2.3.3 温度场和应力场的耦合

一般意义上而言, 非晶对外场的响应可以看作是其PEL 上的对应状态之间的跃迁, 由于PEL 形貌的复杂性和多样性, 决定了其激活能垒和激活区域分布的不均匀性, 而如何定量地描述这些激活单元的特征及其与物性的关联是当前面临的挑战之一. 此外, 在现实世界里, 多场耦合的环境随处可见, 其中温度场和应力场同时存在的环境是最普遍的, 因而在研究非晶合金对外场的实际响应时, 需要考虑温度和应力的耦合作用. Luo 等 [86] 在运用动态力学分析 (DMA) 方法 [87] 研究非晶合金的低温弛豫行为时 (图 43), 就是利用温度对非晶合金的动态力学响应的影响来探测体系中的弛豫特征. Luo 等 [69] 观察到了温度对应力弛豫的影响 (图 44), 并给出非晶合金中存在多种弛豫模式的实验证据. Zhao 等 [88,90] 研究了确定温度下应变大小对非晶弛豫行为的影响 (图 45).

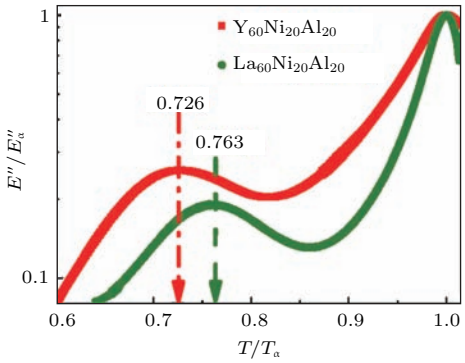


图 43 La 基和 Y 基金属玻璃动态力学弛豫谱, 两种金属玻璃均有明显的 β 弛豫 [86]

Fig. 43. Temperature dependence of loss modulus for La- and Y- based metallic glasses [86].

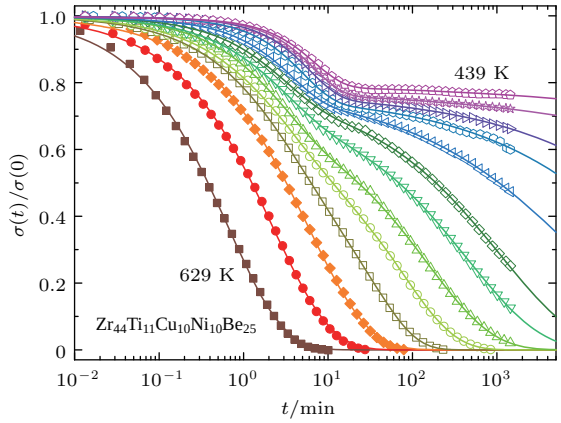


图 44 非晶合金体系应力弛豫行为随温度变化的关系 [69]

Fig. 44. Temperature dependence of strain-relaxation behaviors of metallic glass [69].

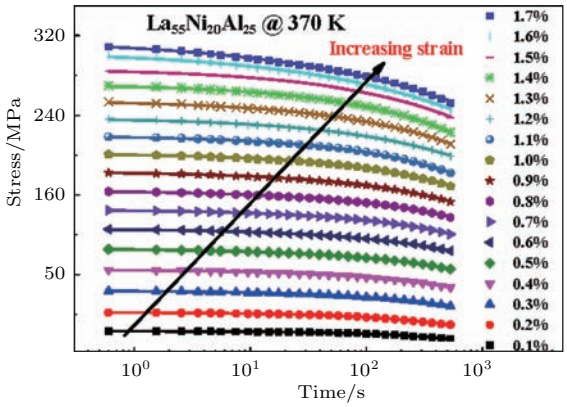


图 45 非晶合金体系应力弛豫行为随应变变化的关系 [88,89]

Fig. 45. The strain dependence of strain-relaxation behaviors of metallic glass [88,89].

利用分子动力学模拟, Wang 等 [90] 从原子尺度上直观地给出了在动态力学加载条件下激活区域随温度变化的规律 (图 46), 表明温度对非晶合金应力场响应的不均匀性有着重要的影响.

Wu 等 [91] 得到了在同一温度下, 随着应变场的增加, 非晶合金中的激活区域从局域激活向逾渗演化的原子尺度图像 (图 47). 非晶对温度场和应力场响应的耦合, 在一定程度上暗示了温度场下的玻璃转变和应力场下的剪切形变之间的密切关联.

Guan 等 [74] 在非晶合金模型体系中给出了在剪切流变过程中温度和应力之间的耦合关系 (图 48), 指出非晶合金在应力场下产生剪切形变的物理本质可能就是应力所导致的玻璃转变行为. 因而, 如何建立完备的非晶合金在耦合场下响应的理论和模型是当前非晶研究的重大挑战之一.

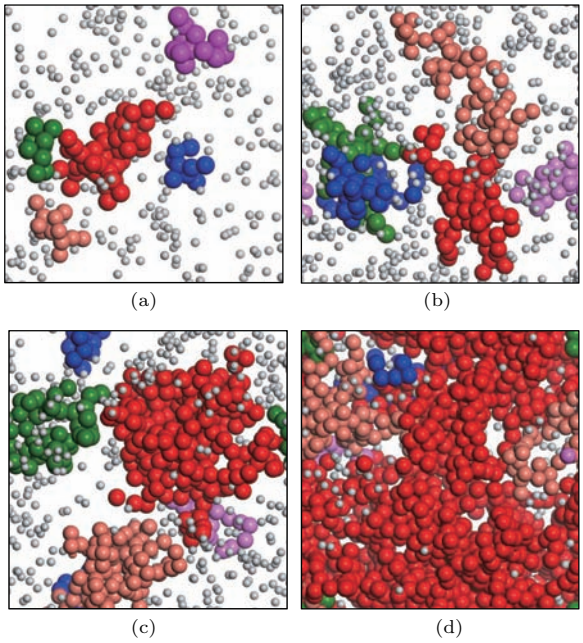


图 46 非晶合金在动态力学加载条件下激活区域随温度变化的原子尺度图像 [90]

Fig. 46. Temperature dependence of activation regions of metallic glass during DMA process [90].

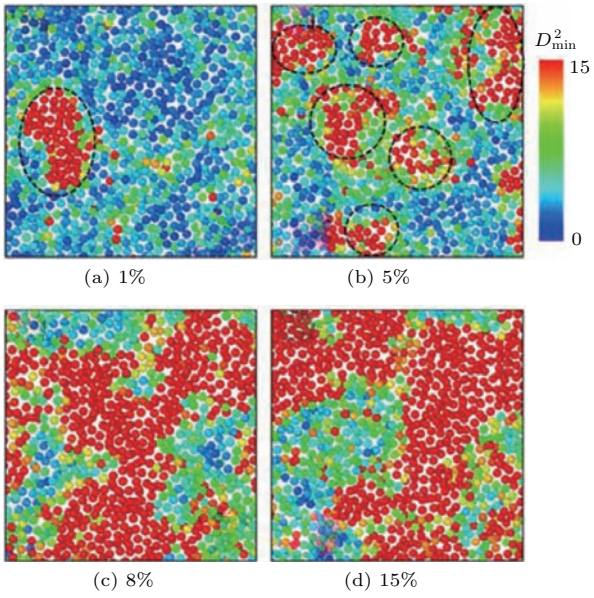


图 47 非晶合金在不同应变场下激活区域从局域激活向逾渗演化的原子尺度图像, 红色可以定义为激活区域 [91]

Fig. 47. The applied-strain dependence of activation regions of metallic glass [91].

此外, 需要指出的是, 非晶中的激活单元并不是非晶态材料的结构缺陷, 这与晶体中的位错不一样, 位错既是塑性变形运动的载体, 也是静态的缺陷结构; 而非晶中的激活单元只是塑性流变运动的载体, 它是通过激活响应来定义的, 并不是静态的结构缺陷. 但是, 这并不是意味着非晶中的动态激活单元与非晶的静态结构无关. 大量实验证明非

晶中的动态激活单元的激发和非晶合金的非均匀性密切相关[3,78,85]. 因而, 建立非晶中静态不均匀性和动态不均匀性之间的关联, 将有助于从新的视角来理解非晶中的激活单元的特征和响应机理[78], 进而探索非晶和玻璃转变的本质, 这也是当前非晶合金研究的焦点问题和挑战.

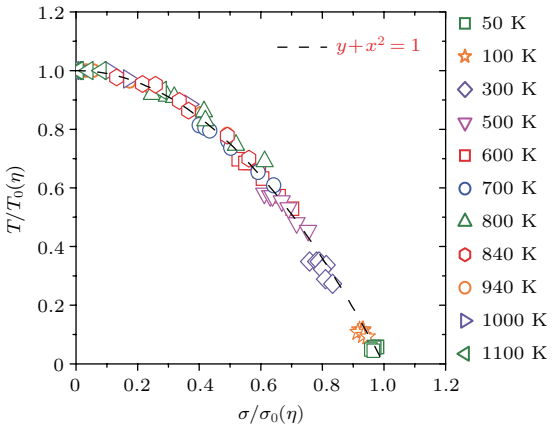


图 48 非晶合金剪切流变过程中温度和应力之间的耦合关系[74]

Fig. 48. The coupling between temperature and stress during the shear flow process of metallic glass[74].

3 非晶合金中不均匀性的调控及其应用

自 20 世纪 20 年代, 人们意识到晶体中存在缺陷并最终被实验所验证, 随后科学家们发现晶体的诸多性质都与缺陷的特征, 如形式、密度、演化及相互作用等有着密切的关系, 并建立了基于缺陷的相关理论, 进而指导人们通过调节缺陷的特征, 如浓度、类型及演化方式等来调控晶体材料的物性, 被称之为“缺陷工程”. 对于晶体而言, 有理想晶格及其元素占位作为参考, 因而晶体中的缺陷可以被当作是结构缺陷, 能够被实验手段直接观测到; 而对于非晶体系, 基于当前人们的认知, 尚找不到理想非晶结构来明确地定义非晶体系中的结构缺陷, 因而建立非晶合金中基于传统意义上的结构缺陷特征、演化及其与性能关系的理论在目前看来是不太现实的. 近来的研究表明, 不均匀性是非晶体系的本征属性, 并与材料的诸多性能有着密切的关联[6−12,92,93]. 因而, 可以将不均匀性, 如结构不均匀性、动态响应不均匀性等作为非晶合金材料物性的载体, 通过调节这些不均匀性, 来实现对其物性的优化与设计[94−97]. 本节将介绍非晶合金中不均匀性的主要调节手段及其在物性优化与设计方面的应用.

3.1 非晶合金中不均匀性的调控

基于能量势垒理论, 人们认为不同条件下形成的非晶态对应势能图景中的不同山谷; 而由空间构型确定的每一个山谷, 其基本特征, 如能量、形貌及周围环境等决定了该非晶态的结构演化特征与物性. 因而, 运用不同的手段调控非晶态的结构和物性, 从本质上说就是利用外场驱使非晶体系在不同的山谷间演化, 从而得到位于不同势能谷底的非晶态. 由于非晶属于非平衡态物质, 所以随着时间的流逝会伴随着本征的结构弛豫和相应的物性演化, 即所谓的老化现象; 通过合理地利用外场, 可以实现对其本征弛豫行为(老化过程)的加速, 也可以实现本征弛豫过程的逆过程——年轻化(图 49). 基于第 2 节的讨论, 利用外场对非晶合金中不均匀性的进行调控的主要手段可以分为温度场调控和外力场调控. 还可以通过改变非晶体系的边界条件(形貌特征), 如改变维度、尺度、引入表面缺陷等来实现对非晶合金不均匀性的调节, 进而影响其物性. 此外, 通过有目的地设计复合相材料, 如引入晶体相、非晶相等, 也是当前对非晶合金中不均匀性进行调节的有效手段.

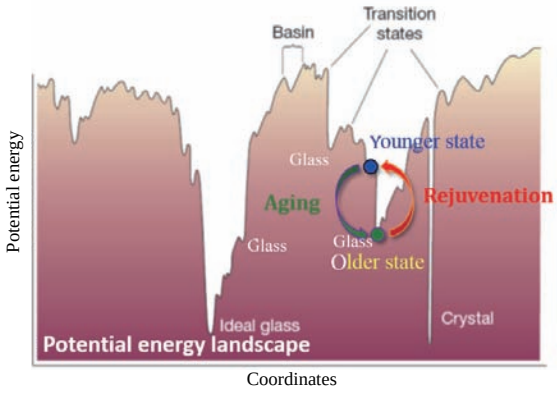


图 49 能量势垒及老化与年轻化过程的示意图

Fig. 49. The aging and rejuvenation process on PEL.

3.1.1 温度场

利用温度场效应来改变非晶合金中的不均匀性是最常用的一种调节手段. 人们可以通过改变冷却速率、退火等方式改变材料的物性, 其本质就是调节非晶体系在某一温度区间的等待时间, 使得体系可以在热涨落的驱使下, 在能量谷底之间跃迁,

进而完成结构弛豫直至体系达到相应的平衡态. 非晶合金是采用现代快速凝固冶金技术制备的, 其形成的玻璃的状态与降温速率 (图 50) 有直接的关系 [98]. 在较快的降温速率下, 过冷液体在较高的温度下也很难达到平衡态而发生玻璃转变形成玻璃. 因此, 其被冻结的状态是较高温度下过冷液体的状态, 即降温 T_g 高, 形成的玻璃对应的能量状态也较高. 而较低的冷却速率使得过冷液体可以在较低的温度下达到平衡状态, 进而得到较低的降温 T_g 和对应的较低能量状态的玻璃.

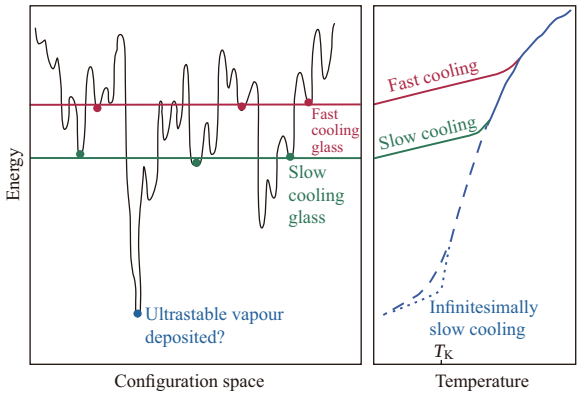


图 50 通过能量势垒图说明不同冷却速率可以得到不同结构构型和能态的非晶态 [98]

Fig. 50. Cooling rate dependence of structures and energy states of glassy materials [98].

显然, 被冻结的不同温度 (降温 T_g) 下的过冷液体, 其本征不均匀性特征是不相同的, 因而不同冷却速率下制备的非晶合金也将表现出不同的不均匀性属性. Cheng 等 [99] 计算模拟研究了不同冷却速率下 CuZr 体系中以铜原子为中心的二十面体的含量随冷却速率变化的规律 (图 51), 表明非晶合金中表现为短程序的局域结构不均匀性可以通过改变冷却速率来调控. 而短程序的变化也将带来非晶合金中结构中程序的改变, 但目前仍然没有好的方式来表征其结构的中程序.

伴随着结构不均匀性的改变, 冷却速率也影响非晶合金的动态不均匀性. 如图 52 所示, 不同冷却速率下得到的非晶合金对应力场的响应模式也有很大的差异, 表明可以通过改变冷却速率来实现对非晶合金的动态不均匀性的调节.

Zhao 等 [100] 发现对应于不同等效冷却速率的非晶合金样品表现出不同的低温弛豫特性, 反映了动态不均匀性与冷却速率之间的关联 (图 53), 进一步表明可以利用冷却速率调节非晶合金的动态不均匀性.

由于非晶体系的非平衡态特性, 其在转变成“理想非晶”之前, 即便在极低温 [101] 或极低的能量状态 [102] 下, 其局域弛豫行为也是存在的 (图 54). 也正是因为非晶合金中的本征低温弛豫行为, 使得人们可以利用在低于 T_g 的温度进行退火保温的方式来调节其不均匀性.

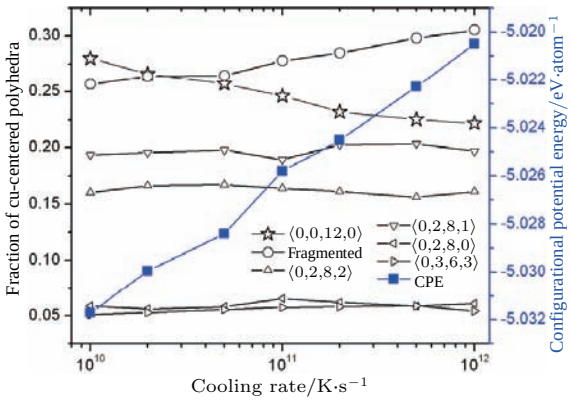


图 51 不同冷却速率得到的非晶合金的势能和局域结构不均匀性 (局域团簇特征) 的差异 [99]

Fig. 51. Cooling rate dependence of potential energy and local structural heterogeneity of metallic glasses [99].

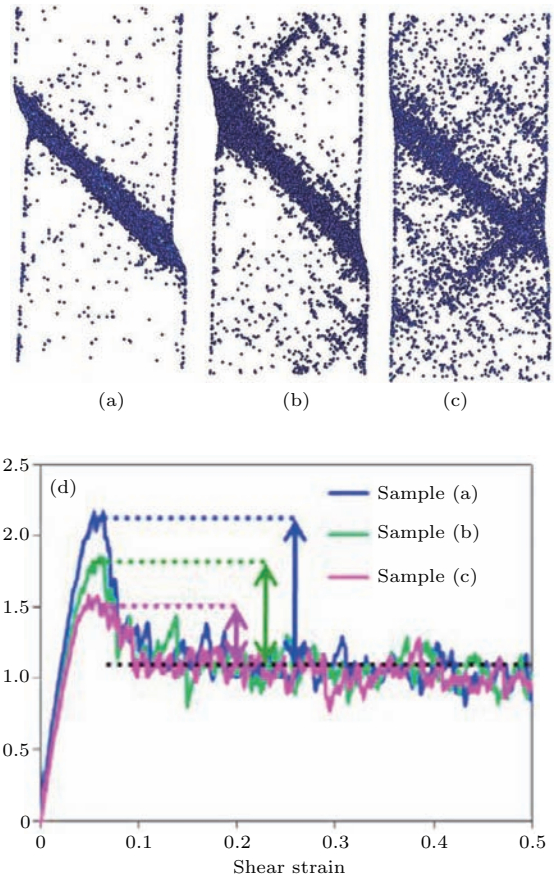


图 52 不同冷却速率得到的非晶合金在应变场下动态响应不均匀性的差异 [99]

Fig. 52. Cooling rate dependence of heterogeneous mechanical responses of metallic glasses [99].

由于低温弛豫行为的特征和相应的温度有着直接的关联(图 46), 因而在不同的退火温度下退火对不均匀性的改变和效率是不相同的. Wang 等[103]发现在不同的温度下退火对非晶合金体系状态的影响是不同的, 存在对体系焓改变最有效率的退火温度, 大约是 $0.85T_{\rm g}$ (图 55); 而接近 $0.85T_{\rm g}$ 附近的退火处理[3]也是目前被广泛采用的调节非晶合金不均匀性及其相关物性的重要手段.

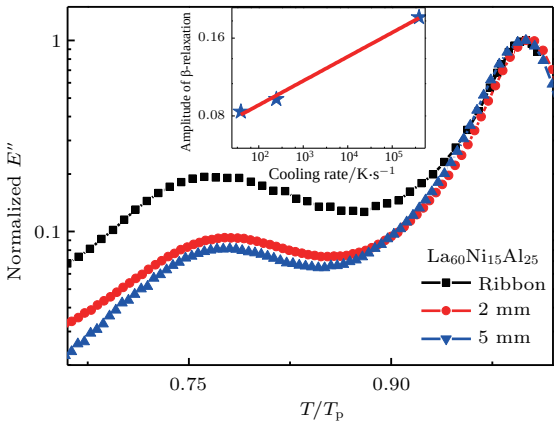


图 53 不同等效冷却速率的非晶合金样品的低温弛豫特性, 反映了动态不均匀性的差异[100]

Fig. 53. Cooling rate dependence of low-temperature relaxation behaviors of metallic glasses[100].

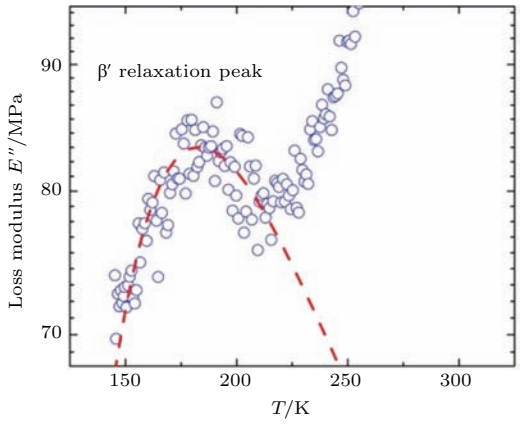


图 54 块体非晶合金中普遍存在的低温快 β 弛豫峰[101]

Fig. 54. Fast-beta relaxation peak of bulk metallic glasses[101].

利用低于 $T_{\rm g}$ 温度附近退火的方式, 在计算模拟中也可以高效地得到能量状态很低的非晶合金体系(图 56)[104], 为缩小实验和模拟中冷却速率的差异提供了可能的途经.

值得注意的是, 晶化现象是利用温度场下退火调节非晶合金不均匀性时经常会出现的现象, 这也给体系引入更广义的不均匀性, 即形成了非晶复合材料, 而这类复合材料中特殊的不均匀性也将对应于一些特殊的性能, 将在下面的章节中讨论.

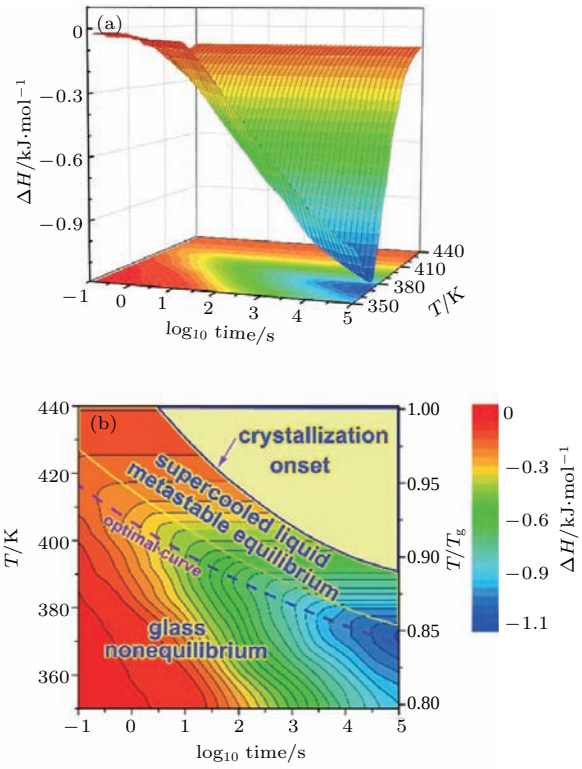


图 55 不同温度下退火时间对体系焓变化的影响[103]

Fig. 55. Annealing temperature and time dependence of enthalpy evolution of metallic glass[103].

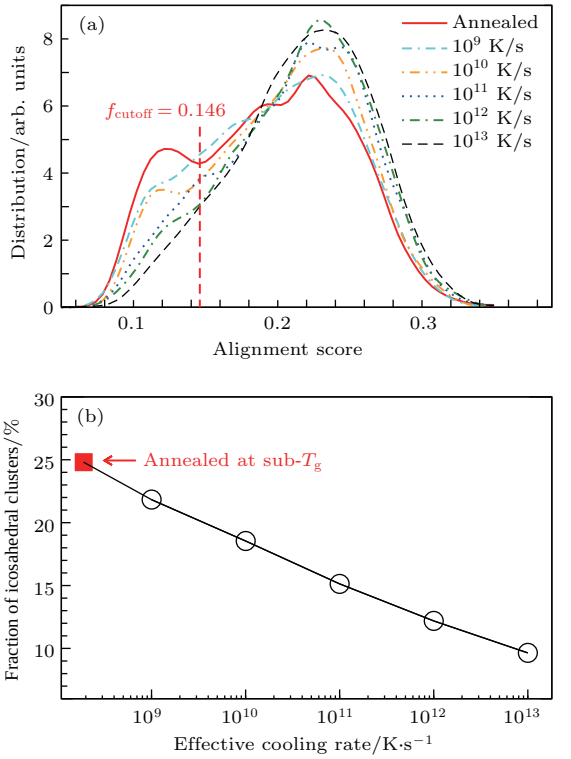


图 56 低于 $T_{\rm g}$ 温度附近退火对非晶合金局域结构不均匀性的影响[104]

Fig. 56. Sub-$T_{\rm g}$ annealing effect of atomic structure of metallic glass[104].

3.1.2 应力场

Liu和Nagel曾提出, 对一个阻塞系统(像玻璃、颗粒、泡沫等都无序非晶体系属于是阻塞系统), 改变温度、应力或者密度三种因素都能够使体系的特性, 如自由体积, 不均匀性等发生改变(图57), 进而产生Jamming现象. 随后人们在对应于玻璃转变的非晶合金中也发现了类似的力温等效性[74], 并发现体系的压强(密度)也是调节非晶合金体系特性的有效参量. 近几年来的经研究表明压强可以调节玻璃的密度及其微观结构, 甚至在某些特定体系中可以调节结晶行为或者实现一种非晶态到另一种非晶态的转变. Sheng等[106]发现压力导致的Ce基非晶合金中的非晶-非晶转变(图58), 表明通过改变压强可以有效地调节非晶合金的结构特征.

基于计算模拟, 人们可以更直观的给出体系压强(密度)对其结构及其不均匀性的影响. Ding等[107]利用分子动力学研究了CuZr体系中的特征局域原子团簇和压强之间的关系(图59), 指出了利用高压制备的(高密度)样品, 表征其短程序的二十面体团簇⟨0 0 12 0⟩的比例有显著提高, 表明其相应的结构不均匀性的变化. 该现象产生的根源是由于不同元素Zr或Cu的原子半径对压力的响应是不相同的, 使得局域有效原子半径比发生改变, 进而倾向于堆积形成对应的局域团簇, 而在Cu66Zr33体系中倾向于形成二十面体.

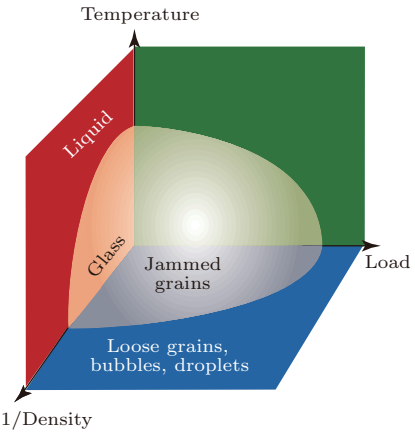


图57 阻塞体系的温度-应力-密度相图[105]

Fig. 57. Temperature-stress-density phase diagram of Jamming system[105].

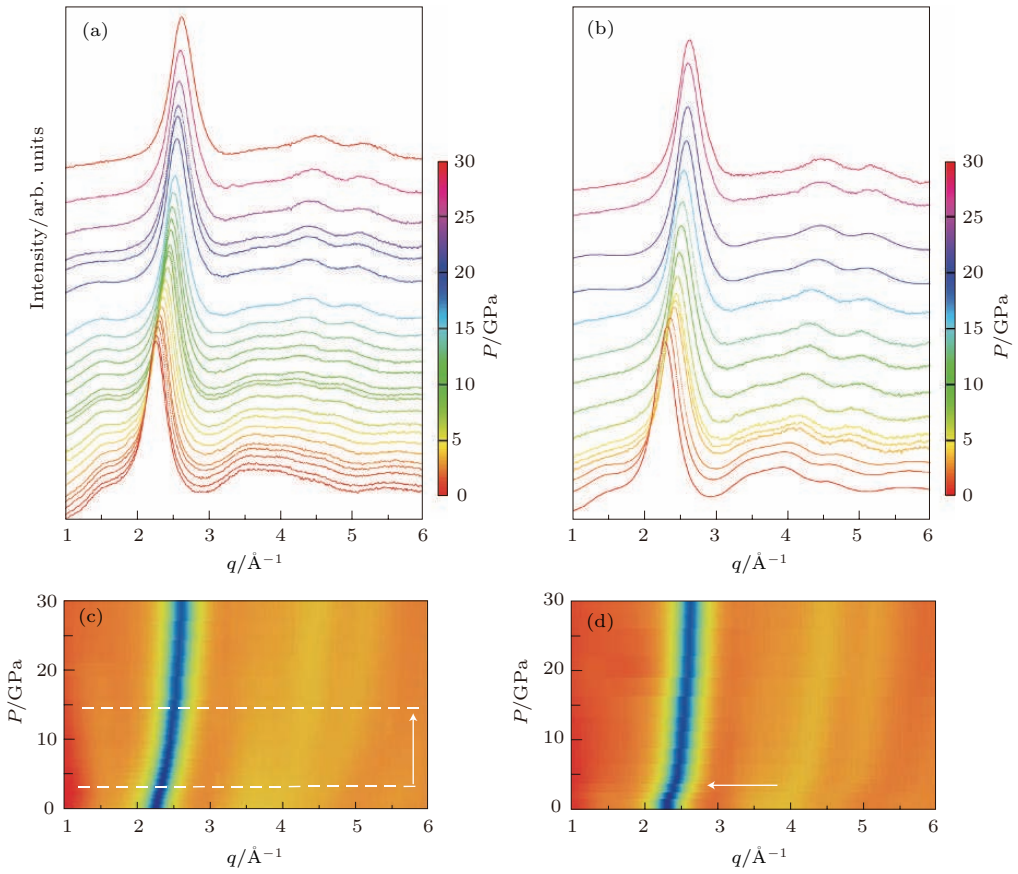


图58 高压下Ce基非晶合金的非晶态-非晶态相变[106]

Fig. 58. High pressure induced glass-glass transition of Ce-based metallic glass[106].

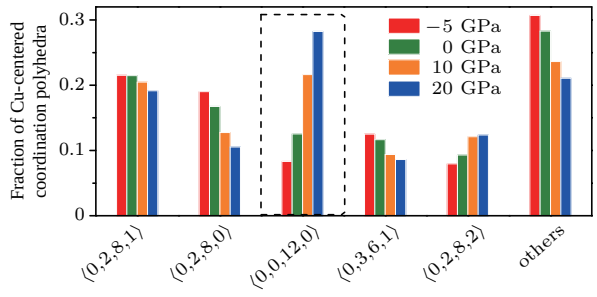


图 59 不同压强下制备的非晶合金中局域结构不均匀性(局域团簇分布)特征 [107]

Fig. 59. Pressure dependence of local structure heterogeneity of metallic glass [107].

然而, 虽然控制压强(图 59)和冷却速率(图 51)都可以使得非晶合金体系中的特征团簇如 CuZr 体系中的二十面体的比例增加, 但其对物性如能量状态、力学性能等的影响确是截然不同的. 如图 52, 降低冷却速率所带来的特征团簇的增加使得体系的强度增强, 而压强(密度)引起的特征团簇的增加反而使得体系的强度降低(图 60)[108]. 这一相反的变化趋势说明压强和温度场冷却速率对非晶合金中动态不均匀性的调节机理是不相同的, 这也是当前非晶合金研究中需要关注的重要问题之一.

Wang 等 [109] 通过对不同冷却速率和不同压力下制备的非晶合金体系的结构与低温弛豫行为的研究发现(图 61): 1) 压强和冷却速率均对非晶合金的结构(短程序)产生影响, 但压强对结构的影响远大于冷速; 2) 一般意义上说, 局域结构的不同将表现出不同的低温弛豫行为, 然而研究发现, 压强对低温弛豫行为的影响微乎其微, 而冷却速率成为影响金属玻璃中的低温弛豫行为的主要因素; 3) 通过对原子动态响应不均匀性的分析得到, 原子的动态响应不均匀性及其在空间分布的不均匀性和低温弛豫特性有着密切的关联. 基于这些发现, 可以得出以下重要的结论: 通过压强和冷却速率都可以对非晶合金体系的不均匀性进行调节, 但压强对结构(短程序)不均匀性的影响较大, 冷却速率对动态不均匀性的影响较大, 这表明目前用来表征结构不均匀性的短程序(局域原子团簇)和动态不均匀性之间是退耦合的.

Wang 等 [110] 利用高压下退火的方式研究了非晶合金的能量、密度及其波色峰(Boson peak)特性之间的关联, 也发现了密度(对应于结构)与玻色峰之间的反常关联, 进一步反映出目前我们对微观结构认识仅仅局限于对短程序的描述, 应该还不足以建立起非晶合金中物性与结构之间的准确关联. 因而, 如何引入合适的参量来有效地概括非晶合金结构不均匀性的主要信息, 如短程序、中程序及其关联等, 是建立精确描述非晶合金体系的理论框架的重大挑战.

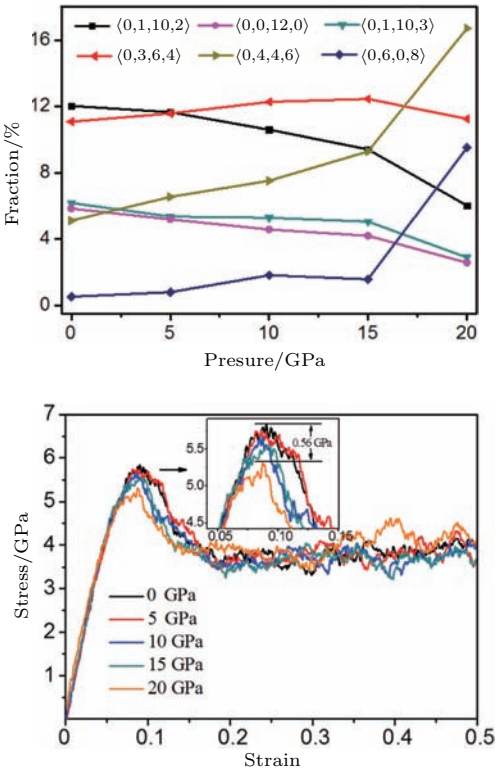


图 60 不同压强下制备的非晶合金局域结构不均匀性及其拉伸特性 [108]

Fig. 60. Pressure dependent atomic structure and related mechanical properties of metallic glass [108].

3.1.3 边界条件

晶态材料的表面或界面, 由于其对称性的破缺而产生了很多新奇的物性, 如界面超导、拓扑绝缘体、催化活性等, 形成了一个十分重要的研究领域——表面与界面科学 [111]. 非晶体系的自由表面或界面, 由于其边界条件的改变, 也有着和相应体相材料不一样的性质, 包括结构、动力学和力学响应特性等. 人们在对有机非晶体系的研究 [112] 中发现表面的扩散要比内部的扩散快 10^6 倍(图 62), 而这些动力学行为的差异必然会影响结构不均匀性及其相关特性. 因而, 引入自由表面或界面也可以看作是对非晶体系不均匀性的有效调节方式.

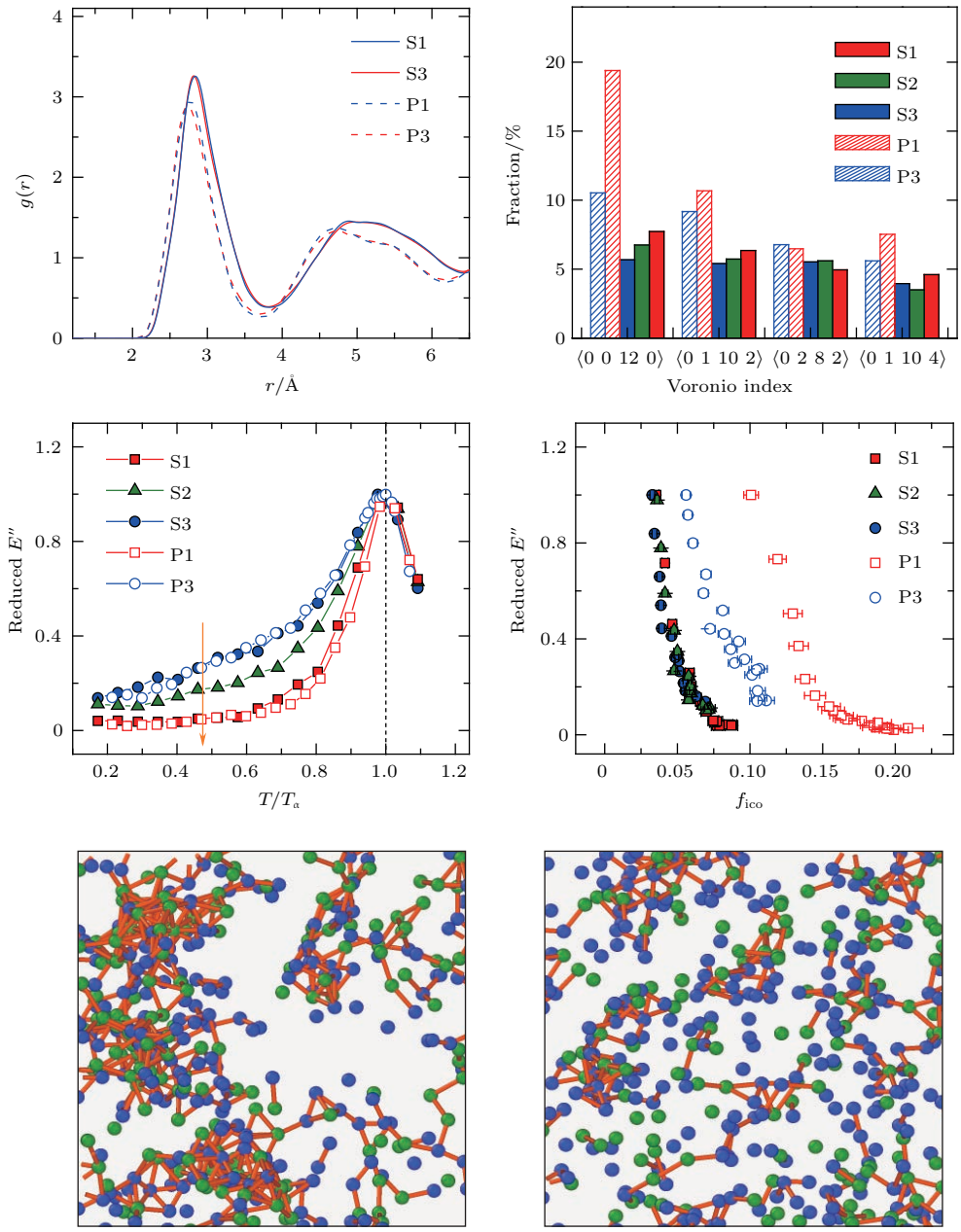


图 61 不同冷却速率和不同压力下制备的非晶合金体系的结构与动态响应不均匀性差异及其原子尺度上的特征

Fig. 61. Cooling rate and pressure dependence of the structure and dynamic reponse heterogenity of metallic glasses.

近年来的研究表明非晶合金表面也表现出与体相迥异的属性. Cao 等[113] 设计了巧妙的实验测试了非晶合金自由表面的黏度与扩散系数, 发现其表面扩散比体相的扩散要快 10^5 倍 (图 63), 表明引入自由表面可以实现对非晶合金的动力学不均匀性的调节.

基于计算模拟, Li 等[114] 研究了非晶合金自由表面的原子运动能力及结构与体相之间的差异, 给出了表面快动力学 (图 64) 和结构不均匀性的原子尺度上的微观图像.

Zhang 等[115] 在对非晶合金纳米线的研究中发现, 其表面呈现出与体相不同的化学元素不均匀性 (图 65), 说明引入表面也可以实现对化学元素不均匀性的调节, 这对调控与元素相关的表面物性, 如催化性能等有着重要的意义.

大量的研究表明, 引入的自由表面的特征, 如尺度、形貌及其关联等, 与非晶合金的动态不均匀性有密切的关联[116−119]. Sha 等[116] 在非晶合金中引入不同尺度和形貌的自由表面, 发现体系对应力场响应的不均匀性 (图 66) 和自由表面的特征有

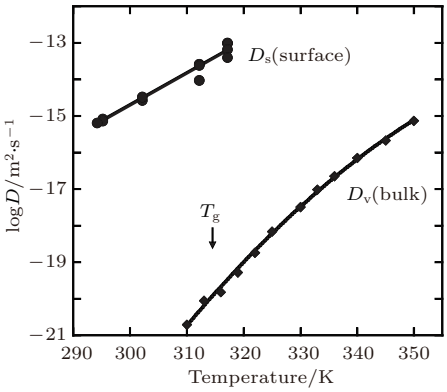
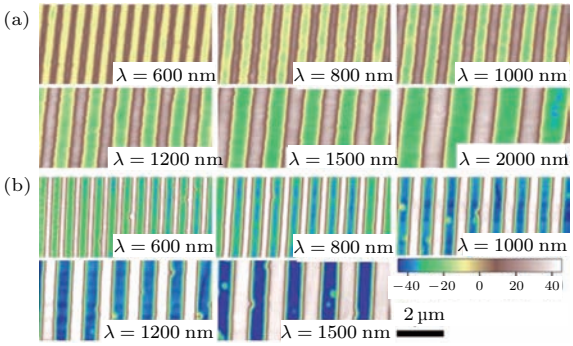


图 62 有机非晶材料表面扩散系数与体相内部扩散系数的差异 [112]

Fig. 62. Difference of diffusion coefficients between bulk and related surface of organic amorphous materials [112].



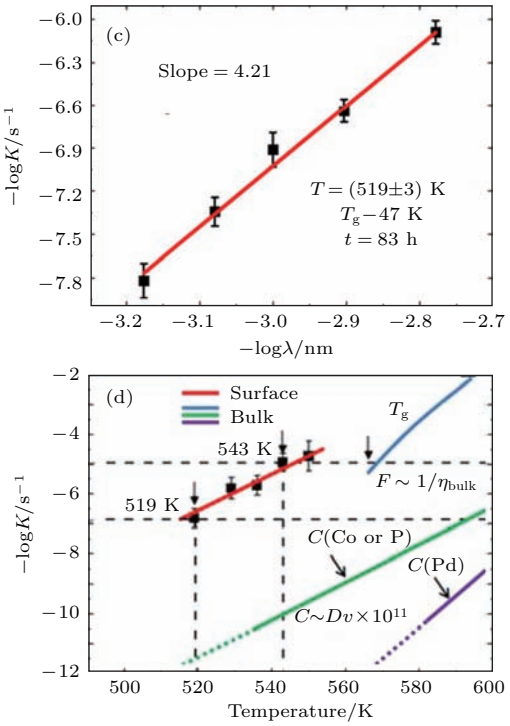


图 63 非晶合金表面扩散动力学与体扩散动力学之间的差异 [113]

Fig. 63. Difference between the dynamic behaviors of bulk and related surface of metallic glass [113].

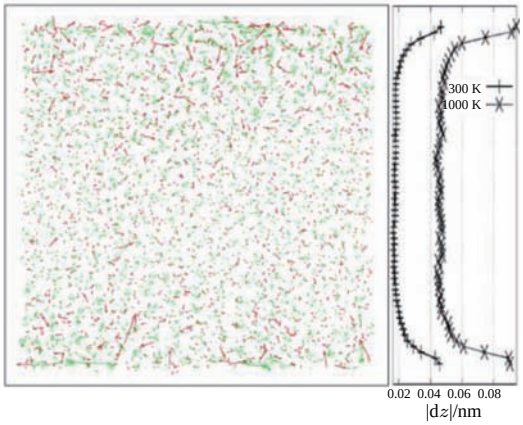


图 64 非晶合金中原子的动力学行为与其距表面距离之间的关系 [114]

Fig. 64. Distance-to-surface dependent dynamic behaviors of metallic glass [114].

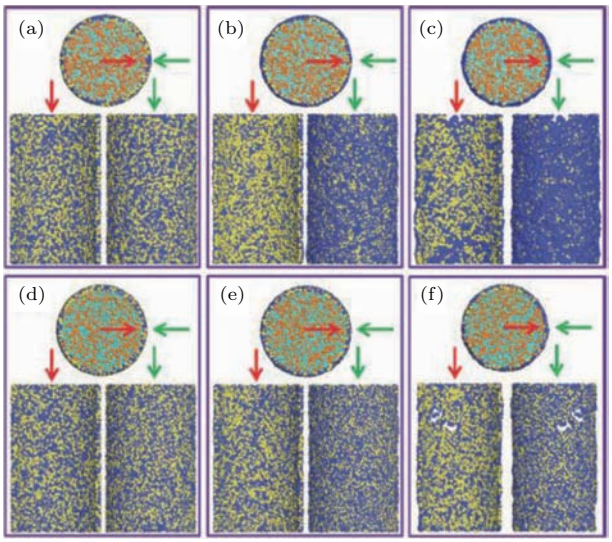


图 65 非晶纳米线表面的元素偏析现象 [115]

Fig. 65. Element segregation on the surface of metallic glass nanowire [115].

着密切的关联; Sopu 等 [117] 发现通过设计引入的自由表面之间的关系可以有效地调节非晶合金体系对应力场响应的不均匀性 (图 67).

此外, 通过改变体系的尺寸也可以有效地调节自由表面及其体相之间的比例, 进而实现对非晶合金体系不均匀性的调控, 影响其相关的物性, 即为人们所关注的非晶合金物性的“尺寸效应” [118,119]. 显然, 通过巧妙的设计引入特殊边界条件, 如自由表面等, 来调节非晶合金的各种不均匀性, 将帮助人们理解不均匀性与物性之间的关联, 有助于找到各不均匀性之间的耦合关系, 进而提炼出可能的统一参量, 构建完备的非晶合金体系理论框架, 这是非晶合金研究的核心所在.

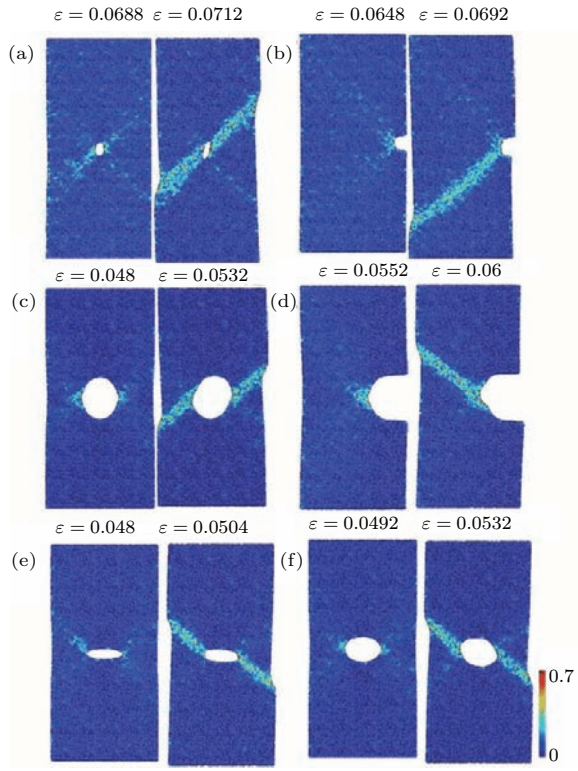


图 66 非晶合金体系中引入的自由表面的尺度、形貌对其应力场响应不均匀性的影响 [116]

Fig. 66. The size and profile of free surface effects of the heterogeneous mechanical response of metallic glasses [116].

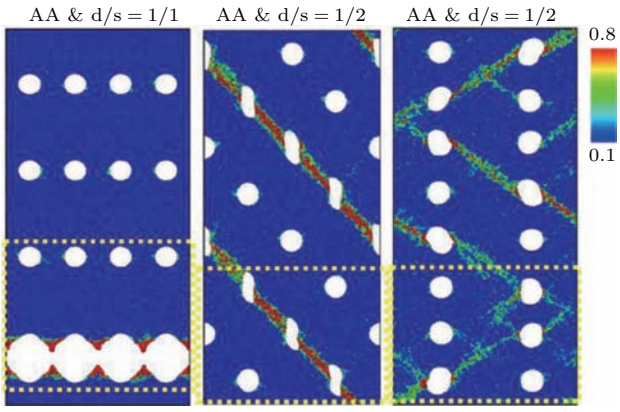


图 67 非晶合金中引入的孔穴分布特征对其应力场响应不均匀性的影响 [117]

Fig. 67. The cavy distribution effect of the heterogeneous mechanical response of metallic glasses [117].

3.1.4 复合相

在“单相”的非晶合金中引入复合相显然可以有效地改变非晶合金的不均匀性, 其中引入晶态相是制备非晶基复合材料最为常用的手段. 利用非晶合金在 T_g 温度附近退火时的晶化行为, 可以控制非晶合金中晶态相的比例, 进而调节其结构不均匀性 [120−122]. 如在软磁非晶合金体系中, 可以通过控制退火的温度和时间得到不同尺度和空间分布不同的纳米晶相 (图 68), 进而实现对其结构不均匀性和相关物性的调节 [120].

Hofmann 等 [61] 通过控制退火的方式在 Zr 基非晶合金中引入了不同形貌的晶体相 (图 69), 进而实现了对其不均匀性的调控.

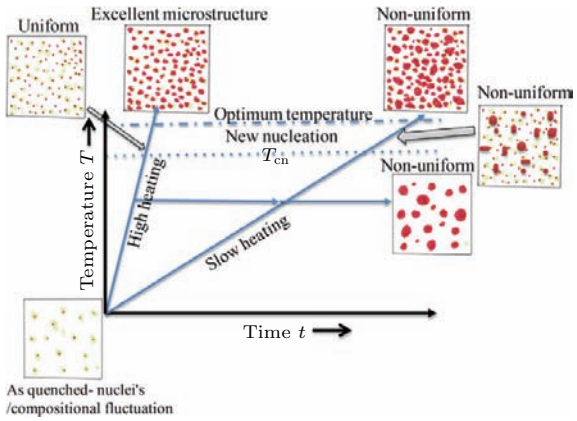


图 68 Fe 基软磁非晶的晶化特征

Fig. 68. Crystallization behaviors of Fe-base soft magnetic metallic glass.

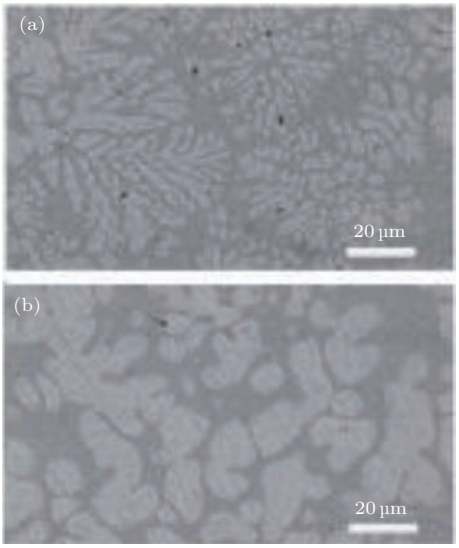


图 69 Zr 基非晶合金中不同形貌的晶体相 [61]

Fig. 69. Different morphology of crystal phases in Zr-based metallic glass [61].

Song 等 [123] 将传统凝固中异质形核思想应用到非晶复合材料的组织调控中 (图 70), 可以有效地控制晶体相的尺度和元素成分, 进而实现对其结构和元素不均匀性的调控.

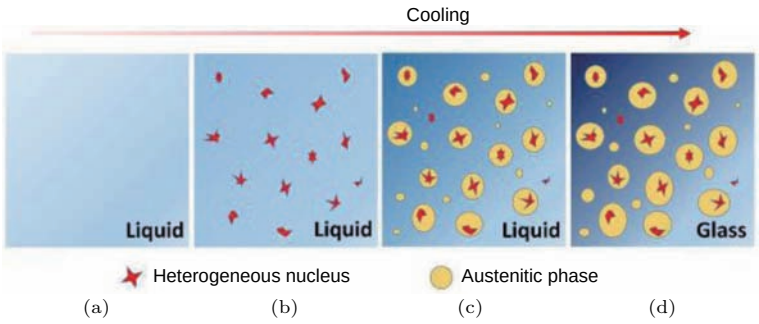


图 70 通过异质行核诱导在非晶合金中引入不同尺度的晶体相 [123]

Fig. 70. Introduce various size crystal phases into metallic glass by heterogeneous nucleation method [123].

利用非晶合金动态响应的不均匀性, Wang 等 [124] 运用循环加载的方式, 使得非晶合金中部分区域发生晶化 (图 71), 进而引入晶体相, 表明可以利用非晶合金中的一种不均匀性来实现对另一种不均匀性的调节, 体现了不均匀性之间的潜在关联.

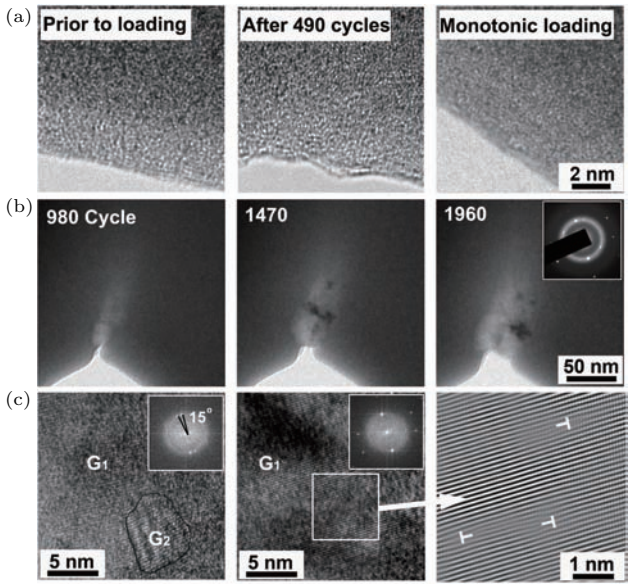


图 71 循环加载诱导的非晶合金中晶体相的形成 [124]

Fig. 71. Formation of crystal phase in metallic glass by cyclic loading [124].

Shi 等 [125] 利用分子动力模拟研究发现, 不同结构不均匀性的纳米晶-非晶复合体系对应力场响应不均匀性也存在着明显的差异 (图 72), 阐明了通过控制引入的结构不均匀性的特征来调节其动态不均匀性特性的微观机理.

纳米金属玻璃 [40−46], 即由尺度小于 100 nm 的非晶合金纳米颗粒以及由类似网格状的颗粒间界面所构成的非晶合金, 是当前较受关注的结构不均匀性可调节的非晶合金体系. 通过改变颗粒的大小和界面的比例及致密度, 可以较有效地控制其结构不均匀性的特征; 利用磁控溅射 (图 73) 等物理方法可以制备各种不均匀尺度的纳米非晶合金 [46], 还可以方便地调节其元素组成的不均匀性.

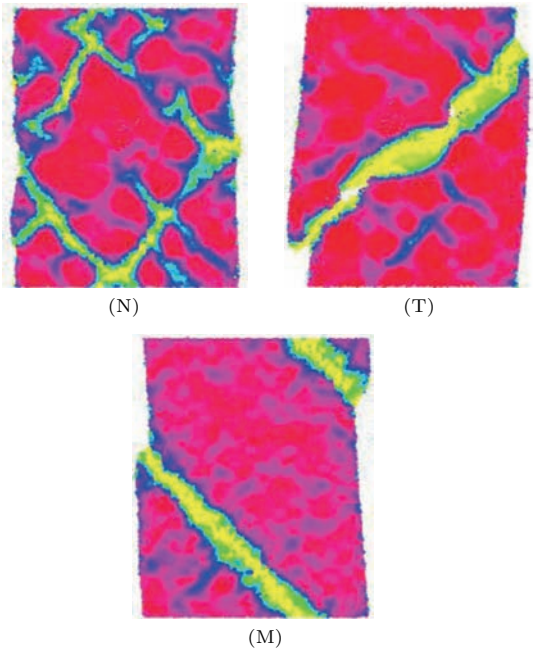


图 72 不同结构不均匀性属性的纳米晶-非晶复合体系对应力场响应的不均匀性 [125]

Fig. 72. Nanocrystal-amorphous composites with different structural heterogeneities present different mechanical response heterogeneities [125].

基于计算模拟 [126] 的研究, 这些纳米非晶合金体系的结构不均匀性还可以通过退火等方式进行调节, 并随着结构不均匀性的改变, 表现出不同的对应力场响应的不均匀性 (图 74).

设计以非晶合金为基底的复合材料是实现非均匀性调控的有效方法, 这些复合相本征属性的差异及其界面附近的特殊性质, 给非晶合金体系的性能调控提供了更多的选择和可能.

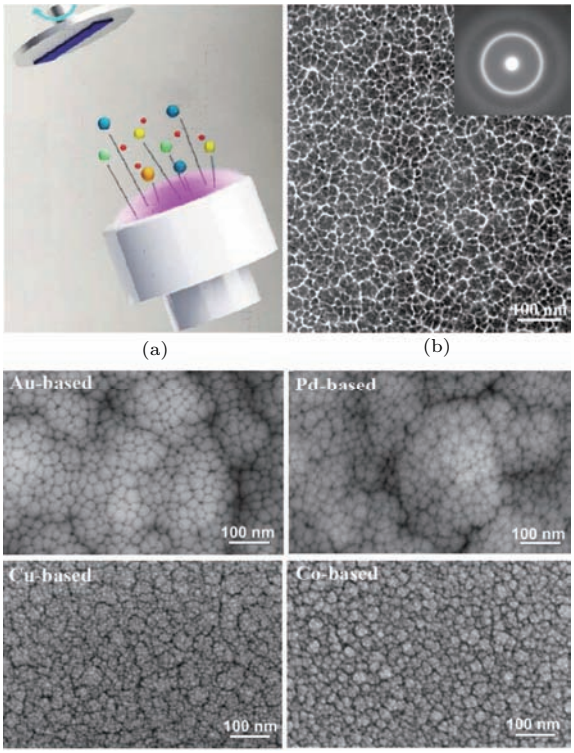


图 73 利用磁控溅射制备的纳米非晶合金 [46]

Fig. 73. Nano-glass prepared by magnetron sputtering method [46].

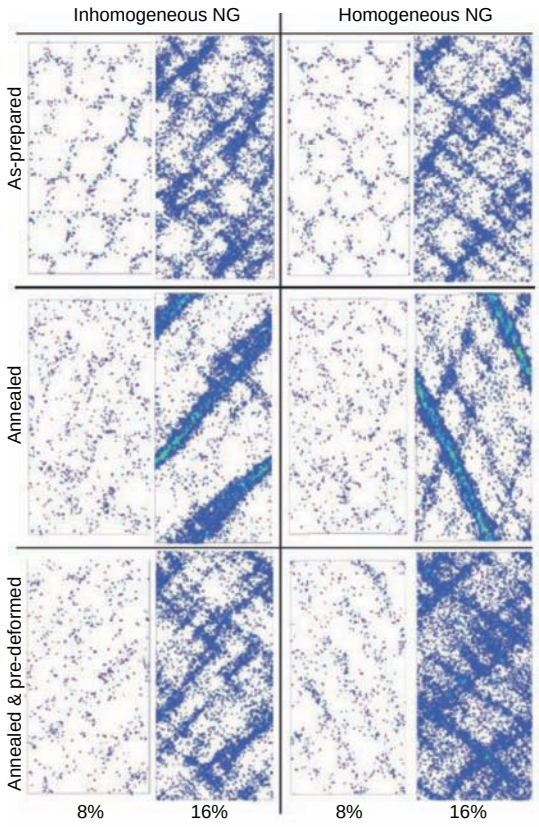


图 74 纳米非晶合金体系的动态响应不均匀性 [126]

Fig. 74. Mechanical response heterogeneity of nano-glasses [126].

3.1.5 老化与年轻化

对于非平衡态体系而言, 老化——即随着时间的流逝, 体系在谷底能量差的驱动下, 自发地向能量较低的状态演化 (图 75), 是其最本征的属性之一.

图 75 非平衡态体系中的老化现象

Fig. 75. Aging phenomenon of non-equilibrium systems.

显然, 人类并不想让时间来主宰命运, 而如何让老化的体系重新年轻化 (返老还童, 图 76) 是人类的终极梦想.

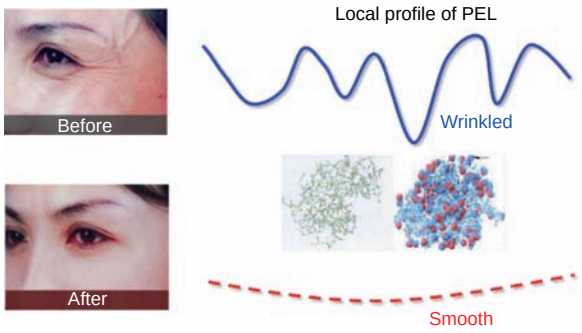
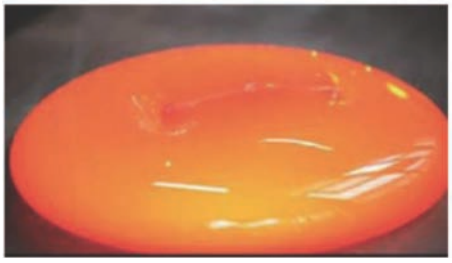


图 76 返老还童——人类的终极梦想

Fig. 76. Rejuvenation—the ultimate dream of human being.

非晶合金体系也是一种非平衡态体系, 因而在时间场下, 其不均匀性特征会自发地向能量低的状态演化 (图 49), 进而引起相关物性的改变. 因而, 如何调控老化的非晶体系的不均匀性, 使得它恢复到老化前的不均匀性状态是被广泛关注的问题. 人们采用离子辐照 [127]、自由表面 [128,129]、机械循环加载等方式改变非晶合金的不均匀性来实现年轻化. 而最为直接的方式就是将老化后的非晶合金重熔再快速冷却 [130] (图 77), 进而制备一个新的非晶合金. 显然, 这些方法都将对非晶合金的形貌等产生不可恢复的影响, 因而并不是高效适用的调节方法.



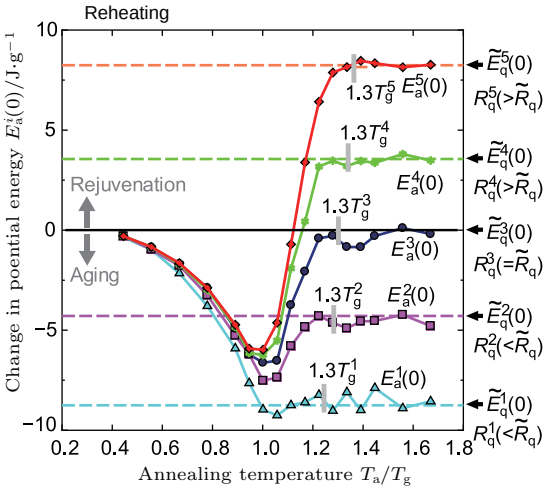


图 77 利用重熔制备年轻化状态的非晶合金 [130]

Fig. 77. Rejuvenated metallic glass by re-melt method [130].

最近的研究表明, 利用低温冷热循环的方式可以有效地改变非晶合金的不均匀性, 并达到实现年轻化的目的. 研究发现, 低温冷热循环不仅可以使得非晶合金的状态老化 [131], 也可以使得其状态年轻化 [132]. Ketov 等 [132] 运用低温冷热循环明显地改变了非晶合金的不均匀性 (图 78), 实现了其状态的年轻化. 人们目前认为产生这一现象的根本原因是由于非晶合金局域膨胀系数的不均匀性 [133], 导致了其对热膨胀的局域响应不同, 从而引起了在冷热循环过程中局域应变场分布的不均匀性. 这些局域响应的不均匀性也将改变体系的不均匀性特征, 达到调控其不均匀性的目的. 基于计算模拟, 可以从微观上理解低温冷热循环场对非晶合金不均匀性调节的物理本质.

要想从根本上解决非晶合金的稳定性及老化问题, 需要人们获得具有特定物性的超稳玻璃, 其在服役环境下的弛豫行为极其缓慢 (图 79) [102]. 气相沉积 [102] 和高压条件下退火等方法是当前获得超稳玻璃的重要手段.

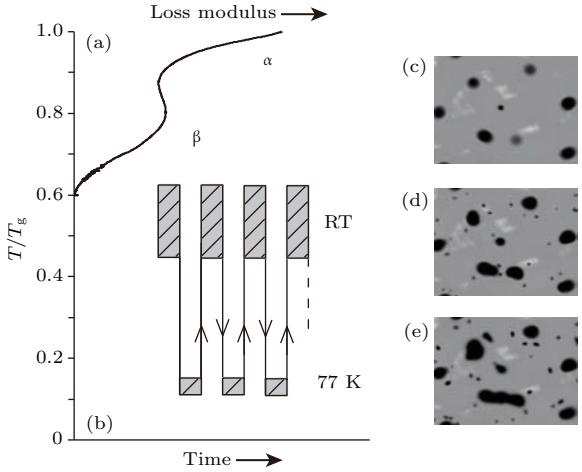


图 78 运用低温冷热循环改变非晶合金中的不均匀性 [132]

Fig. 78. Tuning the heterogeneity of metallic glass by cryogenic temperature cycling [132].

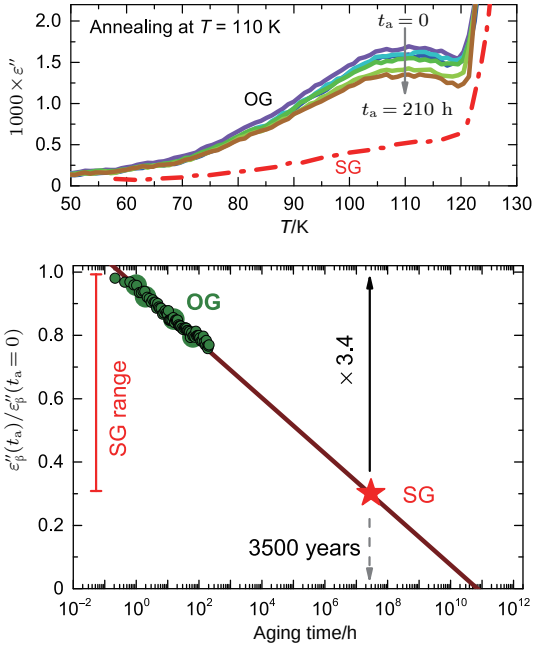


图 79 利用气相沉积方法得到超稳玻璃的弛豫特征 [102]

Fig. 79. Relaxation behavior of ultra-stable glass prepared by vapor deposition method [102].

综上所述, 人们利用各种手段和方法来实现对非晶合金中不均匀性的调节, 其前提条件是非晶合金中存在着多样的不均匀性, 充分体现了“外因是通过内因起作用”的唯物辩证法思想. 这些不均匀性的改变必然会引起非晶合金体系相应的物性变化, 进而实现对其物性进行调控的目的; 同时也将帮助人们更好地理解非晶合金中不均匀性与物性之间的关联.

3.2 非晶合金不均匀性的应用

通过控制材料的微观组织结构进而得到相应的物性是材料科学研究的核心之一. 非晶合金的研究过程, 其实就是对其不均匀性进行调节的过程, 通过调节体系的不均匀性: 结构、元素、动力学、外场响应等不均匀性, 来实现对其物性的调控, 进而尝试去满足不同的应用需求. 目前人们主要关注的非晶合金的特性包括非晶形成能力、韧塑性、磁性和表面物性等. 在过去的几十年里, 人们通过优化非晶合金的成分[5,24], 调节体系的动力学、结构和元素不均匀性等来提高体系的非晶形成能力; 利用这种方法, 已经开发出了上千种非晶合金体系, 然而成分相关非晶形成能力(图80)的机理仍然是当前非晶合金研究的主要问题与挑战.

本节将关注不均匀性调节在调控非晶合金塑性、磁性和表面物性方面的应用.

3.2.1 韧塑化

由于对应力场响应的不均匀性, 非晶合金的室温塑性变形主要是通过高度局域化的剪切滑移来实现的——即材料发生屈服后, 其塑性变形主要集中于数量有限且初始厚度仅有几十纳米的剪切滑移带中(图34), 且由于局域黏度急剧下降(图36), 呈现出灾难性的脆性断裂和剪切软化的特征[134,135], 被形象地喻为非晶合金的"阿喀琉斯之踵". 如何实现非晶合金的韧塑化, 使得其高强度高断裂韧性等优异的力学性能在实际服役过程中体现出来, 是其在结构材料方面广泛应用所面临的重要挑战. 在非晶合金中引入多尺度(纳米至微米级)的结构不均匀性, 使其在变形过程中有效地阻碍单一剪切带的快速扩展, 进而促进剪切带的萌生、增殖与相互交叉, 以提高非晶合金中剪切带的数量, 降低非均匀变形的局域化程度, 是目前非晶合金韧塑化的主要手段.

Wang等[136]通过计算模拟和设定非晶合金体系中自由体积的不均匀分布方式, 可以有效地改变其力学性能, 实现加工硬化和塑性断裂; 进一步分析发现, 引入的结构不均匀性可以有效地改变应力场响应的非均匀性, 促进了体系在应力场下的剪切带的萌生、增殖与相互交叉, 进而提高非晶合金中剪切带的数量(图81), 降低非均匀变形的局域化程度, 实现相应的韧塑化. 因而, 人们也尝试利用粒子辐照[137]的方式在非晶合金中引入大量的自由体积, 进而提高其塑性.

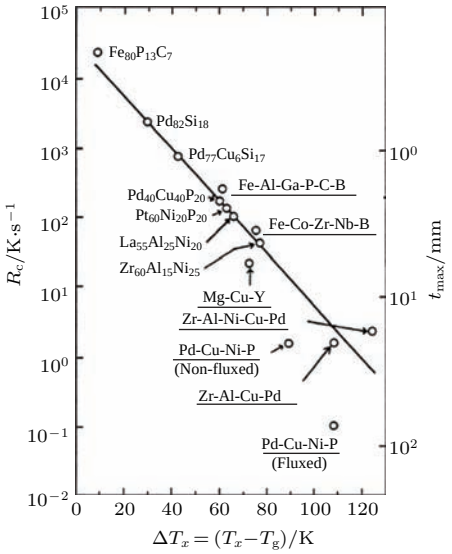


图80 非晶合金成分相关的玻璃形成能力[5]

Fig. 80. Composition dependent glass forming ability of metallic glasses[5].

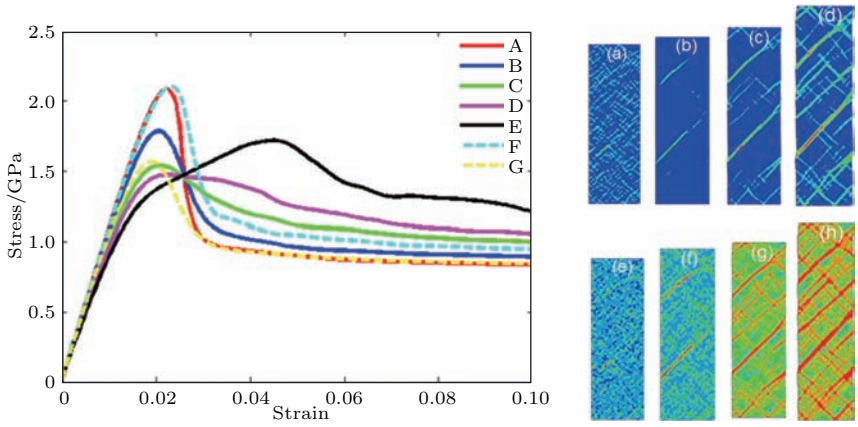


图81 非晶合金中自由体积分布对动态响应不均匀性及其力学行为的影响[136]

Fig. 81. The influence of the free volume distribution on the mechanical response heterogeneity and related mechanical properties[136].

Şopu 等[138] 基于计算模拟发现, 通过改变非晶合金体系的自由体积分布特征, 可以实现非晶合金纳米线从脆性到韧性的转变(图 82), 表明不均匀性与力学性能之间的密切关联.

过去的几十年里, 人们在探索非晶合金中发现其韧塑性和结构的不均匀性有着密切的关联. Liu 等[6] 开发出了多种具有超大压缩塑性(图 83)的块体非晶合金. 透射电镜结果表明, 在其非晶结构内部, 存在着不同于一些脆性非晶合金的在较大尺度上软硬区复合的不均匀结构.

随后, 大量的研究表明结构的不均匀性将在一定程度上提高非晶合金的韧塑性, 其中引入第二相而形成非晶合金复合体系是提高其韧塑性较常用的方法; 其韧塑化的机理是由于结构不均匀性所引起的应力响应的不均匀性, 使得在较软的非晶相中形成剪切带; 而剪切带在扩展的过程中被较硬的第二相所阻碍, 进而改变了剪切带的扩展方向, 促进了剪切带的增殖, 形成多重剪切带, 进而给非晶合金带来优异的韧性. 如上节所述, 纳米非晶合金是典型的具有结构不均匀性的非晶合金体系, 实验表明, 纳米非晶合金较其同组分的单相非晶合金有着较大的塑性, 如 Wang 等[139] 发现在 $Sc_{75}Fe_{25}$ 纳米非晶合金拥有至少 15% 的单轴拉伸塑形(图 84), 但同组分的条带并没有这样的性能, 体现了结构不均匀性对非晶合金体系塑性的影响.

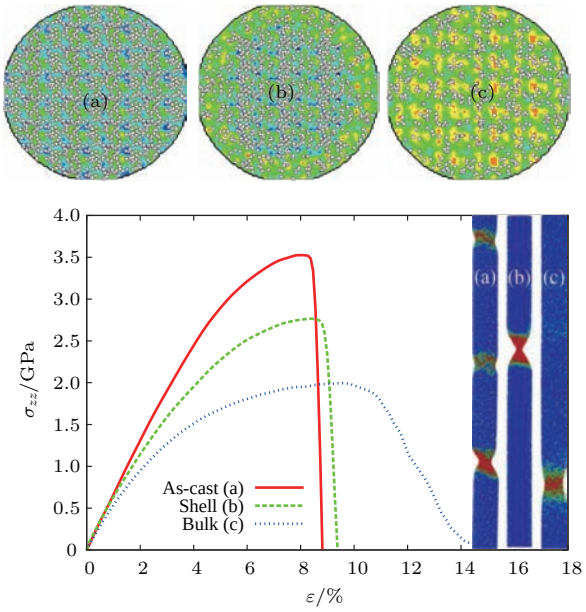


图 82 自由体积分布导致的非晶合金纳米线从脆性到韧性的转变[138]

Fig. 82. The free volume distribution induced fragile to ductile transition of metallic glass nanowires[138].

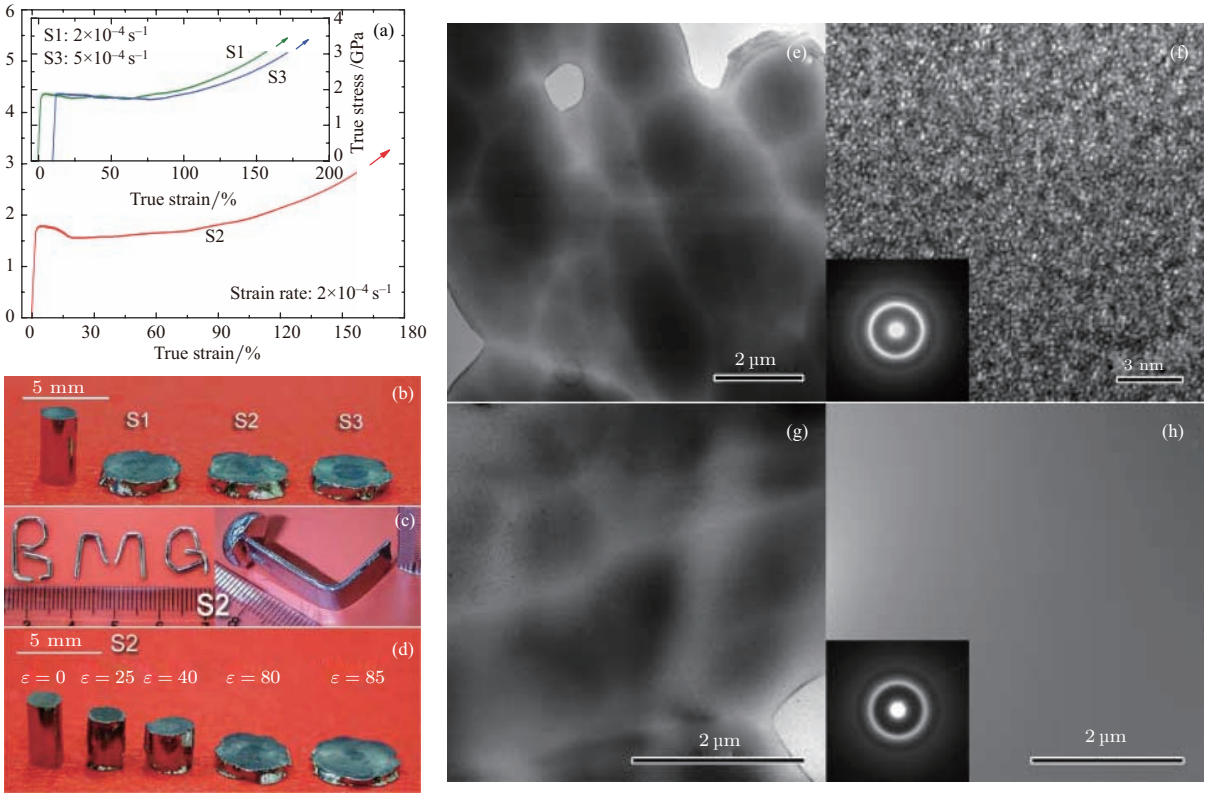


图 83 超大压缩塑性块体非晶合金的物性与不均匀性特征[6]

Fig. 83. Bulk metallic glass with super compression plasticity and intrinsic heterogeneity[6].

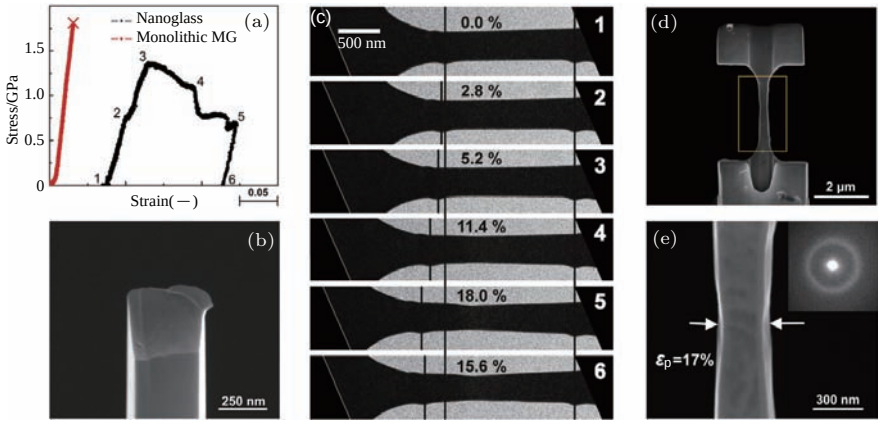


图 84 $Sc_{75}Fe_{25}$ 纳米非晶合金的超大单轴拉伸塑形 [139]

Fig. 84. $Sc_{75}Fe_{25}$ nanoglass with super tensile plasticity [139].

此外, 引入的第二相的物性也将影响不均匀非晶合金体系的韧塑性质. 大量的研究发现 [140−144], 在非晶体系中引入亚稳的晶体相, 即 “相变诱导塑性” (transformation-induced plasticity, TRIP) 效应, 不仅提高了块体非晶合金复合材料的拉伸塑性, 还提升了其加工硬化能力. 如, Hofmann [145] 发现没有相变发生的非晶晶相复合材料虽然表现出拉伸塑性, 但呈现出明显的软化效果, 而有相变发生的非晶晶相复合材料, 虽然晶体相分数相对较小, 仍表现出明显的拉伸塑性和加工硬化效果 (图 85), 表明 TRIP 效应对该类复合材料优异力学性能的获得具有重要作用. 当前对 TRIP 韧塑化非晶复合材料中的相变特点和机理的研究是人们关注的问题, 北京科技大学吕昭平、吴渊等在这方面做了大量有意义的工作 [146−152].

对于多晶材料而言, 可以通过改变晶粒的尺寸和分布等来调节其力学性能, 而对于引入不均匀性的非晶合金复合材料, 也可通过调整第二相的结构、尺寸、体积分数、分布等特性来调节不均匀性的特征, 使得复合材料中的韧性得到优化. Hofmann 等 [61] 研究发现, 在非晶-树枝晶复合体系中, 当树枝晶的间距和非晶基体的塑性区尺寸匹配时 (图 86), 能够更好地限制非晶基体的局域变形, 产生较大的拉伸塑性.

Liu 等 [153] 研究了 TRIP 效应韧塑化非晶合金复合材料中晶体相的特征对其综合力学性能的影响, 并尝试利用逾渗理论来建立复合材料体系中相不均匀性与其力学行为之间的关联 (图 87); 通过改变第二相的不均匀分布特征可以有效地调控该类材料的韧塑性.

Wang 等 [154] 发现, 在晶态金属中引入纳米尺度的非晶层, 也可大大提高材料的韧性 (图 88), 虽然其微观机理和非晶主导的非晶合金基复合材料不同——由于非晶层吸收了晶相形变中产生的位错等而提升了拉伸塑性, 但也反映了调节体系的不均匀性对改变其韧塑性具有着重要的意义. 因而, 当前通过调节非晶合金微观组织结构的不均匀性是提升其韧塑性的主要手段.

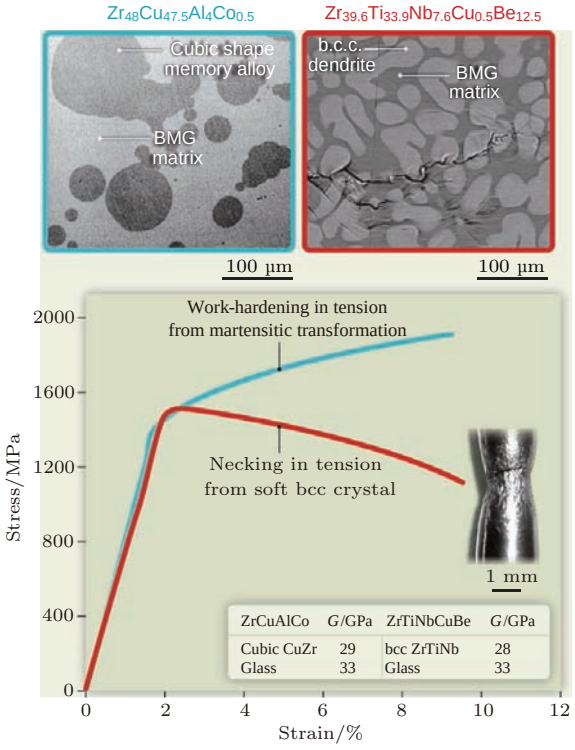


图 85 TRIP 效应对非晶晶相复合材料力学行为的影响 [152]

Fig. 85. TRIP effects of mechanical properties of the amorphous-crystal composites [152].

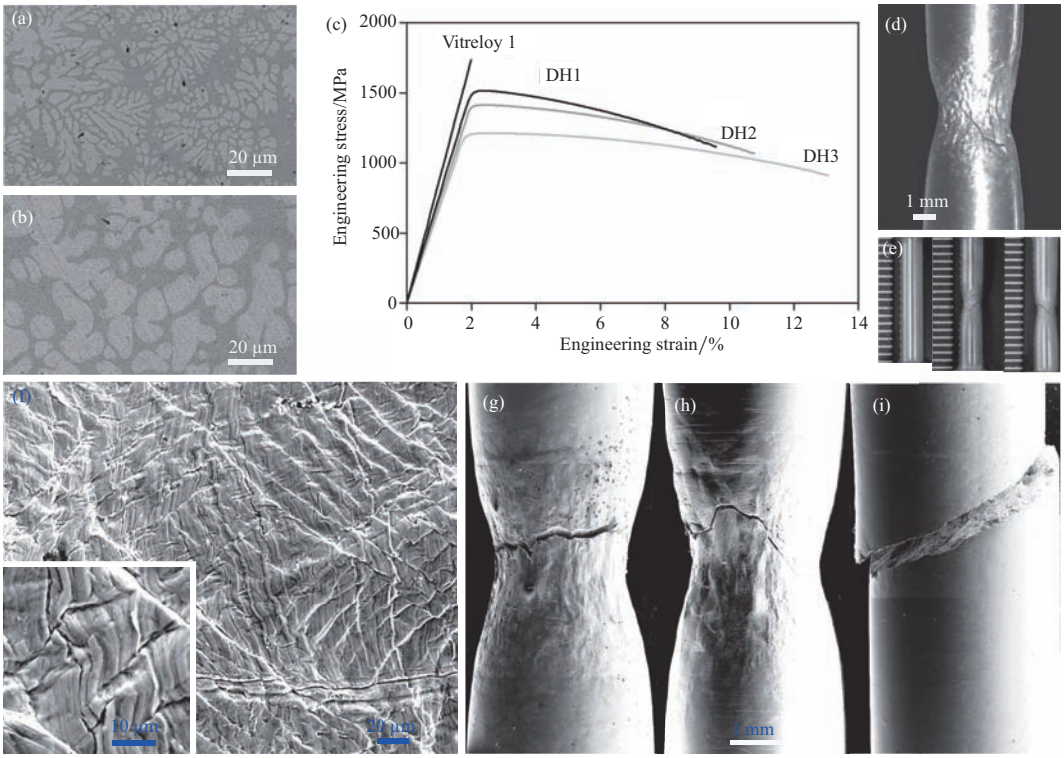


图 86 晶相形貌对非晶晶相复合材料力学行为的影响 [61]

Fig. 86. The influence of crystal phase morphology on the mechanical properties of amorphous-crystal composites [61].

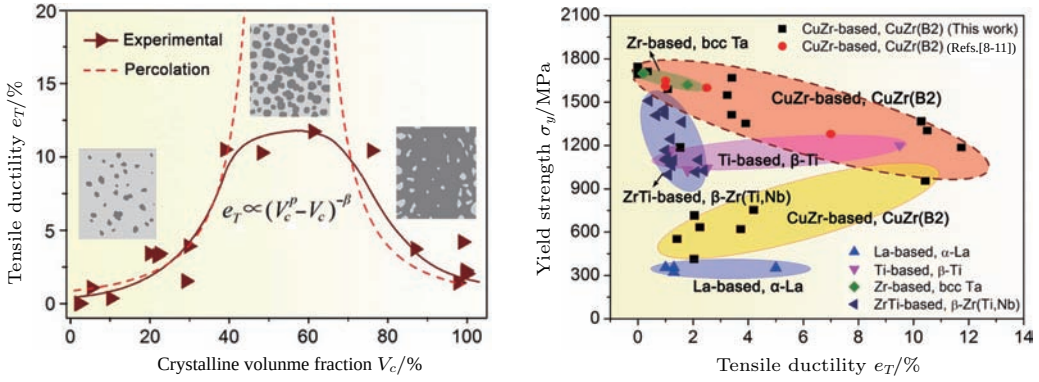


图 87 晶相特征对非晶合金复合材料力学行为及形变机理的影响 [153]

Fig. 87. The influence of crystal phase features on the mechanical behaviors and deformation mechanism of amorphous-crystal composites [153].

3.2.2 磁 性

非晶合金的磁性一直是其得以广泛应用的优异性能之一. 大量的研究集中在对其软磁性能的提高上, 包括如何提高饱和磁化强度和降低矫顽力. 通过在不同温度下的退火处理, 可以有效地改变非晶软磁条带的结构不均匀性 (图 68), 实现对其软磁性能, 如饱和磁化强度、矫顽力等性能的调控 [120−122].

最近, 在非晶合金的磁性能应用探索方面, Chen 等 [155] 取得了突破性的进展. 利用磁控溅射手段, 通过在含有铁磁元素的非晶体系中引入氧元素, 成功地制备了含氧的非晶薄膜 (图 89), 并能够在室温下呈现出神奇的磁性半导体特性 (图 90); 而室温稀磁半导体相关的问题是《Science》杂志列出的 21 世纪 125 个重要科学问题 [156] 之一. 此外, 不同于晶态的氧化物薄膜中氧含量的调控范围受结构缺陷形成的热力学条件的限制, 非晶薄膜中的氧含量的可调范围较大, 为其物性的超大范围可控性设计提供了便利条件. 可以预见, 在不久的将来, 铁磁非晶合金的氧化物将在磁性半导体器件相关的应用领域发挥重要的作用, 为非晶合金的功能化应用提供新的机遇.

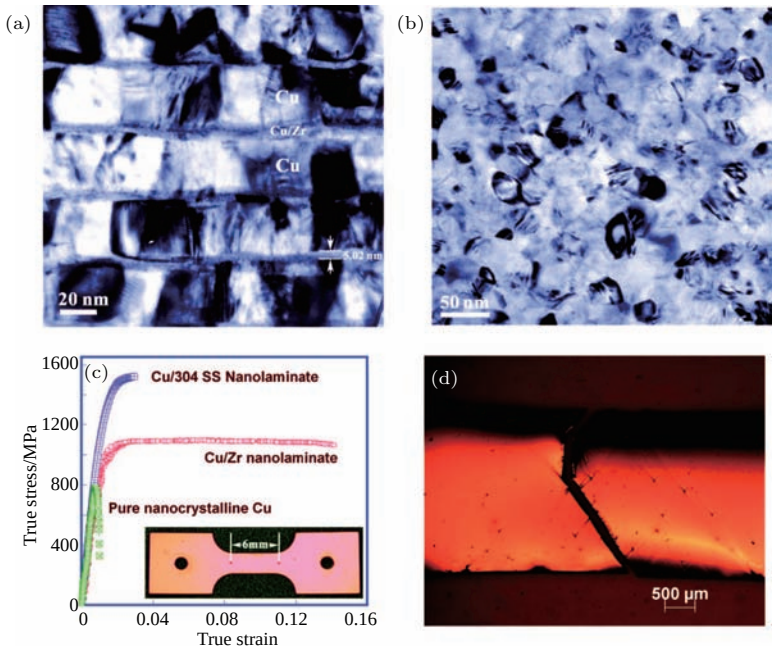


图 88 具有超大拉伸塑性的晶态基晶体-非晶复合材料 [154]

Fig. 88. Crystal-based crystal-amorphous composite with super tensile plasticity [154].

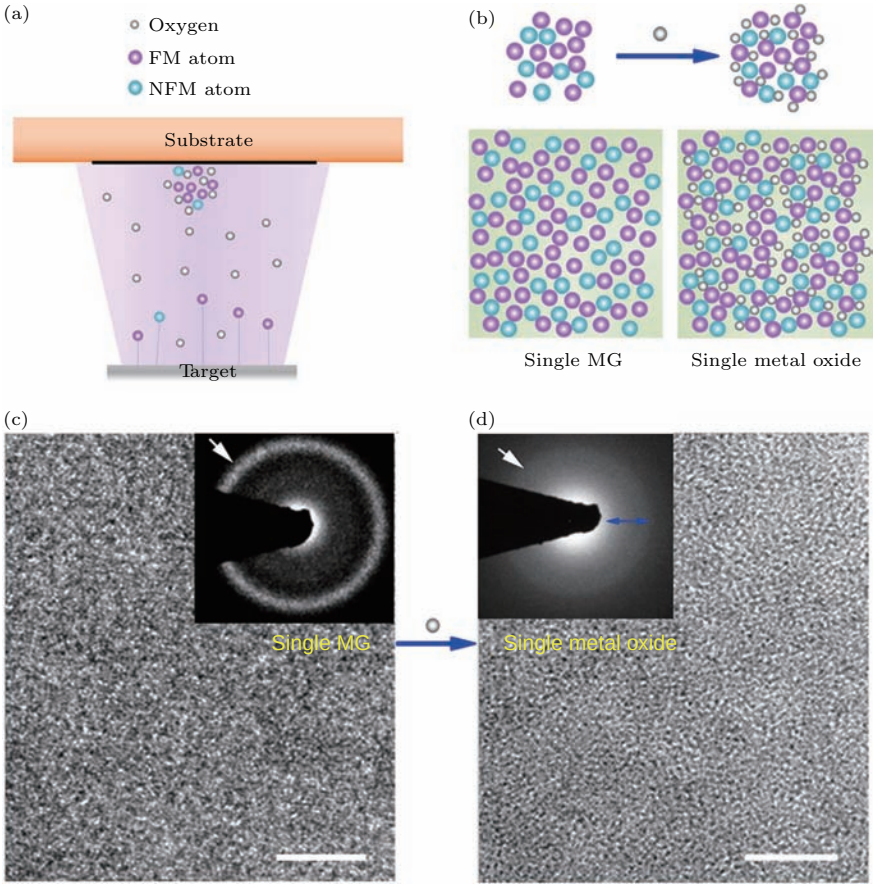


图 89 利用磁控溅射制备的高质量含氧非晶薄膜 [155]

Fig. 89. High-qualityamorphous film with oxygen prepared by magnetron sputtering method [155].

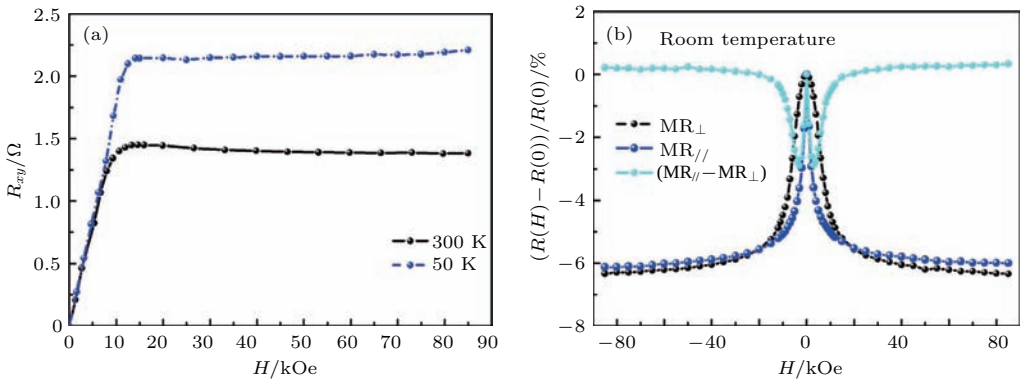


图 90 高质量含氧非晶薄膜的室温磁性半导体特性 [155]

Fig. 90. High-quality oxide amorphous film with room temperature magnetic semiconductor properties [155].

3.2.3 表面物性

如前所述, 利用维度效应将给非晶合金的表面带来不同于体系内部或体相的不均匀性特征, 如结构、动力学、化学元素不均匀性等. 而这些不均匀性的差异带给非晶合金表面不同于体相材料的新奇表面物性.

由于非晶合金自由表面原子受来自周围近邻原子的“动力学限制”比体内弱, 使得其表面原子的扩散速率约比体内原子快 10^5 倍以上 [113], 因而非晶合金体系的自由表面可以看作是在一个稳定非晶衬底上的类液层, 这为高度有序的晶体生长提供了绝佳的环境. 不同于传统分子束外延方法中超晶格结构在单晶衬底上的沉积生长, 基于非晶表面超快的动力学行为, Chen 等 [157] 利用在低于 T_g 的等温退火处理, 在无序的非晶合金的表面生长出平整的有序超晶格结构 (图 91); 通过改变退火条件, 还可以有效地超调控晶格的形貌特征. 该工作极大地简化了超晶格的制备工艺, 降低制造成本, 为超晶格结构的可控生长提供了新思路和新方法.

非晶合金的表面催化活性是当前关注的热点之一. 近来的研究表明, 非晶合金在偶氮染料降解、氢析出, 氧析出等能源相关的化学反应催化等化学功能性应用方面表现出优异的性能. 偶氮染料是当今染料市场上品种、数量最多的一种染料, 占到世界染料市场的一半以上, 广泛应用于服装、纺织品、皮革、玩具、液体等商品的着色. 然而由于不规范使用和污水排放, 偶氮染料导致了严重的环境污染. 与目前广泛应用的微生物降解法相比, 尤其是在降解偶氮染料、卤代物等有机污染物方面, 金属元素降解在降解地下水中的污染物方面有着明显的优势. 而相对于晶态金属粉末, 非晶合金粉末具有更高的反应速率 [158], 具有潜在的应用前景. Wang 等 [159] 研究了不同表面形貌的 Fe 基非晶合金粉末在降解偶氮染料反应中的效率, 发现非晶粉末比晶态粉末具有更高的反应效率 (图 92), 并且增加非

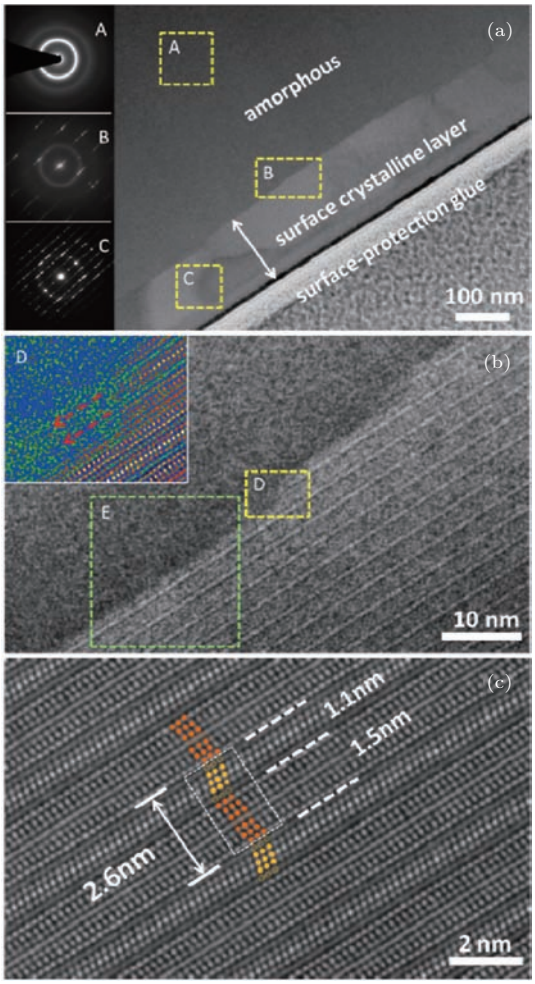


图 91 类超晶格微观结构图 [157]

Fig. 91. The superlattice-like structure in the metallic glass surface [157].

晶粉末的比表面积有助于提高反应效率, 表明非晶合金表面形貌的不均匀性差异也对其降解性能有重要的影响.

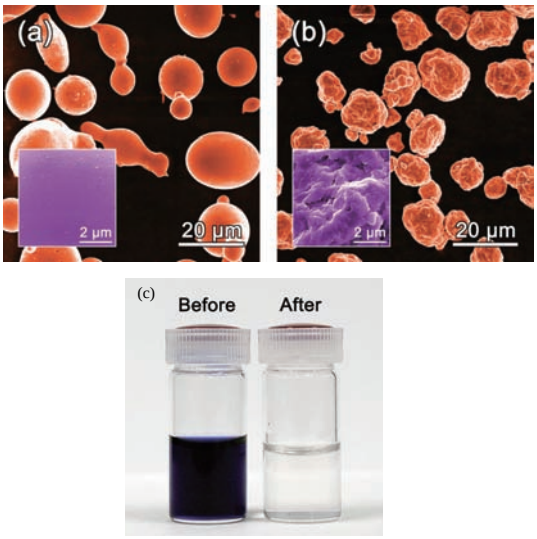


图 92 非晶合金粉末的高效偶氮燃料降解性能 [159]

Fig. 92. Metallic glass powers with highly efficient azo fuel degradation properties [159].

能源短缺与环境恶化是当前世界关注的焦点问题, 开发新型可再生清洁能源是实现人类社会可持续发展的必然选择, 而利用高性能催化剂实现低能耗的可再生清洁能源的获取是当前的热点问题. 如何提高催化剂的性能, 包括催化活性及其长期稳定性是影响新能源应用的关键问题之一. 迄今为止已知的高催化活性的材料体系, 多以晶态结构为主体, 由于其特征高活性位点与单一的亚稳局域结构有关, 因而很难从根本上解决其长期稳定性问题. 最近的研究表明, 非晶基金属催化剂的重要特点是比传统金属表面具有更高的催化稳定性. 如在 PdNiP 金属玻璃表面的甲醇电氧化 [160] 和PdCuNiP [39] 表面 HER 的研究中就都发现远高于 Pt 表面的稳定性. Hu 等 [39] 研究 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ 非晶条带作为电化学分解水的催化材料时, 发现其表现出优异且独特的性能及其微观起源. 基于实验与理论模拟相结合的研究模式, 探索了该材料的催化活性及其稳定性, 并进一步揭示了其微观机理. 研究发现, 该材料具有可以和商用 10 wt.% Pt/C 催化剂相比拟的起始催化活性, 且具有更加优异的长期稳定. 该金属玻璃催化材料即使在循环了 10000 周之后, 仍然具有较低的过电压; 更为重要的是, 其催化活性呈现出与 Pt/C 催化剂快速衰减截然不同的先增加后缓慢衰减的趋势, 即便在超过 40000 s 的反应后, 其效率仍然可以保持在 100% (图 93). 通过与目前文献中已经报道的大约 100 种高效催化材料进行对比 (图 94), 发现金属玻璃的性能要优于其中的大多数晶态催化材料, 并呈现出独特的自稳定性. 基于 X 射线光电子能谱、电化学阻抗谱分析及第一性原理计算, 发现金属玻璃表面丰富的局域结构与化学元素不均匀性及演化是其优异物性的起源. 第一性原理计算表明, 金属玻璃表面具

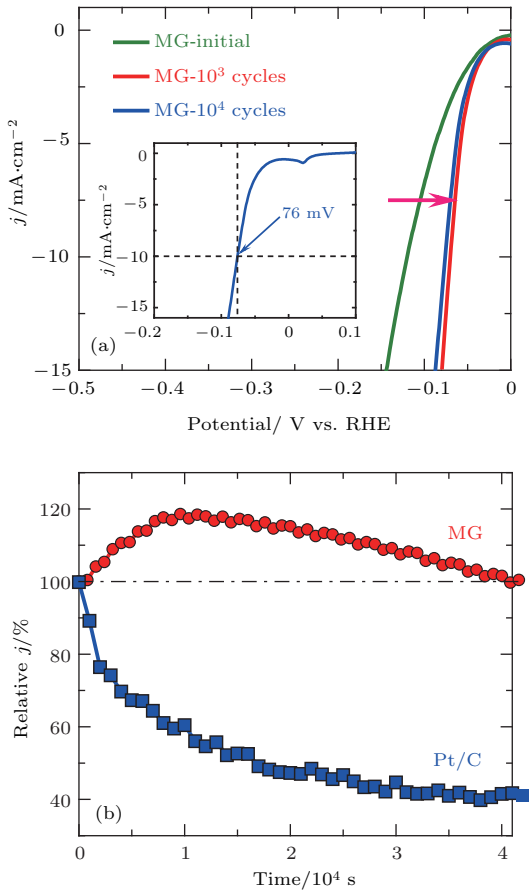


图 93 金属玻璃的极化曲线 (a); 金属玻璃和商用 Pt/C 催化剂的稳定性对比 (b)

Fig. 93. Metallic glass as a catalyst of water splitting.

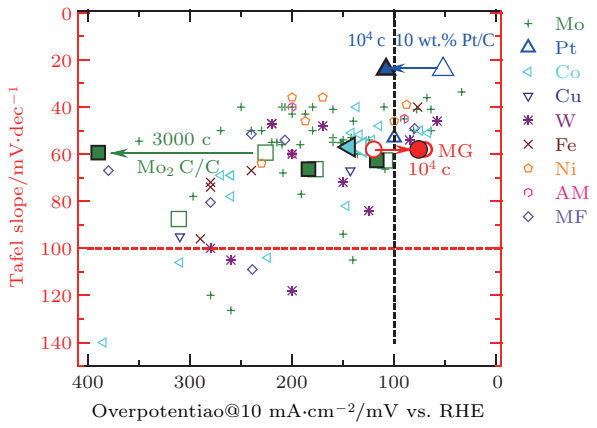


图 94 金属玻璃与文献中超过 100 种催化剂的性能对比

Fig. 94. Metallic glass as a catalyst of water splitting with high performances.

有丰富的与局域化学元素分布相关的高活性位点(图 95, 自由能 ΔG_{H} 趋近 0), 而在催化反应过程中的选择性去合金化, 使得反应初期 (Ni, P 元素的减少) 材料表面高活性位点的比例增加, 进而呈现出催化活性上升的趋势; 另一方面, 金属玻璃表面本征不均匀性造就的丰富活性位点类型, 与晶态材料较单一的活性位点类型相比, 具有减缓性能衰减的优势. 该工作揭示了非晶合金表面结构与化学元素不均匀性是其优异催化性能的微观起源, 为人们提高催化材料的综合性能提供了新思路.

近期, 非贵金属非晶合金, 如 FeNiP 作为催化剂在析氢反应 [161] 和析氧反应 [162] 中都表现出优异的性质, 表明非晶合金表面的本征不均匀性将为其在催化领域的应用带来曙光, 可以通过设计改变其表面不均匀性的特征来优化其催化性能, 为进一步的应用推广提供了可能.

从反应动力学的角度看, 催化剂对于反应的促进在于降低整个反应过程中决速步骤的活化能, 其本质是由于催化剂表面电子结构的独特性. 非晶合金的表面元素不均匀性和局域结构不均匀性将为人们研究材料的表面电子结构特征注入新的活力. 最近的研究发现 [163], 即使在非周期性的非晶体系表面也可能存在着拓扑相 (图 96), 表明无序体系中的有序使得非晶体系也可能拥有和晶态体系相似的物性, 极大地丰富了对非晶体系的认知, 激励了对其新奇物性及其微观机理的探索.

综上, 非晶合金体系中的不均匀性特征与其宏观的物性有着密切的关联, 通过改变非晶合金中的不均匀特征可以实现对其宏观性能的调控. 然而,

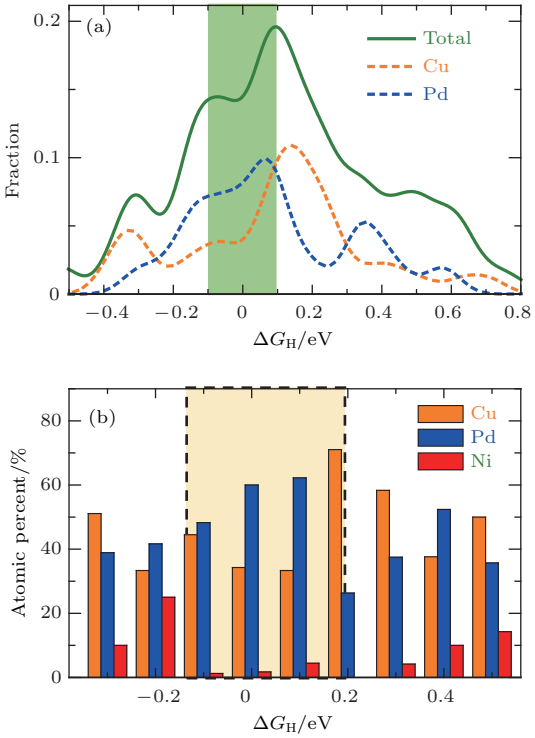


图 95 金属玻璃表面 H 吸附自由能的分布 (a) 及其相应的局域化学元素分布 (b)

Fig. 95. The mechanism of metallic glass as a catalyst of water splitting with high performances.

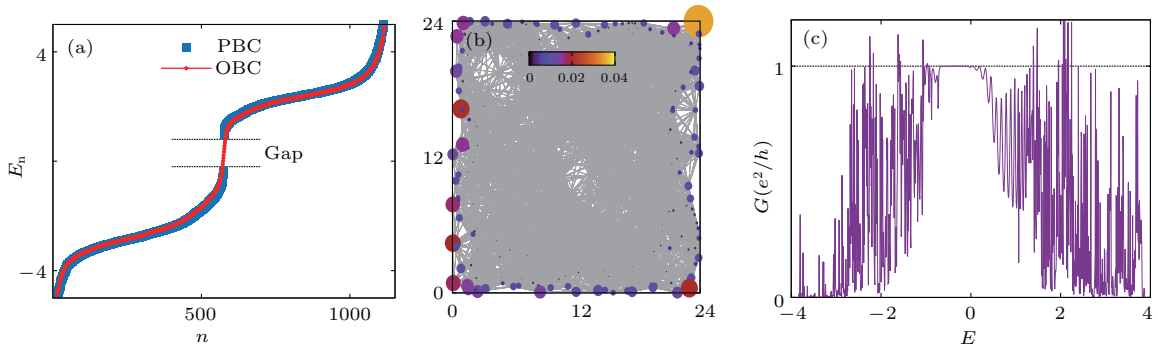


图 96 无序体系中的局域拓扑相 [163]

Fig. 96. The topologic phase of disorder systems [163].

正如Greer教授[164]所言, 非晶合金的发展需要探索全新而有效的组织调控方法, 如何高效地设计和调控其不均匀性仍然是非晶合金研究当前所面临的挑战和亟待解决的问题.

4 小结与展望

近年来的研究表明, 不均匀性是非晶合金的本征属性, 与其表现出的宏观物性之间存在着密切的关联, 使得有可能建立以其不均匀性特征为基础的理论框架来概括非晶合金的物性机理. 但由于目前对不均匀性的描述依然不够准确或者不够完善, 如对结构的描述多集中于短程序相关的参量, 而这些参量显然已经不足以建立起非晶合金中准确的结构物性关联. 因而, 从理解本征不均匀性的角度出发, 目前非晶合金研究的主要问题可以概括如下.

1) 如何找到合适的参量, 较全面地概括各类不均匀性的有用信息? 对于结构不均匀性, 可能需要考虑局域团簇之间的连结模式及其在空间分布的形貌特征等.

2) 如何建立各类不均匀性参量之间的准确关联. 目前人们比较关注各类物性或不均匀性的结构起源, 即和静态结构不均匀性之间的关联, 但当考虑一个动态的物性或者不均匀性时, 可能需要考虑静态结构演化的动态信息, 而不应该仅仅考虑基于单一构型的局域结构信息.

3) 如何架起实验和模拟之间的桥梁. 目前计算模拟在非晶合金的研究中起到了十分重要的作用; 但由于势函数、计算方法和计算能力的限制, 实验和模拟之间还存在着难以逾越的鸿沟. 首先, 目前的原子间相互作用势的描述依然和真实体系的PEL存在着很大差距, 即便是常用的ZrCu势函数[26,165], 其对ZrCu热力学相图的重建依然只是在一些特殊的成分下(B2结构的$Zr_{50}Cu_{50}$)有很好的符合度(图97)[166]. 因而, 依然无法基于计算模拟精确地研究结构演化及成分相关的物性. 其次, 在时间尺度上和空间尺度上, 模拟和实验之间也存在着巨大的差异, 如在模拟中能实现的最低冷却速率和实验相比依然有几个数量级的差别; 尺度上也依然存在着数量级上的差异. 因而如何实现跨越时间和空间尺度的计算模拟是当前非晶合金模拟研究的重要挑战之一. 最后, 目前实验技术对非晶合金原子结构及其演化表征的手段和方法依然处于瓶颈阶段, 没有有效的技术来精确地从实验角度给出非晶合金的结构演化信息.

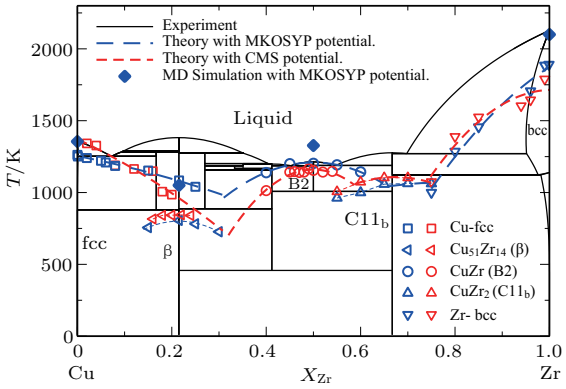


图97 基于已有ZrCu EAM势函数[26,165]对体系液相线的模拟重建, 符合较好的区域对应于$Zr_{50}Cu_{50}$体系[166]

Fig. 97. The quality of ZrCu EAM potentials[166].

4) 是否存在统一的参量来描述非晶合金的不均匀性特征, 并最终建立基于不均匀性特征的"微观特征-物性"的理论框架? 这是非晶合金的"斯芬克斯之谜"[167].

此外, 也需要把当前的前沿研究模式和方法引入到对非晶合金的研究和探索中来. 非晶合金发明半个世纪以来, 在一些知名研究组, 特别是20世纪90年代日本东北大学的井上明久研究组和美国加州理工大学的Johnson研究组的不懈努力下, 开发了大量块体多元非晶合金系, 使得非晶合金成为一类潜在的集优异的物理、化学与力学性能于一体的新型功能性结构材料, 为材料科学和凝聚态物理领域开辟了一个非常重要的方向, 对于解决材料科学与凝聚态物理中若干重要科学问题提供了新的机遇. 由于有关非晶合金的基本理论的缺失, 当前非晶合金材料的探索还是基于科学的直觉, 而不是建立在基础理论指导之上. 非晶合金材料的探索进展缓慢是因为非晶合金材料设计、制备和检测大多数要通过耗时的密集型的试错的过程, 在于非晶材料的研究模式长期依赖于科学直觉和实验尝试. 要想提高非晶合金研究的效率, 可能需要将高通量实验、计算模拟和大数据相结合, 充分利用和结合现代计算机技术、软件和算法的成果, 发挥模拟计算在快速发现新材料、洞察材料物理、揭示材料中的新现象等方面的强大的作用和潜能; 基于大数据, 运用机器学习[168−171]和人工智能算法, 从中总结归纳出可能的有效参量, 为材料的结构设计、物性

筛选提供依据, 进而建立高通量集成设计体系[172], 加速非晶合金材料的基础研究和应用开发.

英国伟大的浪漫主义诗人布莱克在一首名为《天真的暗示》[173] 的诗中这样写到:

一沙一世界,
一花一天堂.
双手握无限,
刹那是永恒.
.....

人们常用它来描述我们这个世界的独特之美, 即于微处可以见世界. 同时也可以从另外一个角度来理解科学研究的本质: 需要通过研究在非晶合金中找到可以代表非晶世界的一粒沙, 可以表征无序天堂的一朵花, 可以描述非平衡体系随时间演化规律的一刹那 (准静态信息); 而这一沙, 一花和一刹那就是某一个包罗万象的、统一的、单一的基本概念和理论, 将帮助我们去构建极致简单却纷繁美丽的非晶梦.

参考文献

[1] Lao Tze The Spring and Autumn Period *Tao Te Ching* (in Chinese) [老子 春秋时期《道德经》]
[2] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
[3] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
[4] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[5] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
[6] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
[7] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
[8] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
[9] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
[10] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
[11] Wagner H, Bedorf D, Küchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
[12] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
[13] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
[14] Busch R, Schroers J, Wang W H 2007 *MRS Bull.* **32** 620
[15] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
[16] Berthier L, Biroli G, Bouchaud J P, Cipelletti L, van Saarloos W 2011 *Dynamical Heterogeneity in Glasses, Colloids and Granular* (Oxford: Oxford University Press) p150
[17] Horbach J, Kob W 2001 *Phys. Rev. E* **64** 041503
[18] Berthier L 2011 *Physics* **4** 42
[19] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Modern Phys.* **83** 588
[20] Chen M W 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 445
[21] Hirata A, Guan P F, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M W 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
[22] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
[23] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
[24] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
[25] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
[26] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
[27] Hirata A, Kang K J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
[28] Gaskell P H 1978 *Nature* **276** 484
[29] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N 2003 *Philos. Mag.* **83** 2409
[30] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
[31] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
[32] Peng H L 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [彭海龙 2012 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
[33] Cao A J, Cheng Y Q, Ma E 2009 *Acta Mater.* **57** 5146
[34] Li M, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
[35] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Nat. Commun.* **6** 8310
[36] Fujita T, Konno K, Zhang W, Kumar V, Matsuura M, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075502
[37] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501
[38] Guan P F 2014 *MRS Fall Meeting* Boson, USA
[39] Hu Y C, Wang Y Z, Su R, Cao C R, Li F, Sun C W, Yang Y, Guan P F, Ding D W, Wang L Z, Wang W H 2016 *Adv. Mater.* **28** 10293
[40] Gleiter H 2008 *Acta Mater.* **56** 5875
[41] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223
[42] Chen N, Frank R, Asao N, Louzguine-Luzgin D V, Sharma P, Wang J Q, Xie G Q, Ishikawa Y, Hatakeyama N, Lin Y C, Esashi M, Yamamoto Y, Inoue A 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
[43] Fang J X, Vainio U, Puff W, Würschum R, Wang X L, Wang D, Ghafari M, Jiang F, Sun J, Hahn H, Gleiter H 2012 *Nano Lett.* **12** 458
[44] Chen N, Louzguine-Luzgin D V, Xie G Q, Sharma P, Perepezko J H, Esashi M, Yavari A R, Inoue A 2013 *Nanotechnology* **24** 045610
[45] Sniadecki Z, Wang D, Ivanisenko Y, Chakravadhanula V S K, Kübel C, Hahn H, Gleiter H 2016 *Mater. Chacter* **113** 26

[46] Chen N, Louzguine-Luzgin D V, Yao K F 2017 *J. Alloys Compd.* **707** 371

[47] Pan J, Liu L, Chan K C 2009 *Scr. Mater.* **60** 822

[48] Park E S, Kim D H 2006 *Acta Mater.* **54** 2597

[49] Fan C, Li C, Inoue A, Haas V 2000 *Phys. Rev. B* **61** R3761

[50] Chen M W, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502

[51] Schroers J, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255506

[52] Cheng J L, Chen G, Liu C T, Li Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 2097

[53] Hui X, Dong W, Chen G, Yao K 2007 *Acta Mater.* **55** 907

[54] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, Liaw P K, Chen G L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151905

[55] Zhu Z, Zhang H, Hu Z, Zhang W, Inoue A 2010 *Scr. Mater.* **62** 278

[56] Xu Y K, Ma H, Xu J, Ma E 2005 *Acta Mater.* **53** 1857

[57] Conner R D, Dandliker R B, Johnson W L 1998 *Acta Mater.* **46** 6089

[58] Wang H, Li R, Wu Y, Chu X, Liu X, Nieh T, Lu Z 2013 *Compos. Sci. Technol.* **75** 49

[59] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504

[60] Sarac B, Schroers J 2013 *Nat. Cummun.* **4** 2158

[61] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L 2008 *Nature* **451** 1085

[62] Wu Y, Xiao Y, Chen G, Liu C T, Lu Z 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770

[63] Wu Y, Zhou D, Song W, Wang H, Zhang Z, Ma D, Wang X, Lu Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506

[64] Goldstein M 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 3728

[65] Wales D J 2003 *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge University Press)

[66] Stillinger F H 1995 *Science* **267** 1935

[67] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loid A 2000 *Contem. Phys.* **41** 15

[68] Fan Y, Iwashita T, Egami T 2014 *Nat. Commun.* **5** 5083

[69] Luo P, Wen P, Bai H Y, Ruta B, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 225901

[70] Wang L J, Duan Y, Xu N 2012 *Soft Matter* **8** 11831

[71] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783

[72] Fan Y, Iwashita T, Egami T 2017 *Nat. Commun.* **8** 15417

[73] Lewandowski J J, Greer A L 2005 *Nat. Mater.* **5** 15

[74] Guan P F, Chen M W, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 205701

[75] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L 2003 *Acta Mater.* **51** 1167

[76] Guan P F, Lu S, Spector M J B, Valavala P K, Falk M L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 185502

[77] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192

[78] Hu Y C, Guan P F, Li M Z, *et al.* 2016 *Phys. Rev. B* **93** 214202

[79] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[80] Argon A S 1979 *Acta Metal.* **27** 47

[81] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501

[82] Hufnagel T C, Schuh C A, Falk M L 2016 *Acta Mater.* **109** 375

[83] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81

[84] Maloney C, Lemaitre A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 016001

[85] Zhu F, Nguyen H K, Song S X, *et al.* 2016 *Nat. Commun.* **7** 11516

[86] Luo P, Lu Z, Zhu Z G, Li Y Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 031907

[87] Wen P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Huang Y P, Guo M L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2790

[88] Zhao L Z, Li Y Z, Xue R J, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 154904

[89] Zhao L Z, Xue R J, Li Y Z, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 244901

[90] Wang B, Wang L J, Wang W H, Bai H Y, Gao X Q, Pan M X, Guan P F 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 175106

[91] Wu Y C, Wang B, Hu Y C, *et al.* 2017 *Scripta Mater.* **134** 75

[92] Egami T 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 637

[93] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077

[94] Lee M H, Lee J K, Kim K T, Thomas J, Das J, Kuhn U, Eckert J 2009 *Phys. Status Solidi* **3** 46

[95] Park J M, Kim D H, Eckert J 2012 *Intermetallics* **29** 70

[96] Zhu Z W, Gu L, Xie G Q, Zhang W, Inoue A, Zhang Z F, Hu Z Q 2011 *Acta Mater.* **59** 2814

[97] Yu H B, Wang W H, Bai H Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201

[98] Parisi G, Sciortino F 2013 *Nat. Mater.* **12** 94

[99] Cheng Y Q, Cao A J, Ma E 2009 *Acta Mater.* **57** 3253

[100] Zhao L Z, Wang W H, Bai H Y 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **405** 207

[101] Wang Q, Liu J J, Ye Y F, Liu T T, Wang S, Liu C T, Lu J, Yang Y 2017 *Mater. Today* (in press)

[102] Yu H B, Tylinski M, Guiseppi-Elie A, Ediger M D, Richert R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 185501

[103] Wang J Q, Shen Y, Perepezko J H, Ediger M D 2016 *Acta Mater.* **104** 25

[104] Zhang F, Mendelev M I, Zhang Y, Wang C Z, Kramer M J, Ho K M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 061905

[105] Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre P N, Weitz D A 2001 *Nature* **411** 772

[106] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 192

[107] Ding J, Asta M, Ritchie R O 2016 *Phys. Rev. B* **93** 140204

[108] Mo J, Liu H, Zhang Y, Wang M, Zhang L, Liu B, Yang W 2017 *J. Non-Cryst. Solids* **464** 1

[109] Wang B, Shang B S, Gao X Q, Wang W H, Bai H Y, Pan M X, Guan P F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4945

[110] Wang C, Yang Z Z, Ma T, *et al.* 2017 *Appl. Phys. Lett.* textb110 111901

[111] Bechstedt F 2003 *Principles of Surface Physics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag)

[112] Zhu L, Brian C W, Swallen S F, Straus P T, Ediger M D, Yu L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 256103

[113] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606

[114] Li Q K, Li M 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 2060

[115] Zhang Q, Li Q K, Li M 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 194701

[116] Sha Z D, Pei Q X, Sorkin V, Branicio P S, Zhang Y W, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 081903

[117] Şopu D, Soyarslan C, Sarac B, Bargmann S, Stoica M, Eckert J 2016 *Acta Mater.* **106** 199

[118] Chen D Z, Jang D, Guan K M, An Q, Goddard W A, Greer J R 2013 *Nano Lett.* **13** 4462

[119] Jang D, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215

[120] Sharma P, Zhang X, Zhang Y, Makino A 2015 *Scr. Mater.* **95** 3

[121] Kong F, Wang A, Fan X, Men H, Shen B L, Xie G Q, Makino A, Inoue A 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A303

[122] Zhang M, Kong F, Wang A, Chang C T, Shen B L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A312

[123] Song W, Wu Y, Wang H, Liu X, Chen H, Guo Z, Lu Z 2016 *Adv. Mater.* **28** 8156

[124] Wang C C, Mao Y W, Shan Z W, Dao M, Li J, Sun J, Ma E, Suresh S 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 19725

[125] Shi Y F, Falk M L 2008 *Acta Mater.* **56** 995

[126] Şopu D, Ritter Y, Gleiter H, Albe K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 100202

[127] Guo H, Yan P F, Wang Y B, Tan J, Zhang Z F, Sui M L, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 735

[128] Zhang Y, Wang W H, Greer A L 2006 *Nat. Mater.* **5** 857

[129] Concustell A, Méar F O, Suriñach S, Baró M D, Greer A L 2009 *Philos. Mag. Lett.* **89** 831

[130] Wakeda M, Saida J, Li J, Ogata S 2015 *Sci. Rep.* **5** 10545

[131] Wang W, Shao Y, Gong P, Yao K F 2013 *J. Alloys Compd.* **575** 449

[132] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, Lu Z, Checchi A, Beraldin A R, Bai H Y, Wang W H, Louzguine-Luzgin D V, Carpenter M A, Greer A L 2015 *Nature* **524** 200

[133] Hafnagel T C 2015 *Nat. Mater.* **14** 867

[134] Spaepen F 2006 *Nat. Mater.* **5** 7

[135] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. A* **74** 71

[136] Wang Y W, Li M, Xu J W 2016 *Scr. Mater.* **113** 10

[137] Magagnosc D J, Kumar G, Schroers J, Felfer P, Cairney J M, Gianola D S 2014 *Acta Mater.* **74** 165

[138] Şopu D, Foroughi A, Stoica M, Eckert J 2016 *Nano Lett.* **16** 4467

[139] Wang X L, Jiang F, Hahn H, Li J, Gleiter H, Sun J, Fang J X 2015 *Scri. Mater.* **98** 40

[140] Wu F F, Zhang Z F, Mao S X 2009 *Acta Mater.* **57** 257

[141] Liu Z Q, Li R, Liu G, Su W H, Wang H, Li Y, Shi M J, Luo X K, Wu G J, Zhang T 2012 *Acta Mater.* **60** 3128

[142] Song K K, Pauly S, Zhang Y, Gargarella P, Li R, Barekar N S, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2011 *Acta Mater.* **59** 6620

[143] Pauly S, Das J, Bednarcik J, Mattern N, Kim K, Kim D, Eckert J 2009 *Scr. Mater.* **60** 431

[144] Song K K, Pauly S, Sun B A, Zhang Y, Tan J, Kühn U, Stoica M, Eckert J 2012 *Intermetallics* **30** 132

[145] Hofmann D C 2010 *Science* **329** 1294

[146] Song W L, Song K K, Liu Z Q, Li R, Wu Y, Lü Z P 2014 *Mater. Chin.* **33** 300 (in Chinese) [宋温丽, 宋凯凯, 刘增乾, 李然, 吴渊, 吕昭平 2014 中国材料进展 **33** 300]

[147] Wang H, Li R, Wu Y, Chu X, Liu X, Nieh T, Lu Z 2013 *Compos. Sci. Technol.* **75** 49

[148] Wang Z T, Pan J, Li Y, Schuh C A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 135504

[149] Wu Y, Xiao Y, Chen G, Liu C T, Lu Z 2010 *Adv. Mater.* **22** 2770

[150] Wu Y, Zhou D, Song W, Wang H, Zhang Z, Ma D, Wang X, Lu Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 245506

[151] Wu Y, Wang H, Wu H, Zhang Z, Hui X, Chen G, Ma D, Wang X, Lu Z 2011 *Acta Mater.* **59** 2928

[152] Zhang Z Y, Wu Y, Zhou J, Wang H, Liu X J, Lu Z P 2013 *Scr. Mater.* **69** 73

[153] Liu Z Q, Liu G, Qu R T, Zhang Z F, Wu S J, Zhang T 2014 *Sci. Rep.* **4** 4167

[154] Wang Y, Li J, Hamza A V, Barbee Jr T W 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 11155

[155] Liu W, Zhang H, Shi J A, Wang Z C, Song C, Wang X, Lu S, Zhou X, Gu L, Louzguine-Luzgin D V, Chen M, Yao K F, Chen N 2016 *Nat. Commun.* **7** 13497

[156] Couzin J 2005 *Science* **309** 83

[157] Chen L, Cao C R, Shi J A, Lu Z, Sun Y T, Luo P, Gu L, Bai H Y, Pan M X, Wang W H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 016101

[158] Wang J Q 2014 *Mater. Chin.* **33** 270 (in Chinese) [王军强 2014 中国材料进展 **33** 270]

[159] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, Xie G Q, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A, Perepezko J H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2567

[160] Zhao M, Abe K, Yamaura S I, Yamamoto Y, Asao N 2014 *Chem. Mater.* **26** 1056

[161] Tang Y W, Zhu F, Wang H, Tian Y, Hirata A, Fujita T, Chen M W 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1601086

[162] Hu F, Zhu S, Chen S, Li Y, Ma L, Wu T, Zhang Y, Wang C, Liu C, Yang X, Song L, Yang X, Xiong Y 2017 *Adv. Mater.* **160** 6570

[163] Agarwala A, Shenoy V B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 236402

[164] Greer A L 2009 *Mater. Today* **12** 14

[165] Mendelev M, Kramer M, Ott R, Sordelet D, Yagodin D, Popel P 2009 *Philos. Mag.* **89** 967

[166] Gunawardana K G S H, Wilson S R, Mendelev M I, Song X Y 2014 *Phys. Rev. E* **90** 052403

[167] Dampier W C A 1970 *History of Science* (in Chinese) [丹皮尔 1970 科学史 (北京: 商务印书馆)]

[168] Cubuk E D, Schoenholz S S, Liu A J, *et al.* 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 108001

[169] Schoenholz S S, Cubuk E D, Sussman D M, Kaxiras E, Liu A J 2016 *Nat. Phys.* **12** 469

[170] Cubuk E D, Schoenholz S S, Kaxiras E, Liu A J 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 6139

[171] Schoenholz S S, Cubuk E D, Sussman D M, Kaxiras E, Liu A J 2017 *PNAS* **114** 263

[172] Materials Genome Initiative for Global Competitveness 2001 http://www. whitehouse. gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials_genome_invitiative-final.pdf [2010 年 4 月, 美国麻省理工校长 Susan Hockfield 给奥巴马写信, 建议了包括新材料等 5 个国家需要重点支持的方向. 信中着重地提到了 Ceder 的材料基因组研究方法, 并指出该方法可以在大幅度缩短新材料研发周期中起到的重要作用. 2011 年 6 月, 奥巴马宣布先进制造伙伴关系计划框架下的美国国家材料基因组研究计划]

[173] Blake W 2017 *Auguries of Innocence* (in Chinese) [威廉·布莱克 [英] 2017 布莱克诗集 (上海: 上海社会科学院出版社)]

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Heterogeneity: the soul of metallic glasses*

Guan Peng-Fei[1)†] Wang Bing[2)] Wu Yi-Cheng[2)] Zhang Shan[1)] Shang Bao-Shuang[1)]
Hu Yuan-Chao[2)] Su Rui[1)] Liu Qi[1)]

1) (*Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China*)

2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 July 2017; revised manuscript received 22 August 2017)

Abstract

Owing to the superior mechanical and physical properties, metallic glasses (MGs) have attracted tremendous attention as promising candidates for structural and functional applications. Unfortunately, the ability to form uncontrollable glasses, the poor stability and the unpredicted catastrophic failure stemming from the disordered structure, as the Achilles' heel of MGs, severely restrict their large-scale applications. A number of phenomenological models, such as free volume model, shear transformation zone model, flow unit model, etc., have been proposed, intending to relate microstructures to properties of MGs. However, few sophisticated structure-property relationships are established due to a poor understanding of the microstructure of MGs. Recently, heterogeneity is commonly believed to be intrinsic to MGs, and it can be used to establish the structure-property relationship of MGs. In this paper, we review the recent progress of MGs from the angle of "heterogeneity", including the static heterogeneities and dynamic heterogeneities. The perspectives of the scientific problems and the challenges of metallic glass researches are also discussed briefly.

Keywords: metallic glasses, heterogeneity, microstructure, structure-property relationship

PACS: 61.43.Dq **DOI:** 10.7498/aps.66.176112

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571011, U5130401) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800).

† Corresponding author. E-mail: pguan@csrc.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

源于非晶合金的透明磁性半导体

陈娜 张盈祺 姚可夫

Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys

Chen Na Zhang Ying-Qi Yao Ke-Fu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176113 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176113
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176113
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

非晶合金中的流变单元
Flow unit model in metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176103 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 synchrotronsmall 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

源于非晶合金的透明磁性半导体*

陈娜† 张盈祺 姚可夫

(清华大学材料学院, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

(2017 年 5 月 26 日收到; 2017 年 6 月 20 日收到修改稿)

磁性半导体兼具磁性和半导体特性, 通过操控电子自旋, 有望实现接近完全的电子极化, 提供一种全新的导电方式和器件概念. 目前磁性半导体的研究对象主要为稀磁半导体, 采用在非磁性半导体中添加过渡族磁性元素使半导体获得内禀磁性的方法进行制备. 但大部分稀磁半导体仅具有低温磁性, 成为限制其在室温可操控电子器件中应用的瓶颈. 针对这一关键科学问题, 本文提出与传统稀磁半导体制备方法相反的合成思路, 在磁性非晶合金中引入非金属元素诱发金属-半导体转变, 使磁性非晶获得半导体电性, 研制出具有新奇磁、光、电耦合特性的非晶态浓磁半导体, 揭示其载流子调制磁性的内禀机理, 发展出可在室温下工作的 p-n 结及电控磁器件.

关键词: 非晶合金, 磁性半导体, 磁学性能, 磁输运特性

PACS: 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.70.–i, 75.47.–m **DOI:** 10.7498/aps.66.176113

1 引 言

硅基微纳电子和磁存储技术是现代信息产业和高技术发展的基础. 然而, 随着计算机集成电路处理器和存储芯片尺寸的不断缩小, 芯片过热问题和尺度效应诱发的量子干涉现象对器件性能的影响不断增强, 半导体工业适用的单个微处理器芯片上晶体管数量及其处理性能每两年将会翻倍的“摩尔定律”即将失效[1]. 分别对磁性金属的自旋调控和对半导体的电荷调控显然已无法满足现代信息技术发展的需求, 人们期望能对电荷和自旋同时调控, 从而开发更先进、功能更强大的自旋电子器件. 针对这种需求, 兼具磁性和半导体电性的磁性半导体材料脱颖而出, 通过操控电子电荷和电子自旋两个自由度来实现信息的加工处理、存储乃至输运, 提供了一种全新的导电方式和器件概念[2−4]. 这种特性可用于开发新一代电子器件, 如自旋场效应管和自旋发光二极管等, 将会大幅度降低能耗、增加集成密度、提高数据运算速度, 在未来的电子行业具有非常诱人的应用前景. 《Science》杂志在 2005 年提出 21 世纪前沿研究的 125 个重要科学问题, 其中“有没有可能创造出室温工作的磁性半导体”就是专门针对这种新型自旋电子学材料[5]. 而磁性半导体的研制和应用基础研究已经成为自旋电子学领域的一个重要方向. 根据磁性来源, 磁性半导体的发展主要经历了从浓缩磁性半导体到稀磁半导体的两个阶段.

第一代磁性半导体即浓缩半导体, 可以追溯到 1960 年代的 Eu 或 Cr 的硫族化合物的研究, 这些浓缩磁性半导体在磁性、磁光、磁输运等方面表现出新奇的物理特性[6]. 但是, 这种硫族化合物和常规半导体晶体结构差异较大, 很难与其他半导体材料集成获得高质量的异质结构; 同时该材料制备起来非常困难, 居里温度也远低于室温, 因此这些材料只是作为基础科学研究或者概念性器件研究. 第二代磁性半导体即稀磁半导体的概念从 1980 年代开始被引入, 通过在传统半导体中添加过渡族磁性金属元素获得, 特别是 III-V 族稀磁半导

* 国家自然科学基金 (批准号: 51471091) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chennadm@mail.tsinghua.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

体 (In,Mn)As 和 (Ga,Mn)As 等的出现直接带动了半导体自旋电子学的发展[7]. 这些稀磁半导体易与常规半导体匹配, 且和半导体制备工艺兼容, 采用分子束外延技术能够获得高质量的异质结构进行自旋产生、注入和调控的研究[8]及探索自旋电子器件[9]. 但是, 这些稀磁半导体的居里温度低于室温, 难以进行室温可操控自旋电子器件的开发和应用. Dietl 等[10]提出 Zener 模型可用于描述具有闪锌矿晶体结构的稀磁半导体的磁性来源, 并通过理论计算指出 GaMnN 和 ZnMnO 稀磁半导体的居里温度可能高达室温, 这为随后报道的 ZnO 基等室温稀磁半导体提供了理论依据[11,12]. 此外, Co 掺杂 TiO_2 基稀磁半导体也有报道[13]. 尽管这些稀磁半导体表现出高于室温的居里温度, 但是相比铁磁金属, 它们的磁性很弱, 磁性来源及稳定性也存在诸多争议[14,15]. 2010 年 12 月,《Nature Material》杂志推出一期以稀磁半导体为主题的专辑报道[16], 其中特别指出以 (Ga,Mn)As 为代表的 III-V 族稀磁半导体居里温度很难再有所提高[17], 而已有报道具有室温或以上居里温度的稀磁半导体或稀磁氧化物的结果却不具有可重复性[14]. 近几年来, 对于磁性半导体的研究一方面仍然放在 III-V 族稀磁半导体的制备及其磁性来源的机理阐释和基于稀磁半导体的原型器件概念的提出[18−22], 另一方面则重点关注新型高居里温度稀磁半导体的开发和性能解析[23−26]. 其中值得关注的结果包括 2011 年中国科学院物理研究所靳常青组[23]报道的新型 Li(ZnMn)As 稀磁半导体, 通过分别改变 Mn 和 Li 的含量可以实现自旋和载流子浓度的分离调控, 但该稀磁半导体的居里温度仅为 50 K. 2013 年, 又有 (Ba, K)(Zn, Mn)$_2$As$_2$ 稀磁半导体被报道, 也是基于这种自旋和载流子浓度分离的调控机理而获得, 其居里温度可达 180 K[25]. 2016 年, 日本田中雅明组[26]制备出重掺杂 III-V 族 (Ga,Fe)Sb 稀磁半导体, 其居里温度最高达 340 K, 但基于此材料并无任何原型器件的展示, 特别是能够揭示其室温磁性来源的电控磁性能的缺乏使得该材料的应用前景还不太明朗. 对于可应用于室温器件的磁性材料必须具有足够的热稳定性, 这就要求材料的居里温度至少要达到 500 K[27]. 除此之外, 还有研究尝试通过降低材料维度制备纳米颗粒使得材料具备室温铁磁性[28], 或通过拓扑绝缘体掺杂磁性元素获得极低温度下的电控磁效应[29], 这些材料的实际应用价值还有待确认.

综上所述, 尽管以稀磁半导体为主导的磁性半导体已研究了五十多年, 但是迄今为止实现了低温原型器件功能的稀磁半导体的居里温度仍无法满足自旋电子器件在室温下工作的需求[30]. 因此, 探索提高磁性半导体居里温度的新途径、开发实用型室温磁性半导体一直是自旋电子学领域的关键研究课题之一.

磁性金属 Co, Fe 及其合金不仅具有强铁磁性, 其居里温度通常也在 500 K 以上, 远高于室温. 而 CoFe 基合金结构为非晶态时表现出自旋相关的异常输运特性, 其隧穿电子的自旋极化随 Co 和 Fe 相对成分变化呈现类似于非晶磁体磁性的 Slater-Pauling 行为, 进一步对 CoFe 基非晶合金电子结构的探测表明其异常隧穿电子的输运特性来源于 s-d 轨道的电子杂化[31]. 基于该 CoFe 基非晶合金的自旋相关的输运特性可以推测其电学和磁学行为具有可调控性. 因此, 针对稀磁半导体很难获得室温内禀磁性的瓶颈, 本文另辟蹊径, 提出一种制备磁性半导体的新思路, 即在居里温度远高于室温的 CoFe 基磁性非晶合金中引入非金属元素使其导电行为发生金属到半导体的转变, 在保留该非晶合金室温内禀磁性的同时获得半导体特性.

本文通过在磁性 Co-Fe-Ta-B 合金体系中引入氧制备了一系列磁性 Co-Fe-Ta-B-O 薄膜. 薄膜结构从单相非晶合金过渡到单相非晶氧化物, 性能从金属导电过渡到半导体电性, 伴随光学带隙的打开, 薄膜变得透明. 单相非晶氧化物薄膜兼具磁性和半导体电性, 居里温度高于 600 K, 光学带隙约为 2.4 eV, 具有室温光致发光现象. 基于单相非晶氧化物磁性半导体和重掺杂 n 型 Si, 制备了 p-n 异质结, 阈值电压约为 1.6 V. 基于该非晶态磁性半导体还制备了电控磁器件, 通过外加门电压的方式实现了薄膜饱和磁化强度的调控, 证实其载流子调控磁性的内禀机理.

2 实验方法

采用磁控溅射技术制备了一系列不同氧含量的 $(Co_{0.53}Fe_{0.23}Ta_{0.08}B_{0.16})_{100-x}O_x$ (x = 0, 38 和 46, 成分为原子百分比) 薄膜, 镀膜基片包括单晶 Si 片、石英玻璃、SiO_2 和镀有 Au/Cr 复合膜的 Si 片. 下文中薄膜样品名称简化为 S1, S2 和 S3, 分别

对应的氧含量为0, 38%和46%. 通过X射线衍射(XRD)分析和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察进行薄膜的结构表征. 采用电子探针显微分析仪(EPMA)测试薄膜成分. 采用磁性测量系统(SQUID-VSM)测试磁性半导体的磁学性能, 包括磁滞回线(M-H)、场冷(FC)、零场冷(ZFC)和磁化随温度变化曲线(M-T)等, 获得薄膜的饱和磁化强度、剩磁、矫顽力和居里温度等磁学参数. 其中, 测试M-T曲线时SQUID-VSM系统先以20 K/min的升温速率从300 K加热至800 K, 并在800 K稳定化保温2 min, 然后再以20 K/min的冷却速率降温至300 K, 升温和降温过程中所加外磁场均为100 Oe. 采用综合物性测试系统(PPMS-9T)测试薄膜材料的电学和磁电输运性能, 包括霍尔效应和磁阻的测试. 采用Lambda 950型紫外/可见/近红外分光光度计测试薄膜材料的透过率与入射光波长的关系, 通过透过率曲线拟合Tauc公式计算薄膜的光学带隙; 采用Renishaw RM1000型显微共焦激光拉曼光谱仪测试薄膜材料的光致发光(PL)谱, 估算能带带隙, 并与其光学带隙进行参比. 采用Keithley2450数字电压电流源表测试p-n异质结电学特性. 通过离子液体外加门电压的方式测试薄膜的电控磁性能, 离子液体种类为N, N-二甲基-N-甲基-N-(2-甲基乙酯基)季铵磺酸亚胺盐(DEME-TFSI), 采用Agilent 2901A数字源表对电控磁器件施加门电压.

3 实验结果与讨论

如图1(a)所示, 采用磁控溅射技术在磁性非晶合金$Co_{53}Fe_{23}Ta_8B_{16}$中原位引入氧制备非晶态透明磁性半导体薄膜材料. 相比磁性金属(FM) Co和Fe, 非磁性元素(NFM) Ta和B与O有更强的亲和力[32]. 因此, NFM元素先与氧结合, 并在氧离子库仑作用下扩散到颗粒表面, 随薄膜生长作为非晶合金颗粒之间的非晶态氧化物界面存在. 随着氧的不断引入, FM元素Co和Fe也会发生部分氧化. 因此, 非晶合金颗粒尺度不断缩小, 而氧化物界面不断展宽. 最后, 非晶合金颗粒相完全消失, 获得单相非晶氧化物S3, 如图1(b)所示. 制备的$(Co_{0.53}Fe_{0.23}Ta_{0.08}B_{0.16})_{100-x}O_x$ ($x = 0$, 38和46)薄膜结构从单相非晶合金过渡到纳米非晶合金颗粒复合结构, 最后非晶合金颗粒相完全消失, 转变为单相非晶态金属氧化物结构, 如图1(c)—图1(e)所示. 插图为薄膜的选区衍射花样, 相应地从非晶合金的衍射宽环演化到相对更宽的非晶态金属氧化物的衍射环, 而纳米颗粒复合薄膜兼具非晶合金和非晶态金属氧化物衍射环的特征.

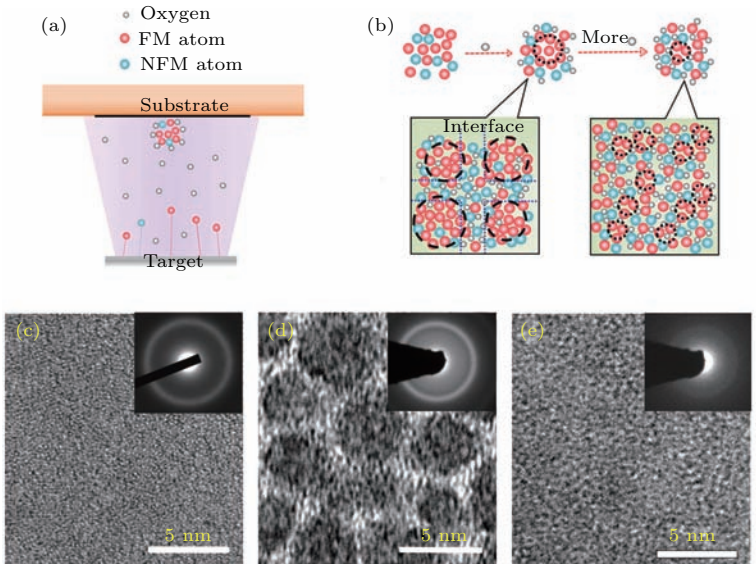


图1 薄膜样品的结构表征 (a) 原位引入氧制备非晶态薄膜的实验示意图; (b) 单相非晶合金演化为纳米颗粒结构的氧化机理; (c)—(e) S1, S2, S3样品的高分辨图像, 插图为相应的选区衍射花样

Fig. 1. Structural characterization of the as-deposited thin films: (a) Schematic diagram for the formation of amorphous thin films; (b) oxidation mechanism for the formation of nanogranular structure; (c)–(e) high resolution TEM images of S1, S2, S3 samples, the insets are the corresponding selected-area electron diffraction patterns.

薄膜样品的电学性能如图2(a)所示, 所有样品电阻率和温度均呈现负相关特性, 且随氧含量增加, 薄膜样品的非金属电输运特性更为显著. S1—S3薄膜样品的室温电阻率分别约为10^{-4}, 10^{-2}和1 Ω·cm, 其中S1的电阻率属于非晶合金范畴, 而S2和S3进入了半导体电阻率范围(10^{-3}—10^{12} Ω·cm), 特别是单相非晶态金属氧化物S3 电阻率比非晶合金S1高了四个数量级. S3样品电阻率随温度的变化特征表明该薄膜为非晶态半导体, 而S2样品具有非晶合金颗粒和非晶态金属氧化物界面的结构特征, 电学性能介于S1和S3样品之间.

非晶态半导体能带结构和晶态半导体有所不同, 其能带结构包括类似于价带和导带的扩展态、带尾定域态以及带隙中的缺陷定域态[33]. 电子可以处在导带、价带、带尾以及带隙的定域态中, 这些电子对于输运过程都有贡献, 但是其贡献大小及其作用与温度相关. 对于非晶态半导体而言, 直流电导率主要包括以下几个部分: 1) 费米能级附近的空域态跳跃传导; 2) 非带尾定域态中的跳转传导; 3) 扩展态中的传导. 而费米能级附近的空域跳跃传导包括近程跳跃传导和低温时的变程跳跃传导. 非晶态半导体电导率(σ)的综合表达式为

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \quad (1)$$

其中k_B为玻尔兹曼因子, T为温度, E_c为迁移率边能量, E_F为费米能级, E_1和E_2分别对应带尾态和带隙中缺陷定域态的电子跳跃传导激活能; σ_0, σ_1, σ_2, σ_3及B均为与材料相关的常量. 上式的前三项分别对应于扩展态电导、带尾态电导和带隙中缺陷定域态电导, 第四项是在极低温度下变程跳跃导电的贡献.

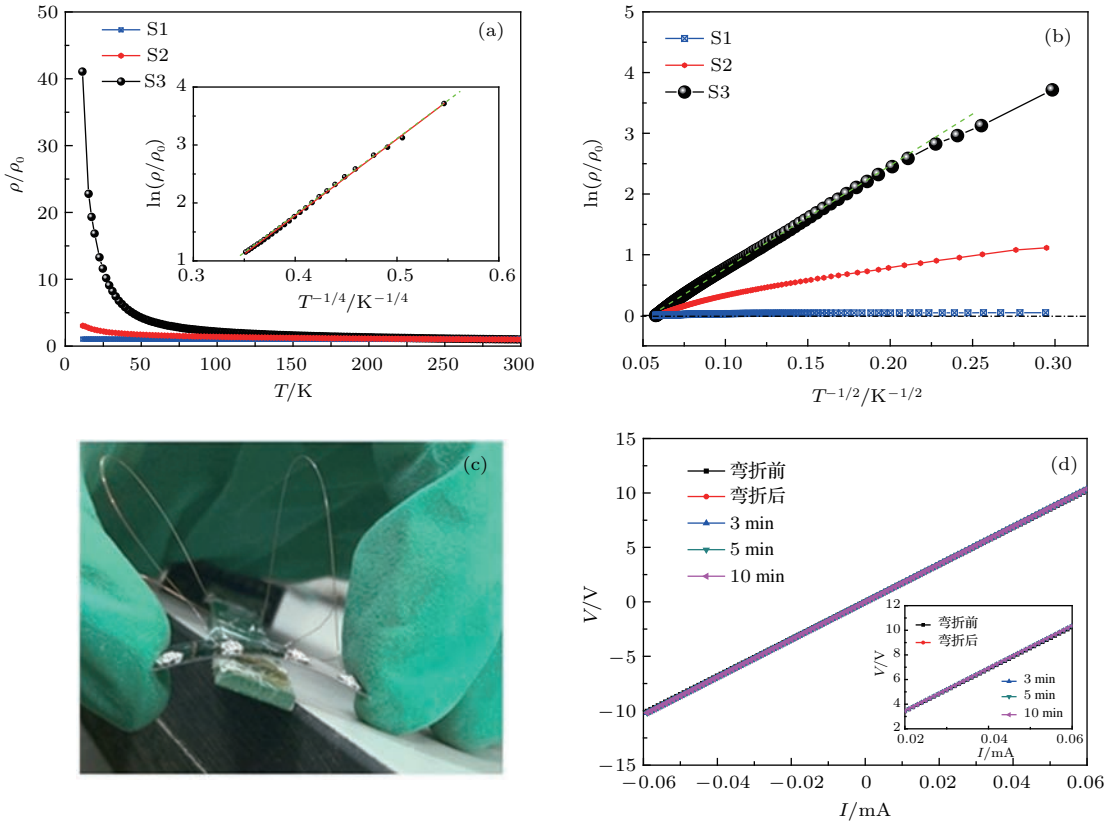


图2 薄膜样品的电学性能 (a) 电阻率随温度的变化曲线; (b) 电阻率和温度的拟合曲线; (c) PE基底镀有S3薄膜的样品被弯折的图像; (d) 弯折前后S3样品电阻没有变化

Fig. 2. Electrical properties of the as-deposited thin films: (a) The plot of the normalized resistivity (ρ/ρ_0) versus temperature (T); (b) the fitting of $\ln(\rho/\rho_0)$ versus $1/T^{-1/2}$; (c) image for the bending of S3 thin film deposited on a PE substrate; (d) I-V curves after bending.

低于65 K, S3样品导电机理符合Mott的变程跳跃导电的四分之一定律, 如图2 (a)中插图所示. 高于65 K, S3样品导电机理符合$\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/2}$关系, 这里电子-电子相互作用和弱局域等量子相干效应可能对其导电行为也起到了一定作用, 如图2 (b)所示. S3的电学行为表明该薄膜具有半导体导电特性.

此外, 非晶氧化物半导体没有晶态材料有序晶格结构的严格限制, 在外力作用下原子间可以发生相对位置的转动或间距的调整, 构型在原子尺度上可以通过β弛豫的形式进行相互转换, 使得非晶氧化物具有一定的变形和回复能力, 这种独特性能可用于制备柔性器件[34,35]. 如图2 (c)所示, 对S3样品进行弯折实验后测试其*I-V*曲线, 发现电阻在变形前后并没有明显变化, 如图2 (d)所示. 该结果表明非晶氧化物半导体S3可应用于柔性电子器件的制备.

相比具有金属导电特性的非晶合金薄膜S1, S3随着半导体带隙的打开变得透明, 如图3 (a)所示. 可见光波长范围通常指390—780 nm之间, 其中正常视力的人眼对波长约为555 nm的电磁波最为敏感, S3在该波长的透过率约为65%, 且透过率随波长不断增加, 在远红外波段的透过率可达90%以上.

对于非晶态半导体通常采用Tauc公式来计算光学带隙:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = \left(\frac{\ln T_{\rm Tran}}{t} h\upsilon\right)^2 = C\left(h\upsilon - E_{\rm g}\right), \quad (2a)$$

$$(h\upsilon \ln T_{\rm Tran})^2 = Ct^2\left(h\upsilon - E_{\rm g}\right), \quad (2b)$$

其中α为S3的光吸收系数, $T_{\rm Tran}$为透过率, t为薄膜厚度, $h\upsilon$为光波的能量, C为常数, $E_{\rm g}$为光学带隙. 通过绘制$(h\upsilon \ln T_{\rm Tran})^2$与$h\upsilon$的关系图可以得出S3的光学带隙约为2.4 eV, 如图3 (c)所示. 该带隙与基于S3测得的光致发光谱对应的带隙基本一致, 如图3 (d)所示.

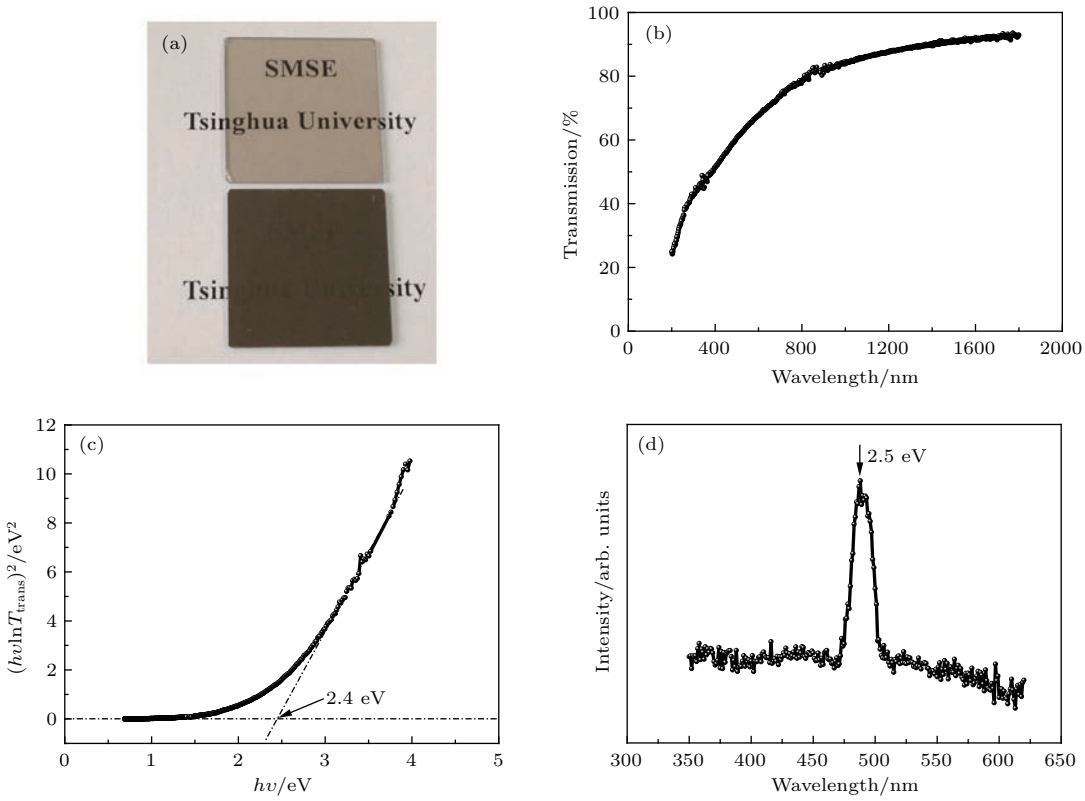


图3 薄膜样品的光学性能 (a) 相比非晶合金S1, 非晶态氧化物半导体S3变得透明; (b) S3的透过率随波长的变化关系; (c) Tauc公式拟合S3透过率得出S3光学带隙约为2.4 eV; (d) S3的光致发光谱, 表明其光学带隙约为2.5 eV

Fig. 3. Optical properties of the as-deposited S3 thin films: (a) Optical transparency of S3 in comparison with S1; (b) the transmission variation with the wavelength; (c) the Tauc plot for S3 with a thickness of about 25 nm, giving a direct bandgap of ~2.4 eV; (d) room-temperature photoluminescence spectrum measured for S3 with a thickness of about 100 nm.

S1—S3的磁滞回线显示这些薄膜均具有室温铁磁性, 如图4(a)所示. 随氧含量的增加, 薄膜样品的饱和磁化强度从S1的730 emu/cm^{3}增加至S2的819 emu/cm^3, 最后降低至S3 的469 emu/cm^3. 掺氧后制备的S2的饱和磁化最高, 可能由其独特的纳米非晶合金颗粒复合非晶氧化物界面的结构导致. 纳米磁性非晶合金颗粒与磁性非晶氧化物之间具有磁交互作用, 以这种界面作为媒介, 颗粒之间可以通过耦合作用获得长程磁有序. 与此同时, 氧的引入调制了原有非晶合金的无序原子密堆结构, 特别是非晶氧化物界面处, 磁性原子间距可能被拉大, 从而增强磁性原子之间的交换作用, 导致薄膜整体磁性的增大. 随着薄膜样品的完全氧化, 磁性原子占原子的百分比降低, 导致薄膜整体磁性降低. 由于薄膜样品具有显著的形状各向异性, 面内为其易磁化轴, S3面外磁化达到饱和时对应的外场约为1 T, 如图4(a)所示.

当样品置于磁场中, 其电阻会发生变化, 这种由外加磁场引起的电阻变化称为磁致电阻($R_{\rm M}$), 可以表示为

$$R_{\rm M}=\frac{R(H)-R(0)}{R(0)}\times 100\%, \tag{3}$$

其中$R(H)$为外加磁场H下薄膜的电阻, $R(0)$是无磁场作用时薄膜的电阻. 当电阻值随着外加磁场增加时, 称为正磁电阻效应; 反之, 称为负磁电阻效应. 随氧含量的增加, S1—S3薄膜的磁电阻效应逐渐变得显著, 其中S2和S3表现为负磁电阻效应, 在外加磁场为6 T时磁电阻值分别达到−2.6%和−6.3%, 如图4(b)所示. 磁性薄膜的磁电阻主要由载流子的自旋相关散射所引起, 散射的概率取决于导电电子自旋与局域原子磁矩方向的相对取向. 自旋方向与局域磁矩一致的电子受到的散射作用很弱, 而相反时受到强烈的散射作用. 随面外磁场增加, 磁性薄膜S2和S3逐渐被磁化, 局域磁矩排列方向逐渐趋向一致. 因此, 载流子受到局域磁矩的自旋相关散射作用逐渐变小, 薄膜电阻降低, 产生负磁电阻效应. 磁性薄膜面外磁化达到饱和后, 即样品内部所有能够提供宏观磁性的磁矩排列基本一致, 磁电阻也趋向饱和, 如图4(b)所示.

特别需要指出的是, S1磁电阻效应非常微弱, 低场下的负磁电阻效应产生的机理与S2和S3一样, 但在高场下薄膜达到饱和后, S1表现为异常正磁阻效应, 如图4(c)所示. 这种正磁电阻效应通常可在非磁性金属和合金中观测到, 主要因为运动的载流子在磁场中受到洛伦兹力的作用, 沿电流方向发生偏转或成螺旋线运动, 从而导致电阻增大. 但是这种电阻随磁场变化非常微弱, 且随磁场增加很难达到饱和. 磁性非晶合金S1表现出类似于非磁性金属的异常正磁电阻效应, 可能由于其导电电子与过渡族磁性元素Co或Fe之间存在自旋轨道耦合作用[17], 同时电子结构发生了s-d能带杂化,

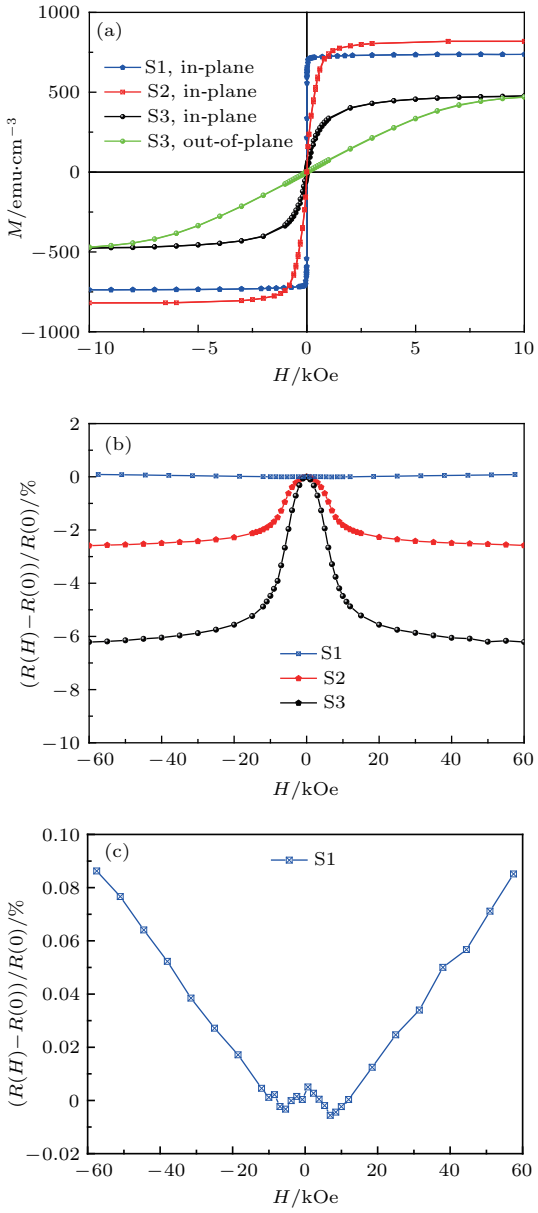


图4 薄膜样品的室温磁学性能 (a) 磁滞回线; (b) 磁阻效应; (c) S1 磁电阻的放大图

Fig. 4. Magnetic properties of the as-deposited thin films: (a) M-H curves; (b) magnetoresistance; (c) enlargement of magnetoresistance of S1.

部分导电电子自旋极化, 使得包括非晶态结构导致的电子波函数局域化和自旋极化电子之间的相互作用等在内的量子干涉效应主导了S1的磁电输运特性, 产生了这种异常正磁阻效应[36].

随薄膜氧含量的增加, 非晶合金S1转变为非晶态半导体S3, 同时由于带隙打开, 薄膜变得透明, 如图2和图3所示. 此外, S3还具有室温铁磁性, 如图4所示. 进一步的实验表明, S3居里温度高于600 K, 如图5 (a)所示. 低于600 K, S3磁化强度随温度升高逐渐降低, 和传统磁性金属的磁化随温度变化规律相一致. 高于600 K, S3磁化随温度变化曲线上出现了一个小平台, 表明600 K可能为非晶氧化物S3的玻璃转变温度(T_g). 在600 K以上S3发生非晶态结构弛豫和初始晶化, 使得热扰动引起的自旋翻转和结构弛豫、晶化引起的磁性增强达到平衡. 因此, S3磁化强度随温度升高基本保持不变, 与已有报道非晶合金CoFeMB (M = Ta或Hf)纳米晶化后的结果类似[37]. 高于705 K, 随晶粒不断长大, 晶化引起的磁性增强逐渐占据主导. 因此, S3磁性随温度开始增强, 并在升温至800 K后磁矩仍在持续增大. 这是由于系统到达设定温度后会进行稳定化保温, 该保温时间大于2 min. 在保温过程中晶粒尺度进一步增大, 导致S3磁矩继续增大, 且在冷却时该晶化状态得以保持. 因此, 在相同的外磁场100 Oe下, 降温时晶化态的S3样品显示出比升温时非晶态或晶化程度较低状态的样品更高的磁化强度. 由于这种晶化导致的S3样品磁矩的差别使得M-T曲线在降温和升温时形成回路, 如图5 (a)所示.

低温时S3 FC和ZFC曲线发生了分离, 出现了自旋玻璃现象, 如图5 (b)所示. 表明S3局域磁矩在低温被冻结, 磁矩取向变得杂乱无序, 薄膜净磁矩减少, 磁性变弱. 随温度升高, 被冻结的磁矩在热作用下逐渐“解冻”, 慢慢随外场磁化, 在88 K以上时ZFC曲线和FC曲线重合在一起, 表明该温度为自旋玻璃态和铁磁态的转变温度, 如图5 (b)所示.

以上结果显示源于非晶合金的S3兼具磁性和半导体电性, 是一种新型非晶态磁性半导体. 霍尔效应测试结果[38]显示该磁性半导体的载流子类型为空穴, 载流子浓度约为10^{20} cm^{-3}. 类似于氧空位缺陷诱导的p型HfO_2半导体[39], S3磁性半导体的空穴载流子来源于氧空位缺陷, 可以通过改变氧含量调控载流子的浓度. 由于载流子类型主要取决于非晶态材料的局域原子构型和过渡族金属离子的价态[40], 推测通过改变磁性元素Co和Fe的原子百分比可以改变Co-Fe-Ta-B-O薄膜的载流子类型, 从而制备出n型磁性半导体.

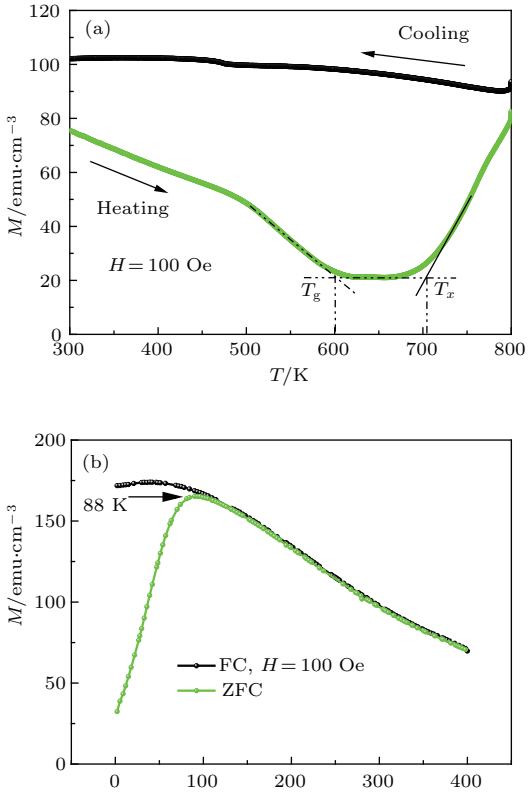


图5 S3薄膜磁化(M)随温度(T)的变化曲线 (a) 高温M-T曲线; (b) 低温M-T曲线

Fig. 5. Magnetization of S3 variation with temperature: (a) High temperature M-T curves; (b) low temperature M-T curves.

为了进一步证实S3作为半导体的应用价值, 基于此p型磁性半导体S3和重掺杂n型单晶Si制备了p-n异质结, 该异质结性能良好, 阈值电压约1.6 V, 如图6 (a)所示. 作为有望实现多功能、高性能、快速响应、低功耗的非易失性自旋电子学器件的关键材料之一, 磁性半导体的电性和磁性并不是独立存在的, 而是具有交互耦合作用[2]. 而电场调控磁性正是基于这种电磁交互作用实现了对电荷和自旋的同时操控[9]. 如图6 (b)所示, 通过离子液体栅极施加门电压可以调控S3的饱和磁化强度. 外加正电压时, 电子在电场作用下由电极进入S3, 复合S3的空穴载流子, 使得载流子浓度降低, 导致饱和磁化强度降低. 反之, 施加负电压使得S3中电子在电场作用下进入电极, 导致S3中空穴载流子的相对浓度升高, 饱和磁化强度增大. 对应正电压

1.2 V, S3的饱和磁化强度降低了54%, 如图6 (b)所示. 对S3 室温电控磁的实现证实非晶态磁性半导体S3具有载流子调制的内禀磁电耦合特性[38].

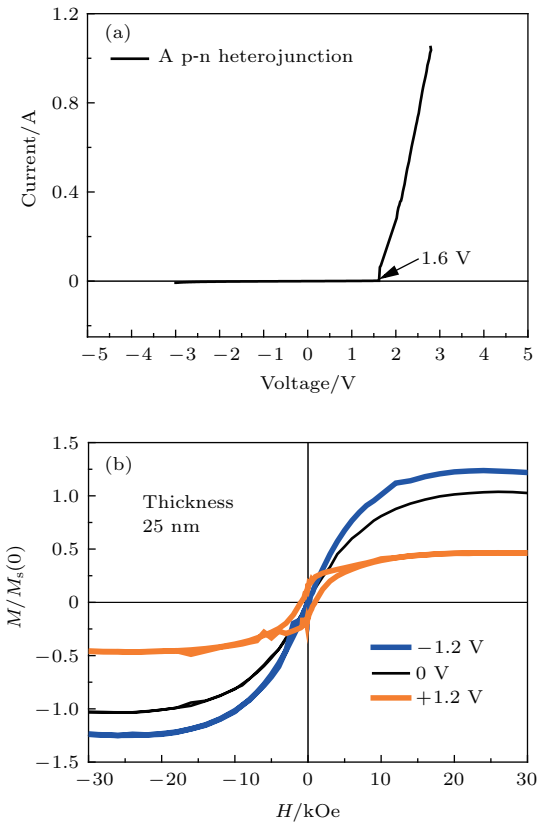


图6 基于p型磁性半导体S3的原型器件制备 (a) 基于S3和重掺杂n单晶Si的p-n异质结, 阈值电压约为1.6 V, n型Si电阻率为10^{-3} Ω·cm; (b) 离子液体栅极电控磁器件

Fig. 6. Fabrication of prototype devices based on the p-type magnetic semiconductor S3: (a) Demonstration of a p-n heterojunction based on S3 and heavily doped n-type single crystalline Si with a resistivity of 10^{-3} Ω·cm; (b) ionic liquid gating device for the electric field-control of ferromagnetism based on S3.

4 结 论

探索高居里温度磁性半导体, 并基于此材料开发室温实用型自旋电子器件一直是自旋电子学领域的研究目标. 针对这一关键科学问题, 采用与传统稀磁半导体制备方法相反的新思路, 在居里温度远高于室温的磁性非晶合金中引入诱发半导体电性的元素使磁性金属转变为半导体, 在保留原有高温内禀磁性的同时获得半导体特性, 开发出居里温度高于600 K的新型CoFeTaBO磁性半导体. 该磁性半导体为p型, 带隙约为2.4 eV, 具有室温光致发光现象. 基于该p型磁性半导体与n型单晶硅集成实现了p-n异质结的制备. 与此同时, 对于载流子调制磁性的磁性半导体而言, 其电学和磁学性能相互关联; 而基于此新型磁性半导体制备的电控磁器件通过外加门电压调控其载流子浓度, 实现了室温磁性的显著调控, 进一步证实该p型磁性半导体的本征电磁耦合特性.

感谢清华大学宋成教授、周向俊、刘文剑和张红霞, 日本东北大学王中长教授、Louzguine 教授、陈明伟教授, 香港理工大学王向荣教授, 中国科学院物理研究所谷林教授和施晋安博士在实验上的帮助和讨论.

参考文献

[1] Waldrop M M 2016 *Nature* **530** 144
[2] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
[3] Zhao J H, Deng J J, Zheng H Z 2007 *Prog. Phys.* **27** 109 (in Chinese) [赵建华, 邓加军, 郑厚植 2007 物理学进展 **27** 109]
[4] Kuang L A, Liu X C, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡龙安, 刘兴翀, 路忠林, 任尚坤, 刘存业, 张凤鸣, 都有为 2005 物理学报 **54** 2934]
[5] What don't we know? (special section) 2005 *Science* **309** 82
[6] Kasuya T, Yanase A 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 684
[7] Munekata H, Ohno H, Molnar S, Segmüller A, Chang A A, Esaki L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1849
[8] Ohno Y, Yong D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
[9] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K 2000 *Nature* **408** 944
[10] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
[11] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **62** 1
[12] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B, Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
[13] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 584
[14] Interview with Chambers S 2010 *Nat. Mater.* **9** 956
[15] Coey J M D, Chambers S A 2008 *MRS Bull.* **33** 1053
[16] Editorial 2010 *Nat. Mater.* **9** 951
[17] Samarth N 2010 *Nat. Mater.* **9** 955
[18] Zhou S Q, Li L, Yuan Y, Rushforth A W, Chen L, Wang Y T, Bottger R, Heller R, Zhao J H, Edmonds K W, Campion R P, Gallagher B L, Timm C, Helm M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075205
[19] Xu D Q, Li P X, Lou Y L, Yue G L, Zhang C, Zhang Y, Liu N Z, Yang B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 197501 (in Chinese) [徐大庆, 李培咸, 娄永乐, 岳改丽, 张超, 张岩, 刘宁庄, 杨波 2016 物理学报 **65** 197501]
[20] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187

[21] Jungwirth T, Wunderlich J, Nová V, Olejník K, Gallagher B L, Campion R P, Edmonds K W, Rushforth A W, Ferguson A J, Němec P 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 855

[22] Zhao Q, Xiong Z H, Luo L, Sun Z H, Qin Z Z, Chen L L, Wu N 2017 *Appl. Surf. Sci.* **396** 480

[23] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, Wang X C, Zhu J L, Feng S M, Chen L C, Yu R C, Arguello C, Goko T, Ning F, Zhang J, Wang Y, Aczel AA, Munsie T, Williams T J, Luke G M, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T U, Gu B, Maekawa S, Morris G D, Uemura Y J 2011 *Nat. Commun.* **2** 442

[24] Sun F, Zhao G Q, Escanhoela C A, Chen B J, Kou R H, Wang Y G, Xiao Y M, Chow P, Mao H K, Haskel D, Yang W G, Jin C Q 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094412

[25] Zhao K, Zeng Z, Wang X C, Han W, Zhu J L, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Ning F L, Uemura Y J, Dabkowsk H, Luke G M, Luetkens H, Morenzoni E, Dunsiger S R, Senyshyn A, Böni P, Jin C Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1442

[26] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401

[27] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173

[28] Coey M, Ackland K, Venkatesan M, Sen S 2016 *Nat. Phys.* **12** 694

[29] Fan Y, Kou X, Upadhyaya P, Shao Q, Pan L, Lang M, Che X, Tang J, Montazeri M, Murata K, Chang L T, Akyol M, Yu G, Nie T, Wong K L, Liu J, Wang Y, Tserkovnyak Y, Wang K L 2016 *Nat. Nnotech.* **11** 352

[30] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P, Molnar S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584

[31] Paluskar P V, Lavrijsen R, Sicot M, Kohlhepp J T, Swagten H J M, Koopmans B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016602

[32] Gale W F, Totemeir T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (Ch. 8) (Burlington: Elsevier Buterworth-Heinmann) Table 8.8e

[33] Chen G H, Deng J X, Cui M, Song X M 2012 *Novel Thin Film Materials for Electronics* (Beijing: Chemical Industry Press) p28 (in Chinese) [陈光华, 邓金祥, 崔敏, 宋雪梅 2012 新型电子薄膜材料 (北京: 化学工业出版社) 第 28 页]

[34] Nomura K, Ohta H, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Nature* **432** 488

[35] Kim Y H, Heo J S, Kim T H, Park S, Yoon M H, Kim J, Oh M S, Yi G R, Noh Y Y, Park S K 2012 *Nature* **489** 128

[36] Manyala N, DiTusa J F, Aeppli G, Young D P, Fisk Z 2000 *Nature* **404** 581

[37] Pellegren J P, Sokalski V M 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 3400903

[38] Liu W J, Zhang H X, Shi J, Wang Z C, Song C, Wang X R, Lu S Y, Zhou X J, Gu L, Louzguine-Luzgin D M, Chen M W, Yao K F, Chen N 2016 *Nat. Commun.* **7** 13497

[39] Hildebrandt E, Kurian J, Müller M M, Schroeder T, Kleebe H J, Alff L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 112902

[40] Narushima S, Mizoguchi H, Shimizu K, Ueda K, Ohta H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H 2003 *Adv. Mater.* **15** 1409

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys*

Chen Na† Zhang Ying-Qi Yao Ke-Fu

(*Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 26 May 2017; revised manuscript received 20 June 2017)

Abstract

Magnetic semiconductors hold a very special position in the field of spintronics because they allow the effective manipulations of both charge and spin. This feature is important for devices combining logic functionalities and information storage capabilities. The existing technology to obtain diluted magnetic semiconductors (DMSs) is to dope magnetic elements into traditional semiconductors. So far, the DMSs have attracted much attention, yet it remains a challenge to increasing their Curie temperatures above room temperature, particularly for those III–V-based DMSs. In contrast to the concept of doping magnetic elements into conventional semiconductors to make DMSs, here we propose to introduce non-magnetic elements into originally ferromagnetic metals/alloys to form new species of magnetic semiconductors. To demonstrate this concept, we introduce oxygen into a ferromagnetic amorphous alloy to form semiconducting thin films. All the thin films are deposited on different substrates like Si, SiO_2 and quartz glass by magnetron sputtering. The structures of the deposited thin films are characterized by a JEOL transmission electron microscope operated at 200 kV. The optical transparencies of the samples are measured using Jasco V-650 UV-vis spectrophotometer. The photoluminescence spectra of the samples are measured using RM1000 Raman microscope. Electrical properties of the samples are measured using Physical Property Measurement System (PPMS-9, Quantum Design). Magnetic properties, i.e., magnetic moment-temperature relations, are measured using SQUID-VSM (Quantum Design). With oxygen addition increasing, the amorphous alloy gradually becomes transparent. Accompanied by the opening of bandgap, its electric conduction changes from metal-type to semiconductor-type, indicating that the inclusion of oxygen indeed mediates a metal-semiconductor transition. For different oxygen content, the resistivities of these thin films are changed by about four orders of magnitude. Notably, all of them are ferromagnetic. All the samples show anomalous Hall effect. Furthermore, their magnetoresistance changes from a very small positive value of about 0.09% to a negative value of about −6.3% under an external magnetic field of 6 T. Correspondingly, the amorphous structure of the thin film evolves from a single-phase amorphous alloy to a single-phase amorphous metal oxide. Eventually a p-type CoFeTaBO magnetic semiconductor is developed, and has a Curie temperature above 600 K. The carrier density of this material is $\sim 10^{20}$ cm^{-3}. The CoFeTaBO magnetic semiconductor has a direct bandgap of about 2.4 eV. The room-temperature photoluminescence spectra further verify that its optical bandgap is ∼ 2.5 eV. The demonstrations of p-n heterojunctions and electric field control of the room-temperature ferromagnetism in this material reflect its p-type semiconducting character and the intrinsic ferromagnetism modulated by its carrier concentration. Our findings may pave a new way to realizing high Curie temperature magnetic semiconductors with unusual multi-functionalities.

Keywords: amorphous alloys, magnetic semiconductor, magnetic properties, magnetotransport properties

PACS: 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.70.–i, 75.47.–m **DOI:** 10.7498/aps.66.176113

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51471091).

† Corresponding author. E-mail: chennadm@mail.tsinghua.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶物质中的临界现象

任景莉　于利萍　张李盈

Critical phenomena in amorphous materials

Ren Jing-Li　Yu Li-Ping　Zhang Li-Ying

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176401 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176401
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176401
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

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

专辑: 非晶物理研究进展

非晶物质中的临界现象*

任景莉† 于利萍 张李盈

(郑州大学数学与统计学院, 郑州 450001)

(2017 年 5 月 8 日收到; 2017 年 6 月 5 日收到修改稿)

非晶态材料有着复杂的原子结构 (短程有序、长程无序) 和特殊的物理性质, 其临界现象和相变问题一直受到学术界关注. 非晶合金, 又称为金属玻璃, 是一种新型的非晶态材料, 具有很高的强度和优异的弹性. 从微观的角度来看, 非晶合金可以看作是一个多粒子系统. 临界现象的研究对认识和理解多粒子系统之间的相互作用有深刻的意义. 本文主要讨论非晶合金中的临界现象, 包括非晶合金从制备过程、微观结构到宏观的力学性能以及磁性方面存在的临界现象, 并分析这些临界现象之间的内在联系, 进而深入理解非晶合金的微观结构对其宏观性质的影响. 这为认识非晶合金的形成本质, 提高服役可靠性, 探索具有实际应用价值的非晶合金提供理论依据.

关键词: 非晶合金, 临界现象, 微观结构, 相变

PACS: 64.70.pe, 64.70.qj, 64.70.Q–, 64.60.–i **DOI:** 10.7498/aps.66.176401

1 引 言

非晶态也称作玻璃态, 是一种不稳定、无序的、复杂的物态, 被认为是介于液态和固态之间的另一种物质状态[1]. 处于非晶态的材料称为非晶材料, 非晶材料的出现极大地推动了人类文明的发展, 使得一些复杂的化学、生物和物理实验成为可能.

非晶合金 (amorphous alloy), 又称金属玻璃 (metallic glass), 是非晶态材料中最典型的一种, 主要由金属元素与金属键构成[2], 表现出长程无序的非晶态结构, 但不具有周期性排列的晶体点阵结构. 与非晶态的氧化物玻璃相似, 非晶合金是通过金属熔体连续快速冷却而形成的, 因而也被称为“冻结的金属液体”. 这是一类具有与液态物质类似的微观结构但却不能流动的特殊的却普遍存在的材料. 非晶合金因其优异的机械性能和潜在的结构特性而受到学术界和工业界的极大关注.

非晶合金有着复杂的原子结构 (短程有序、长程无序) 和特殊的物理性质, 有关其相变问题和临界现象的研究一直受到学界关注. 物理学家于渌和郝柏林[3] 曾说: 临界现象是边缘化的物理现象, 在它的探索过程中总会出现意想不到的惊喜, 恰似“物含妙理总堪寻”, 值得我们思考和研究. 临界现象是系统或物质处于或接近临界点时呈现出的一些特殊的、反常的性质或现象, 在自然界中广泛存在. 非晶合金从制备过程、到微观结构、再到宏观性能无处不存在着临界现象. 本文主要讨论非晶合金形成过程中的临界现象、微观结构中的临界现象、外力作用下的临界现象以及物理性质中的临界现象, 从而进一步了解非晶合金的微观结构与其宏观性质之间的关系.

2 非晶合金制备过程中的临界现象

1959 年, 美国加州理工学院的 Duwez 等[4] 首次通过液态金属快速淬火制备出非晶态金属. 1969

* 国家自然科学基金 (批准号: 11271339)、河南省创新人才计划 (批准号: 164200510011)、河南省科技创新研究团队 (批准号: 17IRTSTHN007)、非线性力学国家重点实验室开放基金 (批准号: LNM201710) 和国家重点研发计划重点专项 (批准号: 2017YFB0702500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renjl@zzu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

年 Chen 和 Turnbull [5] 将含有金属元素 Pd 的几类合金如, Pd-Au-Si, Pd-Ag-Si 和 Pd-Cu-Si 通过淬火熔化得到直径 1 mm 的球状非晶合金样品. 1989 年, Inoue 等 [6] 通过水淬法或铜模铸造法制备出不含贵金属的毫米级别的非晶合金. 1991 年, Inoue 等 [7] 制备出具有高玻璃成形能力和热稳定性的 Zr 基合金, 其中这些合金的临界铸造厚度可达 15 mm, 过冷液相区扩展到 127 K. 由于非晶合金需要在较快的冷却速率下才能获得, 且通常获得的非晶合金临界尺寸较小, 从而制约了非晶合金的应用. 1993 年以来, 人们发现许多新型组合物具有很高的非晶形成能力, 能够在小于 100 K/s 的临界冷却速率下制备出尺寸大于等于 1 cm 的块体非晶合金 [8].

结构长程无序、热力学亚稳定的非晶态合金是物质的存在状态之一. 液态金属能否形成非晶态与其热力学条件有关. 从能量的观点来看, 平衡自由能 $G = U - TS$, 非晶态的获得是体系内能 U 和熵 S 竞争的结果, 体系粒子间的相互作用会导致 U 降低, 倾向于短程有序, 温度 T 和熵 S 使得体系无序化. 如果 U 足够大, 粒子间关联很强, 若关联范围趋于无穷, 则系统长程有序, 进而得到晶态相; 如果 U 较小, 关联作用只限于近邻粒子, 则系统只有短程序, 这是形成长程无序的非晶态 [1].

2005 年, Shi 和 Falk [9] 研究了非晶形成过程中的冷却率、微观结构中的短程序率以及宏观变形过程中裂纹的局部化率之间的关系. 文章指出, 非周期的短程序在非晶的稳定性方面扮演了重要的角色, 可能会导致一个不同的低能量的玻璃相. 文章中引入形变参与率 (deformation participation ratio, DPR) 来度量非晶合金在形变过程中的局部化程度. 这里 DPR 是指原子附近发生的局部偏剪切应变大于整个样本的名义偏剪应变的原子所占的比例. 如果非晶合金制备过程中有效冷却率较小, 得到的非晶合金就具有较高的短程序率, 机械性能测试过程中 DPR 就越接近 0, 形变过程局部化程度较高; 反之, 如果制备过程中的冷却速率较快, 则有效冷却率较高, 得到的非晶合金的短程序率就较低, 测试中 DPR 就越接近 0.5, 形变过程比较均匀. 图 1 (a) 是多种不同的有效冷却率下 DPR 与应变速率之间的关系; 图 1 (b) 是 DPR 对应变速率的敏感性与每个原子势能之间的关系.

Turnbull [10] 根据经典形核理论提出了著名的非晶形成能力的判据, 即用约化温度 T_r 来进行衡量一种液体的非晶形成能力: $T_r = T_g/T_m$, 其中 T_m 为合金的熔点, T_g 为玻化温度, T_r 越高, 其玻璃化形成能力越高. 对于 $T_r = 0.5$ 的合金体系, 必须在较高的冷却速率下才能形成非晶合金; 对于 $T_r > 2/3$ 的液体, 如果不存在非均匀形核, 该液体则容易形成非晶; 如果 $T_r = 1$, 玻璃在平衡态就能形成, 结晶不会出现. 此外非晶的临界厚度或临界尺寸也是表征合金的玻璃化形成能力高低的一个重要参数, 非晶态形成的临界尺寸越大, 表明合金的玻璃化形成能力越高, 反之越低. 等价而言, 非晶合金的玻璃化形成能力越高, 就越容易获得大的临界尺寸 [11].

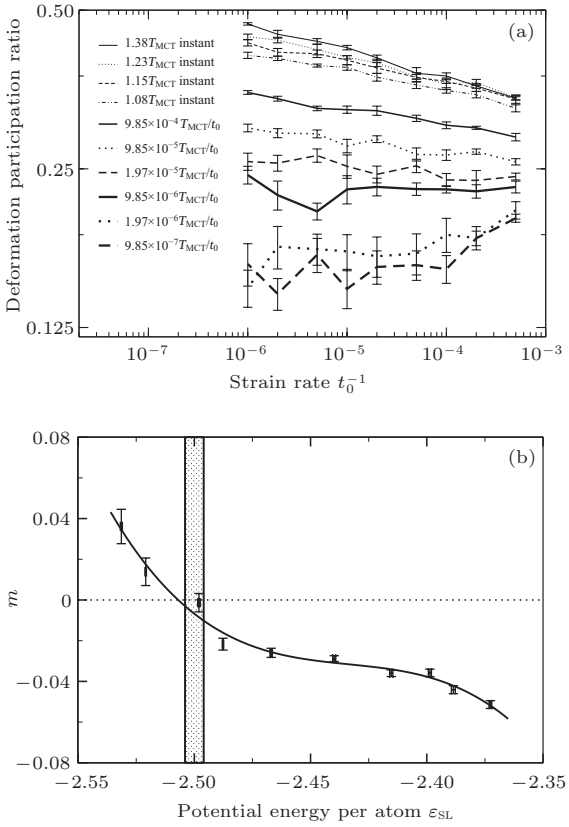


图 1 (a) DPR 与应变速率曲线; (b) DPR 对应变速率的敏感性与每个原子势能关系曲线 [9]

Fig. 1. (a) The deformation participation ratio as a function of strain rate; (b) the strain rate sensitivity of the DPR, m, as a function of the potential energy per atom prior to the mechanical test [9].

Uhlmann [12,13] 提出用 "T-T-T" 图法 (时间 (Time)-温度 (Temperature)-转变 (Transition)) (见图 2) 估算形成非晶态所需要的临界冷却速率为 $Q_* \sim (T_m - T_N)/t_N$, 其中 T_N 为 TTT 曲线极值点所对应的温度, t_N 为 TTT 曲线极值点所对应的时间. 只有当有效冷却速率大于临界冷却速率时才会形成非晶态, 表 1 列出了几种金属及合金的熔

点 $T_{\rm m}$、玻璃化温度 $T_{\rm g}$、临界冷却速度 Q_*. 对某一合金系, 玻璃转变温度对成分依赖性往往很小, 而合金的熔点则随成分显著变化. 1979 年, Zheng 分析了均匀成核条件[14]:

$$I=\frac{N_v^0 kT}{3\pi a_0^3\eta}\exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3\beta}{3T_\tau\Delta T_\tau^2}\right), \tag{1}$$

其中参数 I 为成核率 $(\mathrm{cm^{-3}\cdot s^{-1}})$; N_v^0 为单位体积中的分子数 $(\mathrm{cm^{-3}})$; η 为黏滞系数 (P); σ 为表面能 $(\mathrm{cal\cdot cm^{-3}})$; $\Delta H_{\rm m}$ 为熔化时的焓变 $(\mathrm{cal\cdot mol^{-1}})$; N 为阿伏加德罗常数; υ 为克分子体积; T 为熔体温度 (K); $T_{\rm m}$ 为熔点 (K); k 为玻尔兹曼常数; R 为气体常数; a_0 为分子直径. $\alpha=\dfrac{(N_v^0)^{\frac{2}{3}}\sigma}{\Delta H_{\rm m}}$, $\beta=\dfrac{\Delta H_{\rm m}}{RT_{\rm m}}$ (α, β 为无量纲参数), $T_\tau=T/T_{\rm m}$ (T_τ 为约化温度), $\Delta T_\tau=(T_{\rm m}-T)/T_{\rm m}$. 通过对 (1) 式求极值, 得到 $I_{\max}$ 对应的温度为 $T_N=T_\tau^N\cdot T_{\rm m}$, 这里 T_τ^N 是 (1) 式的极值点; 认为当 $I_{\max}<1$ 时, 材料将形成非晶态.

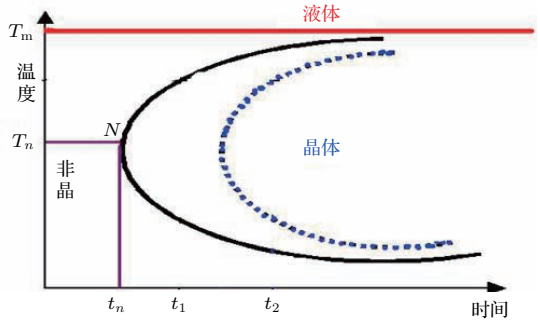


图 2 T(Time)-T(Temperature)-T(Transition) 图[12,13]

Fig. 2. T(Time)-T(Temperature)-T(Transition) curves[12,13].

对于金属液体在一定压力下的冷却, 当液体的温度达到该压力下液体的凝固点 $T_{\rm f}$ 时仍以较小的有效冷却率 Q 进行冷却, 这时系统开始结晶, 温度暂时不会变化, 最后得到金属晶体; 如果达到凝固点时对应的有效冷却速率较大, 液体不凝固温度却仍会降低, 这时的液体称为过冷液体, 过冷液体继续冷却温度持续降低, 当过冷液体达到玻璃态转变温度 $T_{\rm g}$ 时, 伴随着温度的缓慢降低, 将逐渐形成非晶态结构的固体, 如图 3 所示. 这个过程伴随着两个温度的临界点, $T_{\rm f}$ 与 $T_{\rm g}$, 和一个有效冷却率的临界点 Q_*.

$Q>Q_*$ 时, 随着有效冷却速率的不同, 得到具有不同的宏观机械性能的非晶合金. 事实上, $Q-Q_*$ 的值越大, 得到的非晶合金中短程序比率就越低, 宏观形变越均匀; Q 越接近临界值 Q_*, 得到的非晶合金中短程序比率就越高, 宏观形变越局部化. 进一步而言, 随着淬火冷却速率增加, 淬火时间减少, 从图 1 可以分析出, 初始时随着应变率的增加, DPR 值呈现递减趋势; 随着冷却速率减小, 应变率增加, DPR 值呈现平缓趋势; 冷却速率更小时, 随着应变率的增加, DPR 值呈现增加趋势, 故合金/金属液体的有效冷却速率存在第二个临界点 $Q_\diamond$. 即液体冷却过程中 若 $Q_*<Q<Q_\diamond$, 随着应变速率的增加非晶合金/金属在拉伸或压缩测试中的形变参与率 DPR 将减小, 此时 DPR 对应变速率的敏感性指数是正的. 若液体冷却过程中有效冷却速率满足 $Q_*<Q_\diamond<Q$ 时, 非晶合金在宏观力学性能测试中 DPR 对应变速率的敏感性指数将小于 0, 如图 4 所示.

表 1 几种合金的熔点 $T_{\rm m}$、玻化温度 $T_{\rm g}$ 与临界冷却速度 Q_*

Table 1. Melting point $T_{\rm m}$, glass transition temperature $T_{\rm g}$ and critical cooling rate Q_* of amorphous alloys.

非晶合金	$T_{\rm m}$/K	$T_{\rm g}$/K	$Q_*/\mathrm{K\cdot s^{-1}}$
Ni	1725	425	3×10^{10}
$Fe_{91}B_9$	1628	600	2.6×10^{7}
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	1393	785	3.5×10^{5}
Ge	1210	750	5×10^{5}
$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$	1419	818	1.8×10^{5}
$Ni_{75}Si_{18}B_7$	1340	728	1.1×10^{5}
$Pd_{82}Si_{18}$	1071	657	2.8×10^{4}
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	1015	653	320

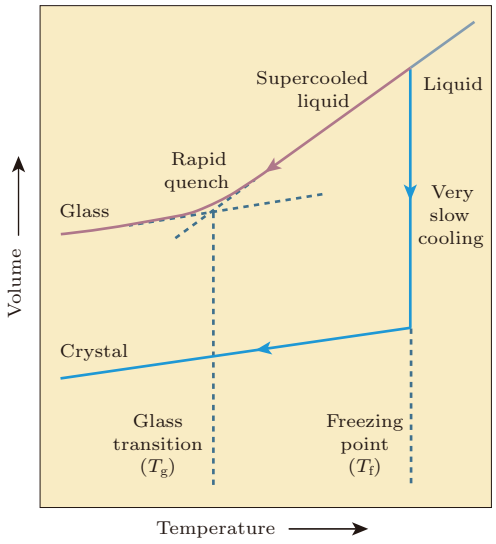


图 3 液体到晶态与非晶态转变路径图[15]

Fig. 3. Volume change with transforming from liquid to crystal or amorphous[15].

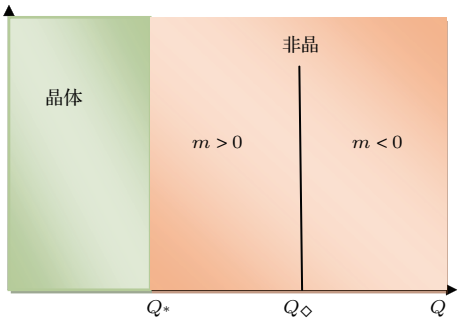


图 4 DPR 对应变速率的敏感性与冷却速率图

Fig. 4. The strain rate sensitivity of the DPR, m with cooling rate change.

约化玻璃转变温度准则是基于 Turnbull 的非平衡凝固理论[10,16]提出的, 即处于熔点的熔体是内平衡的, 当冷却到熔点以下, 系统就存在结晶驱动力, 驱动力的大小随过冷度大小而变. 起初结构弛豫时间与冷却速度相比可能很短, 过冷液体可以保持内平衡, 但是若冷却速度快, 熔体黏度迅速增加, 则原子运动迟缓可以避免结构弛豫, 进而出现材料随着温度下降将保持非平衡状态的情况, 即发生所谓的玻璃转变[17]. 当液体的各态历经向玻璃态的各态历经破缺转变时, 整体呈现的宏观流动行为并不是“完全” 被冻结, 研究表明在玻璃转变温度点以下的区域, 非晶合金的自由表面仍处于类液体状态[18].

过冷液体和非晶态在临界温度 $T_{\rm g}$ 处发生相互转变, 也就是说随着温度的变化, 系统中大部分原子会在流动和不流动之间转变. 温度低时, 过冷液体中原子运动被冻结而转变为非晶态; 温度高时, 非晶态中原子运动被逐渐解冻进而转变成原子可以运动的液态. 人们可通过弛豫 (体系粒子的运动) 确定玻璃态转变过程. 根据粒子运动的不同尺度, 弛豫分为 α 弛豫与 β 弛豫: α 弛豫是指较大尺度的, 大规模粒子的平移运动, 主要存在于过冷液体中, 而在非晶态固体中被冻结; β 弛豫是粒子在纳米尺度的局部范围内的平移运动, 与玻璃转变、塑性形变等物理性质有密切的联系. 在非晶态中存在的主要弛豫模式是 β 弛豫[19−22].

对非晶态物质而言, 当外加能量达到一个临界点时它就会软化发生变形. 例如, 在外加应力的驱动下, 非晶态合金剪切带中的黏滞流变行为就与 α 弛豫, 即玻璃转变相关[1,23−25]. 前期研究成果已表明了非晶合金中的 β 弛豫行为对其原子尺度结构非均匀性的依赖性; 并揭示了其驱动能和玻璃转变温度 $T_{\rm g}$ 的关联关系: $E_\beta = 26RT_{\rm g}$[26] (R 为气体常数). 在玻璃转变温度以下, 慢 β 弛豫与 $T_{\rm g}$ 的关联暗示其是一个涉及断原子键的局域过程, 并对非晶合金中自由体积的大小敏感[27−30]. 根据 Wang 等[31]的建议, 在较低温度下, 弛豫起始于非晶体系中动性高的原子或原子团簇; 随着温度升高, 弛豫中心开始向周围扩展, 区域内可动原子数量增加, 然而在此过程中, 弛豫仍然是局部化过程, 限制在整个玻璃的弹性基体中; 随着温度升高, 弛豫就渗透于整个弹性基体, 非晶系统便发生 α 弛豫. 另一方面 Wang 等[31]获得的非晶合金更宽的弛豫谱表明, 除了前期发现的对应于玻璃转变的 α (主) 弛豫, 以及 $T_{\rm g}$ 温度以下的慢 β (二次) 弛豫, 还在更低温度范围内存在另一二次弛豫, 即快 β 弛豫. 相对慢二次弛豫, 快二次弛豫具有更低的驱动能, 因此对应于受约束性更强的原子过程. 它的发现意味着非晶合金的形变单元有更基本的起源, 同时将导致不同时间尺度上的弛豫行为的关联关系需要重新建立. 有趣的是, 2017 年 Küchemann 与 Maaß[32] 也报道了利用动态力学谱发现玻璃固体另一个二次弛豫的存在, 他们将之定义为 “γ 弛豫”. 但从其出现的温度范围和所获得的驱动能来看, 这与 Wang 等[31]报道的是同一个现象, 没有区别.

大量研究结果表明非晶合金体系中表征塑性流变的“切变屈服强度”τ_y ($\tau_y = \sigma_Y/2$, 这里 σ_Y 是屈服强度) 与临界温度 $T_{\rm g}$ 之间有良好的线性关系 $\tau_y = 3R(T_{\rm g} - RT)/V_{\rm m}$, R 是气体常数, $V_{\rm m}$ 是摩尔体积[23,33−35]. 屈服过程中自由体积会随时间演化, 一般的非晶合金在约化自由体积 (RFV) 达到临界点 2.4% 发生屈服, RFV 随之陡增. 屈服点对应的 RFV 的临界值既不依赖于非晶合金的化学成分, 也不依赖其力学参数[36,37]. 这种现象可以认为是当自由体积 RFV 到达临界值 2.4% 时, 黏滞系数也会达到临界值, 原子开始流动, α 弛豫解冻; 或当自由体积达到临界值时系统发生了相变, 开始软化和屈服, 非晶态逐渐相变为过冷液体. 以上研究表明非晶合金的屈服和玻璃转变都具有临界性, 都是在温度或者应力作用下, 当自由体积达到临界值 2.4% 时发生的流变现象.

这一节具体地讨论了非晶合金制备过程中的临界现象. 伴随着物理性质的急剧变化, 形形色色的相互作用导致了各种各样的相变. 温度越低相变表现得越精细, 当热运动不能再破坏某种相互作用形成的秩序时就出现了新的物相. 非晶的形成实际上就是控制物质的晶体相的形核和长大, 使得物

质随温度、压力和密度的变化不向晶态转变而形成亚稳的、非平衡的非晶态. 要通过过冷熔体制备非晶态合金, 需要深刻理解液态和玻璃化转变的基本原理.

3 非晶合金微观结构中的临界现象

非晶态物质的结构特点是: 短程有序, 局部范围各向异性、不均匀; 长程无序, 宏观上是均匀的、各向同性. 上述特点可以通过电子、中子或 X 射线衍射实验得到的径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 进行验证, RDF 是验证非晶态微观结构模型的主要理论依据. 非晶物质的微观结构模型一直是非晶态物质领域研究的一个热点问题 [38−44]. 研究非晶态物质微观结构的主要手段有: 模型法、衍射实验法、分子动力学模拟法以及统计物理分析法等.

从微观的角度来看, 非晶合金可以看作一个相互作用的极其复杂的多粒子系统, 粒子间的相互作用导致有序排列的发生, 热运动引起无序和混乱, 系统在这两种矛盾的相互竞争之下演变. 研究表明非晶合金微观结构中的短程序形成了以溶质为中心的结构单元 (building block), 结构单元的随机密堆使得非晶合金表现出长程无序 [19,38,39,45]. 结构单元的尺度在 1 nm 左右, 内部原子呈有序排列, 计算机模拟发现了 145 种不同的多面体结构单元 [1]. 对于同一种液体形成的非晶态, 由于实验过程的微小差异以及一些随机因素的影响, 短程序与长程无序并没有固定的模式. 因此微观结构也就不完全相同了.

1960 年, Bernal [46] 以简单液体为前提, 提出了活动的硬球体液体模型, 如图 5 (a) 所示. 该模型能够通过计算机模拟实现, 其结果与液体径向分布函数结果一致. 2008 年, Ma 等 [40] 提出了原子团簇自相似堆积模型, 如图 5 (b) 所示, 并用中子与 X 射线衍射实验验证了模型的合理性; 确定不同合金衍射最近邻峰与原子平均体积遵循幂律关系, 进而通过此幂率形式的相关函数来描述非晶合金的中程序, 得出非晶合金的中程序满足一种自相似的分形行为, 分形维约为 2.31. 2014 年, Zeng 等 [47] 利用 X 射线衍射实验研究了三种非晶合金, 发现三种非晶合金主衍射峰与原子平均体积遵循同一幂律指数, 分形维数都为 2.5. Chen 等 [41] 通过原位 X 射线衍射实验分析得出 $Cu_{46}Zr_{54}$ 与 $Ni_{80}Al_{20}$ 都展示出了分形维数从 2.5 到 3.0 变化, 认为微观结构中的短/中程序与长程无序导致了非晶合金出现局部分形而宏观均匀的特性. 2016 年, Srivastava 等 [48] 利用 X 射线衍射及正电子湮没谱学研究非晶合金, $Co_{69}Fe_xSi_{21-x}B_{10}$ ($x = 3, 5, 7$), 研究表明具有团簇结构的非晶合金的中程有序结构存在分形特征 (分形维 2.18), 即表明在非晶中程尺度范围内, 团簇通过维数为 2.18 的分形网络连接. 此外 Chen 等 [41] 应用连续渗流模型来讨论非晶态特性, 把非晶合金中的原子堆积分率 (atomic packing fraction φ) 看作渗流中的侵占概率 (occupation probability), 临界体积分率 (critical volume fraction φ_c) 看作渗流中的临界概率 [49,50], 得到非晶态中相关长度满足 $\xi \propto |\varphi - \varphi_c|^{-\nu}$, 并估算出非晶合金 $Cu_{46}Zr_{54}$ 的相关长度 $\xi_{Cu_{46}Zr_{54}}$ 取值在 1.93—1.98 之间. 由此解释非晶合金中分形与均匀共存的特性. 上述分析中虽然直接应用了渗流理论中有关尺度的经典结论, 但是缺少完整模型和系统理论. 事实上, 从粒子排列的微观结构角度分析, 非晶的形成过程可以看作一定参数范围的渗流过程, 因此非晶态可看作渗流的产物. 我们可从非晶态的微观结构出发建立完整的渗流模型, 利用渗流分析系统地研究微观结构与宏观特性之间的关系.

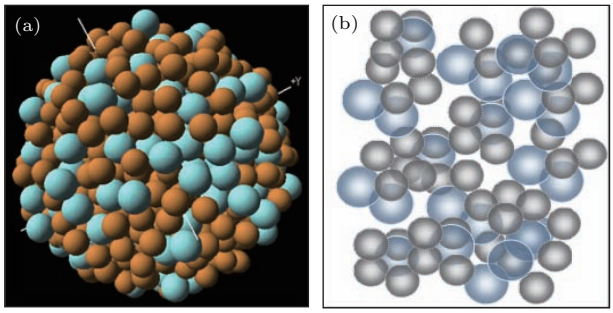


图 5 非晶合金结构示意图 (a) 无规则密堆型 [46]; (b) 团簇密堆型 [40]

Fig. 5. The structure diagram of amorphous alloy: (a) Irregular close-packed structure [46]; (b) cluster close-packed structure [40].

渗流是一种加载在网格上的随机过程, 将液态材料的微观粒子结构网看作是渗流所处的网格, 在快速冷却的过程中由于热软化和自由体积软化的共同作用会形成短程或中程的有序排列而长程的无序排列, 因此非晶态的微观结构表现出局部各向异性而远程各向同性. 通过对非晶态构成的复杂多粒子相互作用系统建立相应的渗流模型, 借助于渗流理论得到系统的临界点 (对非晶合金即为相应的临界自由体积分率), 可在不同的尺度范围

量化平均渗流集团的尺度 (短程序尺度) 和渗透概率 (完全晶化概率). 不同的尺度范围以特征尺度为临界点, 当系统尺度小于临界尺度时表现为规则的、有序的、自相似的分形结构, 而当系统尺度大于临界尺度时则会表现出无序的各向同性的均匀结构. 2016 年, Ren 等[51] 研究了贝特网格上的非均匀渗流理论, 对具有两个侵占概率的非均匀渗流给出了临界渗流概率和渗流集团平均尺度的解析表达式以及渗透概率数值解, 并将结论推广到了具有多个侵占概率的非均匀渗流理论. 2017 年, Ren 和 Zhang[52] 继续研究了不规则贝特网格的非均匀渗流理论, 探讨了带有随机结构的贝特网格的渗流过程中的临界概率、渗流集团的平均尺度与渗透概率. 这些结果也为研究微观结构不均匀的非晶合金的塑性流变提供了理论依据.

这一节我们简明地讨论了非晶合金微观结构中的临界现象. 当系统尺度小于临界尺度时非晶态体系表现为短程有序的不均匀结构, 而当系统尺度大于临界尺度时表现出长程无序的均匀结构. 非晶合金微观结构的不均匀性体现在不同区域, 不同向之间硬度或模量的不均匀性. 这种内在的不均匀性导致非晶合金变形过程中临界剪切应力的差异, 影响着剪切带的行为, 促进剪切带成核的同时延缓剪切带的扩展, 最终促进多重剪切带的形成, 获得较好的塑性.

4 非晶合金外力作用下的临界现象

接下来我们讨论非晶态物质在外力或温度作用下塑性流变过程中的临界现象. Spaepen[53] 提出的“自由体积涨落”模型和 Argon[54] 提出的“剪切转变”模型是两类描述塑性流变过程的经典模型, 如图 6 所示. 自由体积模型将体系的体积分为两类: 构成体系的基本粒子或基本单元所占体积与粒子或基本单元可以自由运动的体积. 自由体积的大小是温度和压力的函数, 随着压力的增加和温度的降低而减小. 液体冷却时, 自由体积收缩, 当自由体积小到一定临界值时, 体系中的粒子或基本单元将不再自由运动, 进而发生玻璃转变, 形成非晶态 (Cohen 和 Grest[55] 用渗流模型, 通过计算机模拟验证了当体系自由体积达到某个临界值时就会出现玻璃转变, 形成非晶态). 非晶态形成的条件和过程直接影响非晶态物质的力学性质和非晶态中的自由体积. 一定条件下, 冷却速度越高, 形成的非晶态物中自由体积越多. “剪切转变”模型认为非晶合金的塑性流动由基本单元 (包裹在原子壳中的原子团簇或原子集团) 中所有原子的协同运动导致[56,57], 基本单元中原子的剪切运动引起局部的塑性流变, 大量局部的塑性流变引发很多剪切变形区, 这些剪切变形区进一步聚集, 导致宏观尺度的剪切带形成.

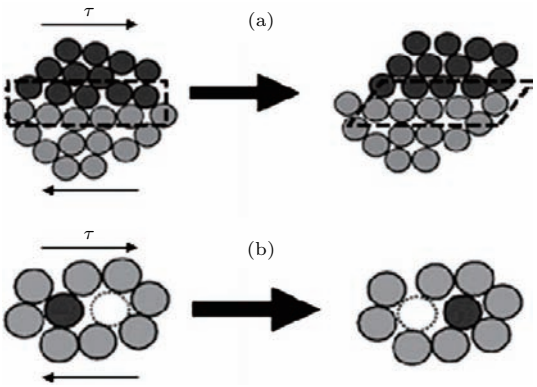


图 6 非晶合金变形结构示意图 (a) 剪切转变区模型[54]; (b) 自由体积模型[53]

Fig. 6. The deformation diagram of amorphous alloy: (a) Shear transition zone model[54]; (b) free volume model[53].

非晶合金在外力加载变形过程中形成局部类液态的流变单元, 从而导致了非晶合金塑性变形过程中的锯齿流变. 锯齿流变是指应力-应变 (或时间-应力) 曲线上的塑性阶段, 应力缓慢上升 (弹性加载过程) 达到一定程度后突然跌落 (软化扩展过程), 然后再次回升, 按照锯齿形的走势重复循环, 如图 7 所示. 20 世纪 70 年代初, Chen 等[58] 首次在室温下观察到非晶合金局部变形的剪切带中的塑性锯齿流变行为. 非晶合金的形变过程常会随非晶结构的不同以及实验条件的差异表现出混沌[59]、自组织[60]、自组织临界[61]、随机[62]、分形以及多重分形[63,64] 等复杂动力系统的临界性行为和特性. 在非线性科学中, 混沌是指轨道的长时间不确定性的运动状态. 由于对初值的微扰非常敏感 (初值的微小变化会被按指数放大), 从而导致运动的不可预测性. 蝴蝶效应是一个典型的混沌的例子. 初值敏感性与分数维的吸引子是混沌运动最显著的特点, 上述两个特点分别可被正的李雅普诺夫指数与分数维的李雅普诺夫维数所验证[65].

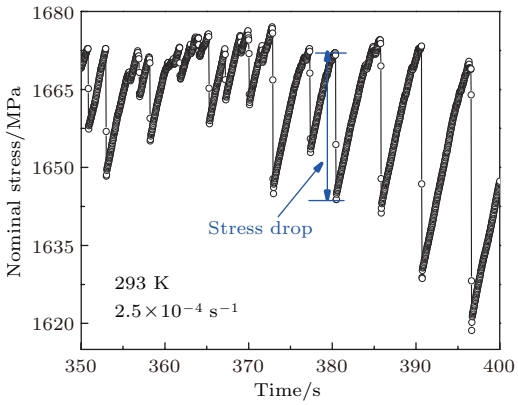


图 7 温度为 293 K、应变率为 2.5×10^{-4} s^{-1} 时, 非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ 放大的时间-应力曲线

Fig. 7. Enlarged stress-time curve of the $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ glassy metal at temperature of 293 K and at strain rate of 2.5×10^{-4} s^{-1}.

自组织理论是20世纪60年代末开始建立起来的一种描述复杂系统动力学行为的系统理论, 研究一定条件下复杂系统如何自动地由无序走向有序[66−69]. 自组织临界是系统通过自身各部分之间相互作用最终达到的由量变到质变的一种临界态, 此时系统的动力学行为在时空上不存在特征尺度, 系统内相互作用的大小与频率之间呈幂函数关系. 自组织能力越强的系统, 保持和产生新功能的能力也就愈强. "临界"是一个特殊的敏感的状态, 系统处于这个状态时各部分之间的行为都相互关联, 此时微小的局部变化因为关联会被放大、扩展至整个系统, 引发大规模灾难. 著名的"沙堆模型"(sandpile model)、雪崩、复杂网络上的传染病、交通堵塞、非晶态材料的断裂、屈服和玻璃转变等都涉及到自组织临界性. 自组织临界行为的产生是大量剪切带互相作用的结果, 如果延缓临界行为的发生, 将有助于提高非晶合金的压缩塑性.

分形普遍存在于自然界的各种现象中, 物理学大师 J. Wheeler 说过: 谁不熟悉分形, 谁就不能被称为科学上的文化人. Mandelbrot 和 Wheeler[70] 把部分与整体以某种方式相似的形体称为分形. 分形具有标度无关性、自相似性 (确定意义下的有规分形和统计意义下的无规分形)、可迭代生成和分数维等特性. 大量维数不同的单一分形交错叠加, 可形成多重分形. 自组织临界态与分形结构也有密切关系, Bak 认为分形结构是自组织临界态在空间上的"指纹".

近年来, 一些学者利用统计学与非线性动力系统分析等方法对多种不同塑性的非晶合金压缩过程中的锯齿流变进行分析[65,71,72]. Sun 等[71] 发现脆性非晶合金 (塑性应变 < 5%) 剪切带运动是一种混沌行为, 锯齿分布随机, 有正的 Lyapunov 指数. 而塑性非晶合金 (塑性应变 > 10%) 剪切带运动是一种自组织临界行为, 锯齿呈幂率分布, 如图 8 所示. 随着研究的深入, 人们发现温度、应变速率、合金成分等多种因素影响锯齿流的行为. Schuh 等[56] 证明了高温条件下存在高密度剪切带导致的宏观上均匀的塑性变形. 2009年, Wang 等[73] 研究了具有不同塑性应变能力的块状非晶合金, 发现锯齿流变遵循自组织临界行为, 人为干扰这一自组织行为可改变非晶合金的压缩塑性. 2011年, Ren 等[74] 发现随着应变速率的提高, 非晶合金 $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ 的塑变动力学行为从混沌向自组织临界转变, 如图 9 所示. 2012年, Ren 等[75] 考查了应变速率与环境温度对非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 的应力时间序列在塑性形变阶段的影响, 发现在低应变率和高温下, 应力时间序列表现出混沌性; 反之, 在高应变率和低温条件下则表现出自组织临界特性, 中间过渡阶段为多重分形, 如表 2 和表 3 以及图 10 和图 11 所示.

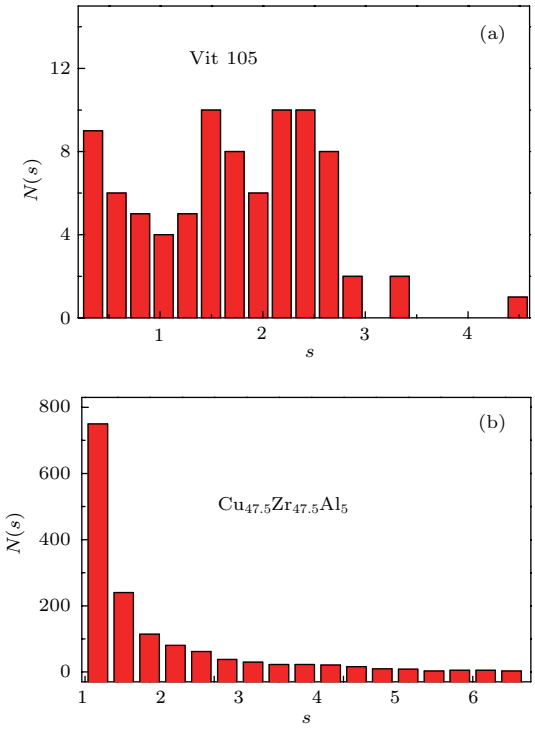


图 8 非晶合金 Vit105 (a) 与 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ (b) 的应力降量分布[71]

Fig. 8. Number of stress drops $N(s)$ vs the normalized stress drop magnitude s for (a) Vit105 and (b) $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ MGs[71].

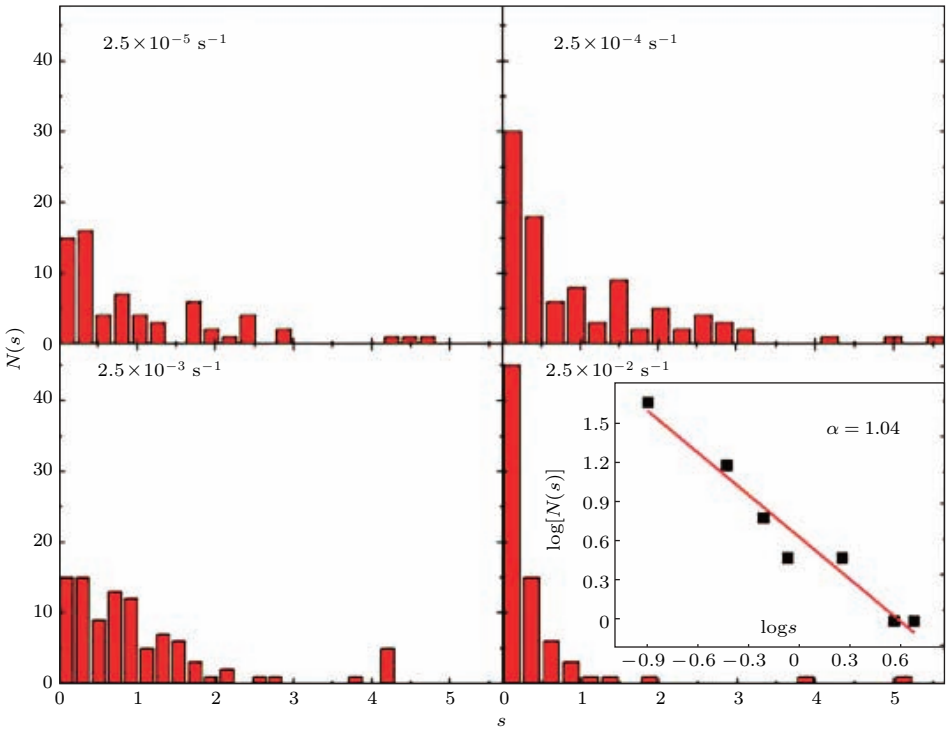


图 9 非晶合金 $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ 在不同应变率下弹性能量密度的统计分布, 小图为应变率为 2.5×10^{-2} s^{-1} 时弹性能密度的幂律分布的双对数模拟 [74]

Fig. 9. Statistic distribution of elastic energy density, $N(s)$, of the $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ BMG deformed at four strain rates. Inset shows power-law distribution of the elastic energy density at strain rate of 2.5×10^{-2} s^{-1} [74].

表 2 非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在应变率为 2.5×10^{-4} s^{-1} 时不同温度下的时滞 τ, 嵌入维 m 与最大 Lyapunov 指数 λ_1

Table 2. The time delay τ, the embedding dimension m, and the largest Lyapunov exponents λ_1 vs. the temperature at strain rate of $\sim10^{-4}$ s^{-1}.

Temperature/K	293	273	253	223	213
τ	4	14	11	33	26
m	7	10	8	10	8
λ_1	0.268	0.198	0.05	0.002	−0.0008

表 3 非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在 293 K 时不同应变率下的时滞 τ, 嵌入维 m 与最大 Lyapunov 指数 λ_1

Table 3. The time delay τ, the embedding dimension m, and the largest Lyapunov exponents λ_1 vs. strain rate at the temperature of 293 K.

Strain rate/s^{-1}	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-2}
τ	4	28	4
m	7	7	6
λ_1	0.268	0.002	−0.003

为了更深入地理解非晶合金的锯齿流变行为, 2015 年, Ren 等 [76] 进一步考虑了应力信号的尺度行为, 发现随着温度的降低应力变化率信号的维数从 1.22 上升到 1.72, 剪切分支会在温度较低的时刻出现. 对于非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在压缩实验 (温度为 193—293 K, 应变率为 2.5×10^{-4} s^{-1}—2.5×10^{-2} s^{-1}) 中呈现的锯齿现象, Ren 等 [77] 利用数据分析和渗流理论得到两种不同机制的剪切过程, 温度为 223 K, 应变率为 2.5×10^{-2} s^{-1} 时呈现一种长程有序的分形行为, 在其他温度和应变率下表现为一种无序性.

为了定量描述非晶合金的变形机制, 除却统计分析与时间序列分析等方法, 动力学模型已被广泛应用, 其中滑块模型最为常见. 滑块模型最初由 Burridge 和 Knopoff [78] 研究地震力学时提出. 若将相互作用的剪切带看作弹簧相连的滑块, 可从滑块模型出发考虑非晶合金塑性流变过程中的动力学行为. Sun 等 [71] 在滑块模型的基础上给出了多重剪切带的动力学模型, 该模型能较好地符合非晶合金锯齿流变的实验结果, 揭示合金中复杂无尺度的剪切带运动. 考虑到应变率对塑性变形机制的影响, Ren 等 [79] 给出了改进的滑块模型, 讨论了模型的空间一致解、行波解以及多尺度分析得到的近似解. 空间一致系统的相空间分析表明在较低应变率下系统为不稳定的. 数值解显示在较低应变率

下是微观蔓延型事件, 在较高应变率下是非局部滑动事件. 同时较高应变率下的数值分析结果模拟表明应力降量符合幂率分布, 模型分析结果与实验数据相吻合. 在上述改进模型的基础上, Ren 等[77]给出了包含温度变化的时空动力学模型来描述剪切滑移过程, 进一步验证数据分析结果即非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在温度为 223 K, 应变率为 2.5×10^{-2} s^{-1} 时存在分形行为.

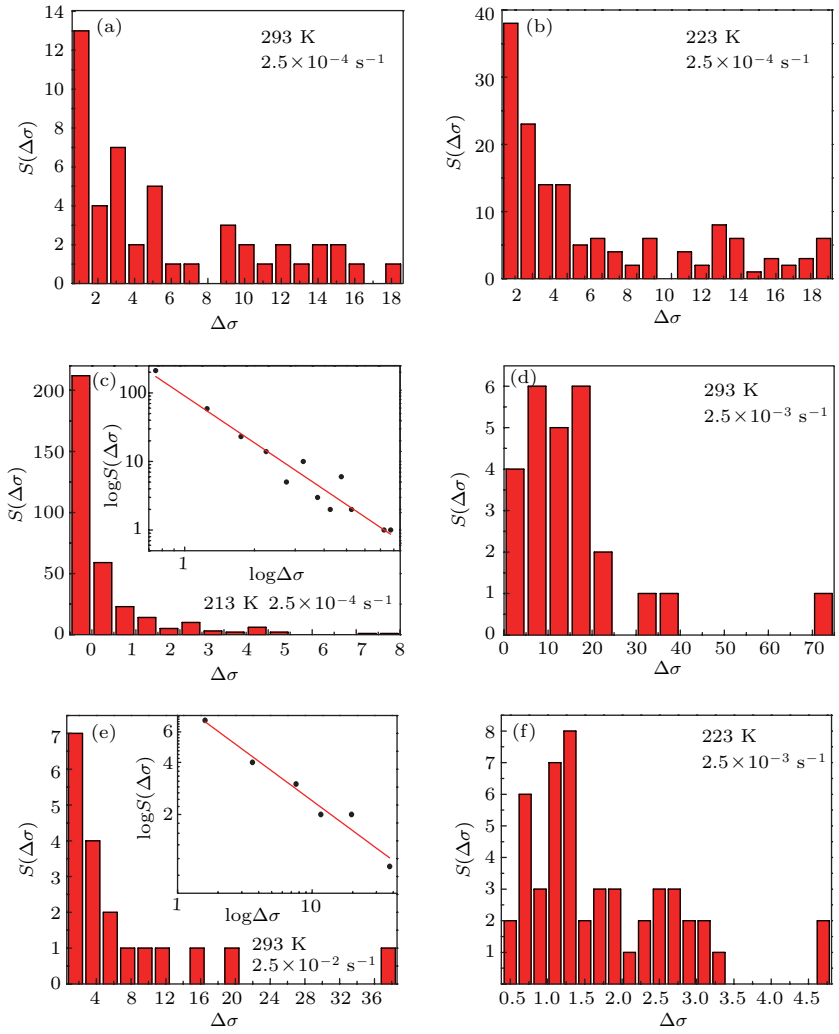


图 10 非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在不同温度与不同应变率下的锯齿分布, 小图为应力降量的幂律分布[75]

Fig. 10. Statistic distribution of stress drop of the $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ glassy metal deformed at different temperatures and strain rates. The power-law distribution of the stress drop is indicated in the inset[75].

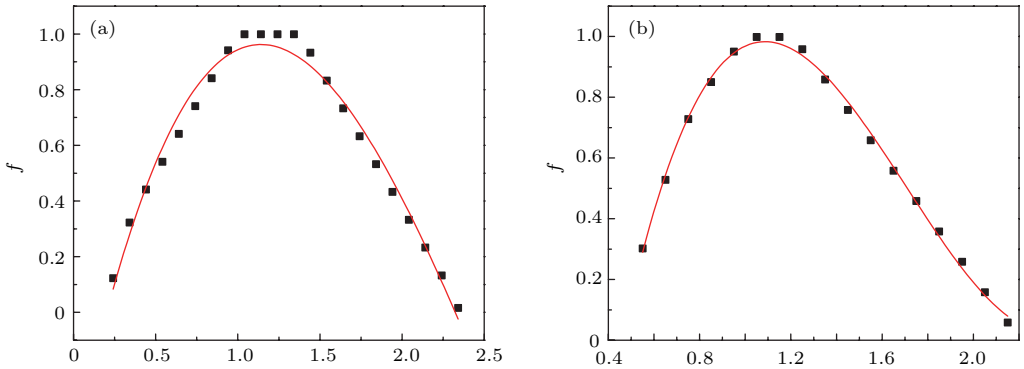


图 11 非晶合金 $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$ 在不同温度与不同应变率下的多重分形谱 (a) 253 K, 2.5×10^{-4}s^{-1}; (b) 293 K, 2.5×10^{-3} s^{-1}[75]

Fig. 11. Multifractal spectrum of $Zr_{64.3}Cu_{15.75}Al_{10}Ni_{10.12}$: (a) for 253 K, 2.5×10^{-4} s^{-1}; (b) for 293 K, 2.5×10^{-3} s^{-1}[75].

这一节我们详细地讨论了非晶合金外力作用下的临界现象. 非晶合金因为没有位错等各种晶体缺陷而具备高强度和高弹性, 它的力学行为与实验温度、应力以及应变速率密切相关. 一定的温度和外力作用下, 剪切带中的非晶态和液态发生转变, 非晶态物质内部的局部区域内粒子会发生微弱而缓慢的流变. 一般来说, 高温/低应变速率下, 非晶合金宏观上表现为均匀的塑性形变 (黏性流动); 而低温/高应变速率下, 变形仅仅局限于纳米尺度的剪切带内, 宏观上表现为非均匀、局部化塑性形变.

5 非晶合金磁性中的临界现象

1960 年, 苏联科学家 Gubanov [80] 首次证明了非晶态材料中存在铁磁性, 自此关于非晶态材料的磁性研究蓬勃发展. 下面我们主要介绍非晶态合金中有关磁性的临界现象. 非晶态的磁性研究关键在于非晶态结构的无序性. 设想非晶态结构由许多大小不等的硬球完全随机地堆积形成, 这种结构破坏了平移对称性, 而且原子间的键长、键角、原子间交换作用的强度、晶场分布、内场等都不是固定值, 而呈现出一定的涨落分布, 这必然影响到非晶态材料的表观磁性. 这里我们讨论非晶合金的磁化强度和温度、磁场之间的关系, 对应的临界指数与居里温度附近的相变规律. 居里温度附近, 非晶态合金磁化强度 M、温度 T 和磁场 H 之间的关系常通过临界指数 β,γ,δ 表示为如下的幂率形式 [81]:

$$M(0,T)\propto(T_{\rm C}-T)^{\beta},\ T<T_{\rm C}, \tag{2}$$

$$M(H,T_{\rm C})\propto H^{\frac{1}{\delta}},\ T=T_{\rm C}, \tag{3}$$

$$\chi_0(0,T)=\left(\frac{{\rm d}M}{{\rm d}H}\right)_{H\to 0}\propto(T_{\rm C}-T)^{\gamma},\ T>T_{\rm C}, \tag{4}$$

这里 χ_0 为顺磁磁化率, $T_{\rm C}$ 为居里温度. 试验与分析结果表明非晶态铁基和钴基合金在 $T_{\rm C}$ 附近的磁性特征符合二级相变规律, 临界指数之间符合关系 $\gamma=\beta(\delta-1)$. 几种不同非晶态合金的居里温度及临界指数的测量值见表 4.

表 4 几种不同非晶合金的居里温度及临界指数

Table 4. The curie point and critical exponent for several amorphous alloys.

成分	β	γ	δ	$T_{\rm C}$/K	文献
3d-Heisenberg 模型	0.36	1.39	4.8		[82,83]
Ni	0.378 ± 0.004	1.34 ± 0.01	4.58 ± 0.05	627.4	[84]
Fe	0.37 ± 0.03	1.3 ± 0.06	4.51 ± 0.03	1043	[85]
$Fe_{13}Ni_{67.2}P_{4.5}B_{15.3}$	0.39 ± 0.02	1.56 ± 0.06	5.20 ± 0.1	180.4	[81]
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	0.38 ± 0.01	1.31 ± 0.02	4.46 ± 0.04	519.9 ± 0.2	[86]
$Fe_{20}Ni_{60}P_{14}B_6$	0.39 ± 0.02	1.33 ± 0.05	4.45 ± 0.07	227.7 ± 0.5	[87]
$Fe_{29}Ni_{49}P_{14}B_6Si_2$	0.4 ± 0.01	1.7 ± 0.1	5.25 ± 0.1	384.5	[88]
$Fe_{30}Ni_{45}P_{16}B_6Al_3$	0.39	1.58	5.05	330	[89]
$Fe_{89.5}Zr_{10.5}$	0.47 ± 0.01	2.00 ± 0.09	5.31 ± 0.09	224.0 ± 0.4	[90]
$Fe_{90}Zr_{10}$	0.44 ± 0.01	1.79 ± 0.07	5.10 ± 0.08	230.0 ± 0.3	[90]
$(Fe_{0.96}Ni_{0.04})_{90}Zr_{10}$	0.44 ± 0.01	1.82 ± 0.09	5.17 ± 0.06	281.0 ± 0.3	[90]
$(Co_{0.80}Mn_{0.20})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.03	1.68	5.2 ± 0.4	298 ± 3	[91]
$(Co_{0.70}Mn_{0.30})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.04	1.6	5.0 ± 0.4	110 ± 2	[91]
$(Co_{0.60}Ni_{0.40})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.42 ± 0.04	1.68	5.0 ± 0.4	265 ± 4	[91]
$(Co_{0.50}Ni_{0.50})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.38 ± 0.03	1.52	5.0 ± 0.4	182 ± 2	[91]
$(Co_{0.40}Ni_{0.60})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.04	1.6	5.0 ± 0.4	84 ± 4	[91]
$(Co_{0.38}Ni_{0.62})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.04	1.72	5.0 ± 0.4	54 ± 2	[91]
$(Co_{0.36}Ni_{0.64})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.03	1.64	5.0 ± 0.4	38 ± 4	[91]
$(Co_{0.34}Ni_{0.66})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.04	1.6	5.0 ± 0.4	28 ± 2	[91]
$(Co_{0.32}Ni_{0.68})_{75}P_{16}B_6Al_3$	0.40 ± 0.04	1.2	5.0 ± 0.4	19 ± 2	[91]

非晶态合金的磁性随着磁性原子浓度的增加逐渐显现. 当非晶态材料中磁性原子的浓度非常低时, 只存在孤岛状的磁性杂质和导电电子间的藕合, 产生了电阻的负温度系数效应 (近藤效应). 当材料中磁性原子浓度达到 0.5% 时, 则呈现出自旋玻璃的特征. 随着浓度的继续增加, 磁性原子间趋于浓缩成团, 成为成团玻璃或呈现混磁性, 这时强磁性原子间的近程相关作用将逐渐加强, 非晶材料开始显现出磁性. 当浓度进一步达到某个极限值时, 会形成长程铁磁性. 许多非晶态材料在磁性原子浓度较高时, 不仅呈现出很好的铁磁性, 而且会表现出近藤效应, 这是因为结构的涨落使得磁性原子浓度整体较高时仍存在局部浓度稀薄区. 非晶态材料没有周期性的微观结构, 因而不会出现反铁磁性长程序, 此时表现出类似自旋玻璃的磁结构. 此外由于交换积分和各向异性的涨落, 非晶态材料中自旋排列不可能完全平行 (完全平行的自旋排列在非晶体中是亚稳态).

一般而言, 非晶态材料存在三种磁转变: 顺磁-铁磁转变; 顺磁-自旋玻璃转变; 铁磁-自旋玻璃转变. Yeshurun 等[91] 研究了非晶态 $(T_{1-x}T'_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$ 合金系的磁性特征, 其中 T,T' 为可变金属元素, 文中分别取 T 为 Fe, Co, T' 为 Mn, Ni, $0<x<1$ 是可变元素比例. 他们发现所研究的非晶系统在 T' 比例较低, 即 x 较小时都表现出铁磁行为 (FM), 而当 T' 比例较高时则表现出自旋玻璃 (SG) 行为, 处于中间比例时, 即当温度低于居里温度 T_C 时有一个尖锐下跌, 并且伴随着低温磁性消失. 从顺磁转变到铁磁行为的临界过程中临界指数表现出和 Heisenberg 模型不一样的取值, $\beta=0.4,\delta=5$. 然而从 FM 到 SG 行为的转变过程中, 临界指数与 T' 的比例 x 密切相关.

一般磁性状态下, 当温度低于磁转变点时, Arrott 图[92,93] 的曲线就和纵轴相交, 截距对应于自发磁化强度; 而当温度高于转变点时, 曲线将和横轴相交, 截距即为磁化率的倒数, 如图 12 所示, 图中 $\epsilon=(T-T_C)/T_C$ 为无量纲参数. Aharony 和 Pytte[94] 从理论上说明了非晶态材料, 例如 $Dy_{0.32}Ni_{0.68}$, 可能出现一种新的磁性基态, 它在任何温度下都不自发磁化, 磁化率无穷大. 对于这种新磁状态, 任何温度下 Arrott 图的曲线都不和纵轴相交, 只汇集于坐标原点.

至此我们简明地讨论了非晶合金磁性中的临界现象. 非晶合金的软磁性能依赖着合金的宏观均匀性, 磁化强度与温度有着依赖关系, 随着温度的变化而变化. 非晶态的磁性研究关键在于非晶态结构的无序性. 宏观均匀系统临界区域外部的行为以及在 Arrott 图中, $T>T_C$ 时曲线呈现向上弯曲的趋势且高度无序系统中居里温度 T_C 的消失反映了非晶态铁磁合金的无序效应.

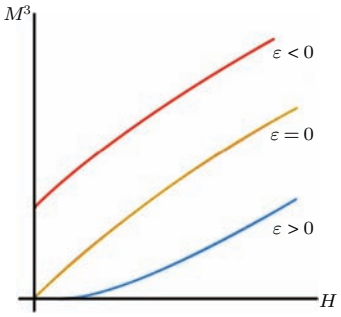


图 12 铁磁相变的 Arrott 图

Fig. 12. Arrott plot for a simple mean field ferromagnetic phase transition.

6 结 论

非晶合金从制备过程、微观结构、形变机制到磁性效应都存在着临界现象. 不同阶段所展现出的特性并不是孤立的, 这些临界现象之间存在着一定的联系. 非晶态在制备过程中的热处理方式影响磁学性能, 有效冷却率影响微观结构中的短程序率, 非周期的短程序在非晶态的稳定性方面扮演着重要的角色. 非晶合金宏观上表现为随机的、均匀的各向同性的特性, 然而在局部的纳米尺度范围内, 非晶合金却表现为有序的、各向异性的非均匀特性. 物体的内因决定了外部表现, 对非晶合金而言, 其制备过程决定了微观本质结构, 微观结构引起了磁各向异性且微观结构是玻璃化转变和形变的内因. 再则非晶合金玻璃转变和形变是非晶态对外加能量的反应, 其中外力的作用会导致局部剪切形变和纳米尺度的剪切带中的非晶态和液态的转变; 温度可造成大范围的非晶态和液态之间的转变. 流变过程中, 非晶合金的流变单元体之间作用是相互的, 且非晶合金形变过程中的特性随着应变速率及温度的不同会发生变化, 从而锯齿流变动力学具有一定的临界性和复杂性. 目前关于非晶合金的临界性的相关理论和模型还有待完善, 需要进一步的深入研究.

参考文献

[1] Wang W H 2013 *Acta Phys. Sin.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]

[2] Yang W M, Liu H S, Zhao Y C, Inoue A, Jiang K M, Huo J T, Ling H B, Li Q, Shen B L 2014 *Sci. Rep.* **4** 6233

[3] Yu L, Hao B L 1984 *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Beijing: Science Press) p2 (in Chinese) [于渌, 郝柏林 1984 相变和临界现象 (北京: 科学出版社) 第 2 页]

[4] Duwez P, Willens R H, Klement Jr W 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1136

[5] Chen H S, Turnbull D 1969 *Acta Metall.* **17** 1021

[6] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965

[7] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005

[8] Löffler J F 2003 *Intermetallics* **11** 529

[9] Shi Y, Falk M L 2006 *Scripta Mater.* **54** 381

[10] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473

[11] Zhang Y 2010 *Metallic Glasses and High-Entropy Alloys* (Beijing: Science Press) p14 (in Chinese) [张勇 2010 非晶和高熵合金 (北京: 科学出版社) 第 14 页]

[12] Uhlmann D R 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **7** 337

[13] Onorato P I K, Uhlmann D R 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **22** 367

[14] Zheng Z B 1979 *Acta Metall. Sin.* **15** 155 (in Chinese) [郑兆勃 1979 金属学报 **15** 155]

[15] Torquato S 2000 *Nature* **405** 521

[16] Dai D S, Han R Q 1988 *Amorphous Physics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p672 (in Chinese) [戴道生, 韩汝琪 1988 非晶态物理学 (北京: 电子工业出版社) 第 672 页]

[17] Hui X D, Chen G L 2007 *Bulk Mmetallic Glasses* (Beijing: Chemical Industry Press) p50 (in Chinese) [惠希东, 陈国良 2007 块体非晶合金 (北京: 化学工业出版社) 第 50 页]

[18] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606

[19] Hirata A, Guan P, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M 2011 *Nat. Mater.* **10** 28

[20] Demetriou M D, Harmon J S, Tao M, Duan G, Samwer K, Johnson W L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 065502

[21] Biroli G 2007 *Nat. Phys.* **3** 222

[22] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487

[23] Liu A J, Nagel S R 1998 *Nature* **396** 21

[24] Wang W H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053521

[25] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275

[26] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201

[27] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 142202

[28] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Samwer K 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 429

[29] Zhu Z G, Li Y Z, Wang Z, Gao X Q, Wen P, Bai H Y, Ngai K L, Wang W H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 084506

[30] Huang B, Zhu Z G, Ge T P, Bai H Y, Sun B A, Yang Y, Liu C T, Wang W H 2016 *Acta Mater.* **110** 73

[31] Wang Q, Zhang S T, Yang Y, Dong Y D, Liu C T, Lu J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7876

[32] Küchemann S, Maaß R 2017 *Scripta Mater.* **137** 5

[33] Wang W H 2006 *J Appl. Phys.* **99** 093506

[34] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481

[35] Yang B, Liu C T, Nieh T G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221911

[36] He D R, Liu Z H, Wang B H 2009 *Complex Systems and Complex Networks* (Beijing: Higher Education Press) pp126–145 (in Chinese) [何大韧, 刘宗华, 汪秉宏 2009 复杂系统与复杂网络 (北京: 高等教育出版社) 第 126—145 页]

[37] Park K W, Lee C M, Kim H J, Lee J H, Lee J C 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **499** 529

[38] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 3697

[39] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419

[40] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nat. Mater.* **8** 30

[41] Chen D Z, Shi C Y, An Q, Zeng Q, Mao W L, Greer J R 2015 *Science* **349** 1306

[42] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater Sci.* **56** 379

[43] Akihiko H, Pengfei G, Takeshi F, Yoshihiko H, Akihisa I, Alain Reza Y 2011 *Nat. Mater.* **10** 28

[44] Treacy M M J, Borisenko K B 2012 *Science* **335** 950

[45] Zeng Q S, Sheng H W, Ding Y, Wang, L, Yang, W G, Jiang J Z, Mao W L, Mao, H K 2011 *Science* **332** 1404

[46] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68

[47] Zeng Q S, Kono Y, Lin Y, Zeng Z D, Wang J Y, Sinogeikin S V, Park C, Meng Y, Yang W, Mao H K, Mao W L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 185502

[48] Srivastava A P, Das N, Sharma S K, Sinha A K, Srivastava D, Pujari P K, Dey G K 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 225303

[49] Bunde A, Havlin S 1991 *Fractals and Disordered Systems* (New York: Springer-Verlag) pp132–145

[50] Scher H, Zallen R 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 3759

[51] Ren J L, Zhang L Y, Siegmund S 2016 *Sci. Rep.* **6** 22420

[52] Ren J L, Zhang L Y 2017 *J. Stat. Phys.* **168** 394

[53] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407

[54] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47

[55] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077

[56] Schuh C A, Hufnag T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067

[57] Ngai K L 2011 *Relaxation and Difusion in Complex Systems* (New York: Springer-Verlag) pp154–168

[58] Leamy H J, Wang T T, Chen H S 1972 *Metall. Mater. Trans. B* **3** 699

[59] Ott E 1993 *Chaos in Dynamical Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p71

[60] Kauffman S A 1992 *Origins of Order in Evolution: Self-organization and Selection* (Berlin: Springer-Verlag) pp153–181

[61] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K 1988 *Phys. Rev. A* **38** 364

[62] Karatzas I, Shreve S E 1991 *Brownian Motion and Stochastic Calculus* (Berlin: Springer-Verlag) p132
[63] Pentland A P 1984 *IEEE Trans. Pattern Anal.* **6** 661
[64] Lopes R, Betrouni N 2009 *Med. Image Anal.* **13** 634
[65] Sarmah R, Ananthakrishna G, Sun B A, Wang W H 2011 *Acta Mater.* **59** 4482
[66] Hu H B, Wang L 2005 *Physics* **34** 889 (in Chinese) [胡海波, 王林 2005 物理 **34** 889]
[67] Sammonds P 2005 *Nat. Mater.* **4** 425
[68] Christensen K, Moloney N R 2005 *Complexity and Criticality* (London: Imperial College Press) pp15–22
[69] Bak P, Tang C 1989 *J. Geophys. Res.* **94** 15635
[70] Mandelbrot B B, Wheeler J A 1983 *Am. J. Phys.* **51** 286
[71] Sun B A, Yu H B, Jiao W, Bai H Y, Zhao D Q, Wang W H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 035501
[72] Sun B A, Pauly S, Tan J, Stoica M, Wang W H, Kühn U, Eckert J 2012 *Acta Mater.* **60** 4160
[73] Wang G, Chan K C, Xia L, Yu P, Shen J, Wang W H 2009 *Acta Mater.* **57** 6146
[74] Ren J L, Chen C, Wang G, Mattern N, Eckert J 2011 *AIP Adv.* **1** 032158
[75] Ren J L, Chen C, Liu Z Y, Li R, Wang G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134303
[76] Chen C, Ren J L, Wang G, Dahmen K A, Liaw P K 2015 *Phys. Rev. E* **92** 012113
[77] Ren J L, Chen C, Wang G, Liaw P K 2017 *Sci. Rep.* **7** 45083
[78] Burridge R, Knopoff L 1967 *Bull. Seismol. Soc. Am.* **57** 341
[79] Ren J L, Chen C, Wang G, *et al.* 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 033520
[80] Gubanov A I 1960 *Sov. Phys. Solid State* **2** 468
[81] Shen B G, Zhao J G, Zhan W S, Chen J C 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 124 (in Chinese) [沈保根, 赵见高, 詹文山, 陈金昌 1986 物理学报 **35** 124]
[82] Le Guillon J C, Zinn-Justin J 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 95
[83] Fisher M E 1974 *Rev. Mod. Phys.* **46** 597
[84] Kollvel J S, Comly J B 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 1237
[85] Collins M F, Minkiewicz V J, Nathans R, Passell L, Shirane G 1969 *Phys. Rev.* **179** 417
[86] Kaul S N 1981 *Phys. Rev. B* **24** 6550
[87] Kaul S N 1981 *Phys. Rev. B* **23** 1205
[88] Malmhäll R, Bäckström G, Rao K V, Bhagat S M, Meichale M, Salamon M B 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1727
[89] Beckman D, Gramm K, Lundgren L, Rao K V, Chen H S 1981 *Solid State Commun.* **39** 777
[90] Winschun K, Rosenberg M 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 4401
[91] Yeshurun Y, Salamon M B, Rao K V, Chen H S 1981 *Phys. Rev. B* **24** 1536
[92] Arrott A 1957 *Phys. Rev.* **108** 1394
[93] Yeung I, Roshko R, Williams G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3456
[94] Aharony A, Pytte E 1983 *Phys. Rev. B* **27** 5872

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Critical phenomena in amorphous materials*

Ren Jing-Li† Yu Li-Ping Zhang Li-Ying

(*School of Mathematics and Statistics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China*)

(Received 8 May 2017; revised manuscript received 5 June 2017)

Abstract

Amorphous material usually exhibit a complex atomic structure including short-range order, long-range disorder and metastable state in thermodynamic, which is one of the existing states of matters. Amorphous alloy, also named metallic glass, is a new metallic material, and has a high strength, a good electromagnetic property, an excellent corrosion-resistant and a high elasticity. The system of amorphous alloy can show some critical states and is a complicated system. In recent years, much atttentions have been paid to the researches of the phase transitions and critical phenomena of amorphous material. On a microscale, amorphous alloy can be regarded as a solid composed of many-particle systems. The investigation of the critical phenomena can significantly enhance the understanding of the interactions among these multi-particle systems. The structure of amorphous alloy is randomly and isotropic in macro performance, and ordered and anisotropic on a localized nanometer scale. The characteristics on different scales of amorphous alloy are not isolated. The structure of amorphous alloy determines the performance. The preparation process determines the nature of the microstructure. The microstructure is the internal cause dominating glass transition and deformation. Moreover, the effective cooling rate in preparation process of amorphous alloy affects the short-range rate of the amorphous phase. The nonperiodic short-range order plays a key role in the stability of amorphous phase. Furthermore, the glass transition and deformation of amorphous alloys are the responses to the external energy. The characteristics of the deformation process change with external condition. The external force can lead to the localized shear deformation and transformation between amorphous and liquid in the shear band. High temperature can cause a wide range of transformation from the amorphous solid to the liquid. So it is worth understanding in depth the basic principles of liquid and glass transition in order to prepare amorphous alloy in undercooled liquids. In this review article, we discuss the critical phenomena of amorphous alloys, which include the preparation process, the microstructure, the mechanical property and the electromagnetism. The correlation and the influence of microstructure on the macroscopic properties are analyzed. It will be helpful for understanding the nature of amorphous alloy, improving service reliability and exploring amorphous alloys with application values.

Keywords: amorphous alloys, critical behaviour, microstructure, phase transition

PACS: 64.70.pe, 64.70.qj, 64.70.Q–, 64.60.–i **DOI:** 10.7498/aps.66.176401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11271339), the Plan for Scientific Innovation Talent of Henan Province, China (Grant No. 164200510011), the Innovative Research Team of Science and Technology in Henan Province, China (Grant No. 17IRTSTHN007), the Opening Fund of State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, China (Grant No. LNM201710), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0702500).

† Corresponding author. E-mail: renjl@zzu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

玻璃形成体系中的β弛豫

闻平

β-relaxation in glass forming systems

Wen Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176407 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176407
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176407
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

混沌半导体激光器的弛豫振荡频率对随机序列速率的影响
The effect of the relaxation oscillation frequency of chaotic semiconductor laser on the rate of random sequence
物理学报.2012, 61(15): 150502 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.150502

基于社交网络的观点传播动力学研究
Research on the dynamics of opinion spread based on social network services
物理学报.2012, 61(15): 150509 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.150509

分子串模型中空间弛豫模式的弛豫动力学的蒙特卡罗模拟
Monte Carlo simulations of the relaxation dynamics of the spatial relaxation modes in the molecule-string model
物理学报.2011, 60(12): 126401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126401

玻璃化转变的分子串模型中分子串弛豫模式的计算机模拟
Computer simulation of the string relaxation modes of the molecule-string model for glass transition
物理学报.2011, 60(3): 036403 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036403

专辑: 非晶物理研究进展

玻璃形成体系中的β弛豫*

闻平†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年6月2日收到; 2017年8月9日收到修改稿)

一定压强下对液体进行冷却, 若避免晶化, 则冷却中液体不可避免地转变为典型非晶态固体——玻璃. 这种现象称为玻璃转变, 是一种普遍存在的自然现象, 涉及多体相互关联体系中众多基础理论问题. 近几十年以来, 玻璃转变问题的探索过程中, 弛豫存在的普适性、其机理/物理图像及其对液体和玻璃性能认知的影响等一直是争论的热点. 在梳理β弛豫研究进展的同时, 本文尝试对未来β弛豫研究方向进行展望.

关键词: 玻璃形成体系, 结构弛豫, β弛豫

PACS: 64.70.P–, 05.20.Jj **DOI:** 10.7498/aps.66.176407

1 引 言

液体是我们这个星球上最为常见的三种物质形态(气体、液体和固体)之一, 更是生命和人类社会赖以生存并得以发展的最重要的物质基础. 相对于气体和固体, 人们对液体的认知是十分有限的, 主要表现在仍缺乏普遍共识的液体"理想模型"[1,2]. 理想气体模型早在十九世纪就确立起来: 其基本单元——原子或分子之间没有相互作用, 在限定的体积内能够自由地运动. 理想固体——Einstein和Debye固体模型在二十世纪早期就已确立, 其中, 位于晶格点的基本组成单元原子和/或分子只能简协振动. 在理想模型的扩展和精修下, 绝大部分真实气体和固体的特性已获得充分的解释. 难以建立理想液体模型的主要原因是液体兼具固体和气体的主要特征: 短时间尺度上液体表现为固体, 具有刚性; 而长时间尺度内液体又像气体, 具有流体行为. 但是, 绝大多数液体的性能绝不是介于相应的固体和气体之间或两者的简单叠加, 例如水的比热大于冰与水蒸气的比热之和(有人认为水是特殊的, 但不可否认的是它是最典型的液体). 借助计算机技术的飞速发展、分子动力学模拟技术及其他理论模拟技术的强力支撑, 精确预测和描述液体性能正是现在科研学者追寻的主要目标之一. 液体物理本质的探索归结于多体相互作用体系, 涉及了众多领域, 包括生命、环境、化学、物理和材料科学等, 已成为前沿基础理论研究的热点[3−5]. 液体固化(转变为固体的过程)是研究液体本质的重要途径和方法. 实践证实, 常压下液体可通过两种方式转变为固体. 其一是冷却过程中相变(液体→晶体)的晶化. 随着形核和晶粒长大机理的建立, 液体与晶体之间的差异已得到一定理解, 即结构无序液体的基本组成单元运动比结构有序晶体快很多且更加复杂化. 液体固化的另一个途径是玻璃转变[6,7]. 在晶化避免的前提下, 冷却中液体转变为特殊类型的固体——玻璃. 迥异于晶化, 实验观测到的玻璃转变不是一个相变过程. 微结构上, 液体与玻璃没有差异, 至少现有仪器是无法探测的. 至此, 液体与固体之间的本质差异不再是结构有序与否, 而是基本组成单元运动模式和快慢存在差别.

理论上, 冷却速率没有限制、可能的晶化过程都可以避免的情况下, 所有液体都能通过冷却转变为玻璃. 实际/实验与理论有一定的差距, 冷却

* 国家自然科学基金(批准号: 50671118, 51071170, 11274353)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pwen@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

速率不可能无限大. 即便如此, 能够形成玻璃的液体 (玻璃形成液体) 也是广泛的, 包括了共价键、离子键、氢键和金属键所有类型的液体 [6]. 值得强调的是玻璃形成液体并非特殊液体, 只不过文献中常见的玻璃形成液体的玻璃形成能力相对强一些, 形成玻璃所需的冷速要慢, 冷凝过程中的液体行为便于实验测量和研究. 正因如此, 玻璃转变是一个普适的自然现象. 玻璃转变的主体核心是探究和理解液体行为 (包括动力学和热力学两方面) 随温度变化规律以及液体形成玻璃的物理内涵. 研究表明, 除正常液体 (熔点以上) 和过冷液体 (熔点以下较低过冷度) 外, 还存在深过冷液体 (supercooled liquids), 液体存在的温区拓展至玻璃转变温度 $T_{\rm g}$ (约为 $2T_{\rm m}/3$, $T_{\rm m}$ 为熔点). 如果将玻璃看成冻结的液体, 即特殊液体, 那么液体存在的温区还会无限延伸至 0 K (见图 1). 玻璃转变研究涌现出了大量有关描述液体的理论模型和概念, 如自由体积、弹性模型、熵模型、模态耦合理论、强弱液体、液体能量形貌以及结构弛豫分裂 [6–13] 等, 持续推进对玻璃转变的认知和澄清液体本质的同时, 也强有力地推动了凝聚态物理基础理论的发展 [14].

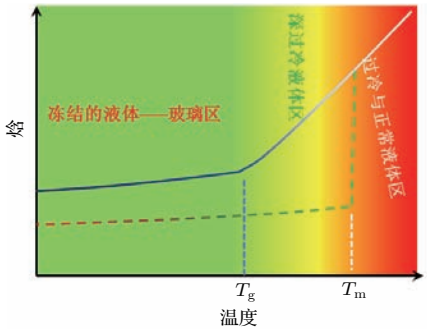


图 1 常压下液体随温度降低变化示意图, $T_{\rm g}$ 和 $T_{\rm m}$ 分别为玻璃转变温度和熔点

Fig. 1. Change of liquid with the decrease of temperature at atmospheric pressure, $T_{\rm g}$ and $T_{\rm m}$ are the transition temperature and melting point of glass, respectively.

对玻璃转变的研究发现液体动力学行为具有普适性. 一定压强下, 液体黏度 η 随温度的降低而逐渐增大, 在 $T_{\rm m}$ 至 $T_{\rm g}$ (约为 $2T_{\rm m}/3$) 区间, 可连续变化 13—15 个数量级 [15]. 依据 Stoke-Einstein 公式 (η 与扩散系数的关系) 和 Maxwell 力学方程 (η 与平均结构弛豫时间 τ 关系), 液体基本组成单元分子/原子的扩散相关运动急剧慢化, 由此造成液体平均结构弛豫 (结构涨落) 时间 τ 增大 13—15 个数量级. 黏度关联的结构弛豫通常特指液体的主弛豫, 在过冷液相区称为 α 弛豫, 而在接近于 $T_{\rm g}$ 处的深过冷液相区则称之为 α 弛豫 (见图 2) [16]. 大量的研究表明绝大多数玻璃形成液体的 τ 随温度 T 的变化偏离 Arrhenius 关系. 这种偏离是液体自身的一个重要动力学特性, 能用单一参量脆性指数 m 来描述 [12], $m = \left.\dfrac{{\rm d}(\log_{10}\tau)}{{\rm d}(T_{\rm g}/T)}\right|_{T=T_{\rm g}}$, m 值越大, 液体的动力学行为越脆, 也越偏离 Arrhenius 关系. 理论描述非 Arrhenius 关系的模型较多, 采用的物理参量大相径庭, 物理图像上存在明显差异. 随着研究的深入, 物理参量之间的关联越来越清晰, 众多理论模型逐渐趋向统一. 然而, 20 世纪 70 年代, 人们意外地发现了还存在另一种次弛豫. 这种次弛豫与 α 弛豫存在密切联系, 以发现人姓氏命名为 “Johari-Goldstein”(JG) 弛豫, 又称为慢 β 弛豫或 β 弛豫 [17]. 自发现以来, 其基本特征以及物理机理就备受关注, 进而引发了对玻璃转变和液体更为深入的探索 [18].

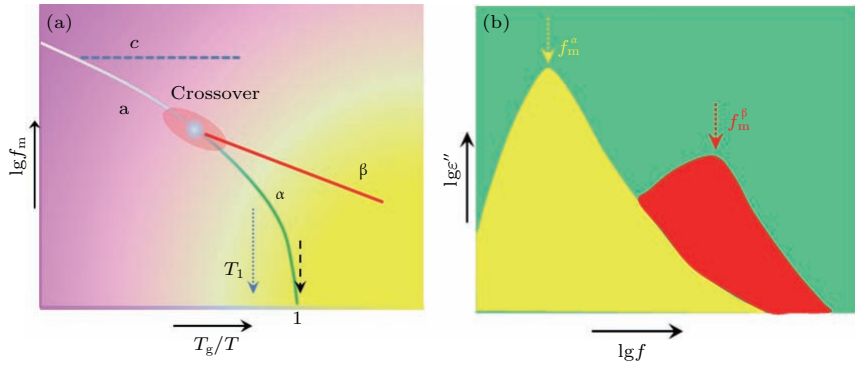


图 2 典型玻璃形成液体结构弛豫随温度的演化示意图 (a); 温度 T_1 处介电结构弛豫谱 (b)

Fig. 2. (a) Change of the structure relaxation of typical glass forming liquid with temperature; (b) relaxation spectrum of the dielectric structure at T_1.

大多数实验观测显示β弛豫与α弛豫相伴出现在深过冷液体区域 (见图2). 由α弛豫分裂为β弛豫和α弛豫是一个过程, 对应一个温度交叉 (crossover region). 公认的β弛豫基本特征有[16]: 1) β 弛豫是一个热激活过程, 其平均弛豫时间与温度成Arrhenius关系; 2) 时间范畴内β弛豫要比α弛豫更快; 3) 在频率范畴内β弛豫峰要比α弛豫更宽; 4) 在实验时间尺度下α弛豫只存在于液体, 而β弛豫不仅存在于液体, 还能存在于玻璃. 曾有研究认为β弛豫是低温下玻璃形成液体的一种动力学内禀特征, 具有普适性. 这种普适性却常常受到来自实验的挑战和质疑, 更为重要的是其物理本质/物理图像仍存在争议. 本文是就β弛豫的几个热点问题, 如β弛豫的普适性、β 弛豫物理本质进行梳理, 以此来阐明β弛豫对液体和玻璃认知的影响, 进而获得β弛豫的研究意义和未来需要解决的问题以及研究方向.

2 存在的普适性

β (JG) 弛豫隶属于次结构弛豫. 在其发现之前, 已有多种类型次结构弛豫被发现, 但并不受关注. 这是因为次结构弛豫对应的是分子液体中基本单元 (分子) 内部存在若干如支链或官能团的运动模式, 对分子整体运动做贡献的α弛豫没有影响, 无助于α弛豫机理的理解和液体流体行为的认知. Johari和Goldstein[17,19] 发现的β弛豫存在于刚性分子型玻璃形成体系. 刚性分子的内部运动可以忽略, 因此β弛豫只可能与分子或分子间的运动模式存在联系, 进而与α弛豫有着必然的联系. 对于液体这样的复杂多体相互作用体系, 无论分子是否刚性, 分子或分子间的运动模式必然存在, 理论上β弛豫应该像α 弛豫一样具有普适性. 建立两者的关联有助于推进这两类弛豫物理本质的澄清和对玻璃转变、液体和玻璃本质的深入理解. 然而, 弛豫存在的普适性还存在激烈争论[18,20].

现有结构弛豫主要的探测手段常常基于介电谱测量技术[21,22]. 该技术应用的前提是观察体系中的结构组成基本单元具有一定强度的介电性. 模型中, 结构组成基本单元可近似单个介电极子, 基本单元的运动将映射到介电谱上. 大量的介电谱弛豫研究表明, 众多分子型玻璃形成体系中存在α弛豫的同时没有明显的β弛豫. 大多数情况下, α弛豫峰的高频端显现出一个数学分析无法描述的过剩尾 (excess wing, 见图3)[23]. 值得关注的是, 现有的数学分析都是经验性的, 物理图像或物理内涵并不明确. 过剩尾与β弛豫的关系存在两种相互冲突的观点. 一是过剩尾是β弛豫存在普适性的佐证, 是α弛豫峰与β 弛豫峰相互重叠造成的. Ngai[24] 依据他的耦合模型 (coupling model), 理论上推出β弛豫在一定条件下将被主导地位的α 弛豫谱掩盖, 其结果是β弛豫峰消失, 而只能以对应β弛豫谱高频端的过剩尾显现[18,25]. 实验上, 通过适当低温等温处理, β 弛豫因为对温度的依赖性远低于α, 剩尾能够逐渐演化成明显的β弛豫峰[26]. 此外, 相关研究还发现β弛豫的平均弛豫时间随温度变化并非一定是Arrhenius关系[27]. Döß等[28] 曾对多元醇体系做过系统性研究, 发现随着玻璃形成体的"脆度"系数m值的增大, 弛豫谱中过剩尾将逐渐演变成β弛豫峰. 这意味着随着体系的动力学行为越脆, β弛豫峰越明显. 该结果支持过剩尾就是β弛豫, 而且β弛豫的存在是普适的. Casalini和Roland[29] 也报道了过剩尾与α弛豫没有明晰的关联性, 从而支持过剩尾等同于β 弛豫的推论. 另一种研究结果是过剩尾与β弛豫无关, 它只是α 弛豫复杂性的一种表现. Dixon等[30] 采用一种数学方法——Nagle标度将多种体系中不同温度下的α 弛豫和过剩尾谱重叠成单一曲线. 这种处理的物理含义并不明确, 但其结果隐含着α弛豫和过剩尾具有内在相同的物理机理, 理论上β 弛豫与α 弛豫的机理是不同的, 所以过剩尾就是α弛豫谱的一部分, 与β弛豫无关. 这与Hensel-Bielowka 和Paluch[31] 的高压研究结果一致. 他们发现温度和高压对α弛豫谱和过剩尾具有相同效应, 而温度和高压对α弛豫谱和β 弛豫谱的影响理应不同. 介电谱技术研究过剩尾

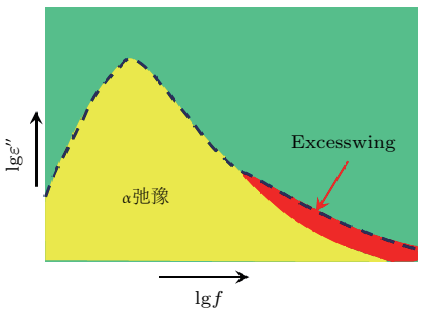


图3 介电谱中α弛豫和其高频过剩尾示意图

Fig. 3. α relaxation in the dielectric spectrum and the excess wing at high frequency.

与β弛豫的关系的报道有很多, 研究结果时常自相矛盾[18,20]. 过剩尾是否表明β 弛豫的存在至今无法达成定性共识.

与介电谱研究不同, 另一种结构弛豫探测手段是动态力学谱测量技术[22]. 对于简单体系, 如合金, 基本组成单元可近似于球体或质点, 动态力学谱结构弛豫可以明确对应质点的径向平移运动, 因为这种运动模式是径向扩散的机理, 能够引发结构涨落, 造成结构弛豫. 对于分子体系, 因基本单元不可球化或质点化, 其运动模式不仅有径向平移, 还有转动. 后者运动能否引发体系的弹性性能变化仍然没有理论和实验支持. 因此, 动态力学谱结构弛豫研究而引发的关注主要集中于金属玻璃形成体系. 该体系兴起于20世纪末, 伴随着块体金属玻璃形成体系的发现. 块体金属玻璃具有良好的玻璃形成能力和高稳定性, 为深过冷液体的结构弛豫研究提供了可能. 中国科学院物理研究所汪卫华研究团队采用动态力学分析技术对数10种块体金属玻璃中的结构弛豫展开了系统研究[32−40]. 在$Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 合金深过冷液相区首次观测了较为完整的结构弛豫谱, 发现该谱主要来源于α弛豫, 不过高频端存在α弛豫无法描述的区域, 类似于介电弛豫研究中分子玻璃形成体系的过剩尾. 此后过剩尾在大量不同类型的金属玻璃形成体系中不断被发现和证实, 显示过剩尾是金属玻璃体系结构弛豫的一个基本特征. 近期该研究团队以及其他研究小组在La稀土基玻璃形成体系发现了明显的β弛豫. 在金属玻璃体系中难以观察β弛豫的可能原因是该类体系绝大多数的“脆度”系数m值偏小(20—40之间), 其液体属于偏强型. La稀土基玻璃形成液体的m值高达60, 所以存在明显的β弛豫峰能够. 借鉴于介电谱结构弛豫研究的有争议结果: 过剩尾就是β弛豫, 金属玻璃形成体系中β弛豫在该领域逐渐被认为是普适的. 就金属玻璃中的结构弛豫, 特别是β弛豫, Yu等[41]进行详细论述, 明确提出过剩尾就是β弛豫, 支持β弛豫普适性存在于金属玻璃形成体系中, 并指出β弛豫起源于金属玻璃形成体系中部分特定原子较快的扩散运动[42,43]. 显然就目前研究进展来判定β弛豫普遍存在于所有玻璃形成液体并不十分充分.

β弛豫存在的普适性问题起因于多个方面的考量. 首先, 尽管液体组成单元分布极广, 涵盖了所有物质种类, 作为一种物质状态, 它是具有明显共性的. 因此, β弛豫能够存在于若干液体体系, 且具有相似特征, 也就表明它是液体某段温区内的一个基本特征, 应该普遍存在. 没有观测到β弛豫可以理解为测量方法存在局限, 如介电谱和动态力学谱, 因其测量原理的限制, 两者都不可能适用于所有液体体系. 其次, 现有绝大多数玻璃转变主流模型和理论支持或预测了β弛豫存在的必然性. 基于第一性原理建立的模耦合理论及其扩展理论预言了深过冷液体是一类特殊液体[11]. 该类液体与正常液体和低过冷液体不同, 其动力学行为无法再通过简单的壳模型进行描述, 因为以基本单元和其紧邻单元构成的壳在理论上已冻结. 这一理论与Adam-Gibbs的熵模型的预测相符合[10]. 熵模型认为深过冷液体中α弛豫是协调重排运动(cooperative motion)模式造成, 且随温度降低协调重排增大. Debenedetti和Stillinger[44]依据计算机模拟, 采用能量形貌图显示β弛豫与α 弛豫之间的密切关联(见图4). 该方法已成为玻璃转变问题理论研究的重要方法和手段. β弛豫对应的是能量形貌图中相连势能极小值/小盆底之间的最为基本的弛豫, 而α弛豫则是巨盆底之间的弛豫. 巨盆底之间的弛豫——α弛豫需要大的激活能, 需要连续小盆底之间的最为基本弛豫——β弛豫的激活得以产生. 故而α弛豫在T_g以下(玻璃中)被冻结, 而β弛豫却可以继续存在. 这一理论图示明显支持了β弛豫对理解玻璃转变的重要性. 至于β弛豫与α弛豫分离则是特定玻璃形成体系自身能量形貌图决定的. 对于强的玻璃形成液体如SiO_2液体, 其能量形貌图中存在一个巨盆底, β弛豫与α弛豫完全耦合. 而越脆的玻璃形成液体, 能量形貌图中存在的巨盆底数量越多, β弛豫与α弛豫差异越大, 故而β弛豫与α弛豫能够分离. 此外, 关注β弛豫存在普适性的另一个主要原因是基于一种观点: β弛豫与α弛豫之间有着内在关联, 快于α弛豫, 在时间范畴上可认为是α弛豫的先导, 而α弛豫的物理图像是玻璃转变研究的核心. 换言之, β弛豫的存在和研究更为重要, 因为只有理解了β弛豫才有可能认知α弛豫.

在β弛豫普适性存在争论的同时, β弛豫的物理图像并不十分清晰, 尝试建立在液体基本组成单元运动基础上的结构弛豫机理仍有待进一步完善和论证.

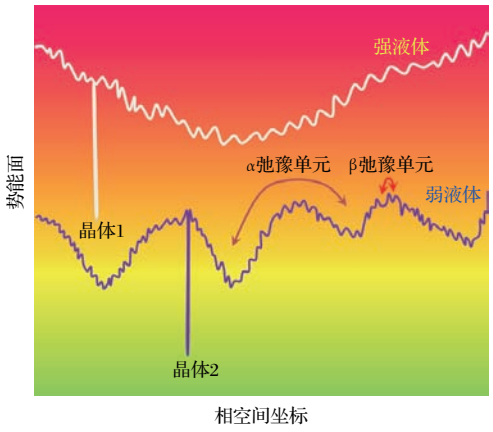


图 4 典型强弱液体的能垒形貌示意图, 并标注了弱液体中的 α 弛豫和 β 弛豫基本原理

Fig. 4. Energy landscape of typical strong and fragile liquids. Mechanisms of α and β relaxation in a fragile liquid are demonstrated.

3 β弛豫机理及物理图像

β弛豫机理或物理图像研究目标是依据测量原理, 建立宏观性能的演化与微观组成单元运动或微结构涨落的关联[18]. 因为无序结构以及原子/分子运动难以探测, 现有β弛豫机理或物理图像常常依赖于猜想和理论假设, 在能描述特定现象的同时, 也引发了很多问题, 特别是不同的机理/物理图像之间还存在不可调和的冲突. 总体上看, β弛豫的微观解释大致有两类.

数学上, 介电结构弛豫谱中β弛豫与α弛豫谱可解析为两类弛豫的简单叠加. 基于这种分析以及现有凝聚态的介电物性原理, Williams 和 Watts[45] 提出宏观结构弛豫对应体系组成单元 (分子) 的内禀运动之一——转动, 而且转动又可以分为小角度和大角度两种类型, 其中, 分子小角度转动引发的结构重排对应β弛豫, 而分子大角度转动产生的结构弛豫则为α弛豫. 小角度转动是一个简单的局域热激活过程, 所有分子小角度转动的统计叠加也将是一个热激活过程, 具有一个激活能分布, 所以实验中观测到的β弛豫是一个热激活过程 (弛豫时间随温度变化符合 Arrhenius 关系), 其弛豫谱是宽化的. 尽管没有特别界定小角度和大角度转动之间的区别, 直观上热驱动下小角度转动要比大角度转动更容易发生. 也就是小角度重排发生后, 那些分子才得以进行大角度重排, 从而时间尺度上小角度重排要快于大角度重排, 所以β弛豫要快于α弛豫. 还有小角度转动对应的弛豫强度要比大角转动的低, 加上现有绝大多数观点认为α弛豫的大角度转动需要分子之间协调, 由此推断出β弛豫的弛豫强度要远远弱于α弛豫. 这一定性推论与实验观测相符合. β弛豫的旋转机理涉及的是所有组成单元以及它们的小角度转动, 隐含了非晶体系结构是均匀的. 液体或玻璃中是否同时存在堆拓松散以及致密区域, 而且这种结构不均匀性与否影响β弛豫则不予考虑.

与旋转机理恰恰相反, β弛豫的另一个机理就是建立在深过冷液体空间堆拓是不均匀性的, 并认为结构弛豫起因于体系中特定区域的扩散, 既包含了径向扩散, 又涵盖了转向扩散[17,46]. 简单地讲, 深过冷液体不再是通常意义上的液体, 存在相对局域松散区域, 且这些区域弥散分布于相对致密的基体. 因局域堆积密度的不同, 基本组成单元的扩散就存在差异. 松散独立区域中的局域扩散要快于致密基体中的扩散. β弛豫对应于松散区域的扩散, 而α弛豫则是致密基体中的扩散. 因此, 时间尺度上β弛豫要比α弛豫先出现, 而且其弛豫强度要弱. 这种最初的β 弛豫机理描述并没有论述独立松散区域的大小以及其随温度的变化. 之后, 这些假想的区域逐步引述成无序团簇之间的“缝隙”、简化为分子的松散堆积或者分子团[47] 等. 为与实验结果相一致, 还假设了其尺寸随温度降低而减小. 如此, β弛豫强度随温度降低而弱化获得了定性解释.

液态的核磁共振研究支持结构弛豫是均匀性的[48], 所有分子都参与小角度以及大角度重排过程, 也就是所有分子转动对β弛豫和α弛豫都有贡献, β弛豫和α弛豫的本质差异只在于转动的角度大小不同. 对于所有分子都参与β弛豫的机理曾有过异议. 众所周知, 液体和/或固体的介电弛豫强度 $\Delta\varepsilon$ 随温度的降低而增大, 且一定温度下 $\Delta\varepsilon$ 与单位体积内介电极子数量 $N_{\rm d}$ 成正比. 根据核磁研究结论, 所有分子都参与了小角度重排而且其角度几乎不随温度变化, 降温过程中β弛豫的 $\Delta\varepsilon$ 应该倾向于增大, 并大约与 $N_{\rm d}/T$ 成正比. 实际研究却显示出相反的结果: $\Delta\varepsilon$ 随温度的降低而减小. 介电弛豫谱中β弛豫峰所涵盖的面积是 $\Delta\varepsilon$ 的另一种标度. 对于非晶态聚合物的研究表明冷却过程中β弛豫峰所涵盖的面积快速减弱, 甚至弱化到实验都无法探测. 此外, 玻璃时效会改变玻璃的密度, 因而能影响β弛豫的 $\Delta\varepsilon$. 等温退火致使玻璃逐渐趋向其对应的平衡液态, 密度因此逐渐增大, 故而 $N_{\rm d}$ 增大.

如果所有分子都参与β弛豫并且小角度重排的角度不变, 可以推测出 $\Delta\varepsilon$ 将随玻璃时效而增大. 事实上, 实验发现玻璃的物理时效致使β弛豫的 $\Delta\varepsilon$ 减小. 更值得注意的是核磁共振和介电谱测量获得的转动信息是综合性的. 它包含了所有的转动以及影响转动的其他运动模式, 如径向运动 (Brownian 扩散), 不能直接提供有关液体和玻璃中确切的分子运动信息, 也就无法明确β弛豫具体起源于分子的特定运动模式. 而且介电谱无法探测介电极子沿其介电方向的转动, 但是核磁共振则可以, 所以这两种技术获得的结果直接对比分析需要格外小心.

径向扩散运动参与β弛豫的坚定支持主要来源于金属玻璃形成体系中的β弛豫研究. 动态力学谱测量是这类研究的常用手段. 类似于介电谱测量原理中的介电极子简单模型, 动态力学弛豫观察的是弹性极子的重新取向过程. 对于金属体系, 其液体和玻璃的基本结构单元为原子, 可近似为相同尺度/或不同尺寸的球体. 此时, 弹性极子的重排将只与径向扩散运动有关, 与转动无关联. 因此, 一旦通过动态力学弛豫在这类体系中观测到β弛豫, 那么β弛豫将无容质疑地涉及组成单元——原子的径向扩散运动. 近期大量的对金属玻璃形成体系的研究结果表明, β弛豫是普遍存在的, 因此β弛豫包含了径向扩散运动. 这些研究观测到的β弛豫通常存在于玻璃态温区, 且其弛豫强度远远低于深过冷液体的α弛豫, 意味着深过冷液体空间堆拓的不均匀性, 并且只有少部分原子参与. 如果是所有原子都参与, 玻璃的刚性势必无法存在, 这是与基本常识—— 玻璃是典型刚性体不相符合. 尽管如此, 对于β弛豫是由过冷液体的结构不均匀性引起的判定仍有待进一步证实. 因为现有具有宽深过冷液相区的块体金属玻璃形成体系的组成单元都是多元化的, 不同元素之间化学特性的明显差异势必造成物理行为——扩散的显著不同, 也即少部分原子参与的β弛豫并非一定起源于结构的不均匀性. 此外, 理论上结构不均匀性常常与熵模型中的协调重排区联系在一起, 并且预测了协调重排区随温度的降低而增大. 这意味着协调重排区之间的区域随温度降低而减少. 但是, 协调重排区的直接验证极其困难, 现有实验手段是无法直接观测整体无序结构中存在无序致密堆拓和无序松散堆拓区域的. 而且, 对于大多数分子玻璃形成体系, 理论预测的协调重排区尺寸只能含有3—4个分子, 这不符合理论中的假设前提——协调重排区是不受周围环境影响的独立结构弛豫单元.

4 结论和展望

典型非晶体系 (深过冷液体和玻璃) 中β弛豫的研究已对液体和玻璃本质的认识产生了深刻影响. 尽管β弛豫存在的普适性仍有待进一步证实, 但其基本规律已经形成, 表明分布广泛 (包括成分、结合键和组成单元等) 的液体有着明显并可以认知的普遍特征. 理论上已建立起相互兼容的基本框架. 正常熔体 (熔点以上温区) 中, 原子或分子与其近邻组成紧密的堆拓单元, 能采用壳模型对其基本运动规律进行定量描述, 可运用第一性原理进行计算. 时间尺度上, 壳内质点在一定短的时间内进行无规的运动; 长时间热激活条件下质点将离开原有壳, 造成壳破裂而再重组. 壳模型可以应用至一定的过冷度液体. 在过冷度大于一定值时 (大约 $1.2T_{\rm g}$), 壳模型不再适用, 因为液体体系的关联性随温度逐渐强化, 深过冷液体的关联尺度已突破近邻间距. 随之, 熵模型承接壳模型, 完善对深过冷液体的描述. 建立在协调重排区概念的基础上, 液体的主结构弛豫 (重排或涨落) 不再以单个组成单元运动为基础, 而是以协调重排区涨落为起源. 协调重排区内, 组成单元的运动因强关联无法自由运动, 原因在于堆拓的致密化和自由体积的减小. β弛豫与α弛豫共存于深过冷液体, 间接地证实了上述相互兼容的液体理论基本框架.

无论β弛豫的机理是否仍存在争议, 其现有的探索结论已为进一步深化对液体的认知奠定了基础. 就旋转机理而言, 液体组成基本单元的旋转对于液体结构弛豫影响不可或缺, 也就是说, 在澄清液体、特别是含有不可球化的组成单元的液体时, 必须考虑旋转运动模式. 其次, 以小角度与大角度旋转来描述结构弛豫分裂, 不够明确, 但与旋转有关的结构弛豫在时间尺度上可以分裂必须予以阐明. 不均匀性机理中强调的组成单元的径向平移运动 (Brownian 运动) 也需要考量. 水体系中, 对中子散射研究的结果表明 [49], 除简谐振动外, 水分子还存在两种运动模式, 分别为转动和径向平移运动. 时间尺度上, 水分子的旋转要快于其径向平移运动, 并且两者都是热激活的. 据此, 认为可以对大多数液体 (主要是分子型或含有分子的液体) 建

立如下基本框架(见图5中水体系示意图)[50]. 液体的物理性能和行为来源于其组成单元的运动. 在时间尺度上, 组成单元的运动模式存在一个演变过程. 对于可以球化的组成单元, 随着时间尺度的增长, 其运动模式将由简谐振动转变为径向平移运动; 而对于非球化的组成单元, 随着时间尺度的增长, 其运动模式由简谐振动演变为转动, 其次演化为径向平移运动. 平移运动过程可以耦合转动, 所以平移运动中能够伴随着转动, 但反之则不可能, 因为从时间上转动的出现可以早于平移运动. 这一模型没有涉及分子内部运动, 就液体的结构弛豫或流体特性, 该忽略不会引发大的偏差和遗漏. 据此, 现有所有β弛豫的机理探索主要结论都可以包容. 也即大多数液体组成基本单元的旋转是存在的, 并引发结构弛豫; 通过转动机理探测的结构弛豫在时间尺度上是分裂的, 其中较快的弛豫对应组成单元的转动, 而较慢的弛豫对应伴随着转动的径向平动.

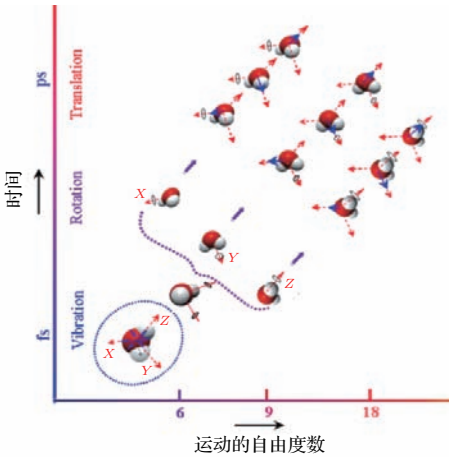


图5 液体水中水分子运动演化示意图, 随着时间的延长, 水分子运动模式依次遍历振动、转动和径向平移运动

Fig. 5. Motions of single water molecule in liquid water. Molecular vibration, rotation and translational motion appear in sequence with time.

就上述β弛豫研究的两个热点难题及其造成的影响, 未来的β弛豫研究大体分列如下.

1) β弛豫与α弛豫的关联性: 依据现有主流理论(如熵模式、耦合理论和能量形貌理论), β弛豫与α弛豫应该存在内在的关联性, 但又很难建立起基本范式. 该关联范式的确立将有助于液体基本理论框架的建立, 对于现有凝聚态理论的拓展意义重大.

2) β弛豫与液体动力学特征——"脆度"的关联性: 相同或相近"脆性"的液体, 有的结构弛豫中存在明显的β弛豫, 而有的难以观测, 原因何在? 越脆的液体, 其β弛豫一定越明显吗?

3) β弛豫对于玻璃转变的影响: 从动力学角度, 玻璃转变的核心就是澄清液体的结构弛豫本质. 为何大多数玻璃形成液体在 $1.2T_g$ 处才出现β弛豫, 并且与α弛豫分离? 为何β弛豫不仅仅存在于液体, 而且能存在于玻璃?

4) β弛豫的机理: 为何不同的测量技术(如介电谱和动态力学谱测量)都能观测到β弛豫? 能否在同一体系中采用不同的测量技术观测β弛豫? 其获得的β弛豫是否一样, 或存在差异? 组成单元的转动还是径向平动或者两者的耦合引发β弛豫?

整体考量β弛豫是一个相对纯粹的基础研究, 其研究目标在于进一步认识液体, 助推液体理论的发展和完善. 正因如此, 争论和异议在所难免, 这也是理论形成并发展所必须的一个历程.

参考文献

[1] Iida T 1988 *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford: Clarendon Press)
[2] Dougherty R C, Noward L N 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7379
[3] Stillinger F H 1980 *Science* **209** 451
[4] Keutsch F N, Saykally R J 2001 *PNAS* **98** 10533
[5] Angell C A 2008 *Science* **319** 582
[6] Jäckle J 1986 *Rep. Prog. Phys.* **49** 171
[7] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
[8] Cohen M H, Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164
[9] Dyre J C, Olsen N B, Christensen T 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2171
[10] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
[11] Barra J L T, Goetze W, Latz A 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 7163
[12] Boehmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
[13] Sastry S, Debenedett P G, Stillinger F H 1998 *Nature* **393** 554
[14] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 587
[15] Martinez L M, Angell C A 2001 *Nature* **410** 663
[16] Donth E 2001 *The Glass Transition* (Berlin, Heidelberg: Springe-Verlag)
[17] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
[18] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer)
[19] Johari G P 1976 *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **279** 117
[20] Tanaka H 2004 *Phys. Rev. E* **69** 021502
[21] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
[22] Johari G P 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **307-310** 317
[23] Tarjus G, Kivelson D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 368

[24] Ngai K L 1979 *Comments Solid State Phys.* **9** 127
[25] Ngai K L 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** S1107
[26] Schneider U, Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5560
[27] Ngai K L, Lunkenheimer P, Leoen C, Schneider U, Brand R, Loidl A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1405
[28] Doeß A, Paluch M, Sillescu H, Hinze G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 095701
[29] Casalini R, Roland C M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 180201
[30] Dixon P K, Wu L, Nagel S R, Williams B D, Carini J P 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1108
[31] Hensel-Bielowka S, Paluch M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 025704
[32] Wen P, Zhao D Q, Pan M X, *et al.* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2790
[33] Zhao Z F, Wen P, Shek C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
[34] Zhao Z F, Wen P, Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071920
[35] Wen P, Zhao Z F, Pan M X, Wang W H 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 2693
[36] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201
[37] Yu H B, Wang Z, Wang W H, Bai H Y 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 869
[38] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys.-Condens. Matter* **23** 142202
[39] Wang W H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053521
[40] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
[41] Yu H B, *et al.* 2014 *National Sci. Rev.* **0** 1
[42] Bartsch A, Raetzke K, Meyer A, Faupel F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 195901
[43] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
[44] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
[45] Williams G, Watts D C 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 1971
[46] Goldstein M 1975 *J. Phys. Paris. Colloq.* **C2** C2
[47] Johari G P 1983 *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials* (France, Les Ullis: Les Edition de Physique)
[48] Vogel M, Roessler E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 4285
[49] Teixeira J, Bellissent-Funel M C, Chen S H, Dianoux A J 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1913
[50] Ke H B, Wen P, Wang W H 2012 *AIP Adv.* **2** 041404

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

β-relaxation in glass forming systems*

Wen Ping†

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 2 June 2017; revised manuscript received 9 August 2017)

Abstract

As soon as crystallization is suspended at constant pressure, cooling liquids turn inevitably into rigid amorphous solids, i.e. glasses. The process is a universal phenomenon in nature, termed as glass transition involving many fundamental problems in many-body interaction system and material science. Among the decades research on the glass transition, the universality of β-relaxation, its mechanism and its effects on the understanding of liquids and glasses have been studied argumentatively. In this paper we review the research progress of β-relaxation and also try to point out the tendency of β-relaxation study in future.

Keywords: glass forming system, structure relaxation, β-relaxation

PACS: 64.70.P–, 05.20.Jj **DOI:** 10.7498/aps.66.176407

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50671118, 51071170, 11274353).

† Corresponding author. E-mail: pwen@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

超高强块体非晶合金的研究进展

魏新权　毕甲紫　李然

Development of ultrahigh strength bulk metallic glasses

Wei Xin-Quan　Bi Jia-Zi　Li Ran

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176408 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176408
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176408
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

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

$Ca_{70}Mg_{30}$ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究
Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $Ca_{70}Mg_{30}$ metallic glass
物理学报.2012, 61(13): 136401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401

专辑: 非晶物理研究进展

超高强块体非晶合金的研究进展*

魏新权 毕甲紫 李然†

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2017 年 6 月 8 日收到; 2017 年 7 月 16 日收到修改稿)

研制具有极限力学性能的金属材料一直是材料研究人员的梦想. 超高强块体非晶合金是一类具有极高断裂强度 (≥4 GPa)、高热稳定性 (玻璃化转变温度通常高于 800 K) 和高硬度 (通常高于 12 GPa) 的新型先进金属材料, 其代表合金材料 Co-Ta-B 的断裂强度可达 6 GPa, 为目前公开报道的块体金属材料的强度记录值. 本文系统地综述了该类超高强度块体非晶合金的组分、热学性能、弹性模量及力学性能, 阐述了该类材料的研发历程; 以弹性模量为联系桥梁, 阐明了该类超高强块体非晶合金材料各物理性能的关联性, 并揭示了其高强度、高硬度的价键本质. 相关内容对于材料工作者了解该类超高强度金属材料的性能和特点, 并推进该类材料在航空航天先进制造、超持久部件、机械加工等领域的实际应用有着重要意义.

关键词: 块体非晶合金, 超高强材料, 性能关联, 材料设计

PACS: 64.70.pe, 62.20.de, 91.60.Ki, 62.20.–x **DOI:** 10.7498/aps.66.176408

1 引 言

自人类开始利用材料以来, 金属材料以其良好的力学性能 (如高强度、可延展、适中的硬度等) 和优异的加工成形性, 在建筑、交通、工业、军事等领域有着广泛的应用, 一直是人类社会不可或缺的原材料 [1]. 然而, 近年来随着以纤维增强树脂基复合材料为代表的新型高比强材料在先进制造业中的广泛应用 (如: 复合材料在波音 787 和空客 A350 中的占比已达到和超过 50%), 大大压缩了金属材料的使用空间 [1,2]. 因此, 如何在已有合金体系中 (合金密度无法显著降低的情况下), 找寻具有极限力学性能 (如超高强度、硬度等) 的新型金属材料一直是先进制造研究领域的当务之急 [2].

晶态金属材料一直是先进制造领域研究和应用的重点, 以晶态钢铁材料为例, 长期以来人们采用元素合金化、机械变形、相组织控制等多种组分调控和制备加工手段, 实现了晶态钢铁材料的强度极限从 MPa 量级提高至 GPa 量级的飞跃, 从而促使该类材料得以广泛应用 [1,3]. 近期, 德国研究人员通过采用剧烈冷拔加工并结合优化热处理工艺获得了纳米组织有序可控且极限强度高达 6.8 GPa 的过共晶珠光体钢丝 (直径: 20—30 μm), 刷新了晶态钢铁类材料的极限强度纪录 [4,5]. 然而, 相对苛刻的相组织控制条件 (纳米渗碳体有序析出控制) 和复杂的后期加工处理工艺 (需多步冷拔加工和严格的后期热处理) 以及样品尺寸块体化带来的极限力学性能的严重降低 (当直径增大至 1 mm, 其极限强度降低至 2 GPa 左右) 等问题妨碍了晶态材料更加广泛的应用.

与传统的晶态金属材料相比, 块体非晶合金材料 (直径大于等于 1 mm 的合金样品) 具有独特的短程有序、长程无序的原子排列结构和化学组分均匀无晶界、相界偏析的微观结构特征, 使其在铸态条件下具备优异的力学性能 [6], 如高强度 (相近组分的非晶合金强度是晶态合金的 2—3 倍, 大约为其杨氏模量 E 的 1/50)、高硬度 (维氏硬度大约为 E 的 1/2)、大弹性变形极限 (约 2%) 以及良好的耐磨特

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 51131002)、霍英东教育基金会青年教师基金应用研究课题 (批准号: 142008) 和北京市自然科学基金面上项目 (批准号: 2172034) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liran@buaa.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

性等[6,7]; 此外, 块体非晶合金均为近共晶组分, 且其过冷液体具有较高的热动力学稳定性, 使该类合金具有优异的铸造流动性和热塑成形性. 更难得的是块体非晶合金对其溶质元素的种类和含量包容性强, 其组分可在多组元大范围调整, 从而使该类单相材料更易实现组分优化设计和性能调控, 并实现单一材料的多功能化[8]. 因此, 块体非晶合金是用于研制具有超高强度金属材料的理想模型体系[9].

2 超强块体非晶合金的发展历程

自20世纪70年代中期具有三维尺寸的毫米量级的块体非晶合金(Pt, Pd基非晶合金)被发现以来[10−12], 研制新型高强度块体非晶合金的探索工作就从未停止, 该类材料的极限强度记录也不断被刷新. 对于最早被发现的两类非贵金属基块体非晶合金[12−14], 即La基块体非晶合金(1989年, 典型成分为$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$)和Mg基块体非晶合金(1991年, 典型成分为$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$), 其压缩断裂强度均小于1 GPa(在0.6—0.8 GPa左右), 杨氏模量在40—60 GPa左右, 与传统高强晶态金属材料相比, 其强度性能并无显著优势, 且这两类材料在室温准静态压缩条件下均无明显的塑性变形, 表现为脆性断裂特征, 这极大地限制了该类材料的应用范围.

随后, 以Zr-Al系(1991年, 典型成分为$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$和$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$)[15,16]和Zr-Be系(1993年, 典型成分为$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)[17]为代表的兼具高玻璃形成能力和优异力学性能的新型块体非晶合金被研制出来, 其压缩断裂强度可接近2 GPa (大约在1.5—1.8 GPa之间), 杨氏模量在80—100 GPa左右, 且该类材料在室温状态下表现出一定的压缩塑性和较好的断裂韧性, 因此, 该类非晶合金作为新一代结构材料被众多领域研究人员所关注. 之后, 探索具有高强度的非晶合金组分成为块体非晶合金力学性能研究的主要方向之一. 1995年, 研究人员在Fe-Al-Ga-P-C-B系合金中发现了断裂强度可达3.3 GPa的高强块体非晶合金材料, 其杨氏模量为160 GPa左右, 该非晶合金的强度已远高于当时已知具有最高强度的块体晶态合金材料(高合金钢约2.4 GPa)[18].

2003年, 研究人员又成功地研发出了Co-Fe-Ta-B块体非晶合金, 该Co基块体非晶合金材料的断裂强度达5.2 GPa, 杨氏模量268 GPa和600 N·m/g的比强度, 创造了当时块体金属材料已知的最高强度、比强度的记录[19], 这也是首次将块体金属材料的强度极限推进至5 GPa. 随后, 又有多个超高强块体非晶合金体系被相继开发出来, 其中最具代表性的为2004年报道的兼具高强度(4—5 GPa)和软磁特性的(Fe, Co)-Nb-Si-B系块体非晶合金[20,21], 以及2011年报道的具有超高玻璃形成能力(临界直径可达15 mm)且断裂强度达到5 GPa的(Co-Fe)-Cr-Mo-(C-B)-Ln系块体非晶合金[22]. 由于在此之前公开报道的块体金属材料(晶态或者非晶态)的强度均未超过3.5 GPa, 因此, 日本东北大学的井上研究组将这类断裂强度超过4 GPa的新型Co基、Fe基等块体非晶合金统称为“超高强”块体非晶合金材料[23], 而本文中将沿用这一概念, 定义超高强块体非晶合金是一类具有极高强度的先进金属材料, 其断裂强度高于4 GPa, 且具有良好热稳定性和高硬度.

2011年, 我们成功地研制出断裂强度达6 GPa、比强度达到650 N·m/g的Co-Ta-B系块体非金合金材料, 创造了目前已报道的块体金属材料的最高强度记录[24], 这也是第一次将块体金属材料的强度极限提高至6 GPa, 相关结果一经发表使引起了科学研究和工程应用领域的广泛关注. 随后, Co-Nb-B系块体非晶合金被开发出来[25], 其断裂强度可达4.7—5.3 GPa, 也是目前为数不多的强度超过4 GPa 的超高强块体非晶合金体系之一.

研制具有极限高强度的新型块体非晶合金一直是研究人员的梦想, 在短短不到三十年时间里, 块体非晶合金的极限强度由0.6 GPa增长至6 GPa, 其强度值提升了10倍. 表1中列出了目前已报道的各种Co基、Fe基超高强块体非晶合金的组分、玻璃形成能力(临界玻璃形成直径d_c)、热性能(玻璃转变温度T_g、结晶化开始温度T_x、熔化温度T_m、液相线温度T_l)、弹性常数(杨氏模量E、剪切模量G、体模量B、泊松比ν)、维氏硬度(H_V)和压缩力学性能(屈服强度σ_y、断裂强度σ_f、塑性变形ε_p). 该类块体非晶合金还兼具高的硬度(维氏硬度: 11—17 GPa)、大弹性极限(约2%)、相对低的液相线温度(1300 °C以下)、良好的铸造成形性等优点, 其铸态样品不用通过后续的热处理或变形处理即可具备优异的力学性能, 可以通过近成形的制备方法获得结构相对复杂的试样, 从而实现高性能构件的短流程快速制造.

表 1　超高强块体非晶合金的玻璃形成能力、热学性能、弹性模量和力学性能

Table 1. The glass-forming ability, thermal properties, elastic moduli, and mechanical properties of the reported ultrahigh strength bulk metallic glasses we known so far.

成分	d_c/mm	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	H_V/GPa	E/GPa	G/GPa	B/GPa	ν	σ_y/GPa	σ_f/GPa	ε_p/%	文献
Co-Ta-B 系														
$Co_{60}Ta_5B_{35}$	1.0	930	971	1461	1523	15.0	—	—	—	—	5.19	5.63	1.5	[24]
$Co_{59}Ta_6B_{35}$	1.5	934	981	1461	1513	15.2	—	—	—	—	5.41	5.72	1.5	[24]
$Co_{58}Ta_7B_{35}$	2.0	945	996	1460	1510	15.4	240.6	91.5	215.7	0.315	5.42	5.8	1.1	[24]
$Co_{57}Ta_8B_{35}$	2.0	951	1005	1458	1492	15.5	240.1	91.3	216.5	0.315	5.52	5.86	0.9	[24]
$Co_{56}Ta_9B_{35}$	2.0	961	1020	1460	1527	15.9	246.9	93.8	224.1	0.315	5.59	5.97	0.6	[24]
$Co_{55}Ta_{10}B_{35}$	1.0	975	1043	1462	1542	16.1	—	—	—	—	5.63	6.02	0.5	[24]
$Co_{62}B_{30}Ta_8$	1.5	909	941	1455	1567	—	229	86	226	0.331	5.02	5.29	2.5	[26]
$Co_{59.5}B_{32.5}Ta_8$	3.0	928	971	1456	1533	—	234	88	225	0.327	5.23	5.50	2.1	[26]
$Co_{57}B_{35}Ta_8$	2.0	949	1001	1458	1492	—	242	92	225	0.321	5.52	5.87	0.9	[26]
$Co_{54.5}B_{37.5}Ta_8$	1.0	970	1026	1458	1510	—	249	95	224	0.314	5.75	5.97	0.2	[26]
$Co_{54}Ta_{11}B_{35}$	1.0	—	—	—	—	17.1	280	106	259	0.32	—	—	—	[27]
$Co_{43.5}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	2.0	910	982	—	1517	14.2	268	—	—	—	—	5.18	—	[21]
$(Co_{0.535}Fe_{0.1}Ta_{0.055}B_{0.31})_{98}Mo_2$	1.5	915	990	—	1561	16.6	282	—	—	—	—	5.54	—	[21]
$[(Co_{0.535}Fe_{0.1}Ta_{0.055}B_{0.31})_{0.98}Mo_{0.02}]_{99}Si_1$	2.5	895	977	—	1509	14.2	238	—	—	—	—	4.92	—	[21]
$[(Co_{0.535}Fe_{0.1}Ta_{0.055}B_{0.31})_{0.98}Mo_{0.02}]_{98}Si_2$	3.0	890	972	—	1491	12.9	227	—	—	—	—	4.45	—	[21]
Co-Nb-B 系														
$Co_{64}Nb_8B_{28}$	1.5	885	905	—	1365	—	—	—	—	—	4.61	4.7	<1.0	[25]
$Co_{63}Nb_8B_{29}$	2.0	888	920	—	1380	—	—	—	—	—	4.85	5.01	2.1	[25]
$Co_{62}Nb_8B_{30}$	2.0	895	935		1350	—	—	—	—	—	5.15	5.23	2.9	[25]
$Co_{61}Nb_8B_{31}$	1.5	913	950	—	1425	—	—	—	—	—	5.2	5.29	5.0	[25]
$Co_{60}Nb_8B_{32}$	1.5	923	958	—	1432	—	—	—	—	—	5.34	5.34	1.5	[25]
$Co_{46}Fe_{20}B_{22}Si_6Nb_6$	4.0	866	—	—	1381	—	—	—	—	—	—	4.08	—	[28]
$Co_{46}Fe_{20}B_{22.5}Si_{5.5}Nb_6$	4.5	872	—	—	1351	—	—	—	—	—	—	4.4	—	[28]
$Co_{46}Fe_{20}B_{23}Si_5Nb_6$	4.5	872	—	—	1368	—	—	—	—	—	—	4.3	—	[28]
$Co_{46}Fe_{20}B_{23.5}Si_{4.5}Nb_6$	4.0	873	—	—	1353	—	—	—	—	—	—	3.34	—	[28]
$Co_{46}Fe_{20}B_{24}Si_4Nb_6$	3.5	868	—	—	1375	—	—	—	—	—	—	3.23	—	[28]

表 1　超高强块体非晶合金的玻璃形成能力、热学性能、弹性模量和力学性能 (续)

Table 1. The glass-forming ability, thermal properties, elastic moduli, and mechanical properties of the reported ultrahigh strength bulk metallic glasses we known so far (continued).

成分	d_c/mm	T_g/K	T_x/K	T_m/K	T_l/K	H_V/GPa	E/GPa	G/GPa	B/GPa	ν	σ_y/GPa	σ_f/GPa	ε_p/%	文献
Co-Ta-B 系														
$(Co_{0.9}Fe_{0.1})_{68}B_{21.9}Si_{5.1}Nb_5$	3.5	846	890	—	1402	—	—	—	—	—	—	4.25	0.6	[29]
$(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{68}B_{21.9}Si_{5.1}Nb_5$	4.0	850	899	—	1325	—	—	—	—	—	—	4.32	0.8	[29]
$(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{68}B_{21.9}Si_{5.1}Nb_5$	5.5	853	908	—	1316	—	—	—	—	—	—	4.34	0.8	[29]
$(Co_{0.6}Fe_{0.4})_{68}B_{21.9}Si_{5.1}Nb_5$	5.0	855	915	—	1320	—	—	—	—	—	—	4.38	1.0	[29]
$(Co_{0.5}Fe_{0.5})_{68}B_{21.9}Si_{5.1}Nb_5$	4.0	856	919	—	1344	—	—	—	—	—	—	4.45	1.3	[29]
Co-Cr-Mo-C-B 系														
$Co_{43}Fe_5Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$	15.0	844	928	—	—	—	217	82	214	0.31	—	5.20	—	[22]
Fe-Nb-B 系														
$[(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.0	832	877	—	1150	11.3	190	—	—	—	—	3.9	0.15	[30]
$[(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.5	830	880	—	1225	12.0	205	—	—	—	—	4.17	0.25	[30]
$[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	3.5	828	878	—	1245	12.2	210	—	—	—	—	4.20	0.2	[30]
$[(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0	825	875	—	1250	12.2	210	—	—	—	—	4.25	0.2	[30]
$[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	5.0	820	870	—	1220	11.0	210	—	—	—	—	4.21	0.2	[30]
$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.5	818	873	—	1230	12.0	208	—	—	—	—	4.22	0.5	[23]
$[(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.3})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	3.0	792	852	—	1170	11.5	205	—	—	—	—	4.07	0.4	[23]
$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0	800	865	—	1210	11.8	210	—	—	—	—	4.16	0.4	[23]
$[(Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0	813	878	—	1240	12.2	210	—	—	—	—	4.20	0.3	[23]
$Fe_{72}B_{22}Y_4Nb_2$	4.0	—	920	—	1410	—	208	—	—	—	—	4.15	0	[31]
$Fe_{72}B_{22}Y_4Ta_2$	3.0	—	940	—	1410	—	210	—	—	—	—	4.20	0	[31]
$Fe_{71}Nb_6B_{23}$	1.5	831	870	—	1509	—	194	73.4	182.6	0.4		4.85	1.6	[32]
$Fe_{72}(Nb_{0.6}Zr_{0.4})_6B_{22}$	1.5	816	857	—	1453	—	—	—	—	—	—	4.12	0	[33]
$(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{69.5}Nb_{5.5}B_{25}$	2.5	821	879	—	1510	13.43	—	—	—	—	—	4.50	0.6	[34]
$(Fe_{0.75}Ni_{0.25})_{71}Nb_6B_{23}$	1.5	—	—	—	—	—	195	73.4	186.5	0.39	4.24	4.36	2.0	[35]
Fe-Cr-Mo-C-B 系														
$Fe_{59}Cr_6Mo_{14}C_{15}B_6$	1.5	806	858	—	1436	—	204	77.4	188	0.319	3.8	4.40	0.8	[36]

3 超高强块体非晶合金的物性关联

随着块体非晶合金极限力学性能的不断提高, 该类合金越来越多地被作为模型材料用于研究合金组分与其物理性能的关联, 人们期望通过合金组分设计来实现对块体非晶合金的强度、硬度、模量等力学性能的调控, 从而获得超高强度和比强度、高耐磨、高持久的金属材料. 然而, 由于非晶合金原子排列结构的复杂性和未知性, 采用传统晶态合金的组分设计方式 (即从合金的组分和结构信息出发预测材料的物理性能的方法) 来设计调控块体非晶合金的力学性能存在很大难度. 表 1 中获得的超高强块体非晶合金组分绝大部分是采用试错的方法, 通过不断尝试制备不同成分的样品, 积累获得优选结果. 因此, 找寻并揭示非晶合金物性关联方式, 并建立有效的超高强块体非晶合金组分设计方法一直是本领域研究的关键科学问题之一.

图 1 展示了传统典型的晶态合金和各种类代表性的非晶合金 (包括超高强块体非晶合金) 的断裂强度 $\sigma_{\rm f}$ 与杨氏模量 E 的关系. 如图所示, 相比于同组分的晶态合金, 非晶合金由于其原子排布的特殊性, 使其具有略低的杨氏模量 [38]; 然而, 由于非晶合金无晶界、相界和位错等缺陷, 表现为整体均一的特性, 使其具有更高的弹性变形极限, 从而使该类材料展现出比同类晶态金属材料更高的断裂强度, 约为杨氏模量 (E) 的 1/50, 接近材料的理论断裂强度 ($E/10$), 而传统的晶态材料的断裂强度仅为 $E/150$ [7,9], 因此, 在块体非晶合金体系中更易探索获得超高强度的金属材料. 值得注意的是块体非晶合金的强度与其杨氏模量呈现良好的线性关联, 换言之, 找寻超高强度的块体非晶合金需从具有“超高的”杨氏模量的合金入手.

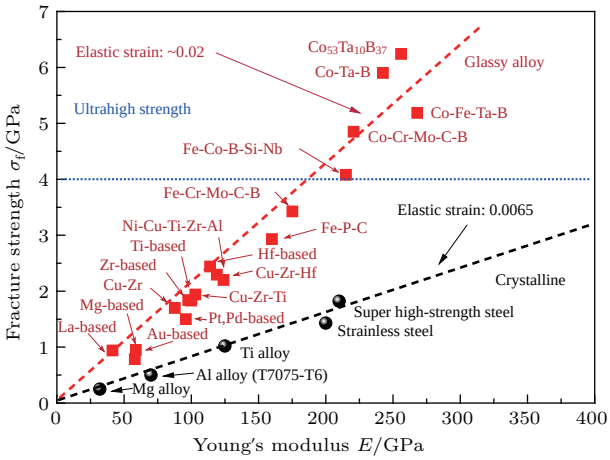


图 1 多种典型块体非晶合金和晶态合金的断裂强度与杨氏模量的关系 [37]

Fig. 1. The relationship between the Young's modulus and fracture strength for various kinds of typical bulk metallic glasses and commercial crystalline alloys [37].

事实上, 国内外已有的大量研究结果表明, 非晶合金的弹性常数 (E, G, B 和 ν) 与其玻璃化转变温度、硬度、强度和断裂能等多种物理性能存在良好的定量化关联 [7,9,39–44]. 然而, 大部分研究受时间所限, 采用的块体非晶合金研究体系未包括或仅少量包括了已报道的超高强度块体非晶合金体系, 该类材料正好具有模型评估的各个物理量的上限值, 因此, 本文中将目前已报道的超高强度块体非晶合金重新纳入已有的几类模型中, 评估和验证该类模型的有效性.

2007 年, Egami 等 [43] 从非晶合金的拓扑结构特征出发, 基于局部弹性能改变推导提出了一个经典的普适性模型, 该模型将各类非晶合金的玻璃化转变温度 ($T_{\rm g}$) 与其弹性常数 (体模量 B 和泊松比 ν) 建立了定量化关联:

$$T_{\rm g}=\frac{2BV(\varepsilon_v^{T,\rm crit})^2}{K_\alpha}, \tag{1}$$

其中 $\varepsilon_v^{T,\rm crit}$ 是在温度 T 下的临界体积应变值, 通常室温下为 0.092; V 为摩尔体积; $K_\alpha=\dfrac{3(1-v)}{2(1-2v)}$. 我们总结了已报道的包括稀土 (RE), Mg, Pd, Pt, Ti, Zr, Cu, Fe, Ni, Hf 和 Co 这 11 个体系的近 200 种典型块体非晶合金的玻璃转变温度与弹性常数的性能数据 [9,21–36], 采用上述公式, 将传统块体非晶合金与超高强块体非晶合金绘于图 2 中, 发现该模型同样适用于具有高玻璃化转变温度 ($T_{\rm g}$) 及高体模量 (B) 的超高强块体非晶合金. 根据总结数据可知, 该类合金的 $T_{\rm g}$ 通常在 800 K 以上, 最高可达 970 K, 已经接近和超过了传统的低熔点 Al, Mg 等晶态合金材料的熔点. 因此, 该类超高强材料具有极高的热稳定性和抵抗结晶化的能力, 可进一步在高温结构部件、轻质第二相复合材料等领域广泛应用.

Johnson 和 Samwer [44] 基于材料的剪切屈服强度大小是由合金内部原子团簇的临界剪切运动决定的这一观点, 给出了非晶合金的剪切强度 ($\tau_y=\sigma_y/2$) 与其剪切模量 (G) 的线性定量化关系式:

$$\tau_y=\gamma_{\rm c}G, \tag{2}$$

其中 γ_c 为临界剪切应变值. 他们总结分析了不同体系的30种块体非晶合金剪切强度和剪切模量的数据, 得出在室温下这些非晶合金的 τ_y 与 G 之间存在线性关系, 其 γ_c 为 0.0267 ± 0.0020. 我们将超高强块体非晶合金的数据, 结合其他各类11种典型的块体非晶合金的强度模量数据做图[9,21−36], 根据(2)式进行拟合, 结果如图3所示.

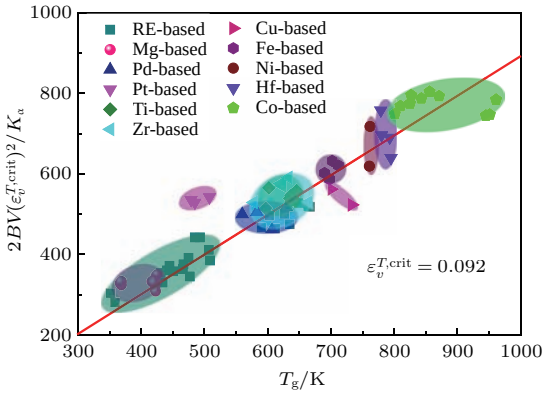


图2 多种典型块体非晶合金的玻璃化转变温度与弹性常数的关系[9,21−36]

Fig. 2. The relationship between glass transition temperature and elastic constants for various typical bulk metallic glasses[9,21−36].

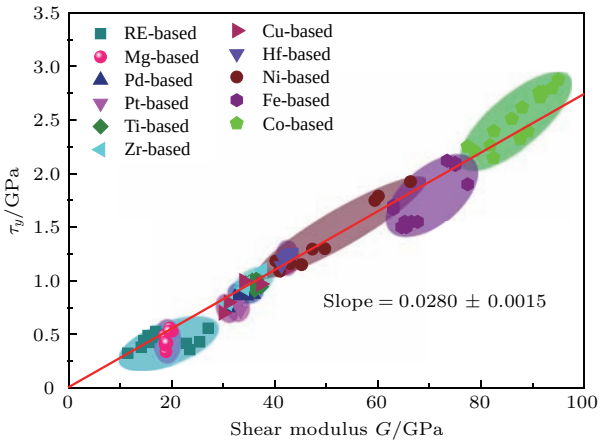


图3 多种典型非晶合金的剪切强度和剪切模量的关系[9,21−36]

Fig. 3. The relationship between shear stress and shear modulus for various typical bulk metallic glasses[9,21−36].

文献报道的强度和模量的结果均基本符合(2)式的线性关联, 拟合得到的 $\gamma_c = 0.0280 \pm 0.0015$, 稍高于之前的文献报道值. 此外, 从图3中可知, 断裂强度高于4 GPa的超高强度块体非晶合金具有高的剪切模量, 通常高于75 GPa, 且剪切模量越高, 其剪切屈服强度越高. 因此, 研制具有超高剪切模量和杨氏模量的块体非晶合金可以作为指导开发超高强块体非晶合金的主要设计思路.

2005年, 汪卫华[7,9]在总结了大量非晶合金杨氏模量与硬度的数据后, 发现对于该类材料的硬弹比(即维氏硬度 H_V 与杨氏模量 E 的比值)大致为恒定值:

$$H_V/E \approx 0.05. \tag{3}$$

同样, 将总结获得的超高强高硬度的块体非晶合金的数据与传统典型非晶合金数据绘于图4中, 可见 H_V 与 E 基本呈现线性关联. 通过线性拟合可以到其斜率为0.06215, 稍高于0.05. 对于断裂强度高于4 GPa的超高强块体非晶合金, 其杨氏模量均高于200 GPa, 并展现出高于12 GPa的显微硬度值, 该类材料兼具高硬弹比和与陶瓷材料接近的硬度值, 在机械加工、高耐磨超持久部件等领域有着广泛的应用前景.

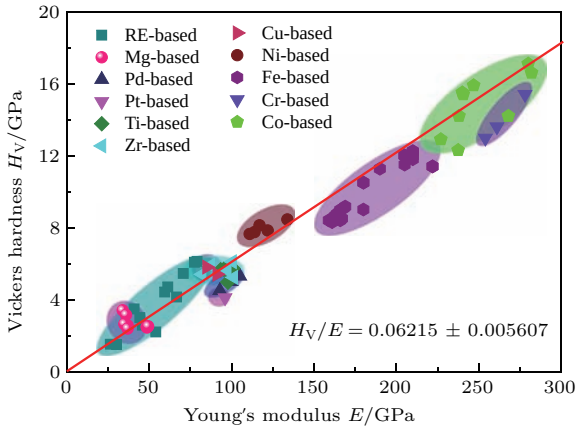


图4 多种典型非晶合金的杨氏模量与维氏硬度的相关性[9,21−36]

Fig. 4. The relationship between Young's modulus and Vickers hardness for various typical bulk metallic glasses[9,21−36].

综上所述, 超高强块体非晶合金的特征温度、力学性能均与其弹性模量之间存在定量化关联, 这些物理性能关联对该类材料的成分性能设计以及相关应用有重要意义.

4 超高强块体非晶合金的组成和价键特征

如上所述, 高模量是这类超高强Co基和Fe基块体非晶合金的典型特征. 这两类块体非晶合金基体元素的弹性模量为所有已经公开报道的块体非晶合金基体元素的最高水平, 其中Fe单质的杨氏

模量为221 GPa, Co单质的杨氏模量为209 GPa. 根据弹性模量的“混合法则”[9], 体系中存在大比例高模量的金属组元有利于整体合金的弹性模量提升. 此外, 观察表1 中超高强块体非晶合金组分的特点可知, 基体中除含有大量高模量金属元素(如Co, Fe, Ta, Mo, Nb等)外, 还引入了大比例的高共价键特性的类金属元素(如B, C, Si 等, 通常比例达20%以上), 这类金属合金中的类共价键结合特征是其高模量和超高强度性能的主要原因.

我们研究组[27]针对$Co_{54}Ta_{11}B_{35}$这一高模量(杨氏模量280 GPa)、高硬度(维氏硬度17.1 GPa)的块体非晶合金组分进行了第一性原理分子动力学模拟计算, 该非晶合金计算的原子排布和电荷密度分布情况如图5所示.

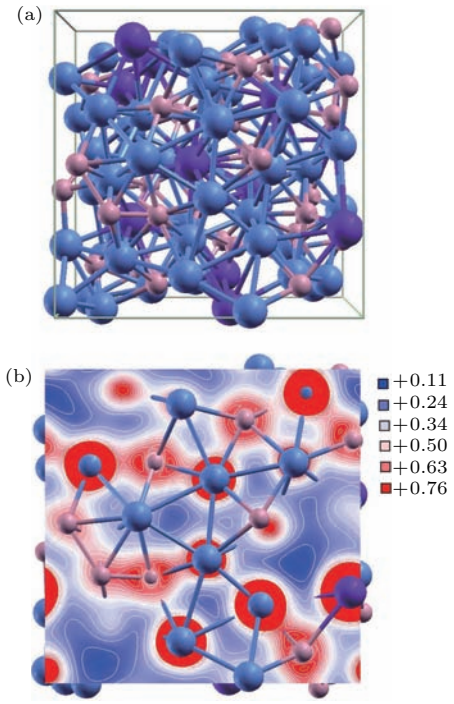


图5 (a)通过第一性原理分子动力学模拟获得的$Co_{54}Ta_{11}B_{35}$非晶合金的原子结构; (b) $Co_{54}Ta_{11}B_{35}$非晶合金的电荷密度; 其中蓝色中球表示Co, 紫色大球表示Ta, 粉色小球表示B[27]

Fig. 5. (a) Atomic structure of $Co_{54}Ta_{11}B_{35}$ obtained by *ab initio* molecular dynamics simulations; (b) charge density distribution (in e/Å^3) in $Co_{54}Ta_{11}B_{35}$. The blue (middle), purple (large), and pink (small) bullets indicate Co, Ta, and B atoms, respectively[27].

从计算结果可知该合金的高模量可以通过其电子结构特征来解释. 计算得到的B原子的净电荷数在−0.03 e到−0.66 e, 说明B原子有着强烈的吸引电子的能力; Co和B原子的电荷密度显示了其具有Co 3d和B 2p的轨道杂化, 该结果清楚地表明了Co—B键间存在明显的共价键的成分, 此外一些B—B键也存在固定的键角特性. 因此, 体系中存在的大量的Co—B和B—B共价键组分决定了该类合金具有高模量、高硬度和高强度特性.

5 小 结

全面介绍了目前已公开报道的具有超高强度(4 GPa以上)的块体非晶合金的主要代表性组分和相关优异热学、力学性能; 并历数了该类超高强材料的发展过程; 详细地验证了超高强块体非晶合金的特征温度、弹性模量、硬度和力学性能的关联性和已有模型的有效性; 并对该类材料的超高强度、硬度和模量的结构本源进行了解释. 该综述对于相关研究工作者了解这类具有超高强度的金属材料的发展、理解其性能关联机理和强度本质有一定的帮助, 对于推进该类材料在航空航天工业先进制造、超持久部件、机械加工等领域的实际应用有着重要的意义.

参考文献

[1] Ashby M F 2005 *Materials Selection in Mechanical Design* (Third Edition) (Butterworth-Heinemann) pp1–9
[2] Lu K 2010 *Science* **328** 319
[3] Morris Jr J W, Guo Z, Krenn C R, Kim Y H 2001 *ISIJ International* **41** 599
[4] Li Y, Raabe D, Herbig M, Choi P P, Goto S, Kostka A, Yarita H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 106104
[5] Li Y J, Choi P, Goto S Borchers C, Raabe D, Kirchheim R 2012 *Acta Mater.* **60** 4005
[6] Ashby M F, Greer A L 2006 *Scripta Mater.* **54** 321
[7] Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1481
[8] Inoue A 2000 *Acta Mater* **48** 279
[9] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
[10] Chen H S 1974 *Acta Metall.* **22** 1505
[11] Drehman A J, Greer A L, Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
[12] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
[13] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 425
[14] Inoue A, Kato A, Zhang T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 609
[15] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
[16] Inoue A, Zhang T 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 185
[17] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
[18] Inoue A Shinohara1 Y, Gook J S 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 1427

[19] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2003 *Nature Mater.* **2** 661
[20] Chang C T, Shen B L, Inoue A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 011901
[21] Inoue A, Shen B L, Koshiba H, Kato H, Yavari A R 2004 *Acta Mater.* **52** 1631
[22] Zhang T, Yang Q, Ji Y F, Li R, Pang S J, Wang J F, Xu T 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 3972
[23] Inoue A, Shen B L, Chang C T 2006 *Intermetallics* **14** 936
[24] Wang J Li R, Hua N B, Zhang T 2011 *J. Mater. Res.* **26** 2072
[25] Dun T T, Liu H S, Shen B L 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 3060
[26] Wang J F, Wang L G, Guan S K, Zhu S J, Li R, Zhang T 2014 *J. Alloys Compod.* **617** 7
[27] Wang J F, Li R, Xiao R J, Xu T, Li R, Liu Z Q, Huang L, Hua N B, Li G, Li Y C, Zhang T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 151911
[28] Man Q K, Sun H J, Dong Y Q, Shen B L, Kimura H, Makino A, Inoue A 2010 *Intermetallics* **18** 1876
[29] Dong Y Q, Wang A D, Man Q K, Shen B L 2012 *Intermetallics* **23** 63
[30] Shen B L, Inoue A, Chang C T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4911
[31] Lin C Y, Li M C, Chin T S 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 310
[32] Yao J H, Wang J Q, Li Y 2008 *Appl. Phys. Lett* **92** 251906
[33] Yao J H, Yang H, Zhang J, Wang J Q, Li Y 2008 *J. Mater. Res.* **23** 392
[34] Chang Z Y, Huang X M, Chen L Y, Ge M Y, Jiang Q K, Nie X P, Jiang J Z 2009 *Mater. Sci. Engineer. A* **517** 246
[35] Park J M, Wang G, Li R, Mattern N, Eckert J, Kim D H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 031905
[36] Gu X J, Joseph P S, Shiflet G J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 344
[37] Wei X Q 2017 *M. S. Dissertation* (Beijing: Beihang University) (in Chinese) [魏新权 2017 硕士学位论文 (北京: 北京航空航天大学)]
[38] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[39] Liu Z Q, Wang R F, Qu R T, Zhang Z F 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 203513
[40] Chen X Q, Niu H, Li D, Li Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
[41] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
[42] Lewandowski J J, Wang W H, Greer A L 2005 *Phil. Mag. Lett.* **85** 77
[43] Egami T, Poon S J, Zhang Z, Keppens V 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024203
[44] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 95501

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Development of ultrahigh strength bulk metallic glasses*

Wei Xin-Quan Bi Jia-Zi Li Ran†

(*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China*)

(Received 8 June 2017; revised manuscript received 16 July 2017)

Abstract

It is always desirable to develop bulk metal materials with extremely mechanical properties. Ultrahigh strength bulk metallic glass (BMG) is a kind of advanced metallic material with extremely high strength (above 4 GPa), high thermal stability (the glass transition temperature: normally above 800 K), and high hardness (normally above 12 GPa). A typical system of the ultrahigh strength BMG is Co-Ta-B alloy with a fracture strength of above 6 GPa, which is the highest value in the fracture strengths for all kinds of bulk metallic materials (including crystalline and amorphous ones) that we have known so far. In this paper, the compositions, thermal properties, elastic constants, and mechanical properties for all of the reported ultrahigh strength BMGs are summarized. The research progress of these BMGs is also introduced. The correlations among the characteristic temperature, elastic constants, hardness and mechanical properties are built, and the natures of chemical bonding for the ultrahigh strength and high hardness of these BMGs are revealed. The results relating to the structure and physical properties of this kind of ultrahigh strength BMG are significant for potential applications in advanced manufacture, super-durable components and machining.

Keywords: bulk metallic glasses, ultrahigh strength, properties correlation, materials design

PACS: 64.70.pe, 62.20.de, 91.60.Ki, 62.20.–x **DOI:** 10.7498/aps.66.176408

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51131002), the Fok Ying-Tong Education Foundation for Young Teachers in the Higher Education Institutions of China (Grant No. 142008), and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 2172034).

† Corresponding author. E-mail: liran@buaa.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶合金的磁热效应及磁蓄冷性能

霍军涛　盛威　王军强

Magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances in metallic glasses

Huo Jun-Tao　Sheng Wei　Wang Jun-Qiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176409 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176409
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176409
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

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

金属玻璃的热塑性成型
Thermoplastic forming of bulk metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176404　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数
Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys
物理学报.2016, 65(6): 066401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401

判定金属玻璃微观结构中的二十面体类团簇
Identifying icosahedron-like clusters in metallic glasses
物理学报.2016, 65(9): 096402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096402

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金的磁热效应及磁蓄冷性能*

霍军涛† 盛威 王军强

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 宁波 315201)

(2017 年 6 月 21 日收到; 2017 年 7 月 20 日收到修改稿)

非晶合金的功能物性开发是突破非晶合金应用瓶颈的关键点之一. 磁相变是非晶合金的一个重要特征. 利用非晶合金的磁相变所带来的独特效应, 可以将其应用于制冷领域. 一方面非晶合金的磁热效应可以作为磁制冷材料应用于磁制冷机, 另一方面非晶合金的比热突变可以作为磁蓄冷材料应用于低温制冷机. 本文就非晶合金的磁热效应和磁蓄冷性能的原理、特征及其应用前景进行了详细介绍.

关键词: 非晶合金, 磁热效应, 磁蓄冷性能

PACS: 64.70.pe, 75.30.Sg **DOI:** 10.7498/aps.66.176409

1 引 言

非晶合金中原子的三维空间呈拓扑无序状排列, 结构上没有晶界与堆垛层错等缺陷存在[1]. 独特的结构特征使其具有完全不同于晶态材料的优异性能和控制机理. 由于没有位错、晶界等缺陷, 使得非晶合金具有很高的强度和硬度. 如钴基块体非晶合金的强度可达到6 GPa[2], 创造了自然界中金属材料强度的最高纪录. 铁基非晶合金具有较高的饱和磁感应强度, 损耗值比硅钢的低很多, 只有硅钢的1/4—1/5, 已经广泛用于制作功率变压器[3]. Ca基非晶合金的弹性模量与骨组织十分接近, 具有良好的力学相容性, 植入动物体内后, 能够显著促进骨组织快速生长[4]. 非晶合金作为拥有良好应用前景的结构和功能材料, 且被称为绿色材料和二十一世纪的材料, 在电力电子、医学生物和航空航天等高技术及民用上潜在的应用前景令人瞩目, 在未来的高性能材料领域也将扮演重要的角色. 同时该材料的出现为材料科学和凝聚态物理开辟了重要的新方向, 非晶合金材料的发展和应用、非晶结构、物理性能及相关的物理问题的研究成为近期科学研究的热点[5].

非晶合金材料研究的发展取决于它的应用前景, 非晶态物理的繁荣很大程度上取决于非晶材料的发展. 除了开发制备非晶合金的新工艺之外, 发展具有功能特性的非晶材料, 如具有特殊物理性能的非晶合金, 成为非晶合金领域的重要发展目标之一. 开发具有新特性的非晶合金, 既有利于推进非晶合金在商业上应用的步伐, 也会给物理领域和新材料领域带来更多的新课题.

磁性非晶合金是非晶合金的一个重要体系. 除了前面提到的铁基非晶合金, 还包括钴基非晶合金、镍基非晶合金和稀土基非晶合金等[6−15]. 这些磁性非晶合金的一个重要特点是具有磁相变温度, 也就是会发生磁相变, 表1所列为几种典型磁性非晶合金体系及其磁转变温度. 磁相变主要包括两类, 一类是一级磁相变, 另一类是无晶体结构转变和相变潜热的二级相变. 一级磁相变是突变, 发生在很窄的温区, 磁矩排列的有序度变化剧烈, 而二级磁相变是连续相变, 相变温区较宽, 磁矩排列的有序度变化缓慢. 非晶合金的磁相变由于不涉及晶体结构的变化, 一般属于二级相变.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51771217) 和浙江省自然科学基金 (批准号: LY17E010005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huojuntao@nimte.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

表 1 不同非晶合金体系的磁转变温度

Table 1. Magnetic transition temperature of different metallic glasses.

非晶合金成分	磁转变温度/K	文献
$Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$	93	[6]
$Tb_{55}Co_{20}\ Al_{25}$	45	[7]
$Dy_{36}Ho_{20}Al_{24}Co_{20}$	23	[8]
$Ho_{36}Dy_{20}Al_{24}Co_{20}$	17	[9]
$Er_{50}Al_{24}Co_{20}Y_6$	8	[10]
$Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$	4.2	[11]
$Pd_{40}Ni_{22.5}Fe_{17.5}P_{20}$	94	[12]
$Fe_{75}Ni_5B_{10}Zr_9Cu_1$	408	[13]
$Co_{40.2}Fe_{20.1}Ni_{6.7}B_{22.7}Si_{5.3}Nb_5$	462	[14]
$Ni_{45}Gd_{40}Al_{15}$	57	[15]

伴随着非晶合金的磁相变, 一是会产生磁熵的变化, 二是会产生比热的突变. 利用非晶合金的磁熵变所带来的磁热效应, 可以将其作为磁热材料应用于磁制冷领域; 利用非晶合金比热突变所带来的蓄冷效应, 可以将其作为蓄冷材料应用于低温制冷机领域. 非晶合金的磁热效应和蓄冷效应是非晶合金功能性应用的新领域, 其独特的原子结构使非晶合金的这两种效应都与传统晶态材料有明显的不同. 因此, 本文就非晶合金的磁热效应和蓄冷性能的原理、特征及其应用前景作详细介绍.

2 非晶合金的磁热效应

2.1 磁热效应的原理

根据外斯的分子场理论[16], 磁性材料在铁磁性状态时, 磁性物质中存在较强的分子场, 这种强的分子场使磁性原子的磁矩有序排列形成自发磁化. 图 1 所示为磁制冷原理加场和去场中两个基本的等温和绝热过程示意图[17]. 对于简单铁磁体, 在居里温度 (T_C) 附近未成对的自旋在外磁场作用下趋于与磁场平行, 导致磁熵减小, 体系绝热温度上升; 在退磁过程中, 自旋有序度下降, 磁熵增加, 体系绝热温度下降. 如果把绝热励磁-退磁引起的放热和吸热过程用一个合适的循环系统连接起来, 如卡诺循环或艾里克森循环, 就可使得磁性材料不断从一端吸热而在另一端放热, 达到制冷环境的目的.

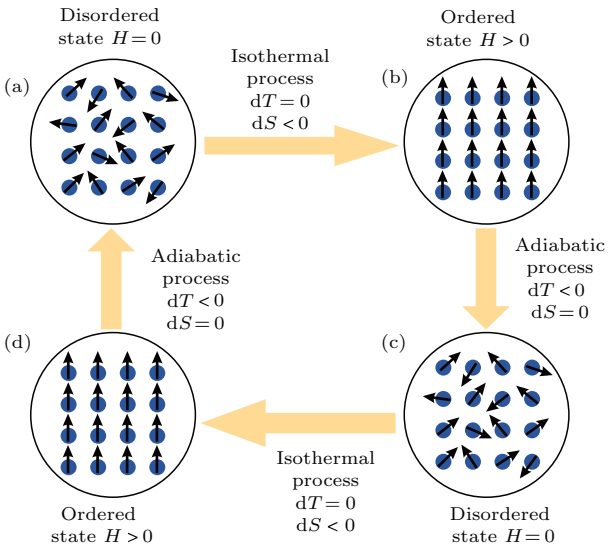


图 1 磁性系统在外加磁场或移除磁场时磁热效应的等温磁化和绝热退磁过程示意图 (a) →(b) 或者 (c) →(d) 导致熵变的等温过程; (b) →(c) 或者 (d) →(a) 产生温度改变的绝热过程[17]

Fig. 1. Schematic diagram showing the cycle based on the magnetocaloric effect with and without a magnetic field applied to a magnetic system: The isothermal process (a) to (b) or (c) to (d), which leads to a change in entropy; and the adiabatic process (b) to (c) or (d) to (a), which yields the variation in temperature[17].

磁性材料的磁热效应可以由外磁场变化下体系的磁熵变 (magnetic entropy change, $\Delta S_{\rm M}$) 表示[17]:

对于顺磁体

$$\Delta S_{\rm M} = -\frac{1}{2}\frac{C_{\rm J}\Delta(H^2)}{T^2}, \tag{1}$$

对于铁磁体

$$\Delta S_{\rm M} = -1.07R\left(\frac{g_{\rm J}\mu_{\rm B}JH}{k_{\rm B}T_C}\right)^{2/3}, \tag{2}$$

式中 $C_{\rm J}$ 为居里常数, $C_{\rm J} = N\mu_{\rm B}^2 g_{\rm J}^2 J(J+1)$; R 为普适气体常数.

衡量材料磁热效应的另一个参数是制冷能力 (refrigerant capacity, RC). 制冷能力表示在一个理想的制冷循环体系中, 热端 ($T_{\rm hot}$) 和冷端 ($T_{\rm cold}$) 之间传递热量的多少, 如果不同的磁制冷材料用在同一个制冷循环中, 能够传递更多热量的材料, 则表示其具有更好的制冷能力. 制冷能力既表征了最大磁熵变值 $\Delta S_{\rm max}$, 还与磁熵变曲线所跨温区有关, 因此计算磁制冷能力的最常见方法有以下两种[18,19]:

1) 取磁熵变曲线的半高宽 $\Delta T_{\rm FWHM} = T_{\rm hot} - T_{\rm cold}$ 两端所对应的温度值为积分限, 利用数值分析

方法计算磁熵变曲线所围面积, 即

$$\mathrm{RC}=\int_{T_{\mathrm{cold}}}^{T_{\mathrm{hot}}}\Delta S\left(T,\Delta H\right)\mathrm{d}T; \tag{3}$$

2) 直接将最大磁熵变值 $\Delta S_{\max}$ 与磁熵变曲线的半高宽相乘可计算出相对制冷能力,

$$\mathrm{RCP}=\Delta S_{\max}\times\Delta T_{\mathrm{FWHM}}. \tag{4}$$

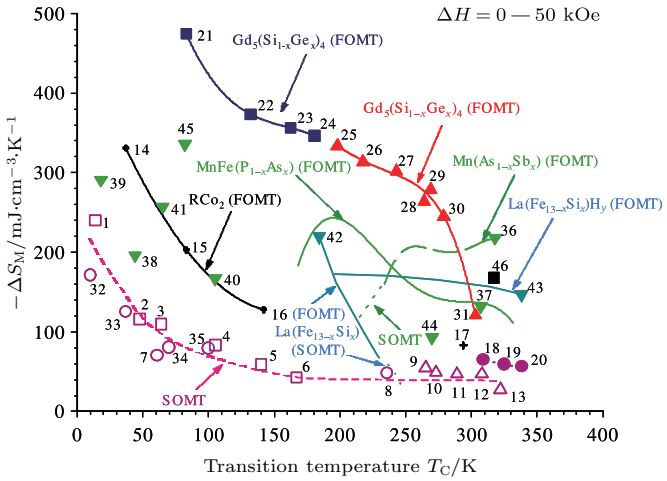
磁热材料的另一重要参数是绝热温度变化[17]:

$$\Delta T_{\mathrm{ad}}=\frac{T}{C(T)}\Delta S_{\mathrm{M}}, \tag{5}$$

因此材料的磁热效应通常由等温磁熵变 ΔS_{M}、制冷能力RC和绝热温度变化 ΔT_{ad} 来表征. 实验中大多通过测试一系列不同温度下的等温磁化曲线, 利用Maxwell 关系积分得到 ΔS_{M}, 再由 ΔS_{M}-T 曲线计算得到RC, 结合零场比热容可进一步算出 ΔT_{ad}.

2.2 磁制冷材料的研究现状

磁制冷技术是在外加磁场作用下通过磁制冷工质材料的励磁、退磁实现制冷, 其中外加磁场相当于传统制冷中的压缩机, 因而磁制冷相比于传统的气体压缩制冷具有制冷效率高、噪音低、体积小、绿色环保无污染、从低温到室温附近均可适用以及广泛的应用领域等优点[20−25]. 2000 年, 联合国出台了蒙特利尔协议, 旨在降低气体绝热膨胀产生的制冷方式中氟里昂的应用, 保护臭氧层, 遏制地球温室效应的日益加剧, 保护人类的生存环境. 因此, 新型磁制冷机作为传统制冷机的潜在替代产品, 受到世界各国科技界的关注.



注:

1-$ErAl_2$	2-$Dy_{0.7}Er_{0.3}Al_2$	3-$DyAl_2$	4-$TbAl_2$
5-$Tb_{0.4}Gd_{0.6}Al_2$	6-$GdAl_2$	7-$Er(Co_{0.85}Si_{015})_2$	8-$TbCo_2$
9-Gd_4Bi_3	10-$Gd_4(Bi_{225}Sb_{0.75})$	11-$Gd_4(Bi_{15}Sb_{15})$	12-$Gd_4(Bi_{0.75}Sb_{225})$
13-Gd_4Sb_3	14-$ErCo_2$	15-$HoCo_2$	16-$DyCo_2$
17-Gd	18-$Gd_5Si_{23}Ge_{17}$	19-Gd_5Si_3Ge	20-Gd_5Si_4
21-$Gd_5Si_{05}Ge_{35}$	22-Gd_5SiGe_3	23-$Gd_5Si_{12}Ge_{28}$	24-$Gd_5Si_{13}Ge_{27}$
25-$Gd_5Si_{15}Ge_{25}$	26-$Gd_5Si_{16}Ge_{24}$	27-$Gd_5Si_{18}Ge_{22}$	28-$Gd_5Si_{195}Ge_{205}$
29-$Gd_5Si_{198}Ge2_{02}$	30-$Gd_5Si_{202}Ge_{198}$	31-$Gd_5Si_{21}Ge_{19}$	32-HoCoAl
33-DyCoAl	34-TbCoAl	35-GdCoAl	36-MnAs
37-$MnFeP_{0.45}As_{0.55}$	38-TbN	39-HoN	40-$Tb_5Si_2Ge_2$
42-$La(Fe_{117}Si_{13})$	42-$La(Fe_{117}Si_{13})$	43-$La(Fe_{115}Si_{15})$ H_{18}	44-$La_{14}Ca_{16}Mn_2O$
45-Gd_5Sn_4	46-$Ni_{552}Mn_{186}Ga_{262}$		

图 2 $R\mathrm{Co}_2$, $R\mathrm{Al}_2$, $\mathrm{Gd}_5(\mathrm{Si}_{1-x}\mathrm{Ge}_x)_4$, $\mathrm{Mn}(\mathrm{As}_{1-x}\mathrm{Sb}_x)$, $\mathrm{MnFe}(\mathrm{P}_{1-x}\mathrm{As}_x)$ 和 $\mathrm{La}(\mathrm{Fe}_{13-x}\mathrm{Si}_x)$ 型各种不同材料在0—5 T磁场变化下的磁熵变与居里温度之间的关系, FOMT 表示一级相变, SOMT 表示二级相变, 图中的数字分别见下面的图注[30]

Fig. 2. The magnetic entropy change for a field change from 0 to 5 T for the $R\mathrm{Co}_2$, $R\mathrm{Al}_2$, $\mathrm{Gd}_5(\mathrm{Si}_{1-x}\mathrm{Ge}_x)_4$, $\mathrm{Mn}(\mathrm{As}_{1-x}\mathrm{Sb}_x)$, $\mathrm{MnFe}(\mathrm{P}_{1-x}\mathrm{As}_x)$ and $\mathrm{La}(\mathrm{Fe}_{13-x}\mathrm{Si}_x)$ families plus a number of individual compounds with first-order (FOMT) and second-order magnetic transitions (SOMT) versus the Curie temperature[30].

开发具有巨大磁热效应的新型磁制冷工质一直以来都是磁制冷领域的关键课题. 一般而言, 磁性材料要成为优良的磁制冷工质须具有在工作温度附近大的磁热效应、高制冷效率、小的磁滞后、电阻较大、低热容量、价格低廉、无毒无害、化学性质稳定等性能. 为寻求性能好的制冷工质, 研究人员开始阶段把注意力集中在了含稀土和过渡族元素的晶体材料上, 主要包括顺磁盐[26], 稀土金属单质及其化合物[27], Gd-Si-Ge 合金[20]、钙钛矿和类钙钛矿化合物[28], La(Fe, Co)$_{13-x}M_x$ (M = Si, Al) 系合金等[29]. 图 2 所示为现有的晶态磁制冷材料的相变类型、磁熵变和磁转变温度的情况.

虽然在磁制冷材料的研究方面取得了一系列进展, 但是这些材料在应用方面还存在着很多问题. 现在磁制冷样机上主要应用的是 Gd 颗粒, 但是金属 Gd 易氧化且价格昂贵, 且其磁熵值不够高. 而 $Gd_5(Si_xGe_{4-x})$ 要保持一级相变所需原料 Gd 的纯度非常高, 且其磁滞较大, 所以影响了它的实用性. 虽然钙钛矿型锰氧化合物的制作成本相对较低, 但是这一化合物在有限的永磁磁场下绝热温变偏低, 而且这一材料的导热性能相对较差. La(Fe_xM_{1-x})$_{13}$ 化合物则需要较长的热处理时间, 在其吸氢化合物 La(Fe_xM_{1-x})$_{13}H_y$ 中, 化合物的磁热性能也不够稳定, 而且 La 为稀土元素, 也易氧化. NiMnM (M = Sn, Ga, Sb) 化合物虽然有着可观的等温磁熵变, 但是该材料的绝热温变相对较低, 而且 NiMnGa 化合物的制作成本也很高. 而 $MnFeP_{1-x}As_x$ 系列化合物中 As 是有毒元素, 所以 As 元素在磁制冷应用中面临的安全问题是该磁制冷材料存在的弊端. 所以磁制冷材料进入实用化阶段还需解决一系列问题, 尤其急需研究探索新型高性能的新材料.

2.3 非晶合金磁热效应的研究概况

近些年, 由于非晶合金材料在作为磁制冷材料应用方面具备自己独特的优势, 逐渐开始引起人们的关注. 稀土基 (Gd-, Tb-, Dy-, Er-, Ho-, Tm-) 非晶合金、过渡族体系 (Fe-, Co-, Ni-) 非晶合金及高熵非晶合金等一系列非晶合金磁热材料不断涌现, 下面做详细介绍.

2.3.1 稀土基非晶合金的磁热性能

2006 年, Luo 等[6] 研究了 Gd 基块体非晶的磁熵变, 所涉及的成分是 $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ 和 $Gd_{33}Er_{22}Al_{25}Co_{20}$, 其居里温度分别为 52 和 93 K, 在 5 T 的外场下的最大磁熵变分别为 9.47 和 9.4 J·kg^{-1}·K^{-1} (见图 3), 和 Gd 单晶的磁熵变差不多, 同时比报道的磁滞损耗小的拥有很好应用前景的 $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ (7 J·kg^{-1}·K^{-1}) 要大. 两种 Gd 基非晶合金的 RC 值分别为 590 和 574 J·kg^{-1}, 要远大于 Fe 和 Co 基的非晶薄带, 也要大于被认为是理想的制冷材料的 $Gd_5Si_2Ge_2$ 和 $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ 等. Gd 基非晶合金有着很好的制冷效率, 作为在埃里克森循环中应用的制冷剂拥有独特的魅力. 且在 2 K 下基本没有磁滞, 如图 4 所示, 其良好的软磁特性在应用中可以减少能量损耗, 提高能源利用率.

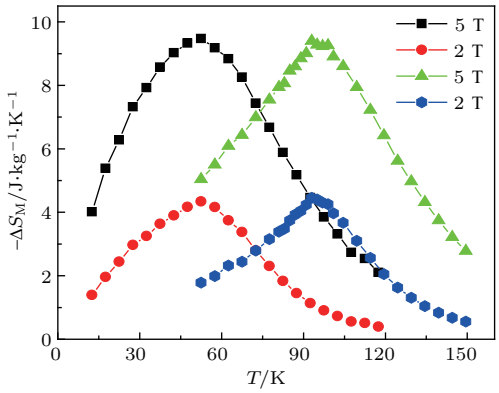


图 3 $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ 和 $Gd_{33}Er_{22}Al_{25}Co_{20}$ 非晶合金在 2 和 5 T 的外场下磁熵变随温度的变化曲线[6]

Fig. 3. Magnetic entropy changes as a function of temperature for $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ and $Gd_{33}Er_{22}Al_{25}Co_{20}$ bulk metallic glass (BMGs) under 2 and 5 T[6].

磁热材料实际应用中由于换热的需要, 必须加工成微米级的球状或丝状. 针对这一问题, Qin 等[31] 利用熔体抽拉法将 $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ 制备成了微米级的非晶丝, 这种非晶丝表现出很好的力学性能和磁热性能, 如图 5 所示.

Luo 等[10] 研究了 $Ho_{30}Y_{26}Al_{24}Co_{20}$, $Dy_{50}Gd_7Al_{23}Co_{20}$ 和 $Er_{50}Al_{24}Co_{20}Y_6$ 非晶合金的磁热性能 (如图 6 所示), 三种合金的磁熵变分别为 10.76 J·kg^{-1}·K^{-1} (T_p ~ 12 K), 9.77 J·kg^{-1}·K^{-1} (T_p ~ 45.5 K) 和 15.91 J·kg^{-1}·K^{-1} (T_p ~ 9.5 K). 可见上述非晶合金磁熵变的峰值与 Gd 基非晶合金以及 Gd 单质相当甚至更大, 并且远大于 Pd 基非晶合金 (0.58 J·kg^{-1}·K^{-1}) 和大多数 Fe/Co 基的

非晶条带. 制冷能力参数对于 $Ho_{30}Y_{26}Al_{24}Co_{20}$, $Dy_{50}Gd_7Al_{23}Co_{20}$ 和 $Er_{50}Al_{24}Co_{20}Y_6$ 分别为241, 290和423 $J\cdot kg^{-1}$. 这些参数值尽管小于Gd基非晶合金, 但是与具有非常好的制冷效率的 Gd-Si-Ge 系列和Mn-Fe-P-As相当, 并且优于Ni-Mn-Ga系列. 与Gd基非晶合金不同的是, Dy, Ho, Tb和Er基非晶合金存在自由的磁晶各向异性(ramdom magnetic anisotropy), 因而相对Gd基非晶合金较难形成长程有序的铁磁态并且在低温下有明显的磁滞. 此外, 北京科技大学惠希东课题组先后报道了 $Gd_{40}Dy_{16}Al_{24}Co_{20}$ (9.49 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 5 T)[32], $Ho_{36}Dy_{20}Al_{24}Co_{20}$(11.77 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 5 T)[9], $Dy_{36}Ho_{20}Al_{24}Co_{20}$(9.49 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 5 T)[8], $Er_{36}Ho_{20}Al_{24}Co_{20}$(4.66 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 2 T)[33] 的磁热性能. Du等[7]研究了具有自旋玻璃磁转变的 $Tb_{55}Co_{20}Al_{25}$ 非晶合金的磁热性能, 其在7 T外场下的最大磁熵变为9.75 $J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$, RC为540 $J\cdot kg^{-1}$.

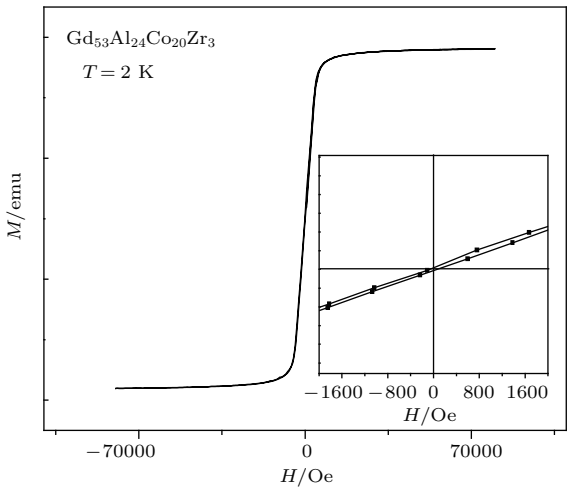


图4 $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ 在2 K下的磁滞回线, 右下角插图为在零场附近的放大图案[6]

Fig. 4. Magnetic hysteresis of $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ BMG at 2 K, the inset shows the enlarged part around zero field[6].

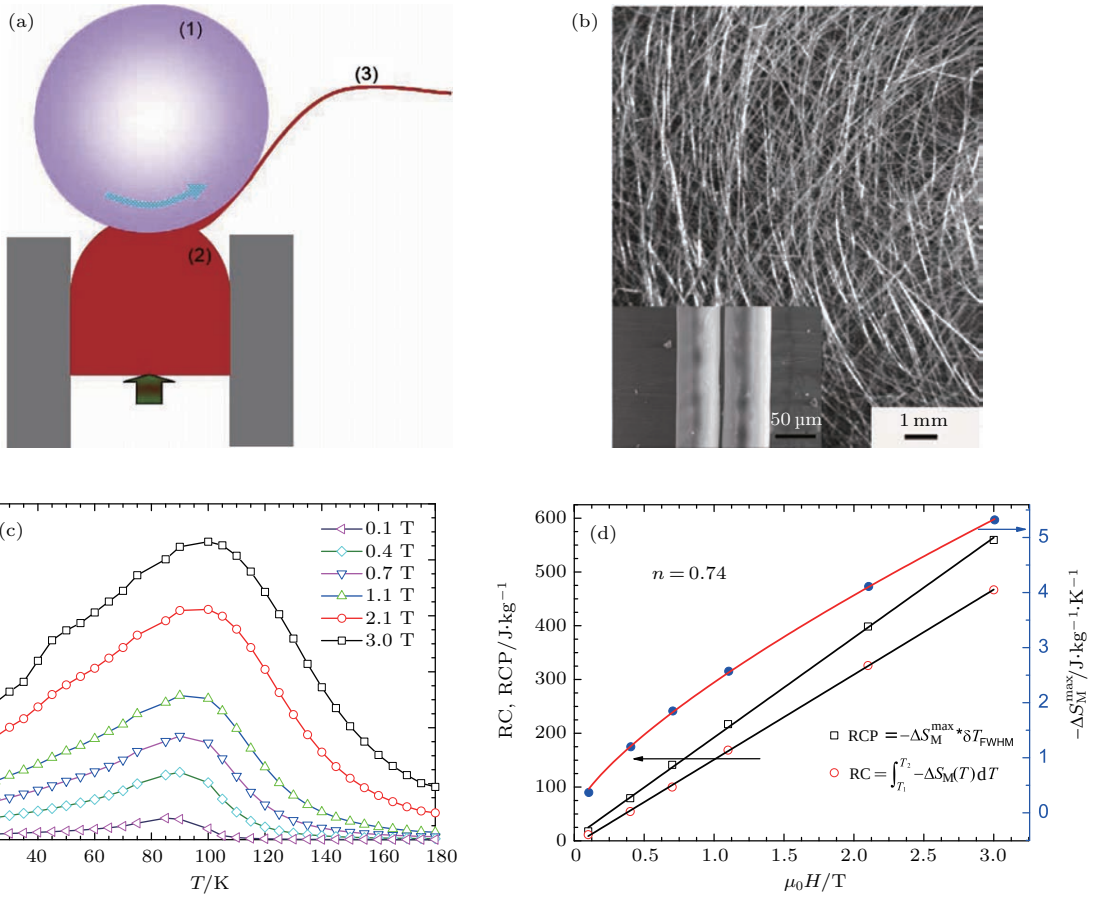


图5 (a) 熔体抽拉示意图; (b) $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ 非晶丝的光学和扫描电镜照片; (c) 不同外场下磁熵变 $-\Delta S_M$ 随温度的变化曲线; (d) 磁制冷能力, 半峰宽和最大磁熵变 $-\Delta S_M^{max}$ 随外加磁场的变化[31]

Fig. 5. (a) Schematic of a melt-extraction setup; (b) optical graph of the fabricated wire bundles and the inset shows a side-view SEM image of the wires; (c) magnetic entropy changes $-\Delta S_M$ under varying magnetic field variations; (d) H dependence of RC, RCP, and $-\Delta S_M^{max}$ for the $Gd_{53}Al_{24}Co_{20}Zr_3$ amorphous microwires[31].

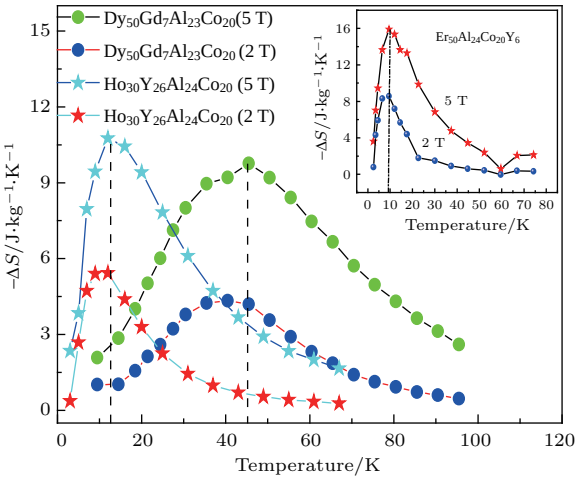


图 6 $Ho_{30}Y_{26}Al_{24}Co_{20}$, $Dy_{50}Gd_7Al_{23}Co_{20}$ 和 $Er_{50}Al_{24}Co_{20}Y_6$ 非晶合金的磁熵变随温度变化关系 [10]

Fig. 6. Magnetic entropy changes as a function of temperature for $Ho_{30}Y_{26}Al_{24}Co_{20}$, (triangle) and $Dy_{50}Gd_7Al_{23}Co_{20}$ (square) BMGs under 2 T and 5 T (the inset is for $Er_{50}Al_{24}Co_{20}Y_6$) [10].

Huo 等 [11] 在 Tm 基非晶合金中获得了非晶合金中迄今为止的最大磁熵值 (如图 7 所示). 制备的 $Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$ 非晶合金在 5 T 的最大外加磁场下的 ΔS_{max} 可以达到 18.3 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 与巨磁熵材料 $Gd_5Ge_2Si_2$ 基本相当, 而要比其他已有的非晶合金的最大磁熵变值都要高出很多. 在普通永磁体可以实现的 2 T 的外加磁场下其 ΔS_{max} 可以达到 10.3 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$, 表征了该系列 Tm 基块体非晶合金是一种在低磁场下具有巨磁熵效应的非晶态磁制冷材料.

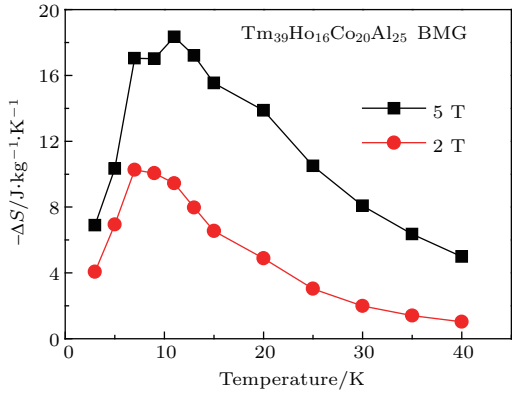


图 7 $Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$ 非晶合金在 2 T 和 5 T 的外加磁场下磁熵变随温度的变化曲线 [11]

Fig. 7. Magnetic entropy changes as a function of temperature under 2 T and 5 T for $Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$ BMG [11].

国内外研究单位开发了很多种稀土基非晶合金磁热材料, 并详细研究了它们的磁热效应 [34−38]. 图 8 是几种稀土基非晶合金的最大磁熵变和磁转变温度与典型的晶态磁制冷材料的对比, 可以发现, 稀土基非晶合金具有与晶态材料相差不多的磁熵变值, 但是其磁转变温度比较低, 基本都小于 100 K. 因此, 稀土基非晶合金作为液氮温区的磁制冷材料具有潜在的应用价值.

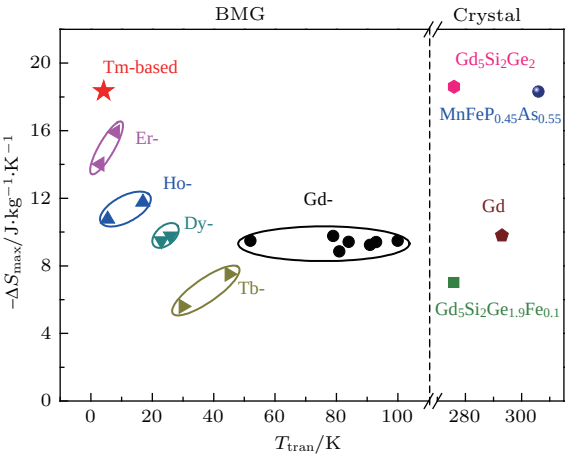


图 8 稀土 (Gd-, Tb, Dy, Ho, Er, Tm-) 基非晶合金的磁转变温度和最大磁熵变值与晶态磁制冷材料的对比 [11]

Fig. 8. A comparison of the magnetic entropy changes ($-\Delta S_{max}$) under 5 T and transition temperature (T_{tran}) of RE- (Gd-, Tb, Dy, Ho, Er, Tm-) based BMGs and crystalline magnetic refrigerants [11].

2.3.2 过渡族元素体系非晶合金的磁热性能

过渡族体系的非晶合金近年来也是磁热材料的一个研究热点. 相较于稀土基非晶合金, 其成本大大下降, 磁滞热滞更低, 而硬度、耐蚀性、力学性能都更加优异.

常见的具有磁热效应的 Fe 基软磁合金有: Finement 型合金 (Fe-M-B, M = Nb, Cr, V, W, Mo 等), Nanoperm 型合金 (Fe-M-B, M = Zr, Hf, Ta 等) 以及 Hitperm 型合金 (Fe, Co-M-B, M = Zr, Hf, Nb 等). Zhong 等 [13] 研究了 Fe 基非晶合金 $Fe_{80-x}M_xB_{10}Zr_9Cu_1$ (M = Ni, Ta), 该合金在温度低于居里温度时表现为铁磁性, 而当温度高于居里温度时表现为顺磁性, 发生二级磁相变, 没有磁滞存在. 图 9 是 $Fe_{80-x}Ni_xB_{10}Zr_9Cu_1$ 合金和 $Fe_{80-x}Ta_xB_{10}Zr_9Cu_1$ 合金在不同大小磁场下的磁熵变值. 随 Ni 含量增加, 合金的居里温度逐渐上升, 其磁熵变随 Ni 含量增加而降低, 在 5 T 外加磁场下分别为 3.3, 3.1, 2.6 和 3.0 $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$. 而随着 Ta 含量增加, 合金的居里温度逐渐下降, 但均在室温范围, 适合应用于室温磁制冷; 合金

的磁熵变也随Ta含量的增加而下降, 在5 T外加磁场下分别为3.3, 2.8, 2.1和2.0 J·kg^{-1}·K^{-1}. $Fe_{80-x}M_xB_{10}Zr_9Cu_1$ (M = Ni, Ta) 系列合金的磁制冷容量较大, 在5 T外加磁场下最高能达到357 J·kg^{-1}, Ni 添加会使合金的RC 值逐渐增大, 但添加Ta会降低合金的RC值.

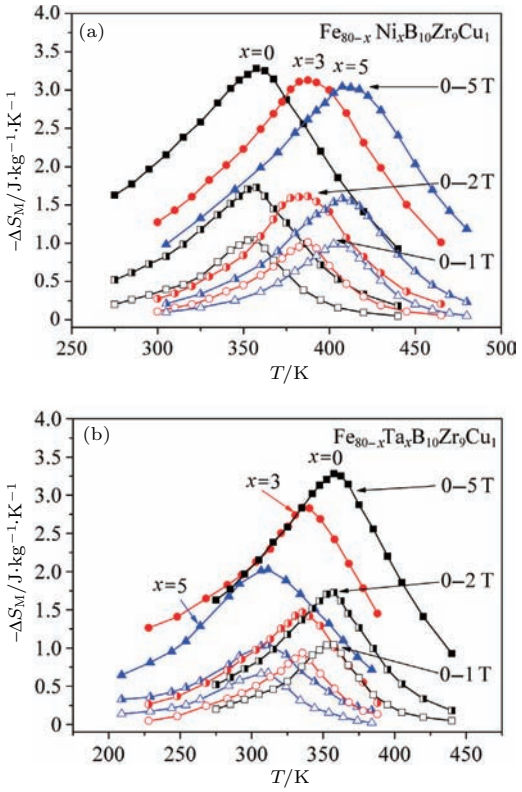


图9 $Fe_{80-x}Ni_xB_{10}Zr_9Cu_1$ 合金 (a) 和 $Fe_{80-x}Ta_xB_{10}Zr_9Cu_1$ 合金 (b) 在不同大小磁场下的磁熵变 [13]

Fig. 9. The magnetic entropy changes for melt-spun alloys under different magnetic fields [13].

Guo等[39]研究了B元素对Fe基非晶合金磁热效应的影响, 分别制备了$Fe_{94-x}Zr_6B_x$ (x = 5, 6, 8, 10), $Fe_{91-y}Zr_9B_y$ (y = 3, 4, 5, 6, 8, 10) 和$Fe_{89-z}Zr_{11}B_z$ (z = 3, 4, 5, 6, 8 和 10) 共3个系列成分的非晶条带. 图10分别为合金$Fe_{86}Zr_6B_8$, $Fe_{83}Zr_9B_8$ 和 $Fe_{81}Zr_{11}B_8$ 的磁熵变随温度的变化关系, 可以发现居里温度随着B含量的增加而线性升高, 最大磁熵变也随着B含量的增加而大致升高. 这其中合金成分$Fe_{86}Zr_9B_5$ 在外加1.5 T外加磁场下的最大磁熵变, 其在330 K 温度下拥有ΔS_{max}为1.13 J·kg^{-1}·K^{-1}, RC为135.6 J·kg^{-1}.

Li等[40]研究了 $(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})_{96}Nb_4$ (RE = Tb, Ho, Tm) 块体非晶合金的磁热效应, 制备出的合金具有较高的非晶形成能力. 当 RE = Tm时的合金居里温度最高, 为453 K, 在1.5 T磁场下最大磁熵变为1.21 J·kg^{-1}·K^{-1}, 图11为$(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})_{96}Nb_4$ (RE = Tb, Ho, Tm) 块体非晶与其他典型Nanoperm合金和包含轻稀土合金在非晶形成能力和最大磁熵变方面的对比, 可以看出$(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})_{96}Nb_4$ (RE = Tb, Ho, Tm)的最大磁熵变与其他类型Nanoperm合金相当, 但是具有远大于其他Nanoperm 合金的非晶形成能力.

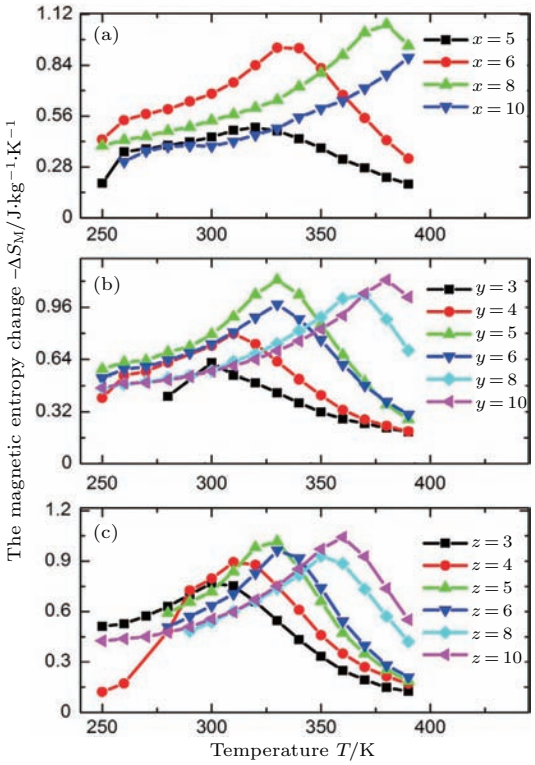


图10 合金 (a) $Fe_{86}Zr_6B_8$, (b) $Fe_{83}Zr_9B_8$ 和 (c) $Fe_{81}Zr_{11}B_8$ 的磁熵变随温度的变化 [39]

Fig. 10. The magnetic entropy change vs. temperature curves of the ribbon samples (a) $Fe_{86}Zr_6B_8$, (b) $Fe_{83}Zr_9B_8$, (c) $Fe_{81}Zr_{11}B_8$ [39].

除了研究Fe基合金的磁热效应外, 学者们还探索了Co基、Ni基和Mn基等其他过度族金属基的磁热效应. Ilker等[14]研究了Co基 $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0.5, 0.75, 1) 非晶条带. 图12为$(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0.5, 0.75, 1) 非晶条带磁熵变与温度的变化关系, 合金的居里温度在450—600 K之间, 随着Cu含量的增加, 最大磁熵变随之降低. 在2.2 T的外加磁场下, 当x = 0, 0.5, 0.75, 1时, 其ΔS_{max} 分别为0.77, 0.71, 0.89, 0.67 J·kg^{-1}·K^{-1}.

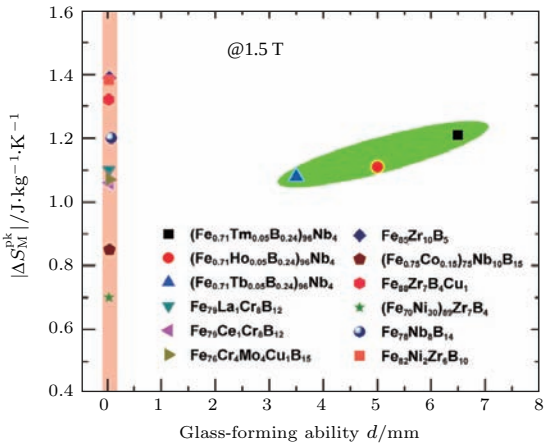


图 11 $(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})_{96}Nb_4$ (RE = Tb, Ho, Tm) 块体非晶与其他典型 Nanoperm 合金和包含轻稀土合金在非晶形成能力和最大磁熵变的对比 [40]

Fig. 11. Magnetic entropy change of $(Fe_{0.71}RE_{0.05}B_{0.24})_{96}Nb_4$ (RE = Tb, Ho, Tm) BMGs, typical Nanoperm-type and light RE-containing alloys versus the glass-forming ability of the materials [40].

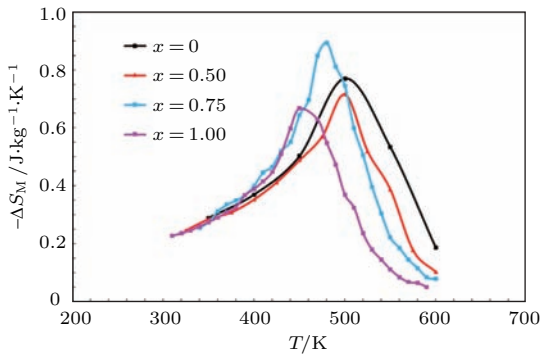


图 12 在 2.2 T 外加磁场下 $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0.5, 0.75, 1) 非晶条带磁熵变与温度的变化关系 [14]

Fig. 12. Temperature dependence of magnetic entropy change of the $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}Cu_x$ (x = 0, 0.5, 0.75, 1) ribbons under an applied magnetic field of 2.2 T [14].

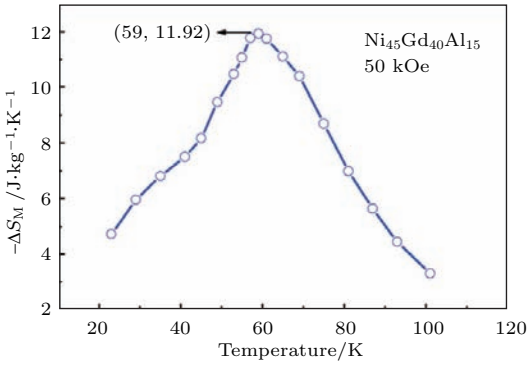


图 13 $Ni_{45}Gd_{40}Al_{15}$ 非晶合金的磁熵变与温度变化关系 [15]

Fig. 13. The magnetic entropy change vs. temperature curves of $Ni_{45}Gd_{40}Al_{15}$ metallic glass [15].

Chang 等 [15] 研究了 $Ni_{45}Gd_{40}Al_{15}$ 非晶合金的磁热性能, 如图 13 所示, 其居里温度为 57 K, 在 5 T 外加磁场下, $Ni_{45}Gd_{40}Al_{15}$ 的最大磁熵变达到了 11.92 J·kg^{-1}·K^{-1}, 磁熵变的半峰宽的温度区间为 56 K, 制冷能力 RC 为 667.5 J·kg^{-1}. 在同类型合金中具有较大的磁热效应.

2.3.3 高熵非晶合金的磁热性能

研究人员将高熵的概念引入非晶领域, 开发了一系列高熵非晶合金 (high entropy metallic glass, HEMG) [41,42]. Huo 等 [41,42] 开发了 $A_{20}B_{20}C_{20}T_{20}Al_{20}$ 系列高熵非晶合金, 其中, A, B, C 彼此不相同, 分别选自 Gd, Tb, Dy, Ho, Er 和 Tm 中的一种稀土元素; T 选自 Co, Ni, Fe 中的一种元素. 图 14 显示的是这种高熵非晶合金的 X 射线衍射图 (XRD). 从图中可以看出, 该系列高熵非晶合金的 XRD 曲线在低角度有一个强度较高的弥散衍射峰, 并且没有尖锐的对应于晶体相的布拉格衍射峰, 表明该系列合金为完全的非晶态结构. 表 2 列出了该系列高熵非晶合金的热力学和磁性能参数.

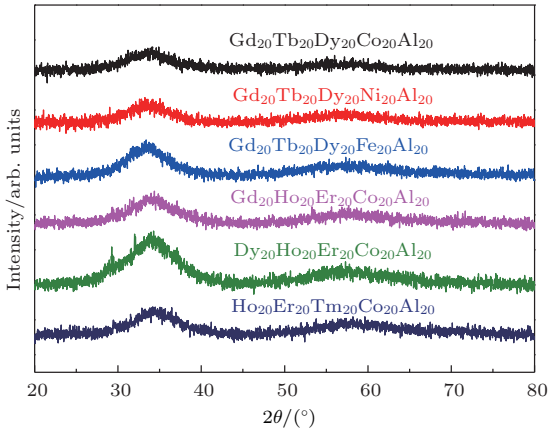


图 14 高熵非晶合金的 X 射线衍射图 [41,42]

Fig. 14. XRD patterns of high entropy metallic glasses [41,42].

图 15 所示为计算所得的 0.5—5.0 T 的不同最大外加磁场下 $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}M_{20}$ (M = Fe, Co, Ni) 的磁熵变随温度的变化关系. 高熵非晶合金 $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}M_{20}$ (M = Fe, Co, Ni) 在 5 T 的最大外加磁场下, 最大磁熵变值分别为 5.96, 9.43 和 7.25 J·kg^{-1}·K^{-1}, 见表 2, 与 $Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ (7 J·kg^{-1}·K^{-1}) 和 Gd 基非晶合金 (~7.6—9.5 J·kg^{-1}·K^{-1}) 的最大磁熵变值基

本相当. 高熵非晶合金$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}M_{20}$ (M = Fe, Co, Ni)在5 T的最大外加磁场下的RC值分别为691, 632和507 J·kg^{-1} (见表2), 明显高于经典晶态磁制冷材料$Gd_5Si_2Ge_2$ (305 J·kg^{-1})和$Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$ (360 J·kg^{-1}), 说明该系列高熵非晶合金具有较好的制冷效率. 研究发现高熵非晶合金的自旋玻璃的磁转变行为和复杂的成分结构致使其具有更宽的磁转变区间, 高熵非晶合金$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Fe_{20}Al_{20}$的$\delta T_{FWHM}$可以达到116 K, 这也是其具有较大RC的根本原因.

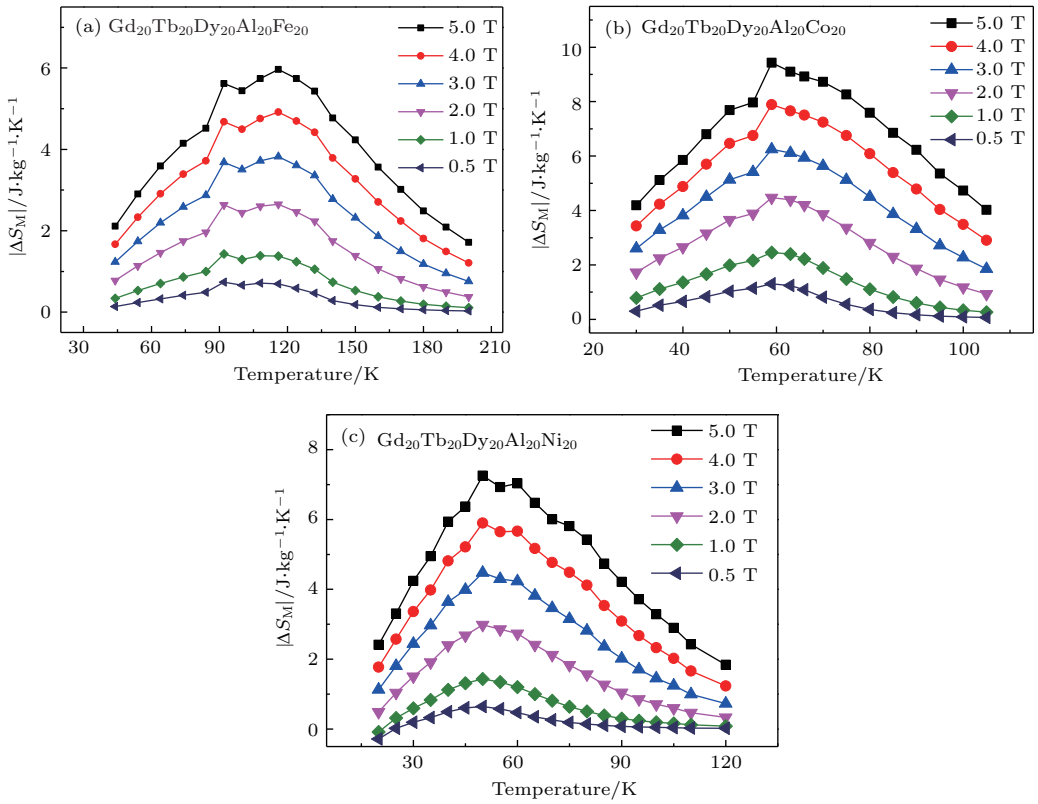


图15 (a) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Fe_{20}$, (b) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Co_{20}$, (c) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Ni_{20}$高熵非晶合金在0.5—5.0 T外场下的磁熵变随温度的变化[41]

Fig. 15. Magnetic entropy changes as a function of temperature under a maximum applied field of 0.5–5.0 T for (a) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Fe_{20}$, (b) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Co_{20}$, (c) $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Al_{20}Ni_{20}$ HE-BMGs[41].

表2 高熵非晶合金的热力学和磁热性能参数

Table 2. Thermodynamic and magnetic parameters of high entropy metallic glasses.

合金成分	T_g/K	T_x/K	ΔT/K	T_C/K	$-\Delta S_{max}$/J·kg^{-1}·K^{-1}	RC/J·kg^{-1}
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Co_{20}Al_{20}$	594	626	32	58	9.43	632
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Ni_{20}Al_{20}$	582	607	25	45	7.25	507
$Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}Fe_{20}Al_{20}$	—	611	—	112	5.96	691
$Gd_{20}Ho_{20}Er_{20}Co_{20}Al_{20}$	612	652	40	37	11.20	627
$Dy_{20}Ho_{20}Er_{20}Co_{20}Al_{20}$	632	668	36	18	12.64	468
$Ho_{20}Er_{20}Tm_{20}Co_{20}Al_{20}$	648	680	32	9	14.99	375

注: 1) 表中符号含义如下: T_g为玻璃化转变温度; T_x为晶化开始温度; $\Delta T = T_x - T_g$为过冷区液相的宽度; T_C为磁转变温度; $-\Delta S_{max}$为最大磁熵变值; RC为制冷能力; 2) 表中各成分样品测量时所用的加热速率为20 K/min.

图16所示为温度、磁场以及稀土元素种类对高熵非晶合金磁熵变的影响. $Ho_{20}Er_{20}RE_{20}Co_{20}Al_{20}$ (RE = Gd, Dy, Tm)高熵非晶合金最大磁熵变值分别为11.20, 12.64和14.99 J·kg^{-1}·K^{-1}, 明显高于$Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$和大多数稀土基非晶合金. 三种高熵非晶合金

的RC值分别为627, 468和375 J·kg^{-1}, 虽然较Gd-Tb-Dy-Al-M高熵非晶合金有所下降, 但仍然明显高于经典晶态磁制冷材料$Gd_5Si_2Ge_2$和$Gd_5Si_2Ge_{1.9}Fe_{0.1}$. 另外, 通过改变所添加的稀土元素的类型, 也可以实现对磁熵变和RC的调控. 可见, 此系列高熵非晶合金是一种新型的具有优异磁制冷性能的工质材料, 具有潜在的应用价值.

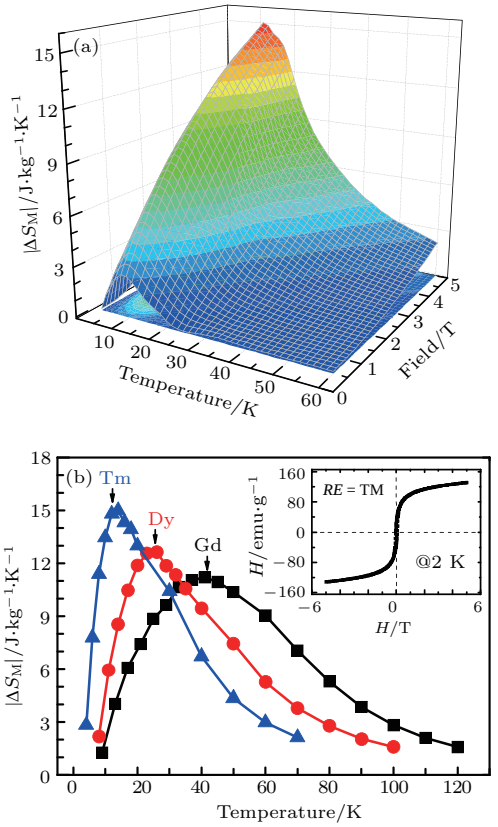


图16 温度、磁场以及稀土元素种类对高熵非晶合金磁熵变的影响[42]

Fig. 16. Influence of temperature, magnetic field, and rear earth elements on the magnetic entropy chang of high entropy metallic galsses[42].

2.3.4 室温磁制冷非晶合金的探索

磁制冷最大的应用空间是在室温附近, 即室温磁制冷. 虽然与晶态磁制冷材料相比, 现有的非晶合金已具有较大的磁热效应, 但其磁转变温度要么远低于室温(稀土基非晶合金<100 K), 要么远高于室温(过渡族体系非晶>400 K), 因此限制了非晶态磁制冷材料的实际应用. 很多研究组也曾尝试探寻室温磁制冷非晶合金材料. Zhong等[43]制备的$Gd_{55}Co_{35}Fe_{10}$非晶合金居里温度可以达到268 K, 但是其在2 T的外场下的最大磁熵变值只有1.72 J·kg^{-1}·K^{-1}, 如图17所示. Zhang等[44]通过提高Gd元素含量制备的$Gd_{90}Fe_{5.7}Al_{4.3}$合金居里温度可以达到280 K, 但该合金析出了部分的晶化相, 且磁熵变值不高, 2 T的外场下最大磁熵变值只有1.72 J·kg^{-1}·K^{-1}, 如图18所示. Wang等[45]制备的$Gd_{48}Co_{52}$非晶合金居里温度为282 K, 2 T的外场下的最大磁熵变值为2.13 J·kg^{-1}·K^{-1}. Li等[46]通过添加Tm元素有效降低了FeTmBNb非晶合金的磁转变温度, 并接近室温(316 K), 在1.5 T的外场下的最大磁熵变值为0.91 J·kg^{-1}·K^{-1}, 如图19所示. Guo等[39]研发的$Fe_{86}Zr_9B_5$非晶条带在1.5 T的外加磁场下, 在330 K获得的最大磁熵变为1.13 J·kg^{-1}·K^{-1}.

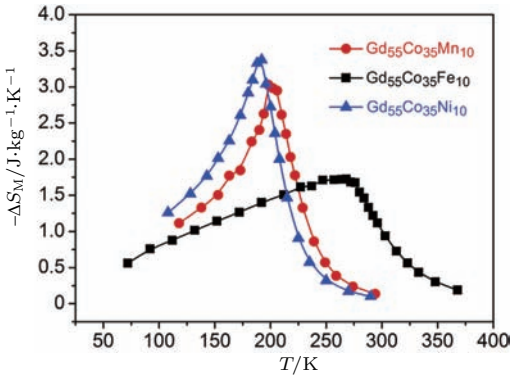


图17 $Gd_{55}Co_{35}M_{10}$ (M = Mn, Fe and Ni)非晶合金在2 T的外场下磁熵变随温度的变化[43]

Fig. 17. Magnetic entropy changes as a function of temperature under a maximum applied field of 2 T for $Gd_{55}Co_{35}M_{10}$ (M = Mn, Fe and Ni) amorphous alloys[43].

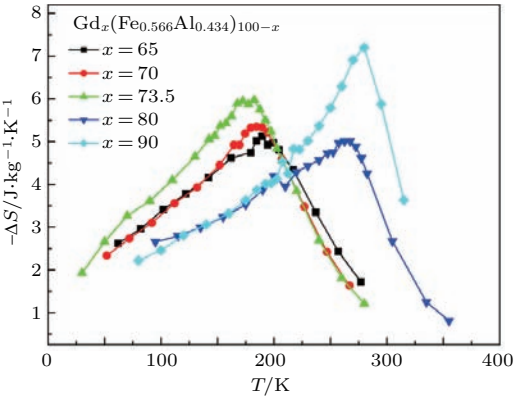


图18 $Gd_x(Fe_{0.566}Al_{0.434})_{100-x}$ (x = 65—90)快淬条带在50 kOe的外场下磁熵变随温度的变化[44]

Fig. 18. Magnetic entropy changes of the $Gd_x(Fe_{0.566}Al_{0.434})_{100-x}$ (x = 65–90) ribbons under a magnetic field change of 50 kOe[44].

可见, 这些非晶合金的磁热性能远低于Gd单质金属, 要想拓展非晶合金作为室温磁制冷材料的应用, 还需要进一步开发在近室温具有优异磁热性能的非晶合金.

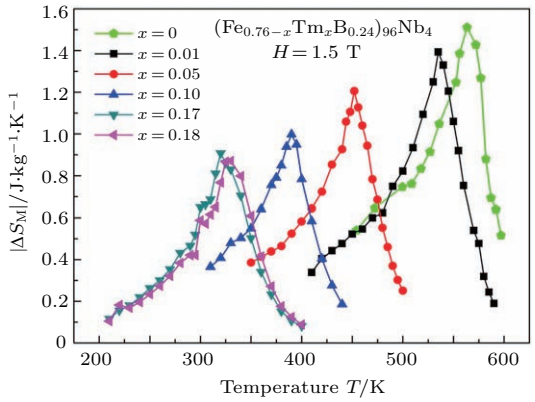


图 19 $(Fe_{0.76-x}Tm_xB_{0.24})_{96}Nb_4$ (x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.17, 0.18) 非晶合金在 1.5 T 的外场下磁熵变随温度的变化 [46]

Fig. 19. Temperature dependence of magnetic entropy change of the $(Fe_{0.76-x}Tm_xB_{0.24})_{96}Nb_4$ (x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.17, 0.18) metallic glasses under an applied magnetic field of 1.5 T [46].

2.4 非晶合金磁热性能的特点

综上可见, 非晶合金作为磁制冷材料具备如下独特优势:

1) 在冻结温度附近有大的磁熵变, 与Gd单质、Gd-Si-Ge-Fe、稀土金属间化合物等体系的磁熵变相当甚至更好;

2) 得益于非晶态合金的无序结构, 磁熵变峰较宽, 导致其制冷效率大过很多晶态材料, 因而在埃里克森循环应用中颇具魅力;

3) 无序结构对电子的散射作用使电阻增大, 减小了涡流损耗, 提高使用效率;

4) 在冻结温度附近及以上温度磁滞很小, 很多非晶合金在整个温区几乎没有磁滞;

5) 非晶合金普遍具有广泛且连续的非晶形成成分范围, 通过调节成分可以控制材料磁转变的温度以及磁熵变的大小;

6) 很好的玻璃形成能力提供了宽广的过冷液相区, 便于进行热处理, 通过热处理不仅可以调节磁转变温度, 而且可以通过控制晶化行为得到具有特殊性能的复合材料;

7) 非晶合金具有更好的力学性能和耐蚀性能, 会增强其服役能力.

因此, 非晶合金作为新型的磁制冷材料具有独特的优势, 其作为磁制冷工质材料使用具有很好的应用前景.

3 非晶合金的磁蓄冷性能

3.1 背景介绍

低温制冷技术作为低温技术的重要分支, 已广泛应用于气象、军事、航空航天、低温电子学、低温医学等诸多领域 [47−50]. 例如低温制冷机是导弹的关键技术之一, 对于提高导弹的作战能力有着非常重要的作用 [51]. 据2000年NIST的SPIE数据显示, 美国已有超过125000台斯特林制冷机用于冷却军事夜视系统中的红外探测器. 但是, 当前低温制冷机普遍制冷效率不高, 其优值系数最高只能达到5%左右. 提高制冷效率, 将会减小红外探测系统对供气、供电的要求, 更便于使用.

在低于15 K的低温, 小型低温制冷机的制冷效率极大地依赖于其蓄冷器的效率 [52,53]. 低温制冷机的蓄冷器是一种高效的贮能器, 具有高热容量的蓄冷材料在制冷循环的压缩和膨胀过程中分别贮存和释放能量, 与工作流体进行热交换. 因此, 低温蓄冷材料的重要特征是应该在其工作温度下具有大的单位体积比热C_p. 但是在通常情况下, 固体物质的比热起因于晶格系统的热振动, 随着温度的降低, 晶格的热振动越来越弱, 固体的比热也越来越低. 例如铅的比热在15 K时是0.35 J/(K·cm^3), 下降到4 K时仅有0.009 J/(K·cm^3), 如此低的比热使蓄冷器在低温时的输出冷量近似为零, 严重地影响了制冷机的效率 [54]. 除了晶格比热和数值更小的电子比热之外, 固体在发生磁相变时, 伴随着熵的急剧变化, 固体的比热会出现异常增大的现象, 在15 K以下温区, 磁相变时所出现的磁比热峰值, 往往比晶格比热大一个数量级以上, 为实现低温大的比热提供了可能性 [55,56].

利用磁相变比热异常, 寻找合适的磁性物质代替铅作为新的低温蓄冷材料的工作, 早在20世纪70年代初就开始了. 许多研究证明了磁性蓄冷材料的有效性, 尤其是Er_3Ni, ErNi, Er_3Co等一系列Er系磁性材料作为蓄冷材料在15 K以下的低温制冷机中的新应用非常引人注目 [55−58]. Er系磁性材料居里温度在15 K以下, 具有高饱和和磁化强度的Er系材料, 在居里点附近的磁相变比热比铅的

比热大得多, 将它们用于低温制冷机试验, 得到了很好的试验结果[57,58]. 此后, 利用磁性材料改善低温制冷机效率的研究, 不断取得突破性成果, 成了低温研究领域的一个热门课题.

然而, Er 系磁性蓄冷材料的应用仍然存在比热峰的宽度较窄、不易于加工成型等问题. 由于晶态的 Er 系磁性蓄冷材料磁相变只是发生在一个很窄的温度区间内[58], 所以由磁相变带来的比热异常也只是在较窄的温区内, 比热峰的宽度较窄, 导致单一的磁蓄冷材料不能覆盖低温制冷机的整个工作温区, 实际应用中需要几种磁蓄冷材料同时使用[52]. 研究表明, 蓄冷材料的最佳使用形态为球形, 在实际应用中最好将其加工成粒度范围在 Φ154—300 μm 的球形颗粒使用, 而对于多晶材料加工成球形颗粒特别困难[59]. 关于磁性蓄冷材料的球化加工成形问题, 各国学者进行了广泛探索, 但是效果并不理想. 现有的稀土基晶态磁性蓄冷材料比热异常峰大多出现在 5—15 K, 而在 4 K 以下其比热值非常小, 严重影响了低温制冷机在 4 K 以下的制冷效率. 最近 Numazawa 等[60−64] 先后开发出了 Gd_2O_2S 和 $GdAlO_3$ 等陶瓷磁蓄冷材料. 与 Er_3Ni 和 $HoCu_2$ 相比, 这种陶瓷材料在 5 K 以下具有较大的体积比热, 但是这种陶瓷材料也存在一些问题. 首先, 这种材料的体积比热异常峰非常窄, 大的体积比热很难覆盖较宽的温区; 其次, 这种陶瓷材料更难以加工成实际应用中所需要的微米级的小球; 另外就是这种陶瓷材料由于太脆, 会在 *G-M* 低温制冷机的使用中产生一些粉碎性的粉末. 所以性能更好的在 4 K 以下具有较大体积比热的新材料仍需要进一步的开发和探索.

针对以上问题, 中国科学院物理研究所和中国科学院理化研究所相关研究组合作研究了非晶合金作为新型蓄冷材料的性能及机理, 下面介绍其研究结果.

3.2 非晶合金蓄冷性能的研究概况

3.2.1 具有低温蓄冷性能的非晶合金体系

Huo 等[65] 在经典的低温磁蓄冷材料 Er_3Ni 的基础上, 开发了一系列具有优异蓄冷性能的 $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ (x = 0, 1, 2,3) 非晶合金复合材料. 图 20 为 $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ 合金的透射电镜 (TEM) 图像, 确定了其具有典型的非晶合金复合材料结构. 铒基非晶复合低温磁性蓄冷材料具有制备方法简单、热稳定性好、抗氧化能力强及过冷液相区优越的加工处理能力, 以及比热峰值的位置和宽度可以调节等特点, 因而作为低温磁蓄冷材料有潜在的应用价值.

另外, 他们开发了 $Tm_{60}Co_{20}Al_{20}$, $Tm_{56}Co_{20}Al_{24}$ 和 $Tm_{39}Y_{16}Co_{20}Al_{25}$ 非晶合金, 并对其低温蓄冷性能进行了研究[66]. 图 21 为三种 Tm 基合金的 X 射线衍射 (XRD) 图像, 表明样品具有单一非晶态

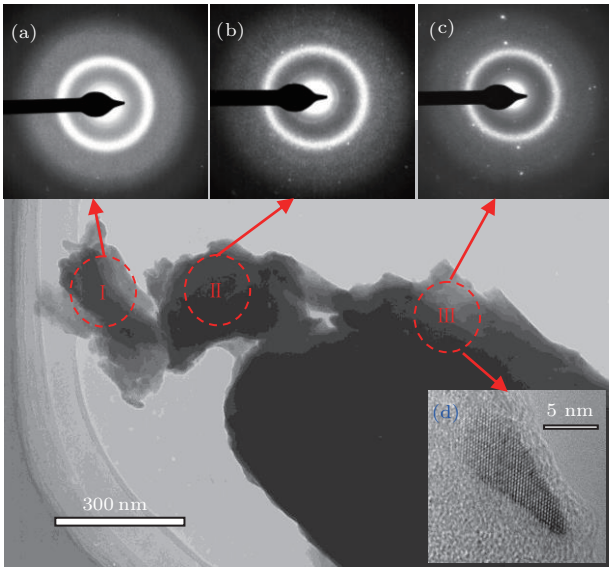


图 20 非晶合金复合材料 $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ 的 TEM 图像 (a) 区域 I 的选区电子衍射图像; (b) 区域 II 的选区电子衍射图像; (c) 区域 III 的选区电子衍射图像; (d) 区域 III 的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像[65]

Fig. 20. Bright-field TEM image of $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ glassy composites: (a) SAED pattern of part I; (b) SAED pattern of part II; (c) SAED pattern of part III; (d) HRTEM image of part II[65].

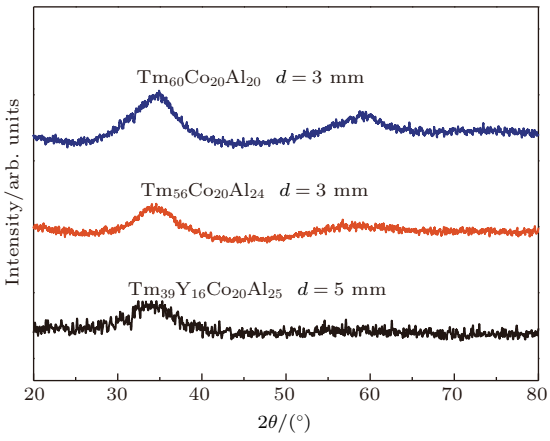


图 21 $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Tm_{56}Al_{20}Co_{24}$ 和 $Tm_{39}Y_{16}Co_{20}Al_{25}$ 合金的 XRD 图像[66]

Fig. 21. The XRD patterns of the as-cast $Tm_{60}Al_{20}$ Co_{20}, $Tm_{56}Al_{20}Co_{24}$ and $Tm_{39}Y_{16}Co_{20}Al_{25}$ alloys[66].

结构. Tm基非晶合金在4 K以下的极低温具有大的体积比热, 以及优良的物理性能和加工成型能力, 使其可以作为低温磁蓄冷材料应用于4 K以下的低温制冷机中.

3.2.2 非晶合金的蓄冷性能特点

3.2.2.1 比热峰更宽

图22为非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}Gd_3$ 和He, Pb, Er_3Ni 的低温体积比热随温度的变化曲线. He一般情况下是作为低温制冷机的工作气体使用的, 而一种有效的低温蓄冷材料最重要的条件就是其体积比热要大于工作气体的体积比热, 从图中可以看出, 在15 K以下比热异常峰的位置 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}Gd_3$ 的 C_p 值明显高于He, 满足了作为该温区内蓄冷材料的首要条件. 另外, 在15 K以下该合金的体积比热明显高于传统蓄冷材料铅, 其比热异常峰在12 K出现, 峰的宽度是5 K (10—15 K), 峰值达到了0.485 J/(K·cm^3), 比峰值温度处的铅的比热值(0.238 J/(K·cm^3) 大了一倍, 同样也高于Er_3Ni的比热异常峰的峰值(0.38 J/(K·cm^3)). 该非晶复合材料的比热异常峰的宽度也大于Er_3Ni, 可以涵盖更宽的工作温度区间. 从以上分析可以推断, 这种Er基非晶复合材料可以作为潜在的低温磁性蓄冷材料应用于低温制冷机.

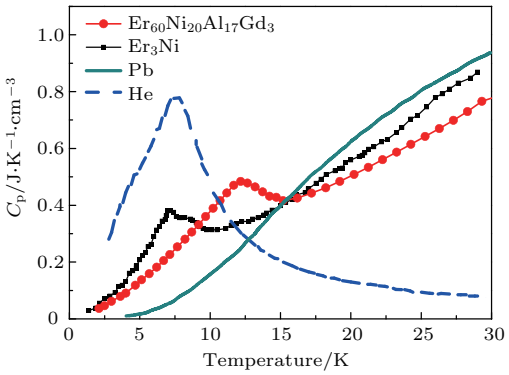


图22 非晶合金复合材料 $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ 和He, Pb, Er_3Ni 的体积比热随温度的变化 [65]

Fig. 22. The comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of He, Pb, Er_3Ni and $Er_{60}Ni_{20}Al_{17}Gd_3$ glassy composites [65].

3.2.2.2 比热峰的位置、宽度和峰值可以调节

为了调控Er基非晶复合材料的低温体积比热, 研究了稀土元素Gd的量和不同稀土元素对其低温体积比热的影响. 图23所示为非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ (x = 0, 1, 2, 3) 的体积比热随温度变化的曲线. 可见, 该系列非晶合金复合材料在15 K以下都有比热峰值出现. 可以发现, 随Gd含量的增加, 该系列非晶合金复合材料的比热峰的峰值逐渐增加且向高温区域移动, 同时其峰的宽度逐渐增加. 由此可见, 通过控制Gd的添加量可以调控该非晶合金复合材料的比热峰位置、宽度和峰值.

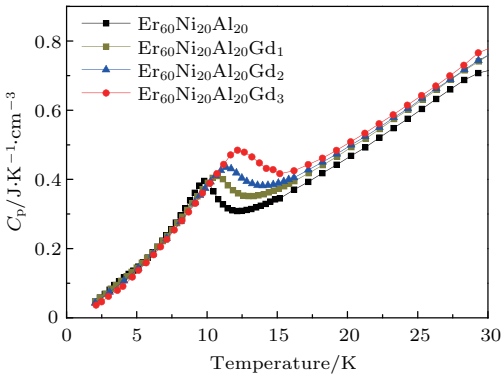


图23 非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ (x = 0, 1, 2, 3) 的体积比热随温度变化曲线 [65]

Fig. 23. The comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of $(Er_3Ni)_{80}Al_{20-x}Gd_x$ (x = 0, 1, 2, 3) glassy composites [65].

图24给出的是非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ (X = Cu, Ho, Y) 的低温体积比热随温度的变化曲线, 可以看出四种添加了不同元素的非晶合金复合材料在15 K以下都具有较高的低温体积比热值. 该系列非晶合金复合材料的比热峰的位置、峰值和宽度随添加元素的改变而改变. 由此可见, 通过添加元素的种类也可以实现对该非晶合金复合材料比热峰的调控, 这对其作为不同温度低温磁性蓄冷材料的可选择性非常有益.

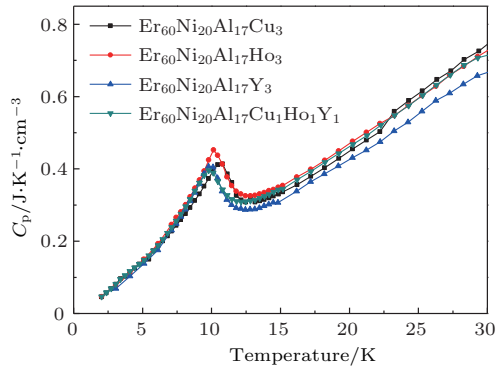


图24 非晶合金复合材料 $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ (X = Cu, Ho, Y) 的体积比热随温度的变化 [65]

Fig. 24. The temperature dependence of the volumetric specific heats of $(Er_3Ni)_{80}Al_{17}X_3$ (X = Cu, Ho, Y) glassy composites [65].

3.2.2.3 比热峰位置温度更低

图25显示了铸态的$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Tm_{56}Al_{20}Co_{24}$和$Tm_{39}Y_{16}Co_{20}Al_{25}$非晶合金的体积比热随温度的变化曲线, 及其与传统的低温蓄冷材料铅和Er_3Ni的体积比热的对比. 可以看到, 铅的体积比热在15 K以下迅速下降, 到4 K以下基本降到零, 而Er_3Ni由于在6—10 K存在一个比热峰, 已经应用于15 K以下的低温制冷机, 但是如果应用于4 K以下的低温制冷机中, 就不能提供足够的蓄冷量, 严重影响低温制冷机的制冷效率. 相反, 从图25中明显可以看到$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$, $Tm_{56}Al_{20}Co_{24}$和$Tm_{39}Y_{16}Co_{20}Al_{25}$非晶合金在4 K以下都有比热异常峰出现, 且在2.5, 2.4和2 K的峰值体积比热C_p分别能达到0.15, 0.15和0.08 J/(K·cm^3). 这些数值要比该温度区间内的铅和Er_3Ni的体积比热值大很多. 比如, 在2.5 K的峰值以下, $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金的体积比热值基本上是Er_3Ni体积比热值的两倍. 另外值得注意的是, 和晶态的磁蓄冷材料尖锐的体积比热峰不同, Tm基非晶合金的体积比热峰比较圆滑且较宽, 大约为1—8 K. 随着Tm含量的增加, Tm基非晶合金的体积比热峰会向高温方向移动, 且峰值也随之增加. 也就是说, 通过改变合金中Tm的含量, 可以控制Tm基非晶合金体积比热峰的位置及峰值大小, 这是其作为应用于低温磁蓄冷材料的优势.

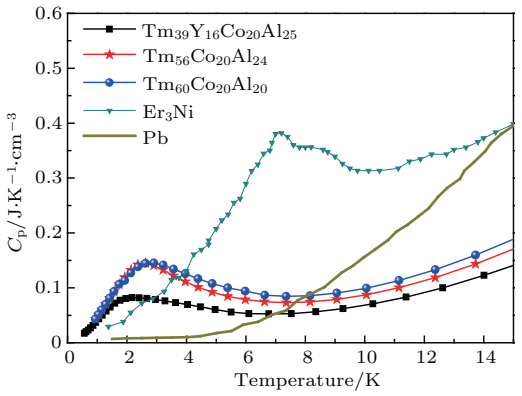
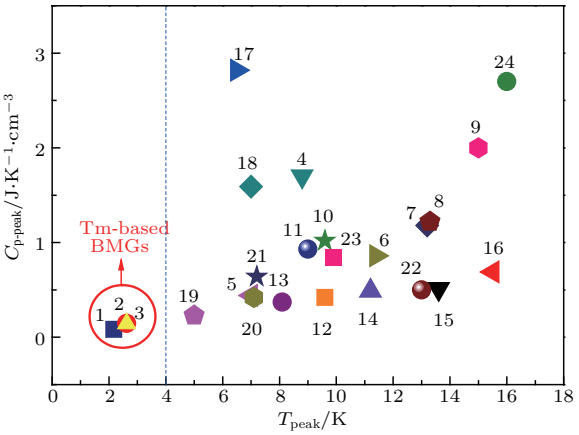


图25 铒基非晶合金和蓄冷材料铅以及Er_3Ni的低温体积比热随温度的变化[66]

Fig. 25. Comparison of temperature dependence of the volumetric specific heats of widely used regenerator materials Pb, Er_3Ni and Tm-based BMGs[66].

将Tm基非晶合金以及现有的晶态低温磁蓄冷材料的体积比热峰的位置及峰值的对比见图26, 可以发现, 在这些稀土基的合金中只有Tm基非晶合金在4 K以下具有比热异常峰, 这主要是由其特殊的长程无序结构造成的. 4 K以下比热异常峰的存在, 也为Tm基非晶合金带来了4 K以下大的体积比热, 预示着该材料在4 K以下会具有较高的蓄冷能力, 若应用于4 K以下的低温制冷机, 将大大提高其效率. 加之非晶态合金具有一些特殊的性能, 如高电阻、低热涡流损耗、强抗腐蚀能力、高热稳定性及优良的力学性能. 还有就是非晶合金可以像塑料一样在其过冷液相区内进行微米甚至纳米尺度的加工成型, 如加工成球形的蓄冷材料颗粒, 非晶合金要比金属间化合物及陶瓷材料容易得多. 总之, Tm基非晶合金具有大的低温比热和优良的物理性能及加工成形能力, 使其可以作为低温磁蓄冷材料应用于4 K以下的低温制冷机中, 尤其是对服役条件要求较高的空间低温制冷机中.



1, $Tm_{39}Y_{19}Co_{20}Al_{25}$; 2, $Tm_{56}Co_{20}Al_{24}$; 3, $Tm_{60}Co_{20}Al_{20}$;
4, ErCu; 5, $HoCu_2$; 6, ErNi; 7, $Er(Cu_{0.95}Al_{0.05})$;
8, $Er(Cu_{0.95}Zn_{0.05})$; 9, $Er(Cu_{0.95}Ga_{0.05})$;
10, $Er(Cu_{0.95}Mn_{0.05})$; 11, $Er(Cu_{0.95}Fe_{0.05})$;
12, $Er(Cu_{0.95}Co_{0.05})$; 13, $Er(Cu_{0.95}Ru_{0.05})$;
14. $(Er_{0.9}Sc_{0.1})Cu$; 15. $(Er_{0.9}Y_{0.1})Cu$; 16, ErAg;
17. TmCu; 18, $Tm(Cu_{0.95}Al_{0.05})$; 19, $Tm(Cu_{0.95}Co_{0.05})$;
20, $(Tm_{0.9}Sc_{0.1})Cu$; 21, $(Er_{0.8}Tm_{0.2})Cu$;
22, Er_3Co; 23, $Er_{0.9}Yb_{0.1}Ni$; 24, $Er(Co_{0.925}Ni_{0.075})_2$

图26 Tm基非晶合金和其他金属间化合物磁蓄冷材料的比热异常峰的峰值$C_{p\text{-}peak}$及位置T_{peak}的对比[66]

Fig. 26. Comparison of value of specific heat peak $C_{p\text{-}peak}$ and position of C_p peak T_{peak} of Tm-based BMGs[66].

Huo等进一步研究了导致Tm基非晶合金在4 K以下出现比热峰的原因. 通过对比研究$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金及其相应的晶态合金的结构、低温比热和磁性能, 考察了其空间结构及磁结构两方面的因素. 图27显示了$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金及其相应的晶态合金的XRD曲线、体积比热随温度的变化曲线和磁化曲线. 图27 (a)中XRD曲线标定出两种合金具有晶态和非晶态两种不同结构; 图27 (b)给出了两种合金低温体积比热的对

比, 可以看出, 形成非晶态相以后, 体积比热峰明显向低温移动, 从约6 K降低到2 K, 峰值有所减小. 另外, 晶态的$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$合金存在两个比热峰, 较大的一个出现在5 K, 较小的一个出现在9 K, 这主要是由于不同的空间结构带来的不同的磁结构

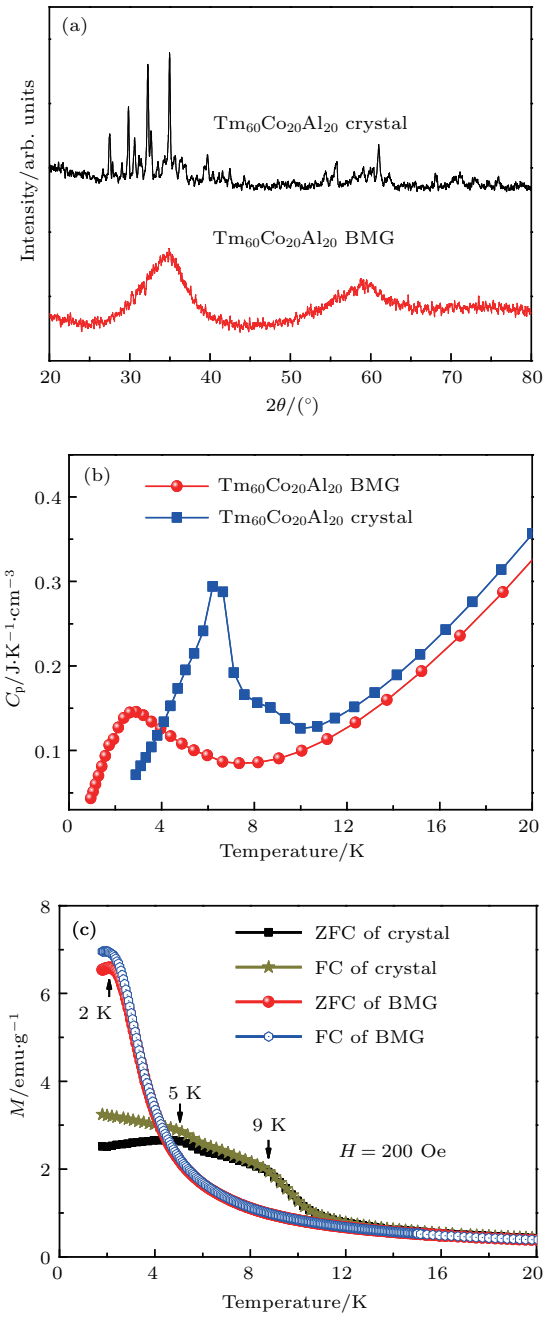


图27 非晶态和晶态的$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$合金的 (a) XRD图像, (b) 低温比热随温度变化曲线, (c) 在200 Oe的外场下零场冷和场冷磁化强度随温度变化曲线的对比[66]

Fig. 27. The comparisons of (a) the XRD patterns, (b) temperature dependence of the volumetric specific heats, (c) temperature dependence of the ZFC and FC magnetization under a magnetic field of 200 Oe of $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ BMG and crystalline $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$ alloy[66].

造成的. 图27 (c)中对比了在200 Oe的外加磁场下晶态的和非晶态的$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$合金的零场冷(ZFC)以及场冷(FC)磁化强度随温度变化曲线. 对于$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金, ZFC和FC曲线在2 K附近存在一个分叉点, 对应于磁矩在该温度以下逐渐被集体冻结. 在分叉温度$T_f \approx 2$ K以上, ZFC和FC曲线完全重合, 在T_f以下, ZFC曲线开始逐渐降低, 而FC曲线逐渐升高达到一个饱和的平台, 这是典型的自旋玻璃磁化行为[67]. 可以看到, 体积比热峰的位置T_{peak}和磁转变温度T_f基本上是一一对应的, 这就可以确定比热异常峰的出现是由自旋玻璃磁转变造成的. 之前的研究表明非晶合金的自旋玻璃磁转变温度T_f可以通过改变稀土元素的含量很容易得到调节[68,69], 也就是说稀土基非晶合金的体积比热峰的位置也可以相应地进行调节. 对于晶态的$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$合金, 同样在冻结温度处ZFC和FC曲线出现分叉, 表现出典型的自旋玻璃磁结构特性. 但是, 晶态合金的磁转变温度T_f明显比较高, 这就使其比热异常峰的位置向高温移动. $Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金的磁转变温度T_f明显低于其晶态合金的原因是, 由于$Tm_{60}Al_{20}Co_{20}$非晶合金丧失了长程有序结构, 导致其磁矩的长程相互作用受到抑制, 表现出更多的短程相互作用, 使磁矩在降温的过程中更难以冻结, 进而导致冻结温度T_f降低[70]. 另外, 非晶合金中存在大量的空位结构和自由体积, 使得配位数Z和电子交互积分J_e降低, 也会带来较低的磁转变温度T_f[71].

从以上实验结果可以看出, 通过晶态材料的非晶化, 可以有效地降低合金的磁转变温度, 进而使比热异常峰向低温移动, 带来更低温度的大的低温比热, 改善其在更低温度的制冷效率. 这提供了一种有效的开发极低温磁蓄冷材料的新方法——非晶化法.

4 磁热材料和磁蓄冷材料的区别

磁热材料和磁蓄冷材料利用的都是磁相变所导致的物理效应, 因此有很多共同点. 比如, 由于磁相变温区较宽导致的磁熵变峰和比热峰较宽. 但是, 前者利用的是磁相变导致的大磁熵变, 而后者利用的是磁相变导致的大低温比热.

应用领域的区别: 磁热材料应用于磁制冷机,

而蓄冷材料应用于低温制冷机. 磁制冷是利用加磁场和退磁场过程中材料的磁熵变而实现制冷, 而低温制冷机利用的是传统的气体压缩制冷技术.

材料性质的不同: 磁热材料是实现磁制冷技术的工质, 使用的过程中要加磁场和去磁场, 且外加磁场越大, 制冷效果越强. 而磁蓄冷材料只是填充于低温制冷机的蓄冷器 (也叫回热器), 用以实现从低温制冷机的热端带走热量, 因此只是利用了它磁相变过程带来的大的低温比热.

5 结论与展望

与晶态材料相比, 非晶合金作为磁热材料和磁蓄冷材料的优缺点都比较明显.

优点: 由于是二级磁相变, 所以相变温区比较宽, 使得无论是磁熵变峰还是比热峰都比较宽, 这就使其具有更宽的有效工作温区; 由于非晶合金成分连续可调, 因此可以实现对其磁熵变和比热的连续调节; 另外, 非晶合金具有更好的力学性能和耐蚀性能, 使其在磁制冷机和低温制冷机的使役环境下具有更长的使用寿命.

缺点: 同样因为是二级磁相变, 其磁矩排列的有序度变化缓慢, 且不具有晶格结构对磁场诱导下的热效应, 使得非晶合金的磁熵变和比热值都小于晶态材料.

因此, 未来需要进一步突破的问题是在发挥非晶态材料的独特优势的基础上, 如何通过成分优化设计制备出磁熵变值和比热值能够与典型晶态材料相媲美的新材料. 这一问题的解决, 不仅对突破非晶合金的应用瓶颈具有重要意义, 而且对于磁制冷及低温制冷领域和低温物理学的发展具有一定价值.

感谢中国科学院物理研究所汪卫华院士和中国科学院理化研究所周远院士和李来凤研究员对相关内容的指导和讨论.

参考文献

[1] Wang W H 2011 *Physics* **11** 701 (in Chinese) [汪卫华 2011 物理 **11** 701]

[2] Wang J F, Li R, Hua N B, Zhang T 2011 *J. Mater. Res.* **26** 2072

[3] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A 1998 *Mater. Sci. Forum.* **269-272** 855

[4] Wang Y B 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [王彦波 2010 博士学位论文 (北京: 北京大学)]

[5] Wang W, Dong C, Shi C H 2007 *Sci. Focus.* **5** 37 (in Chinese) [汪卫华, 董闯, 石灿鸿 2007 科学观察 **5** 37]

[6] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081914

[7] Du J, Zheng Q, Bruck E, Buschowc K H J, Cui W B, Feng W J, Zhang Z D 2009 *J. Mag. Mag. Mater.* **321** 413

[8] Liang L, Hui X, Zhang C M, *et al.* 2008 *J. Alloy. Compd.* **463** 30

[9] Liang L, Hui X, Zhang C M, *et al.* 2008 *Solid State Commun.* **146** 49

[10] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211903

[11] Huo J T, Zhao D Q, Bai H Y, Axinte E, Wang W H 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **359** 1

[12] Shen T D, Schwarz R B, Coulter J Y, Thompson J D 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5240

[13] Zhong X C, Tian H C, Wang S S, Liu Z W, Zheng Z G, Zeng D C 2015 *J. Alloy. Compd.* **633** 188

[14] Kucuk II, Sarlar K, Adam A, Civan E 2016 *Philos. Mag.* **96** 3120

[15] Chang J, Hui X, Xu Z Y, Lu Z P, Chen G L 2010 *Intermetallics* **18** 1132

[16] Chikazumi S (traslated by Ge S H)2002 *Ferromagnetic Physics* (Lanzhou: Lanzhou University Press) pp97–110 (in Chinese) [近角聪信 著, 葛世慧 译 2002 铁磁性物理 (兰州: 兰州大学出版社) 第 97—110 页]

[17] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 物理学报 **65** 217502]

[18] Franco V, Blázquez J S, Conde C F, *et al.* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042505

[19] Hernando B, Sánchez Llamazares J L, Prida V M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 222502

[20] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494

[21] Annaorazov M P, Asatryan K A, Myalikgulyev G, Nikitin S A, Tishin A M, Tyurin A L 1992 *Cryogenics* **32** 867

[22] Guo Z B, Du Y W, Huang H, Feng D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1142

[23] Wada H, Tanabe H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302

[24] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150

[25] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Mag. Mag. Mater.* **200** 44

[26] Giauque W F, MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 768

[27] Teng Y, Li B 1994 *J. Funct. Mater.* **25** 111 (in Chinese) [腾云, 李碚 1994 功能材料 **25** 111]

[28] Huang H, Guo Z B, Wang D H, Du Y W 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **173** 302

[29] Hu F X, Shen B G, Sun J R, *et al.* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826

[30] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
[31] Qin F X, Bingham F X, Wang H, Peng H X, Srikantha H, Phan M H, Franco V, Xing D W, Sun J F 2012 *Acta Mater.* **61** 1284
[32] Liang L, Hui X, Chen G L 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **147** 13
[33] Liang L, Hui X, Zhang C M, *et al.* 2008 *Intermetallics* **16** 198
[34] Jo C L, Xia L, Ding D, *et al.* 2008 *J. Alloy. Compd.* **458** 18
[35] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, *et al.* 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 053908
[36] Fu H, Guo M S, Yu H J, *et al.* 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **19** 3342
[37] Zhang C L, Wang D H, Han Z D, *et al.* 2009 *J. Appl. Lett.* **105** 013912
[38] Fang Y K, Lai C H, Hsieh C C, *et al.* 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A901
[39] Guo D Q, Chan K C, Xia L, Yu P 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **423** 379
[40] Li J W, Law J Y, Huo J T, He A N, Man Q K, Chang C T, Men H, Wang J Q, Wang X M, Li R W 2015 *J. Alloy. Compd.* **644** 346
[41] Huo J T, Huo L S, Li J W, Men H, Wang X M, Inoue A, Wang J Q, Chang C T, Li R W 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 073902
[42] Huo J T, Huo L S, Men H, Wang X M, Inoue A, Wang J Q, Chang C T, Li R W 2015 *Intermetallics* **58** 31
[43] Zhong X C, Huang X W, Shen X Y, *et al.* 2016 *J. Alloy. Compd.* **682** 476
[44] Zhang L L, Bao M D, Zheng Q, Tian L H, Du J 2016 *AIP Adv.* **6** 035220
[45] Wang Z W, Yu P, Cui Y T, Xia L 2016 *J. Alloy. Compd.* **658** 598
[46] Li J W, Law J Y, Ma H R, He A N, Man Q K, Men H, Huo J T, Chang C T, Wang X M, Li R W 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **425** 114
[47] Bian S X 1990 *Cryogenic Refrigerator* (Beijing: China Machine Press) (in Chinese) [边绍雄 1990 低温制冷机 (北京: 机械工业出版社)]
[48] Radebaugh R 1990 *Adv. Cryo. Eng.* **35** 1191
[49] Wang C, Thummes G, Heiden C 1997 *Cryogenics* **37** 159
[50] Wang H J 2005 *J. China Acad. Electron. Inform. Technol.* **4** 60 (in Chinese) [王和军 2005 电子科学技术评论 **4** 60]
[51] Du B Y 2010 *Infrared Technolog* **9** 549 (in Chinese) [杜冰雁 2010 红外技术 **9** 549]
[52] Tsukagoshi K, Matsumoto K, Hashimoto T, Kuriyama T, Nakagome H 1997 *Cryogenics* **37** 11
[53] Chan C K, Nguyen T, Colbert R, Raab J, Ross Jr R, Johnson D L 1999 *Cryocoolers* **10** 139
[54] Biwa T, Ikuta1 H, Mizutani U 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 5808
[55] Qiu L M, Numazawa T, Thummes G 2001 *Cryogenics* **41** 693
[56] Trevisani L, Kuriyama T, Negrini F, Okamura T, Ohtani Y, Okamura M, Fabbri M 2002 *Cryogenics* **42** 653
[57] Tristan N V, Nenkov K, Skokov K, Palewski T 2004 *Physica B* **344** 462
[58] Takahashi A, Tokai Y, Sahashi M, Hashimoto T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1023
[59] Zhang L Y, Long Y, Chen C D, Wu C Y 1999 *Cryogenics* **4** 332 (in Chinese) [张丽英, 龙毅, 陈昌达, 吴承义 1999 低温工程 **4** 332]
[60] Tanaeva I A, Ikeda H, van Bokhoven L J A, Matsubara Y, de Waele A T A M 2003 *Cryogenics* **43** 441
[61] Ikeda H, Matsubara T 2009 *Cryogenics* **49** 291
[62] Satoh T, Numazawa T 2002 *Cryocoolers* **12** 397
[63] Numazawa T, Yanagitani T, Nozawa H, Ikeya Y, Li R, Satoh T 2003 *Cryocoolers* **12** 473
[64] Masuyama S, Fukuda Y, Imazu T, Numazawa T 2011 *Cryogenics* **51** 337
[65] Huo J T, Bai H Y, Li L F, Wang W H 2012 *J. Non-Cryst. Solid* **358** 637
[66] Huo J T, Yu H B, Zhao D Q, Bai H Y, Wang W H 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1716
[67] Wang Y T, Bai H Y, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064422
[68] Luo Q, Wang W H 2010 *J. Alloy. Compd.* **495** 209
[69] Wang W H 2009 *Adv. Mater.* **2** 1
[70] Fiorani D, Dormann J L, Cherkaoui R 1999 *J. Mag. Mag. Mater.* **196** 143
[71] Hellman F, Queen D R, Potok R M, Zink B L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5411

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances in metallic glasses*

Huo Jun-Tao† Sheng Wei Wang Jun-Qiang

(*Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

(Received 21 June 2017; revised manuscript received 20 July 2017)

Abstract

Metallic glasses with functional properties, such as magnetic properties, are promising materials for potential applications and have aroused great interest. Magnetic phase transition is an important feature of metallic glass. The unique effect of the magnetic phase transition can be applied to the field of refrigeration. On the one hand, due to its magnetocaloric effect, the amorphous alloy can be used as a magnetic refrigeration material for magnetic refrigerator. On the other hand, because of its specific heat anomaly the amorphous alloy can be used as a magnetic regenerator material for cryogenic refrigerator. In recent years, the magnetocaloric effects and magnetic regenerator performances of metallic glasses have become hot topics in the field, and opened up possibilities for the functional applications of metallic glasses. In this paper, the principle of magnetocaloric effect and magnetic regenerator performance of metallic glass and its characteristics and application prospect are introduced in detail.

Keywords: metallic glasses, magnetocalorric effect, magnetic regenerator performance

PACS: 64.70.pe, 75.30.Sg **DOI:** 10.7498/aps.66.176409

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51771217) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY17E010005).

† Corresponding author. E-mail: huojuntao@nimte.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

液体-液体相变与反常特性

李任重　武振伟　徐莉梅

Liquid-liquid phase transition and anomalous properties

Li Ren-Zhong　Wu Zhen-Wei　Xu Li-Mei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176410 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176410
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176410
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

爆轰流体力学模型敏感度分析与模型确认
Sensitivity analysis and validation of detonation computational fluid dynamics model
物理学报.2017, 66(11): 116401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.116401

温稠密物质物态方程的理论研究
Theoretical study of the equation of state for warm dense matter
物理学报.2017, 66(3): 036401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036401

炸药爆轰产物 Jones-Wilkins-Lee 状态方程不确定参数
Uncertain parameters of Jones-Wilkin-Lee equation of state for detonation products of explosive
物理学报.2016, 65(10): 106401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106401

基于 Thomas-Fermi-Kirzhnits 模型的物态方程研究
Study on equation of state based on Thomas-Fermi-Kirzhnits model
物理学报.2015, 64(15): 156401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156401

Mg-Sn-Si 系合金的热力学基础及合金相演变过程分析
Study on thermodynamics basic and alloy phase evolution of Mg-Sn-Si magnesium alloy
物理学报.2015, 64(6): 066401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066401

专辑: 非晶物理研究进展

液体-液体相变与反常特性*

李任重[1)] 武振伟[1)] 徐莉梅[1)2)†]

1) (北京大学物理学院, 国际量子材料中心, 北京 100871)

2) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

(2017 年 6 月 26 日收到; 2017 年 8 月 16 日收到修改稿)

绝大多数物质的液态密度随温度降低而增大, 即常见的热胀冷缩现象. 但存在一类物质, 如水及第四主族的硅、锗等, 其液态密度在一定温度范围内随温度的升高而增大, 即密度反常现象. 此外, 该类物质还存在动力学反常 (密度越大粒子运动越快)、热力学反常 (热力学量的涨落随温度降低而升高) 等其他反常特性. 这类材料的化学性质千差万别, 但却具有相似的物理反常特性. 进一步的理论研究发现部分材料具有两种液态, 即高密度液态和低密度液态, 两者之间存在一级相变. 因此, 反常特性与液体-液体相变是否有直接关联是一个值得深入研究的课题. 本文主要介绍了具有液体-液体相变的一类材料及其反常特性, 包括高温高压下氢的液体-液体相变及其超临界现象, 镓的反常特性及其与液体-液体相变的关联等.

关键词: 液体-液体相变, 临界现象, 反常特性, Widom 线

PACS: 64.70.Ja, 64.30.–t, 64.10.+h, 64.60.F– **DOI:** 10.7498/aps.66.176410

1 引 言

热胀冷缩是我们日常生活中的常见现象, 绝大多数物质在温度升高时体积膨胀, 温度降低时体积缩小, 即固体的密度一般大于液体的密度. 但是水的液态密度在一定温度范围内会随温度的升高而增加, 在 4 °C 下密度最大, 称为密度反常现象[1,2]. 例如, 冬天时会看到冰浮在水的表面上说明固态水的密度小于液态水. 此外, 水还表现出诸多热力学反常特性[1−10], 例如等温压缩系数 $\kappa_{\mathrm{T}}(\equiv\langle(\delta V)^2\rangle/(Vk_{\mathrm{B}}T))$、等压比热容 $C_p(\equiv\langle(\delta S)^2\rangle/(Nk_{\mathrm{B}}))$ 及热膨胀系数 α_{P} $(\equiv\langle(\delta S\delta V)\rangle/(Vk_{\mathrm{B}}T))$ [2,3] 等与体积涨落 (δV) 和熵涨落 (δS) 相关的热力学参数随温度降低而呈现与大多数物质不同的反常趋势. 对大多数液体而言, 与热力学量相关的涨落会随温度降低而减小[2,4], 即等温压缩系数 (体积的涨落)、等压比热容 (熵的涨落)、热膨胀系数 (体积和熵的涨落) 等随温度降低而减小, 但水的这些热力学量在一定温度区间内却随着温度降低有明显增加的反常现象.

为了解释水的反常现象, 人们提出许多理论[11−14], 其中液体-液体相变理论是目前理论与实验上广为接受的理论之一. 液体-液体相变理论是指: 液体存在高密度 (HDL) 和低密度 (LDL) 两种液态, 二者之间存在一级相变, 即液体-液体相变, 其两相共存线的终点是液体-液体临界点. 该理论指出临界点附近的临界涨落可能是液体诸多反常现象的根源. 因此, 能否实验探测到该临界点是实验对此理论的终极验证. 但是在很多情况

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856801)、国家自然科学基金 (批准号: 11525520) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2017M610687) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: limei.xu@pku.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

下, 理论预测的液体-液体临界点或处在结晶不可避免的相区间[14−16], 或处在高温高压相区间, 而目前的实验技术无法或难以直接探测到[17,18]. 以水为例, 基于不同模型(如ST2[19,20], SPC/E[21], TIP5P[22,23] 等)的理论与计算研究表明水中存在着两种液体, 但理论预测的液体-液体相变在水的深过冷区间(136—206 K)[24,25]远低于水的自发成核温度(常压下232 K), 因此实验上很难直接验证水中存在液体-液体相变.

目前, 在理论与计算研究中预言存在两种液态的体系有很多, 单质材料如碳[26]、氮[27,28]、氢[29]、硅[30,31]、磷[32]、镓[33]、锗[34]、硒[35]、硫[35]、碘[35]、铈[36]等, 化合物材料除了水[14]还有二氧化硅[16], Y_2O_3-Al_2O_3[37]、铝铈合金[37−39] 等. 目前为止, 仅 Y_2O_3-Al_2O_3[37] 和磷[32]的液体-液体相变在实验上被证实. 如图1所示, 上述单质材料在元素周期表中的位置没有一致的规律, 它们分布在第I, III, IV, V, VI, VII主族以及镧系等, 具有非常不同的电子结构特点和化学性质. 如果再考虑到存在液体-液体相变的化合物, 涉及的元素会更多, 电子结构层面的规律更不明显. 因此, 在以上化学性质差异巨大但被预言具有液体−液体相变的材料中找到某些共性是一个重要的前沿问题.

进一步的理论研究发现大多数被预测存在液体-液体相变的材料都具有类似于水的反常现象, 如负熔解曲线或密度反常. 一般情况下, 固态密度大于液态密度, 根据克拉伯龙方程

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{L}{T\Delta V}, \tag{1}$$

其中 P 是压强, L 为相变潜热. 从固态到液态, $\Delta S>0$, $\Delta V>0$, 因此固体-液体两相共存线在 PT 相图中斜率为正. 反之, 如果两相共存线为负值,

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V}<0. \tag{2}$$

由于相变潜热 L 和温度恒大于零, 说明 $\Delta V<0$, 体积随温度增加而降低, 即密度反常现象. 磷、镓、硅、氮(图2(a))、氢(图2(b))、铈 (图2(c))等材料的相图都显示其固体-液体两相共存线在某一压强温度区间内斜率为负, 因此上述物质与水类似, 都具有密度反常现象.

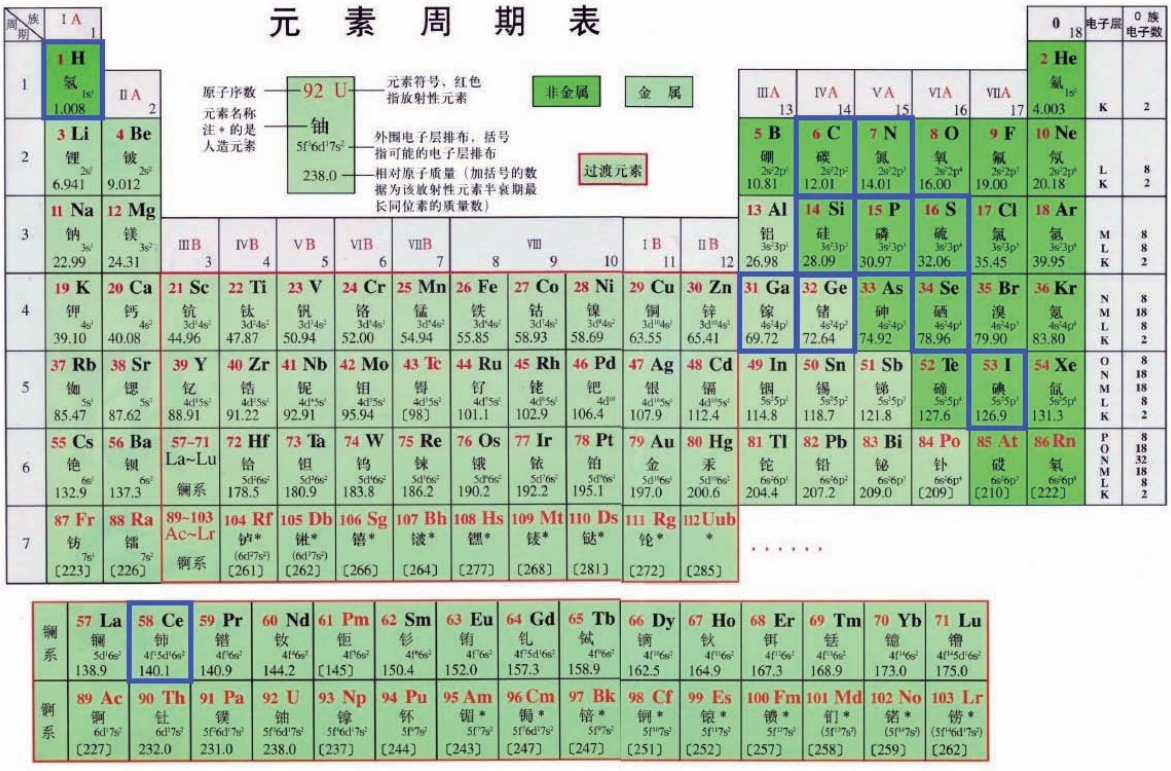


图1 元素周期表中用蓝色标注的元素是目前实验或者计算模拟中被认为存在液体-液体相变的单质材料

Fig. 1. The elements in the periodic table labeled by blue boxes are the elemental materials which exist the liquid-liquid phase transition (LLPT) in experimental or computational studies.

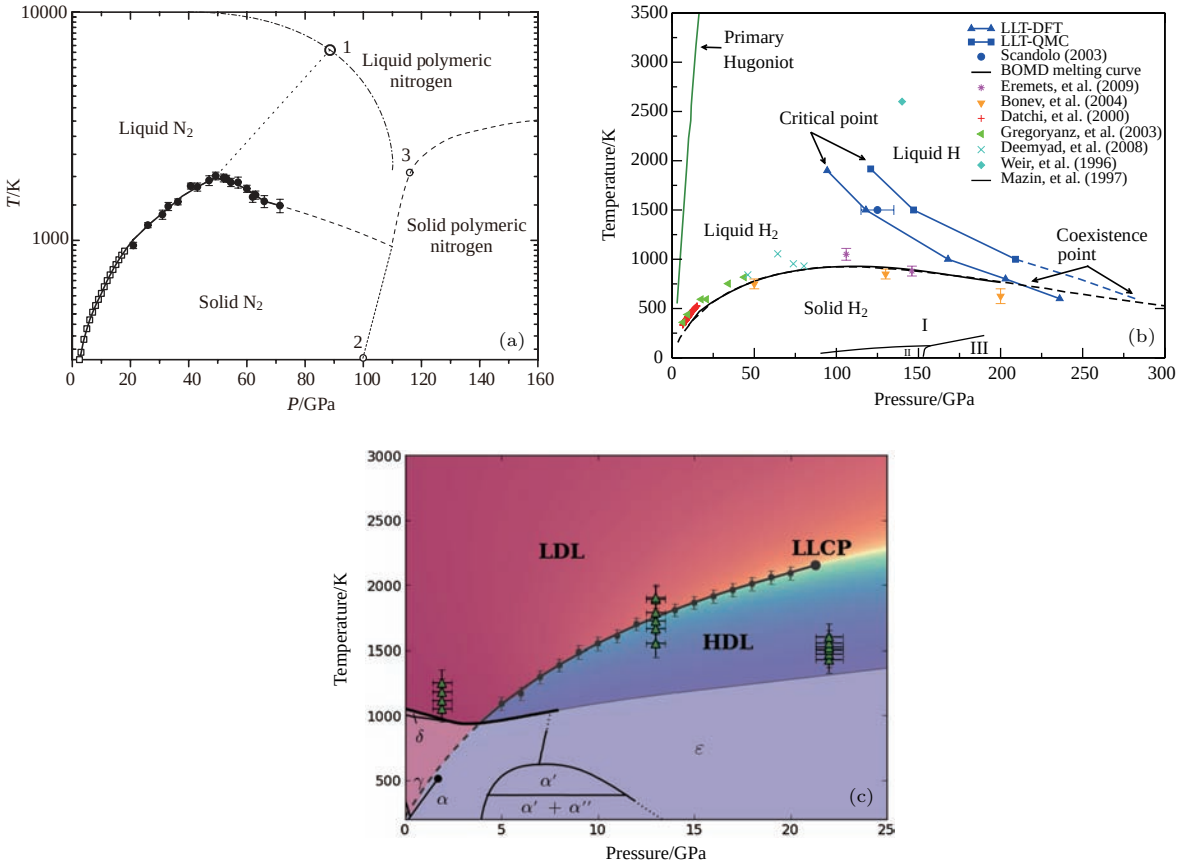


图 2 多种材料的相图, 分别为 (a) 氮 [27], (b) 氢 [29], (c) 铈 [36]

Fig. 2. The phase diagrams of various materials, such as (a) nitrogen [27], (b) hydrogen [29], (c) cerium [36].

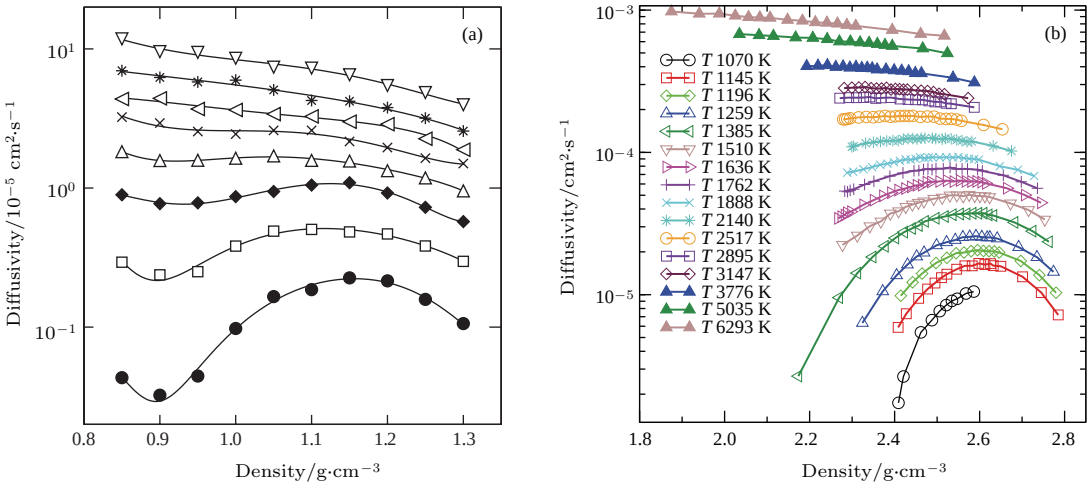


图 3 动力学反常特性 (a) 水的动力学反常 [10]; (b) 硅的动力学反常 [30]

Fig. 3. Dynamic anomaly: (a) Dynamic anomaly of water [10]; (b) dynamic anomaly of silicon [30].

除密度反常之外, 相关材料中还发现了动力学反常. 一般情况下, 体系的扩散系数会随着密度的增加而单调地减少. 但存在一类材料, 如水 [10]、硅 [30,31]、镓 [40]、二氧化硅 [41] 等, 其动力学扩散系数在某些相区间随密度增加而增大, 并存在极大值. 如图 3 所示, 高温下水和硅的扩散行为符合一般规律, 但在低温时它们却存在扩散系数随密度增加而增大的现象, 表明这类材料具有动力学反常特性.

可以发现这类被预言存在液体-液体相变的材

料大都具有与水类似的反常特性, 包括密度、热力学、动力学反常等. 因此, 在宏观物理性质上展现出的液体-液体相变或许与反常特性密切关联. 本文主要以单质氢和镓为例, 具体介绍液体-液体相变及其与反常特性之间的关联.

2 高温高压下氢的液体-液体相变

2.1 氢的液体-液体相变

高温高压下液态氢性质的研究一直受到广泛关注[17,29,42–48]. 1996年, Weir等[42]将液氢样品放在蓝宝石顶砧之间, 让冲击波在两片蓝宝石间来回反射形成多次冲击可使压强最高达到180 GPa. 他们发现在温度3000 K附近, 140 GPa的液态氢会发生从半导体变为导体的连续相变, 其电导率增加4个数量级. 2007年, Fortov等[43]运用柱面激波汇聚技术压缩氘样品, 发现在压强为140 GPa时, 液氘的电导率和密度都发生了突变, 其中电导率增加了5个量级, 密度增加了20%. 不过, 由于电导和密度在同一密度压强区内发生不连续变化, 并具有一级相变的特征, 说明氘的金属化相变区和液体-液体相变区重合, 这与Weir等认为的连续金属化过程相反. Fortov等的实验由于使用多次回弹反射技术, 使得温度误差很大, 初步估计液体-液体相变区温度在3000—8000 K之间. 因此, 在实验上想要精准测量高温高压下液态氢的性质和行为是极其困难的. 迄今为止, 还没有公认的实验证明液态氢存在液体-液体相变的证据.

近年来, 针对液态氢是否存在一级液体-液体相变, 主要有两种观点: 一种认为液态氢不存在一级相变, 液态氢的金属化过程是连续的[44,45]; 另一种认为液态氢存在一级相变, 且金属化相变区与液体-液体相变区重合[17,29,46–48]. 2006年, Ceperly等[44]应用量子蒙特卡罗方法研究高温高压下的氢, 并没有在液态氢中发现存在一级液体-液体相变的证据. 2008年, Holst等[45]利用第一性原理分子动力学模拟也同样得出了液态氢的金属化过程是连续变化的结论. 但是也有越来越多的研究显示液态氢中存在一级液体-液体相变. 例如, 2003年, Scandolo等[46]在第一性原理分子动力学模拟中发现液态氢存在一级相变. 他们研究了熔解曲线以上75—175 GPa范围内氢的性质, 给出了液态氢的相变温度和压强, $T = 1500$ K, $P = 125$ GPa. Bonev等[47]在2004年通过第一性原理分子动力学模拟发现液态氘中也存在液体-液体相变. Ceperly实验小组[17,29,48]自2010年起先后利用第一性原理分子动力学模拟、耦合电子离子蒙特卡罗方法、路径积分分子动力学模拟等都证实液态氢分子解离为氢原子的过程与氢的金属化过程同时发生, 并伴随着密度、电导率、径向分布函数的突变, 从而说明这一过程是液态分子氢到液态原子氢的一级相变过程.

2.2 液态氢的超临界现象

如上所述, 理论预测氢的液体-液体相变在超高压相区间(100 GPa以上)[29], 实验难以直接测量. 这也是目前还没有高压下液态氢存在液体-液体相变及临界点直接实验验证的原因. 最近的研究发现液体-液体相变的实验验证可以通过研究临界点以外的超临界现象来实现[49–52]. 超临界现象是指体系的状态参量在超临界区沿着等压线(或等温线)单调地连续变化, 但是其响应函数对温度(或压强)的导数会出现极大值, 且越接近临界点极值越大; 同时, 这些响应函数极值线的渐近线被称为Widom线, 且Widom线的终点为液体-液体相变临界点[49–52]. 这一理论为实验直接验证液态氢存在液体-液体相变提供了可能, 即从实验容易测量的低压高温相区间通过探测超临界现象来追踪临界点.

基于密度泛函理论, 李任重等[18]利用第一性原理分子动力学模拟研究了高温高压下单质氢的液体-液体相变及其超临界现象, 特别是对温度2000—2500 K下氢的相区间开展了研究. 他们关注的问题是: 1) 高压液态氢是否存在液体-液体相变及反常现象? 2) 是否可以通过研究氢的低压高温区发现超临界现象的存在, 进而通过定位Widom线的终点探测氢的液体-液体相变临界点?

他们发现体系的体积(图4(a))和电导(图4(b))在2200 K及以下随着压强的变化出现明显的跃变, 而在2300 K及以上连续变化, 说明2200 K及以下发生液体-液体一级相变, 而体系在2300 K及以上对应的是一种连续的变化. 对局域结构参量f(定义为氢原子占体系氢总量的比例, 即氢分子的解离程度)分析也给出同样的

结论(图4(c)). 此外, 李任重等[18]还计算了体系热力学、电导率和结构参量的响应函数, 即等温压缩系数$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_T$、电导率对压强的导数$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}P$, 以及局域结构参量对压强的导数$\mathrm{d}f/\mathrm{d}P$. 如图4(d)—图4(f)所示, 响应函数有三个特点: 1) 沿等温线, 每个响应函数都有一个极大值, 且峰值随着温度降低逐渐往高压方向移动; 2) 每一个响应函数的峰值幅度都随温度降低而增加, 并在接近2300 K时趋于发散; 3) 对于不同的响应函数, 它们的极大值所对应的压强不同. 需要特别指出的是这种压强的差异随温度的降低而逐渐缩小, 如图5所示响应函数极值线在P-T相图中会逐渐汇聚成一条线, 即Widom线. 由于宏观量在2200 K及以下出现不连续的跃变, 说明在2200 K及以下体系存在一级相变; 而根据超临界现象理论[49,50], Widom线终止于液体-液体相变临界点, 由此他们预测氢的液体-液体相变临界点位于(2300 K, 77 GPa)和(2200 K, 81 GPa)之间.

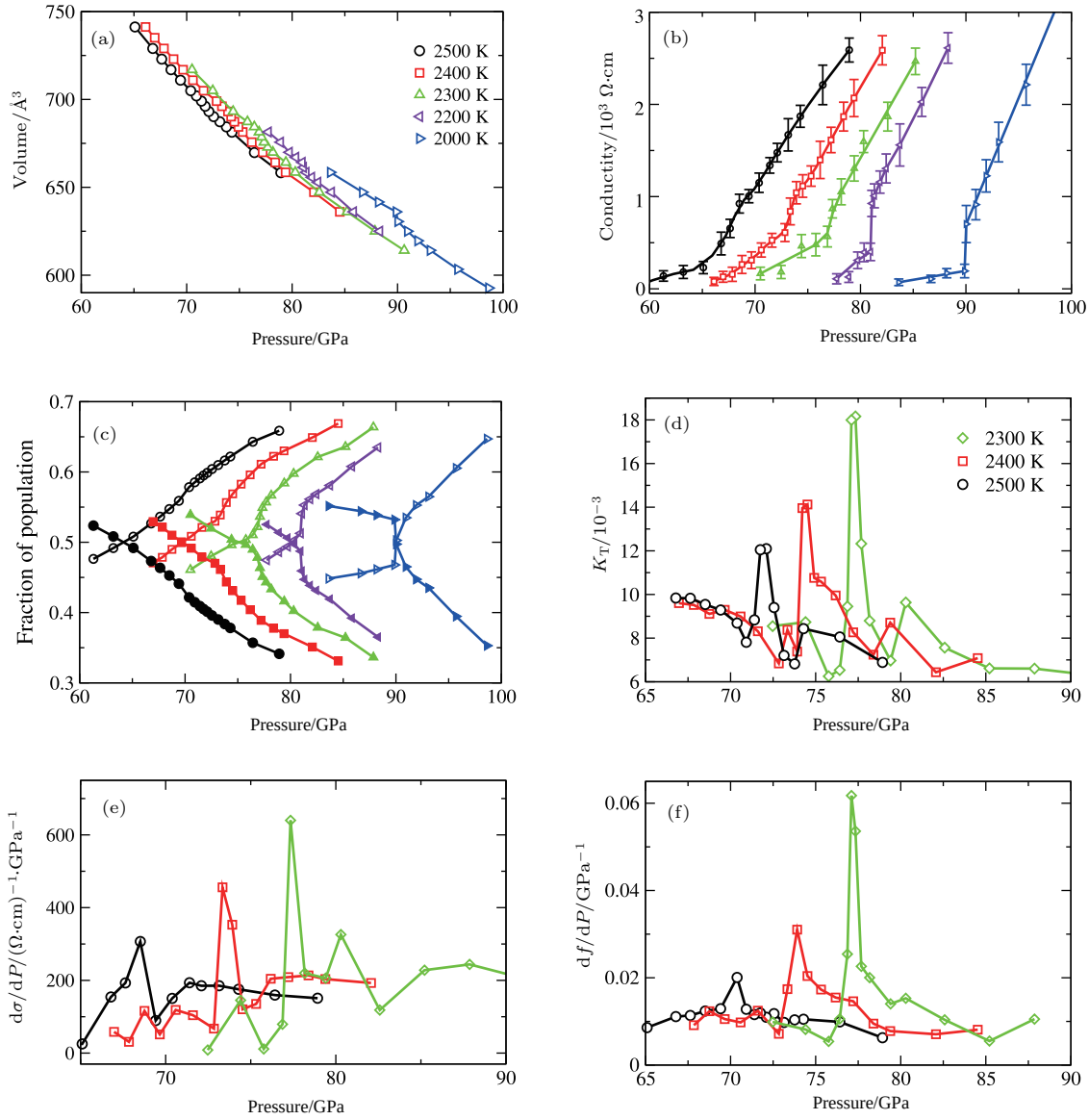


图4 氢的热力学量和结构参量及其响应函数随压强的变化 (a) 体积, (b) 电导率, (c) 局域结构(氢分子的解离程度)在不同温度下随压强变化的趋势; (d) 等温压缩系数κ_T, (e) 直流电导率关于压强的导数$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}P$, (f) 局域结构关于压强的导数$\mathrm{d}f/\mathrm{d}P$沿着等温线的变化示意图[18]

Fig. 4. Thermodynamic properties and their response functions of hydrogen as function of pressure: properties such as volume (a), conductivity (b) and fraction of molecular hydrogen population (c) as a function of pressure, and response functions with respect to pressure along constant temperatures, such as isothermal compressibility κ_T (d), the derivative of the electronic conductivity $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}P$ (e), and the change in hydrogen molecular dissociation coefficient $\mathrm{d}f/\mathrm{d}P$ (f)[18].

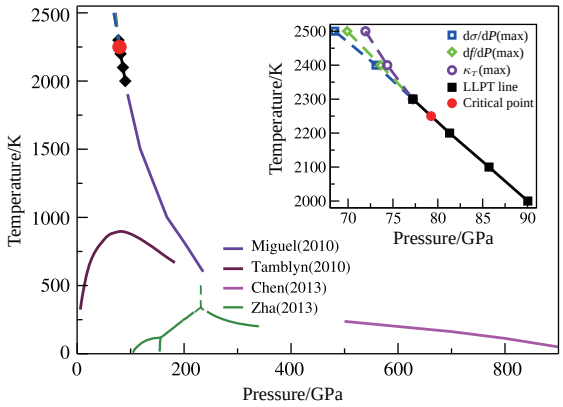


图 5 液态氢的 P-T 相图 如插图所示, 不同响应函数的极值线 κ_T(max) (空心圆), $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}P$(max)(空心方块), $\mathrm{d}f/\mathrm{d}P$(max)(空心菱形) 轨迹不同, 这些轨迹的差异随着温度逐渐趋向于液体-液体相变临界点 (红色实心圆) 而逐渐变小, 直至消失; 在临界点以下响应函数在通过一级液体-液体相变点 (黑色实心方块) 时会发散 [18]

Fig. 5. The P-T phase diagram of liquid hydrogen. As shown in the inset, the loci of different response function maxima, κ_T(max) (open circle), $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}P$(max) (open square), $\mathrm{d}f/\mathrm{d}P$(max) (open diamond), are different. Such differences become smaller and disappear as the liquid-liquid critical point (filled circle) is approached from the supercritical region. Below the LLCP, the response functions diverge as the first-order LLPT line (filled square) is crossed[18].

3 液态镓的液体-液体相变与反常现象

镓位于元素周期表第四周期的第 IIIA 族, 是一种少见的低熔点、高沸点金属, 熔点为 29.76 °C, 沸点为 2403 °C, 被称为“液态金属”. 常压下固态镓在熔化时密度反常增加, 具有与水类似的反常现象. 实验上主要通过中子散射、X 射线吸收谱等手段 [53,54] 分析液态镓的结构随压强温度的变化趋势. 2006 年, Tien 等 [55] 通过核磁共振谱方法在受限体系中观察到液态镓中存在两个分立的峰, 分别位于 260 K 和 220 K, 说明受限的液体镓存在两种结构. Carvajal Jara 等 [33] 通过分子动力学模拟发现镓中存在 LDL 和 HDL 两种液态, 并且通过升压降压回路磁滞现象的消失预测了液体-液体相变临界点的位置 ($P = -2.5$ GPa, $T = 450$ K). Cajahuaringa 等 [56] 研究了液态镓的动力学性质, 他们通过分析系统的均方位移和自散射函数发现系统在液体-液体相变发生前存在明显的动力学不均匀性, 并且发现两种液态的动力学差别很大, 高密度态的扩散率比低密度态的大 1—2 个数量级.

3.1 液体镓的密度反常

Tien 等 [55] 的实验和 Carvaajal Jara 等 [33] 的模拟计算都说明镓中存在一级液体-液体相变. 李任重等 [40] 近期的工作则关注具有液体- 液体相变的镓是否也具有类似于水的反常特性, 他们用分子动力学模拟研究了液态镓的热力学、动力学、结构等性质, 及其与液体-液体相变的关联. 图 6 是镓的相图 [40], 李任重等发现随着温度的降低, 相图中出现等密度线相交的区域. 在这些等密度线的交点, 压强和温度相同但存在两种不同的密度, 即在某一压强温度下存在两种不同的液体. 这说明液态镓存在液体-液体相变, 且其液体-液体共存线为负斜率, 与水的液体-液体共存线类似.

镓也存在类似于水的密度反常现象. 根据一般的热力学关系,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{3}$$

麦克斯韦关系有 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\kappa_T$, κ_T 代表等温压缩系数, 因此,

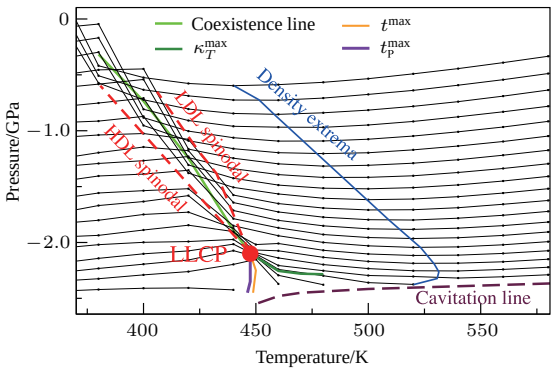


图 6 镓的相图 旋结线用红色虚线表示, 气液旋结线用紫色虚线表示, 共存线用绿色线表示, 密度极大值轨迹用蓝色线表示; 液体-液体临界点作为共存线的终点, 用红色圆点表示; 三条响应函数极值线, 定压比热容 $C_p^{\max}$、等温压缩系数 $\kappa_T^{\max}$、平移序参量对温度的导数 $(\mathrm{d}t/\mathrm{d}T)^{\max}$, 分别用紫色、深绿色、橘色表示 [40]

Fig. 6. The phase diagram of gallium. The LLCP is located as the terminal point of coexistence line. The thermodynamic anomaly, specific heat maximum $C_p^{\max}$ (purple line), the compressibility maximum $\kappa_T^{\max}$ (dark green), and the response function maximum of the translational order parameter $(\mathrm{d}t/\mathrm{d}T)^{\max}$ (orange line). The spinodal lines (red line), the cavitation line (purple line), the coexistence line (green line), and the temperature of density extrema are also presented [40].

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v . \tag{4}$$

因为体系的等温压缩系数始终为正(液体在压缩时体积会变小), 而密度极值定义为$(\partial V/\partial T)_p = 0$, 因此推导后可以等价为$(\partial P/\partial T)_v = 0$, 也就是在压强-温度相图中的等密度线极值处, 如图6所示. 密度极值的轨迹包围的区域就是密度反常区域, 在这个区域内沿着等压线升温, 系统的体积反而会下降(违背热胀冷缩现象).

3.2 液体镓的动力学和结构反常

李任重等[40]还研究了液态镓的动力学反常和结构反常. 他们发现液态镓的扩散系数在某一相区间内反常地随着密度的增大而增大, 如图7(a)所示. 这种扩散反常现象与水和类水物质中观察到的现象类似[30,50]. 此外, 他们还通过定义平移对称性的序参量t, $t \equiv \int_0^{r_c} |g(r)-1|\mathrm{d}r$, 研究了结构特性, 其中$g(r)$是体系的对关联函数. 参量$t$越大, 体系越有序. 他们发现当密度增加时液态镓的平移序参量会先下降再上升, 如图7(b)所示, 说明系统的有序度先下降再升高. 然而, 一般液体的有序度会随体系压缩而单调地增加, 因此液态镓中存在结构反常区域, 而且与SPC/E模型下的水结论类似[57].

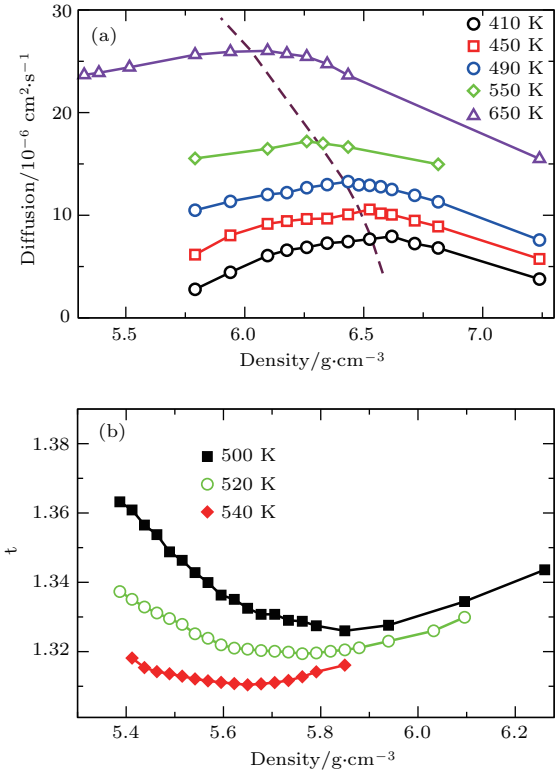


图7 不同温度下扩散系数和平移序参量随密度的变化趋势示意图 (a) 扩散系数有极大值, 代表存在动力学反常区间; (b) 平移序参量有极小值, 代表存在结构反常区间[40].

Fig. 7. The diffusion coefficient and the translational order parameter along isotherms as a function of density: (a) Diffusivity anomaly; (b) structural anomaly[40].

3.3 液体镓的热力学反常

李任重等[40]又进一步研究了液体-液体超临界区内临界点附近的热力学特性. 如图8所示, 体系的焓H、密度ρ等状态参量在超临界区沿着等压线或者等温线单调地连续变化, 但是其响应函数, 如定压比热容$C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$、等温压缩系数$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_T$等, 对温度的导数会出现极大值, 且越接近临界点极值越大. 不同响应函数极值点的连线在液体-液体临界点附近逐渐汇聚成Widom线, 并终止于临界点. 镓的这一超临界现象与液态氢-原子氢的液体-液体临界点附近的超临界现象以及类水物质中的超临界现象类似[18,49,50].

简而言之, 镓具有类似于水的负斜率液体-液体相变共存线, 也存在着密度反常、扩散率反常、热力学反常、结构反常等, 这些特性和被预测有液体-液体相变的一系列材料[1,2,6,58]一致.

4 总结与展望

主要介绍了具有液体-液体相变的一类材料及其反常特性, 包括高温高压下氢的液体-液体相变及其超临界现象, 镓的反常特性及其与液体-液体相变的关联等. 李任重等[18,40]的研究发现高压下氢存在分子液态氢到原子液态氢的一级相变, 在超临界区存在热力学反常现象, 同时也具有与水类似的密度反常和负斜率液体-液体相变共存线; 第III主族的单质镓存在液体-液体相变, 也具有与水类似的密度、热力学、动力学、结构等反常现象. 这些材料的化学性质完全不同, 却具有类似的反常物理特性, 说明反常现象的根源与液体-液体相变密切相关.

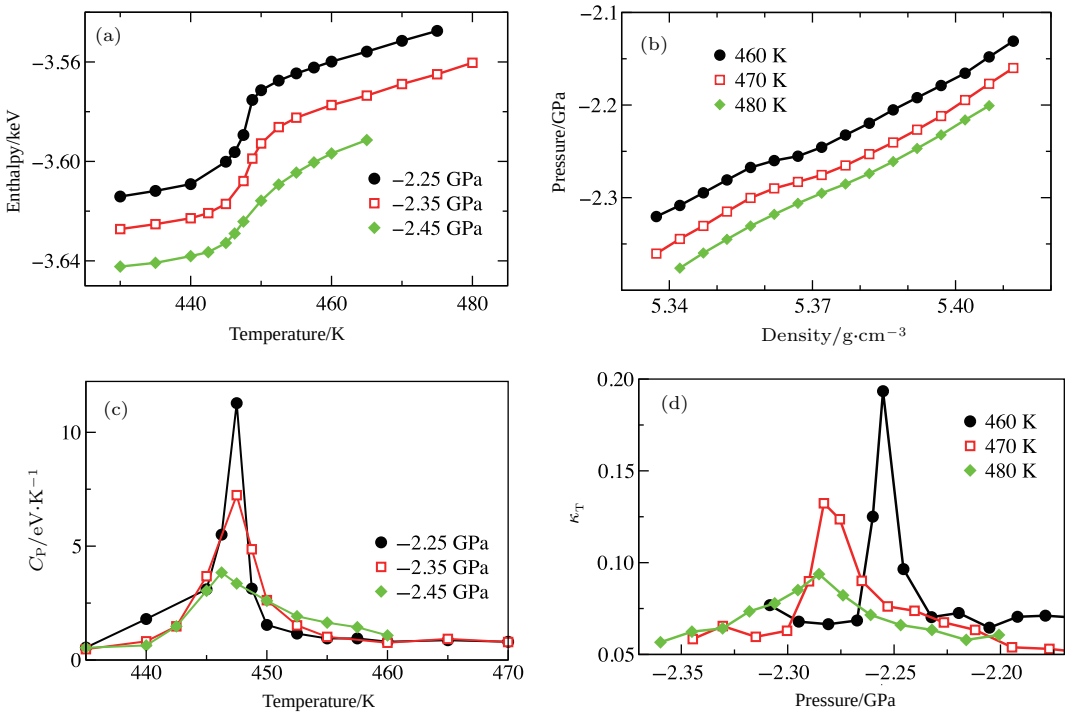


图 8 在液体-液体临界点以外的超临界区, 镓的状态函数和响应函数示意图 (a) 焓 H; (b) 密度 ρ; (c) 定压比热容 $C_p=\left(\dfrac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$; (d) 等温压缩系数 $\kappa_T=-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\Delta V}{\Delta P}\right)_T$ [40]

Fig. 8. State function and response function beyond the LLCP in supercritical region: (a) Enthalpy H; (b) density ρ; (c) C_p; (d) κ_T [40].

简要地探讨了多种复杂液体的热力学、动力学、结构的反常行为及其原因, 发现一类材料在宏观物理性质上展现出类似水的反常特性, 很可能与液体-液体相变密切关联. 这些研究对进一步理解复杂液体的性质及其应用具有重要的参考意义, 也为实验的解释和预测提供了一定的理论基础.

参考文献

[1] Speedy R J, Angell C A 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 851
[2] Angel C A, Shuppert J, Tucker J C 1973 *J. Phys. Chem.* **77** 3092
[3] Debenedetti P G 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** R1669
[4] Angell C A, Sichina W J, Oguni M 1981 *Tech. Report*
[5] Angell C A 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 559
[6] Kumar P, Stanley H E 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 14269
[7] Sato H, Watanabe K, Levelt Sengers J M H, Gallagher J S, Hill P G, Straub J, Wagner W 1991 *J. Phys. Chem. Ref. data* **20** 1023
[8] Conde O, Teixeira J, Papon P 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3747
[9] Kanno H, Angell C A 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 4008
[10] Errington J R, Debenedetti P G 2001 *Nature* **409** 318
[11] Ball P 2008 *Nature* **452** 291
[12] Sastry S, Debenedetti P G, Sciortino F, Stanley H E 1996 *Phys. Rev. E* **53** 6144
[13] Angell C A 2008 *Science* **319** 582
[14] Poole P H, Sciortino F, Essmann U, Stanley H E 1992 *Nature* **360** 324
[15] Sastry S, Angell C A 2003 *Nat. Mater.* **2** 739
[16] Saika-Voivod I, Sciortino F, Poole P H 2000 *Phys. Rev. E* **63** 11202
[17] Morales M A, McMahon J M, Pierleoni C, Ceperley D M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 65702
[18] Li R, Chen J, Li X, Wang E, Xu L 2015 *New J. Phys.* **17**
[19] Liu Y, Panagiotopoulos A Z, Debenedetti P G 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 9473
[20] Poole P H, Saikavoivod I, Sciortino F 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** L431
[21] Harrington S, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7443
[22] Yamada M, Mossa S, Stanley H E, Sciortino F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 195701
[23] Brovchenko I, Geiger A, Oleinikova A 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 44515
[24] Sciortino F, La N E, Tartaglia P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 155701
[25] Mishima O, Stanley H E 1998 *Nature* **392** 164
[26] Glosli J N, Ree F H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4659
[27] Mukherjee G D, Boehler R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 225701
[28] Boates B, Bonev S A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 15701
[29] Morales M A, Pierleoni C, Schwegler E, Ceperley D M 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 12799

[30] Vasisht V V, Mathew J, Sengupta S, Sastry S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 124501
[31] Vasisht V V, Saw S, Sastry S 2011 *Nat. Phys.* **7** 549
[32] Katayama Y, Mizutani T, Utsumi W, Shimomura O, Yamakata M, Funakoshi K 2000 *Nature* **403** 170
[33] Carvajal Jara D A, Fontana M M, Antonelli A, De K M 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 221101
[34] Bhat M, Molinero V, Soignard E, Solomon V, Sastry S, Yarger J, Angell C 2007 *Nature* **38** 787
[35] Brazhkin V V, Popova S V, Voloshin R N 1999 *Phys. B: Condens. Matter* **265** 64
[36] Cadien A, Hu Q Y, Meng Y, Cheng Y Q, Chen M W, Shu J F, Mao H K, Sheng H W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 125503
[37] Greaves G N, Wilding M C, Fearn S, Langstaff D, Kargl F, Cox S, Van Q V, Majérus O, Benmore C J, Weber R, Matin C M, Hennet L 2008 *Science* **322** 566
[38] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 192
[39] Zeng Q S, Ding Y, Mao W L, Yang W, Sinogeikin S V, Shu J, Mao H K, Jiang J Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 105702
[40] Li R, Sun G, Xu L 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 54506
[41] Shell M S, Debenedetti P G, Panagiotopoulos A Z 2002 *Phys. Rev. E* **66** 11202
[42] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860
[43] Fortov V E, Ilkaev R I, Arinin V A, Burtzev V V, Golubev V A, Iosilevskiy I L, Khrustalev V V, Mikhailov A L, Mochalov M A, Ternovoi V Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 185001
[44] Delaney K T, Pierleoni C, Ceperley D M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 235702
[45] Holst B, Redmer R, Desjarlais M P 2008 *Phys. Rev. B* **77**
[46] Scandolo S 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 3051
[47] Bonev S A, Militzer B, Galli G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 1985
[48] Pierleoni C, Morales M A, Rillo G, Holzmann M, Ceperley D M 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 4953
[49] Xu L, Kumar P, Buldyrev S V, Chen S H, Poole P H, Sciortino F, Stanley H E 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558
[50] Xu L, Buldyrev S V, Angell C A, Stanley H E 2006 *Phys. Rev. E* **74** 31108
[51] Liu L, Chen S H, Faraone A, Yen C W, Mou C Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **97** 716
[52] Rose M C, Cohen R E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 187604
[53] Comez L, Cicco A Di, Itie J P, Polian A 2001 *Phys. Rev. B* **65** 853
[54] Wei S, Oyanagi H, Liu W, Hu T, Yin S, Bian G 2000 *J. Non. Cryst. Solids* **275** 160
[55] Tien C, Charnaya E V, Wang W, Kumzerov Y A, Michel D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 24116
[56] Cajahuaringa S, de Koning M, Antonelli A 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 64513
[57] Yan Z, Buldyrev S V, Kumar P, Giovambattista N, Debenedetti P G, Stanley H E 2007 *Phys. Rev. E* **76** 51201
[58] Corsetti F, Artacho E, Soler J M, Alexandre S S, Fernandezserra M V 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 194502

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Liquid-liquid phase transition and anomalous properties*

Li Ren-Zhong[1)] Wu Zhen-Wei[1)] Xu Li-Mei[1)2)†]

1) (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China*)

(Received 26 June 2017; revised manuscript received 16 August 2017)

Abstract

In most of liquids, densities increase as temperature decreases. However, the densities of water and water-like liquids, such as silicon and germanium, are anomalous, which increase as temperature increases. Such substances also show other anomalous behaviors, such as diffusivity anomalies (diffusivities increase as density increases), and thermodynamic anomalies (the fluctuations increase as temperature decreases). The chemical properties of these materials are very different from each other, but they all share similar physical properties. Further studies indicate that most of them have two distinct liquid states, i.e., a low-density liquid and a high-density liquid, and a first order liquid-liquid phase transition (LLPT) between these two liquids. We mainly discuss the anomalous properties of materials each of which has a predicted LLPT and their relations with anomalous behaviors (thermodynamic, dynamic and structural) as those of water and water-like liquids, such as hydrogen and gallium. In particular, we discuss the supercritical phenomenon of the liquid-liquid phase transition of hydrogen, as well as the liquid-liquid phase transition of gallium and its relation with the thermodynamic, dynamic, and structural anomalies. It is found that the liquid hydrogen and gallium both have the LLPT and share similar anomalous behaviors as water and water-like liquids, such as density anomaly, dynamics anomaly, thermodynamic anomaly Since the chemical properties of these materials are very different from those of others having the LLPT, the anomalous behaviors may be common features for substances predicted to have the LLPT.

Keywords: liquid-liquid phase transition, supercritical phenomenon, anomalous behaviors, Widom line

PACS: 64.70.Ja, 64.30.–t, 64.10.+h, 64.60.F– **DOI:** 10.7498/aps.66.176410

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856801), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11525520), and the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 2017M610687).

† Corresponding author. E-mail: limei.xu@pku.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属塑料的研究进展

张博　汪卫华

Research progress of metallic plastic

Zhang Bo　Wang Wei-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 176411 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.176411
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176411
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

金属玻璃的键态特征与塑性起源
Bonding nature and the origin of ductility of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176402

非晶中结构遗传性及描述
The inherited structure of amorphous matter
物理学报.2017, 66(17): 176405　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

哈斯勒合金Ni-Fe-Mn-In的马氏体相变与磁特性研究
Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy
物理学报.2015, 64(6): 066402　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066402

铈低压冲击相变数值模拟研究
Numerical study of shock-induced phase transformation of cerium under low pressure
物理学报.2012, 61(20): 206401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206401

$Ca_{70}Mg_{30}$金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究
Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $Ca_{70}Mg_{30}$ metallic glass
物理学报.2012, 61(13): 136401　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401

专辑: 非晶物理研究进展

金属塑料的研究进展*

张博[1)†] 汪卫华[2)‡]

1) (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

2) (中科院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 7 月 4 日收到; 2017 年 7 月 16 日收到修改稿)

金属塑料是我国学者发现和命名的新材料. 本文重点阐述金属塑料这类材料是如何发现的以及这类材料的设计思想与规则; 总结了从金属塑料材料成分、典型材料的微观结构与物理化学特性等方面的最新研究成果; 对于金属塑料类材料的潜在应用前景做了展望与分析.

关键词: 金属塑料, 设计思想与规则, 材料成分, 物理化学特性

PACS: 64.70.kd, 64.70.pe, 66.70.Hk, 81.05.Kf **DOI:** 10.7498/aps.66.176411

1 引 言

金属和塑料这两类材料在人们的日常生活中已广泛使用, 人们对其性能基本熟悉. 通常, 金属具有比较高的熔点和优良的力学性能, 比如机械强度高和可锻性能好等. 人类在很早以前就使用了金属材料, 至少可以追溯到人类文明有记载的青铜器时代, 那时人们就开始使用青铜器来制作器皿和工具[1]. 到了19世纪, 因为钢铁的大规模使用, 人类开启了第一次工业革命的序幕[2]. 在这之前, 人类文明记载的还有铁器时代[3]. 这些都说明金属材料在人类历史进程中所发挥的重要作用. 和更早时期的石器相比, 青铜器和铁器无疑是更加先进的材料. 之所以青铜器和铁器能够取代石器, 其中一个显著的原因就是它们具有比石器优越的成型和加工性能. 青铜器和铁器可以通过铸造的方法成型, 也可以采用锻造的方法加工成型, 这就是古代的青铜和铁的冶炼技术[4]. 稍早些年, 在农村和乡下的传统打铁铺里, 常常能见到铁匠师傅们抡起锤子捶打烧红的铁块制作不同形状的工具的情形. 目前, 虽然这种传统的手工打铁的方式已经几乎没有了, 但是基于同样的加工变形原理的现代锻造工艺和技术却已成为现代制造业不可或缺的重要加工成型技术之一[5].

和金属相比, 塑料仅仅是20世纪初开始兴起的新型材料[6], 其软化点低, 机械强度也低, 但是变形和加工能力非常好, 这也正是塑料这一名称产生的重要原因. 塑料其实就是一类聚合物玻璃材料, 其软化点也就是玻璃转变温度$T_{\rm g}$[7]. 由于聚合物玻璃的$T_{\rm g}$通常在室温附近, 有的甚至低于室温, 因此, 塑料具有在室温附近的优异塑性变形能力. 变形温度低以及变形能力强, 使得塑料在发明以后就在人们的日常生活中迅速得以广泛应用. 从20世纪以来, 塑料制品已经在工业应用和人们的日常生活中无处不在, 正在发挥越来越重要的作用.

不难看出, 除了材料自身独特的物理化学性能外, 材料的加工和变形性质决定着材料的命运, 甚至在一定程度上推动和决定了人类的发展和文明的进步. 具有优异的性能, 同时如果还兼有优异的变形加工性能, 这样的材料一定是材料家族的宠

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856800)、国家重点研发计划重点专项 (批准号: 2016YFB0300500)、国家自然科学基金 (批准号: 51322103, 51571079) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: JZ2016HGPB0671) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bo.zhang@hfut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: whw@aphy.iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

儿. 不过, 一般情况下, 鱼和熊掌不可兼得. 比如, 金属和塑料就是两类性能上相差很大(近乎矛盾)的材料: 金属强度比塑料高很多, 但是加工性能远比塑料差. 因此, 有没有可能开发出一种既有金属的强度、又具有塑料那样优异加工性能的材料呢? 2005年5月, 中国科学院物理研究所的汪卫华团队在《Phys. Rev. Lett.》上报道了一种全新的金属材料[8], 这种材料具有和铝镁合金一样的室温强度, 但是当温度升高到开水温度, 它就像塑料一样展现出令人惊奇的拉伸、压缩、弯曲、压印等各种加工变形行为. 正是因为兼有一般金属的性质和塑料一样的优异加工性能, 这种材料被称之为"金属塑料". 金属塑料材料曝光后, 英国《Nature》杂志以"变软" (going soft) 为标题在"研究亮点"(highlight) 栏目里报道了这一研究成果[9]. 同时, 美国《Phys. Rev. Focus》杂志也专题报道了金属塑料材料[10]. 这项研究成果还入选了2005 年中国基础研究十大进展, 以及中国稀土科技十大新闻. 鉴于这项工作的重要意义以及创新价值,《物理》杂志邀请我们撰写了以"金属塑料的发明"为标题的中文科普文章[11]. 回顾这段经历, 至今已经12年过去了. 目前, 金属塑料作为一类新型材料已经获得了进一步的发展, 多个合金体系都发现了金属塑料材料. 同时, 关于金属塑料材料的结构和性能研究也获得了新的研究进展. 因此, 有必要将金属塑料的发现和设计原则、合金成分、结构、性能以及潜在应用等新成果进行系统的总结, 希望有助于拓展我们的研究思路, 提高研究水平, 进而开发出更多新的材料, 甚至提出更有创新价值的新材料概念, 为科技发展和人们生活提供智力帮助.

2 金属塑料材料的设计思想与规则

金属塑料材料的发现和非晶合金材料密切相关. 非晶合金也称为金属玻璃, 是20世纪60年代初才出现的材料[12]. 在20世纪80年代末以前, 由于玻璃形成能力太低, 人们制备的金属玻璃大多数都是薄带状样品, 厚度限制在几十到上百微米的范围. 20世纪80年代末以来, 在日本东北大学金属研究所Inoue[13] 和美国加州理工大学Johnson[14] 两位著名教授的推动下, 块体非晶合金获得了蓬勃发展, 开发出了一系列大块非晶合金新成分体系, 包括Mg基[13]、Zr基[14−16]、Cu基[17] 和Fe基[18] 等非晶形成体系. 非晶合金在多方面具有其相应晶态合金所不具备的优异的力学、物理化学等特性, 因而成为科学家和工业界都高度关注的研究对象. 比如, Mg基大块非晶合金的抗拉强度在室温高达600—800 MPa以上[19]. Zr基大块非晶合金具有高抗拉强度(超过1.6 GPa)、高弹性性能和高冲击断裂性能[16]. 物理性能方面, Fe基非晶合金材料具有优异的软磁性能、低的矫顽力以及高的磁导率[20,21]. 中国科学院物理研究所也研制出了一系列的稀土基[8,22−26] 和CuZr二元体系[27]、Ta基[28]、YbCa基等[29] 非晶体系. 值得指出的是, Johnson等在开发了ZrTiCuNiBe 块体非晶后, 立即成立了"液态金属公司(Liquidmetal® Technologies)", 以此来推动非晶合金(金属玻璃)材料的工程应用和市场化[30]. 目前块体非晶合金已经在通讯产品(手机)、体育用品、航空航天、国防等领域取得了进展, 开始进入市场化的关键阶段[31]. 目前, 国内也已经有若干上市公司从事块体非晶合金的产品研发和装备生产.

块体非晶合金(块体金属玻璃)除了具有优良的力学、物理化学等性能外, 它还具有一个非常独特的性能, 即在温度升高时, 它会进入一个新的形态, 即过冷液体状态. 一般玻璃态物质(非晶态物质)在温度足够高时, 会发生由非晶态向过冷液体的转变, 即通常所说的玻璃化转变. 因此, 块体非晶由于具有高的稳定性, 一般都有比较宽的过冷液体区间. 过冷液体区间的宽度定义为晶化温度(T_x)和玻璃转变温度($T_{\rm g}$)之间的差值$\Delta T_x(=T_x-T_{\rm g})$. 块体金属玻璃一般具有较宽的$\Delta T_x$, 通常达到50 K以上. 利用过冷液相区的黏流态特性, 可以通过模锻和挤压等塑性成型技术将块体金属玻璃加工成精密零件[32]. 因此, 块体非晶合金天生就是一个看似矛盾而又奇特的材料. 一方面, 在室温下或者在低于$T_{\rm g}$以下, 它具有比一般金属材料还要高的机械强度; 另一方面, 加热进入过冷液体区间后, 它又变得像黏性流体一样拥有很好的变形能力. 块体非晶合金具有良好的过冷液体区间的变形性能, 这点从非晶态材料的角度不难理解. 人类早在1000多年前就掌握了吹玻璃的工艺, 这正是将玻璃加热到高温下的过冷液体区间(利用其黏度低、流动性好的特性)进行塑性变形的工艺. 图1所示为大连一家玻璃艺术品有限公司的师傅们吹玻璃制品的照片[33], 生动地反映了玻璃在$T_{\rm g}$ (俗称软化点)以上

的优异成形能力. 聚合物玻璃同样具有非常优异的变形性能, 它还有一个更加常用的名称——塑料. 图 2 比较了几种不同类型的玻璃材料的 T_g 与强度之间的关系 [34]. 聚合物塑料就是一类低 T_g 的非晶材料, 其 T_g 点通常在室温附近, 有的甚至低于室温. 和塑料相比, 大多数的块体金属玻璃的 T_g 都很高 (一般都在 300—600 °C 的范围), 略低于普通玻璃如窗户玻璃 (T_g 为 700 °C 左右). 石英玻璃的 T_g 是目前所有玻璃材料中最高的. 显然, T_g 是玻璃材料的最重要的性能参数和指标之一, 它除了和材料的强度有关, 还直接决定了玻璃材料的使用温度以及变形温度.

图 1 大连某玻璃艺术品有限公司的师傅们在吹制玻璃制品 [33]

Fig. 1. Workers are blowing glass products[33].

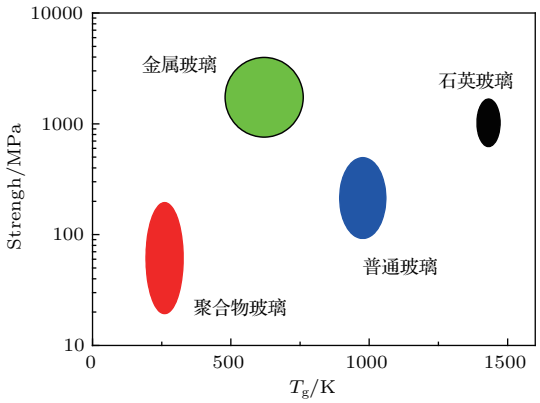


图 2 不同玻璃的 T_g 与强度的关系 [34]

Fig. 2. Correlation between T_g and strength in different glasses [34].

进一步考察金属玻璃与聚合物塑料的 T_g 和强度 (如图 3 所示), 不难发现, 典型的块体金属玻璃比如 Mg 基 [35,36]、CuZr 基 [37,38]、Fe 基 [39]、Ti 基 [40]、LaAl 基 [41]、Pd 基 [42]、Co 基等 [43,44] 都具有比聚合物塑料更高的 T_g 和强度. 如图 3 所示, 在聚合物塑料和块体金属玻璃之间存在一个隔开的区间. 这正是金属塑料材料最初的设计思想, 即开发位于这个独特区间的非晶合金新材料, 这种材料具有和塑料一样低的 T_g, 同时也具有典型的金属材料的高强度.

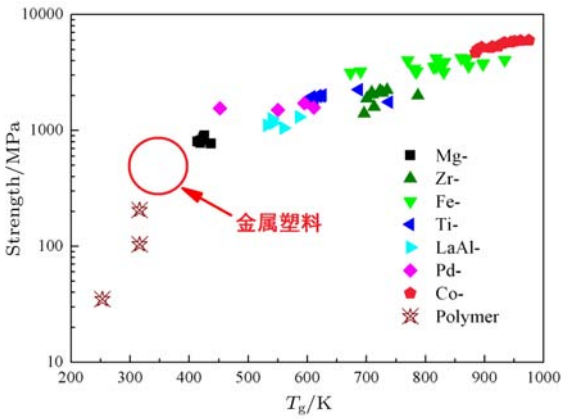


图 3 金属玻璃和聚合物玻璃的 T_g 与强度的关系

Fig. 3. Correlation between T_g and strength in different metallic glasses and polymers.

基于这样的金属塑料材料设计思想, 结合在非晶合金中 T_g 与非晶合金弹性模量之间关系 [45] 以及非晶合金弹性模量与非晶合金组成元素模量之间的关系 [45,46] (非晶合金弹性模量与非晶合金组成元素模量之间的关系, 也被称为非晶弹性模量规则), 通过寻找低弹性模量的基体金属组元 (一般要求其杨氏模量低于 40 GPa), 首先在 Ce 基体系中成功地制备了当时 T_g 最低的 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金 (T_g = 68 °C) [8]. 图 4 为 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 非晶合金的示差扫描热量 (DSC) 曲线. 详细的 Ce 基块体非晶合成与实验探索过程可参考文献 [34], 这里不再赘述. $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 块体非晶合金的 T_g 接近室温, 低于开水温度, 和许多聚合物塑料的 T_g 差不多. 并且, 它还具有很宽的过冷区间 (达到 80 K), 可以在开水中轻易地进行拉伸、压缩、弯曲、压印等各种塑性变形. 图 5 所示为采用这种材料在开水中压印出来的中国科学院物理研究所所徽和太极八卦图案. Ce 基非晶正好位于图 3 所示的金属塑料材料区间. 由于它具有和塑料玻璃一样低的 T_g 以及和塑料类似的优异变形能力, Ce 基块体非晶合金被称之为金属塑料 [8], 它是第一个被发现的金属塑料材料.

此后, 在类似的设计思想和规则的指导下, 发现了一系列新的金属塑料材料, 其中包括 CeLa 基 [47]、CaLi 基 [48]、Yb 基 [49]、Sr 基 [50]、Zn 基 [51] 和 CeGa 基 [52] 等非晶合金材料, 它们都具有低的 T_g 和优良的低温加工变形能力.

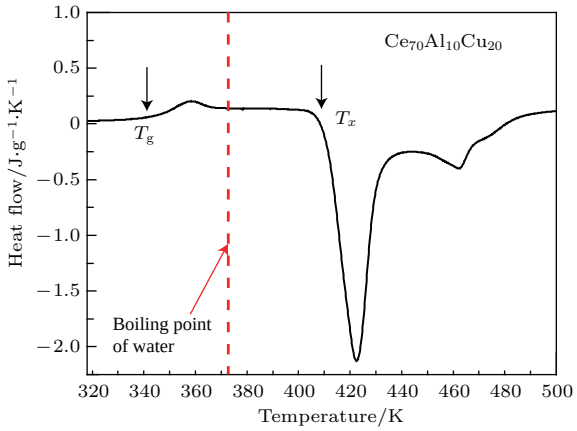


图 4 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 金属塑料的 DSC 曲线

Fig. 4. DSC curve of $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ metallic plastic.

(a) (b)

图 5 Ce 基金属塑料在开水中压印的中国科学院物理研究所所徽 (a) 和太极八卦图 (b) [34]

Fig. 5. Badge of the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (a) and the Chinese traditional Eight Diagrams (b) made by Ce-based metallic plastic [34].

3 金属塑料成分与合成

如前所述, 已经在多个非晶合金体系中发现了金属塑料材料. 本文以 Ce 基金属塑料为例详细介绍合金成分 (包括微量元素效应) 和元素纯度对材料合成的影响, 并列出了其他已经发现的金属塑料材料的成分, 给出了简单介绍. 其合成原理和制备技术与 Ce 基金属塑料类似.

$Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 是一个典型的 Ce 基非晶金属塑料的成分, 其代号为 MP001 [53]. 通过微量元素添加, 比如添加 Nb, Fe, Co, Ni 等其他常用过渡族元素, 能够显著提高其非晶形成能力 [8,53,54]. 对其他元素的添加也进行了分析研究, 比如 Zr, Y, Zn, Bi, Mg, Sn, Si, C, B 等, 这些元素添加效果不如 Nb, Fe, Co, Ni 元素显著, 基本上都降低了非晶形成能力 [53]. 另外, 除了 Ce-Al-Cu 外, 对其他的三元合金体系 Ce-Al-Co [53] 和 Ce-Al-Ni [53] 以及混合稀土基的 *MM*-Al-Cu [55] 非晶体系的形成能力也进行了研究. 最近, 在原来 Ce-Al-Cu 三元体系的基础上, 我们设计开发了 Ce-Ga-Cu 三元非晶体系 [52]. 主要考虑 Ga 元素和 Al 元素具有相似的化学性质, 预期能够在 Ce-Ga-Cu 体系中获得好的非晶形成能力. 结果表明, 在合成的 $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$ ($4 \leqslant x \leqslant 15$) 合金中, 临界非晶形成能力尺寸 D_c 从 2 到 10 mm 之间变化, 比 Ce-Al-Cu 体系的非晶形成能力好. 不过与 Ce-Al-Cu 体系相比, Ce-Ga-Cu 非晶体系的 T_g 升高了约 10—20 K. 表 1 总结了已经报道的 Ce 基非晶成分的 T_g, ΔT_x 以及 D_c.

除了以上所述的 Ce 基和混合稀土基金属塑料以外, 还有通过人为调整 CeLa 比例的 CeLa 基金属塑料成分 [47], 如表 1 所列. 在 CeLa 基金属塑料中, 随着 La 的含量增加, T_g 点逐渐增加. 其他体系包括 CaLi 基 [48]、Yb 基 [49]、Sr 基 [50] 和 Zn 基 [51] 金属塑料材料, 其合金成分、T_g、D_c 和 ΔT_x 数据都列于表 1. 不难发现, CaLi 基和 Sr 基金属塑料具有比 Ce 基更低的 T_g, 更加接近于室温. Sr 基金属塑料 T_g 可达 26 °C (299 K), 这也是目前软化点最低的金属塑料材料.

另外, 在 Ce 基非晶合金的制备过程中, 需要特别注意 Ce 元素的纯度问题, 它对非晶的形成能力影响巨大. 我们选取了十块工业纯度的 Ce 锭 (名义纯度为 99.7 wt.%) 和一块高纯度 Ce 锭 (名义纯度 99.9 wt.%), 用 X 射线荧光光谱 (XRF) 方法测试了 Ce 金属的纯度以及用电感耦合高频等离子光谱仪 (ICP) 测量杂质元素的含量 [56]. 图 6 中给出了三种不同纯度的 Ce 制备的名义成分为 $Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$ 的合金的 X 射线衍射 (XRD) 曲线. 从 XRD 曲线可以看出, 随着 Ce 纯度不同, 合金的临界形成尺寸 D_c 从 1 mm 到 20 mm 不等. 采用低纯度的原材料制备出了直径至少为 20 mm 的完全非晶合金, 这是目前尺寸最大的 Ce 基非晶合金. 低纯度铈锭制备的合金的非晶形成能力 (GFA) 总体上要优于高纯度 Ce 锭制备的, 这点和前人在 Zr 基 [57]、Ti 基 [58]、Fe 基 [59] 等非晶合金体系中发现的低纯度原材料会导致玻璃形成能力降低的现象相反. DSC 测试结果也证实不同纯度的 Ce 原材料制备的非晶合金的热力学性质确实存在差异. 原材料纯度不仅对合金的非晶形成能力产生了影响, 还对合金的热力学性质产生了影响. 图 7 所示为合金的临界尺寸 D_c、热力学参数 T_g 和 ΔT_x 随着 Ce 纯度变化的关系, 虚线标出了临界尺寸特征峰的位置.

表 1 Ce-Al-Cu(Co, Ni)[53,54], MM-Al-Cu[55], Ce-Al-Cu-X[53,54] (X 是添加元素), Ce-Ga-Cu[52], CeLa 基[47], CaLi 基[48], Yb 基[49], Sr 基[50] 和 Zn 基[51] 的金属塑料 D_c, T_g 和 ΔT_x

Table 1. D_c, T_g and ΔT_x for the Ce-Al-Cu(Co,Ni)[53,54], MM-Al-Cu[55], Ce-Al-Cu-X[53,54] (X is the addition element), Ce-Ga-Cu[52], CeLa-[47], CaLi-[48], Yb-[49], Sr-[50] and Zn-[51] based amorphous metallic plastics.

Composition	D_c/mm	T_g/K	ΔT_x/K	Composition	D_c/mm	T_g/K	ΔT_x/K
$Ce_{80}Al_{10}Cu_{10}$	<1	—	—	$MM_{70}Al_{10}Cu_{20}$	1	362	26
$Ce_{70}Al_5Cu_{25}$	<1	—	—	$MM_{67.5}Al_{10}Cu_{22.5}$	3	360	52
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$	2	341	67	$MM_{65}Al_{10}Cu_{25}$	2	359	60
$Ce_{70}Al_{15}Cu_{15}$	2	364	42	$MM_{62.5}Al_{10}Cu_{27.5}$	2	372	57
$Ce_{65}Al_{15}Cu_{20}$	2	363	62	$MM_{60}Al_{10}Cu_{30}$	1	373	55
$Ce_{70}Al_{20}Cu_{10}$	<1	—	—	$MM_{67.5}Al_{7.5}Cu_{25}$	2	347	40
$Ce_{60}Al_{20}Cu_{20}$	3	396	48	$Ce_{70}Ga_4Cu_{26}$	3	350	45
$Ce_{55}Al_{25}Cu_{20}$	1	439	40	$Ce_{70}Ga_6Cu_{24}$	10	352	47
$Ce_{40}Al_{40}Cu_{20}$	<1	—	—	$Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$	10	359	60
$Ce_{60}Al_{20}Co_{20}$	1	424	44	$Ce_{70}Ga_{10}Cu_{20}$	10	367	58
$Ce_{70}Al_{10}Ni_{20}$	1	373	26	$Ce_{70}Ga_{11}Cu_{19}$	8	375	47
$Ce_{70}Al_{15}Ni_{15}$	1	368	19	$Ce_{70}Ga_{12}Cu_{18}$	8	386	32
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Fe_2$	5	352	71	$Ce_{70}Ga_{13}Cu_{17}$	3	381	28
$Ce_{69.8}Al_{10}Cu_{20}Co_{0.2}$	8	339	75	$Ce_{70}Ga_{15}Cu_{15}$	2	389	28
$Ce_{69.5}Al_{10}Cu_{20}Co_{0.5}$	10	337	82	$Ce_{70}Ga_{8.5}Cu_{21.5}$	12	360	59
$Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$	10	340	81	$Yb_{70}Zn_{20}Mg_{10}$	1	347	39
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	10	352	67	$Yb_{65}Zn_{20}Mg_{15}$	1	351	42
$Ce_{65}Al_{10}Cu_{20}Co_5$	8	363	51	$Yb_{62.5}Zn_{20}Mg_{17.5}$	2	367	31
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Ni_2$	5	352	69	$Yb_{64}Zn_{20}Mg_{15}Cu_1$	2	357	25
$Ce_{60}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$	1	374	67	$Yb_{69}Zn_{20}Mg_{10}Cu_1$	2	381	36
$Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Nb_1$	10	352	60	$Yb_{65}Zn_{20}Mg_{15}Cu_5$	2	384	35
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Nb_2$	8	345	76	$Yb_{58}Zn_{20}Mg_{15}Cu_7$	2	385	30
$Ce_{67}Al_{10}Cu_{20}Nb_3$	5	355	49	$Yb_{62.5}Zn_{20}Mg_{17.5}Cu_5$	4	381	20
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Y_2$	<1	—	—	$(Ce_{90}La_{10})_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	—	353	69
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Zr_2$	<1	—	—	$(Ce_{70}La_{30})_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	—	358	67
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{19}Zn_1$	1	343	58	$(Ce_{50}La_{50})_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	—	361	57
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{18}Zn_2$	2	345	54	$(Ce_{30}La_{70})_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	—	365	55
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{17}Zn_3$	3	341	71	$(Ce_{10}La_{90})_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$	—	365	37
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{10}Zn_{10}$	<1	—	—	$Ca_{65}Li_{6.46}Mg_{5.54}Zn_{23}$	2	333	40
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{18}Bi_2$	1	348	60	$Ca_{65}Li_{7.54}Mg_{6.46}Zn_{21}$	2	328	32
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{15}Bi_5$	<1	—	—	$Ca_{65}Li_{8.62}Mg_{7.38}Zn_{19}$	2	327	25
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{15}Mg_5$	<1	—	—	$Ca_{65}Li_{9.69}Mg_{8.31}Zn_{17}$	3	320	17
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{15}Sn_5$	<1	—	—	$Ca_{65}Li_{9.96}Mg_{8.54}Zn_{16.5}$	5	317	22
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Si_2$	3	352	61	$Ca_{65}Li_{14.54}Mg_{12.46}Zn_8$	2	308	70
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}C_2$	2	352	54	$Sr_{60}Mg_{18}Zn_{22}$	—	331	43
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}B_2$	2	346	47	$Sr_{60}Li_{11}Mg_9Zn_{20}$	—	299	24
$MM_{80}Al_{15}Cu_5$	<1	—	—	$Sr_{60}Mg_{20}Zn_{15}Cu_5$	—	335	39
$MM_{70}Al_{15}Cu_{15}$	2	373	63	$Sr_{40}Yb_{20}Mg_{20}Zn_{15}Cu_5$	—	336	42
$MM_{65}Al_{15}Cu_{25}$	1	390	62	$Zn_{40}Mg_{11}Ca_{31}Yb_{18}$	—	396	25
$MM_{80}Al_{10}Cu_{10}$	<1	—	—	$Zn_{40}Mg_{11}Ca_{35}Yb_{14}$	—	393	27
$MM_{75}Al_{10}Cu_{15}$	1	378	52				

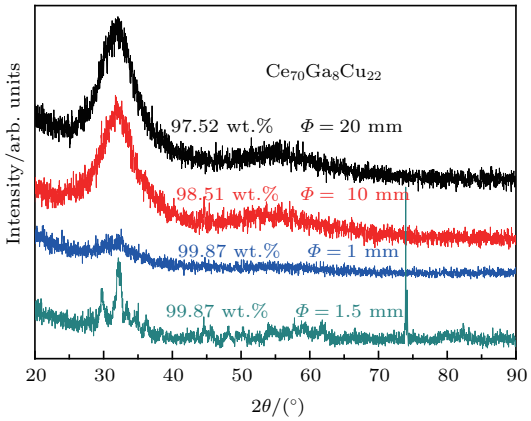


图 6 三个不同纯度 Ce 制备的 $Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$ 合金的 XRD 图谱

Fig. 6. XRD patterns of $Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$ alloys prepared by three different purity Ce ingots.

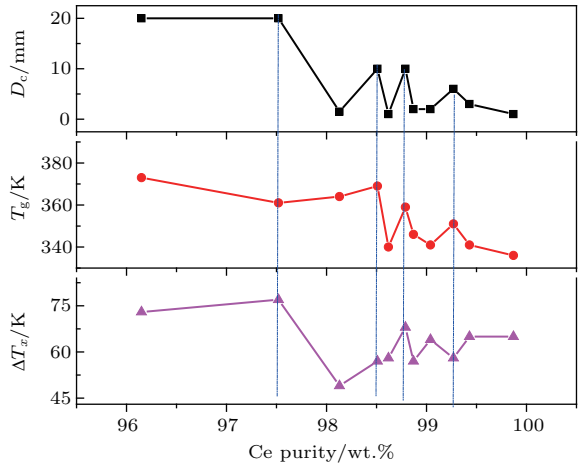


图 7 不同纯度 Ce 制备的 $Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$ 非晶合金的 D_c, T_g 和 ΔT_x 与对应 Ce 的纯度的关系

Fig. 7. Relationships between the Ce purity and the critical diameter D_c, T_g and ΔT_x of the prepared as-cast $Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$ alloy with different Ce ingots.

4 金属塑料的微观结构特征

目前发现的金属塑料材料都是非晶合金材料, 与其他的非晶体系一样, 从样品宏观的 XRD 实验也只能是确定其非晶态的结构特征, 而不能获得更深入的结构信息. 在这些已经发现的金属塑料非晶合金中, 除了 Ce 基以外, 目前还没有比较深入的结构研究和分析. 因此, 以下将主要以 Ce 基非晶金属塑料材料为例来介绍其微观结构研究的结果.

大约 10 年前, 有学者采用核磁共振的方法 [60] 研究了 Co 掺杂的 $Ce_{70-x}Al_{10}Cu_{20}Co_x$ 非晶合金的局域原子结构, 发现添加 Co 能够提高 Al 原子团簇的对称性, 使其排列方式更加接近于正二十面体结构. 这正好解释了为什么 Co 的微量添加能够显著提高其玻璃形成能力, 因为 Co 的添加提高了局域原子排列的密度 [39]. 这项工作同时也说明在 Ce 基非晶中存在着排列紧密的类二十面体的原子团簇结构. 有趣的是, 2017 年, 我们通过正电子湮灭技术, 实验测量了 $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$ $(6 \leqslant x \leqslant 13)$ 非晶合金中的空位结构 [61]. 因为该技术测量的不是直接的原子排列结构, 而是原子排列的空位, 因此许多人采用这个技术来测量非晶合金中的自由体积. 表 2 中给出了 $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$ $(6 \leqslant x \leqslant 13)$ 非晶中随着成分变化的湮灭时间 [40]. 该非晶体系中存在两类湮灭时间 τ_1 和 τ_2, 湮灭时间 $\tau_1 \sim 130$ ps, 且 τ_1 对成分的变化不敏感; 湮灭时间 $\tau_2 \sim 260$ ps, 同样随着成分的改变几乎没有变化. 表 2 还总结了 Ce-Al-Cu-Nb 非晶合金及文献报道过的金属玻璃的正电子湮灭时间, 可以看出大多数非晶体系都只存在一个湮灭时间 τ_2. τ_2 的数值大小处于该金属玻璃主要组成元素单质的无缺陷本征湮灭时间 $\tau_{\text{defect-free}}$ 和单空位缺陷湮灭时间 $\tau_{\text{monovacancy}}$ 之间, 即在 Ce-Ga-Cu 非晶中, $\tau_{\text{Ce-defect-free}} \sim 197$ ps $< \tau_2 \sim 260$ ps $< \tau_{\text{Ce-monovacancy}} \sim 315$ ps, 说明金属玻璃中普遍存在着空位尺寸大小的自由体积. 且 τ_2 的相对强度 I_2 占据着绝大部分, 所以这类自由体积是金属玻璃的本征固有的局域结构特征. Ce-Ga-Cu 与其他金属玻璃体系在湮灭时间上最大的不同是: Ce-Ga-Cu 体系中同时出现 τ_1 和 τ_2 两种湮灭时间, 直观上预示着 Ce-Ga-Cu 体系局域结构存在很大的非均匀性. 如文献 [61] 中所示, 可以观察到 Ga6—Ga13 所有的 $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$ 金属玻璃的多普勒展宽谱均与 Ce 单质的展宽谱相同, 这说明 τ_1 和 τ_2 的湮灭位置周围的化学环境都是 Ce 原子. 最为引人注目的是, τ_1 ~130 ps 远小于面心立方 Ce 单质的无缺陷本征湮灭时间 197 ps, 在理论上小于 $\tau_{\text{defect-free}}$ 的湮灭时间是不可能出现的, 因为面心立方的 Ce 单质的堆积密度是最高的. Ce-Ga-Cu 金属玻璃体系中 τ_1 对应着一种十分密排的异常的局域结构, 推测如果想要得到这种密排的结构, 只有减小 Ce 元素的原子半径. 至于何种原因导致了 τ_1 这种异常的密排结构的出现, 我们通过第一性原理计算机模拟比较了 $Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$ 和 $Ce_{70}Ga_{10}Cu_{20}$ 金属玻璃的电子能态密度图. 如文献 [61] 中所示, Ce-Al-Cu 中 Ce-4f 的电子能态密度明显高于它在 Ce-Ga-Cu 金属玻璃中的能态密度, 说明 Ce-4f 电子在 Ce-Ga-Cu 金属玻璃中更加的非局域化. 从文献

[61] 中可以观察到, Ce-Al-Cu 金属玻璃中 Al-3p 电子轨道和 Ce-4f 及 Ce-5d 电子轨道相互杂化作用很弱; 相反在 Ce-Ga-Cu 金属玻璃中 Ga-4p 电子轨道和 Ce-4f 及 Ce-5d 电子轨道之间有比较强的相互作用, 才使得部分局域态的 Ce-$4f^1$ 转变成非局域态的 Ce-$4f^0$. 换言之, Ga 的化学势与 Ce 原子的相互作用导致部分非局域态的 Ce-$4f^0$ 的出现, 从而使得 Ce—Ce 之间的化学键缩短. 我们的发现和 Singh 等 [62,63] 在 Ce-Al 和 Ce-Al-Ga 金属玻璃中观测结果相似. 这些结果说明在 Ce 基非晶中存在复杂的局域原子排列结构, 原因就是 Ce 原子容易和其他的原子相互作用产生复杂的电子结构.

表 2 $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$, $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Nb_2$ 及其他金属玻璃体系的正电子湮灭时间 τ. 其中 τ_1 为无缺陷的本征湮灭时间 (defect-free region), τ_2 的湮灭位置为空位 (vacancy), τ_3 的湮灭位置为纳米空隙 (nanovoid), τ_4 的湮灭位置为微空隙 (microvoid). I_1, I_2, I_3, I_4 为相应的强度, 同时给出了金属单质 Ce, Ga, Cu, Zr, Ni, Fe 的无缺陷本征湮灭时间和单空位的湮灭时间 [61]

Table 2. Positron lifetimes for the present $Ce_{70}Ga_xCu_{30-x}$ ($6 \leqslant x \leqslant 13$) and $Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Nb_2$ BMGs together with those of various amorphous alloys reported until now. Positron lifetimes τ_1, τ_2, τ_3, and τ_4 are ascribed to annihilation at defect-free region, vacancy, nanovoid, and microvoid, respectively, and I_1, I_2, I_3, and I_4 are their corresponding intensities. For comparison, positron lifetimes at defect-free ($\tau_{\text{defect-free}}$) and monovacancy ($\tau_{\text{monovacancy}}$) for several pure metals are shown as well [61].

金属玻璃	τ_1/ps	I_1/%	τ_2/ps	I_2/%	τ_3/ps	I_3/%	τ_4/ps	I_4/%
	defect free		vacancy		nanovoid		microvoid	
$Ce_{70}Ga_6Cu_{24}$	129.8	16.9	261.0	83.1	—	—	—	—
$Ce_{70}Ga_8Cu_{22}$	130.8	18.3	260.1	81.7	—	—	—	—
$Ce_{70}Ga_{10}Cu_{20}$	129.1	19.2	261.0	80.8	—	—	—	—
$Ce_{70}Ga_{11}Cu_{19}$	130.3	18.4	262.2	81.6	—	—	—	—
$Ce_{70}Ga_{12}Cu_{18}$	128.8	17.4	262.2	82.6	—	—	—	—
$Ce_{70}Ga_{13}Cu_{17}$	129.6	15.8	261.6	84.2	—	—	—	—
$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Nb_2$	—	—	213.0	100	—	—	—	—
$Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$	—	—	173.5	100	—	—	—	—
$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$	—	—	186.4	100	—	—	—	—
$Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Cu_{17.9}Ni_{14.6}$	—	—	177.0	100	—	—	—	—
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	—	—	163.0	100	—	—	—	—
$Ni_{36}Nb_{24}Zr_{40}$	—	—	172.1	100	—	—	—	—
$Fe_{35}Co_{52}V_{13}$	—	—	161.0	100	—	—	—	—
$Fe_{80}B_{20}$	—	—	142.0	100	—	—	—	—
$Ni_{81}P_{19}$	—	—	166.0	100	—	—	—	—
$Cu_{57}Zr_{43}$	—	—	175.0	100	—	—	—	—
$Fe_{75}P_{16}B_6Al_3$	—	—	170.0	97	500.0	3.0	—	—
$Ni_{75}P_{16}B_6Al_3$	—	—	170.0	97	500.0	3.0	—	—
$Fe_{78}B_{13}Si_9$	—	—	153.4	92.9	399.9	7.1	—	—
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	—	—	169.0	97.5	410.0	2.5	—	—
$Fe_{64}Co_{21}B_{15}$	—	—	228.0	98.0	—	—	4085.0	2.0
$Zr_{55}Ni_{25}Al_{20}$	—	—	22.06	92.7	1040.0	3.6	2662.0	3.7
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	—	—	166.6	78.1	363.3	21.0	2583.3	0.9
$Fe_{39}Co_9Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	—	—	166.5	81.4	352.3	18.0	2230.7	0.6

纯金属	$\tau_{\text{defect-free}}$/ps	$\tau_{\text{monovacancy}}$/ps
Ce	197	315
Ga	165	238
Cu	105	178

5 金属塑料的物理化学特性

如前所述金属塑料材料具有一般金属材料的特点, 也具有和塑料一样的优异的加工变形能力. 关于其加工变形性质, 作为这一类材料的共性, 所有发现的金属塑料材料都具有优良的接近室温的变形能力. 这里强调的是物理化学特性, 主要是针对不同体系的金属塑料材料, 分析其独特的性能. 比如Ce基金属塑料, 目前已经有的研究结果表明其具有独特的高压以及低温物理性能[64,65]. CaLi基金属塑料具有高的比强度和生物相容性[48]. Sr基金属塑料在水中表现出明显的降解性能[50], 并且降解速度通过元素添加可以调控. Zn基金属塑料具有良好的水环境中的抗腐蚀能力[51]. 虽然金属塑料材料有共同的特点(比如低T_g和优良变形能力), 但是它们各自表现出十分独特的物理化学性能, 这和不同体系的组成元素(特别是基体组元)有关. 下面主要以Ce基金属塑料的高压特性为例来说明这种独特的性质.

2005年, 我们采用超声测量技术原位测量了高压下CeAlCuNi非晶合金的纵波波速和横波波速, 如图8所示; 并且根据波速和密度计算了相应的弹性模量, 如图9所示, 最高测量压力为0.5 GPa[65]. 随着压力的增加, 其纵波波速和体积模量显著降低, 这种负的压力系数只有在Ce基非晶中发现, 其他非晶合金都是正的压力系数[65]. 根据这些高压下的数据, 计算得到的Ce基非晶纵波格林艾森常数为负值, 而其他非晶合金纵波格林艾森常数为正值[65]. 这说明, 与其他的非晶合金相比, Ce基非晶具有非常独特的高压下的弹性行为.

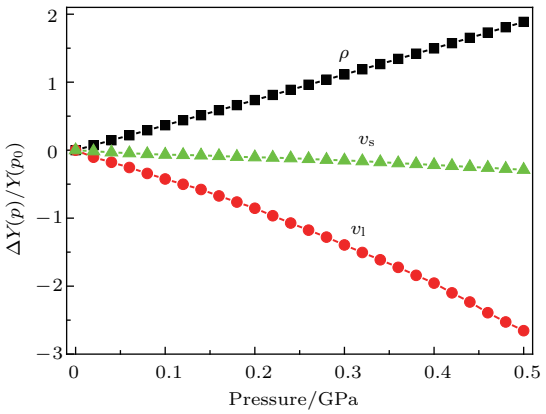


图8 $Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$块体非晶合金随着压力变化$\Delta Y(p)/Y(p_0) = [Y(p) - Y(p_0)]/Y(p_0)$而相对变化的纵波波速$v_l$, 横波波速$v_s$和密度$\rho$, 最大的压力为0.5 GPa, Y_0表示在常压下的对应物理量, 这里分别指常压下的v_l, v_s和ρ, p_0为大气压[65]

Fig. 8. Relative variations $\Delta Y(p)/Y(p_0) = [Y(p) - Y(p_0)]/Y(p_0)$ of ρ, v_l and v_s with pressure up to 0.5 GPa for the $Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$ BMG at room temperature, p_0 is the ambient pressure[65].

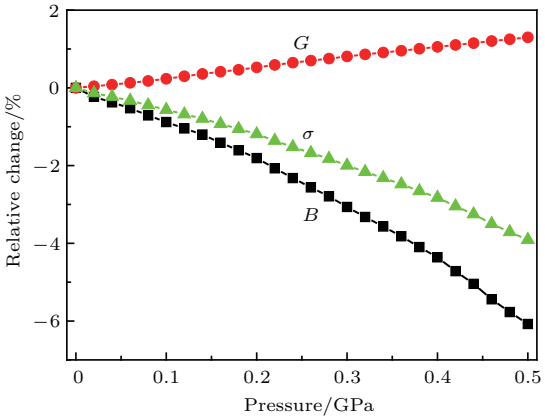


图9 室温下$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$非晶合金体积模量$B$、剪切模量$G$和泊松比$\sigma$随着压力的相对变化$\Delta Y(p)/Y(p_0) = [Y(p) - Y(p_0)]/Y(p_0)$[65], Y_0表示在常压下的对应物理量, 这里分别指常压下的B, G和σ, p_0为大气压

Fig. 9. Relative variations $\Delta Y(p)/Y(p_0) = [Y(p) - Y(p_0)]/Y(p_0)$ of G, σ and B with pressure up to 0.5 GPa for the $Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$ BMG at room temperature[65], p_0 is the ambient pressure.

2007年, Sheng等[66]报道了在$Ce_{55}Al_{45}$金属玻璃中发现非晶多形态转变. 通过原位高压XRD技术, 可以观察到$Ce_{55}Al_{45}$金属玻璃中衍射峰峰位随着压力的变化出现了一个转折, 在2.0和13.5 GPa压力区间内原子体积急剧缩小, 且在此区间内样品一直处于非晶态, 故推测$Ce_{55}Al_{45}$金属玻璃在此压力区间内发生了非晶态至非晶态的相变. 由第一性原理计算预测这种转变的机理是类似于含Ce晶态合金中诱导相变的4f电子非局域化转变, 即Ce-$4f^1$局域态到Ce $4f^0$非局域态的转变, Ce的原子半径会有约17%的缩小. 此后, 其他研究者在更多的Ce基金属玻璃中发现了非晶多形态转变, 包括$Ce_{32}La_{32}Al_{16}Ni_5Cu_{15}$[67], $Ce_{75}Al_{25}$[68], $Ce_{75}Al_{23}Si_2$[69], $Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$[70], $Ce_{69}Al_{10}Cu_{20}Co_1$[71], $Ce_{65.5}Al_{10}Cu_{22.5}Co_2$[72]等金属玻璃, 其转变机理都是由于高压下局域态的Ce-$4f^1$态转变为Ce-$4f^0$态, 造成Ce原子体积的坍塌. 回顾这些工作可以看出, 2005年我们实验测量声速和弹性模量的压力下的异常行为其实已经暗示在更高的压力下, Ce基非晶要发生结构转变, 因为纵波声速和

模量不可能一直降低下去, 假如变成了极限值0, 就必然发生相变. 法国著名材料专家Yavari教授[73]在对Sheng等的工作进行评论时, 特别指出我们早期观察到的纵波声速的软化行为和氧化物玻璃类似, 暗示高压下其结构会发生转变.

6 金属塑料的潜在应用

因为金属塑料材料都有独特的物理化学性能, 它们在不同领域有应用价值和潜力. 考虑到优异的加工变形能力是金属塑料材料的共性特征, 下面以Ce基金属塑料为例, 说明金属塑料材料在宏观以及微观加工成型与器件制作领域的潜在价值.

Ce基金属塑料因为其低的变形温度和变形压力, 对于微塑性成型非常有利. 有学者在$Ce_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$和$Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$样品表面上成功进行了微米级塑性成型加工[74]. 实验结果说明Ce基金属塑料具有良好的成型和充型能力, 并且样品的强度也足够高, 可以在脱模中保持形状不变. 在压印过程中没有真空和气体保护气氛, 能得到如此良好的成型结果, 说明Ce基金属塑料完全可以作为一种优良的室温微米加工材料. 2009年, 耶鲁大学的Schroers等[75]利用金属塑料, 采用模压方法, 在很低的温度下(接近室温)实现了非晶合金微纳米加工和制造, 这是一般晶态合金材料无法实现的. 另外, 考虑到Ce基金属塑料有低软化点和导电性, 可以作为很好的机械存储介质[8]. Ce基金属玻璃因为能导电和强度高, 也是一种理想的纳米级加工材料. 通过聚焦离子束(FIB)加工技术, Ce基金属玻璃样品能够在聚焦离子束刻蚀沉积系统上完成精确加工, 至少在100 nm尺度上形成需要的图形结构[74]. 因此, Ce基金属玻璃适于FIB加工, 可以方便地实现纳米尺度的图形和器件的制作.

2015年, 刘任涛等[76]利用金属塑料采用热塑性挤压法制造了毫米级$Ce_{70}Ga_{8.5}Cu_{18.5}Ni_3$非晶合金微小齿轮. 由于具有较好玻璃形成能力和很低的过冷液相区, 在140 °C较低的加工温度下, 使用热塑性挤压的工艺方法制造出充型能力良好、直径为1 mm的微小齿轮. 使用的模具材料为石英玻璃, 使用现在工业上常用的光刻技术在石英玻璃中心位置上刻出直径为1.35 mm的齿轮形状型腔, 其模具装备及成型原理如图10所示. 最下方是垫板, 用于封住齿轮形状型腔的下方; 其上是有齿轮形状型腔的玻璃模具; 玻璃模具上方放置中间设有直径为2 mm通孔的铜质装载容器, 且要满足通孔中轴线与齿轮形状型腔的中轴线对齐; Ce基非晶合金放置在铜质装载容器的通孔中, 然后是用T形压头一端伸入通孔中并压住样品. 这样就完成了样品模具的装配, 把这套模具放入动态力学分析仪中, 向压头施加载荷为18 N的压力, 并以20 °C/min的升温速率快速加热到120 °C, 接着以3 °C/min的升温速率缓慢地加热到140 °C. 保温一段时间、加压、非晶合金充满整个齿轮型腔, 最后等待冷却后取出, 即得到Ce基非晶合金的微小齿轮. 图11展示的是通过热塑性得到的非晶微小齿轮, 由图11 (a)和图11 (b)可以很明显地看出, 得到的微小齿轮的轮廓清晰完整, 并且尺寸精确, 说明该金属玻璃在过冷液相区具有良好的充型能力, 同时也说明样品

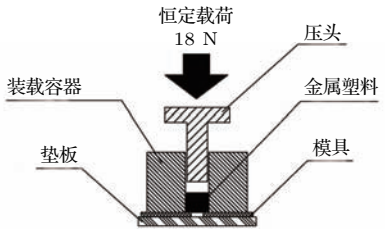


图10 以Ce基金属塑料制备齿轮的装备原理简图

Fig. 10. Schematic diagram of device to prepare the Ce-based metallic plastic gear.

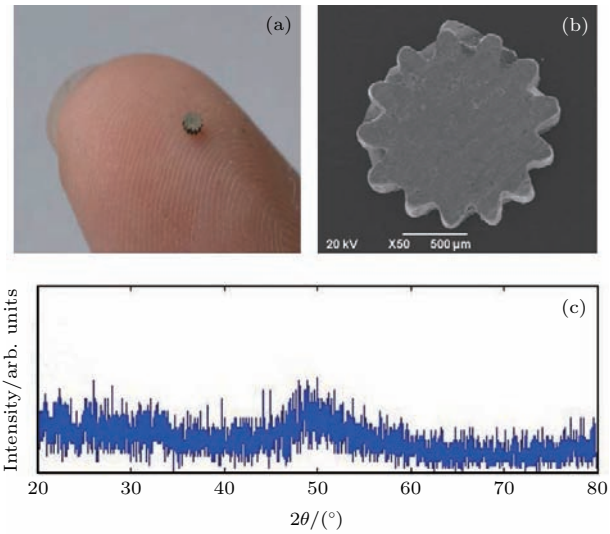


图11 (a) 齿轮实物被放在手指上观察的图像; (b) 扫描电子显微镜下观察到的尺寸图像; (c) 齿轮的XRD衍射图谱

Fig. 11. (a) A gear placed on the finger; (b) SEM picture of the gear; (c) XRD pattern of the gear.

的强度足够高; 图11 (c) 是微小齿轮的XRD衍射图谱, 具有明显的馒头状衍射峰, 并且没有很尖锐的晶化峰, 说明齿轮是完全非晶态. 这些结果证明Ce基金属塑料可以作为一种优良的微纳米器件成型制备材料.

7 总结与展望

对于金属塑料人们已经在合金成分设计和合成方面做了很多实验研究, 并在多个非晶合金体系中实现了较大成分范围的块体金属塑料材料的制备, 最大的金属塑料材料临界形成尺寸达到了20 mm, T_g 也涵盖了室温到100 °C以上的温度范围. 这为进一步开展各领域的研究和实验提供了极大的便利. 金属塑料作为T_g靠近室温的典型非晶体系, 它为非晶材料在靠近T_g温度范围的稳定性、结构、动力学等各方面的深入研究提供了很好的模型材料. 关于这方面的研究, 是其他非晶材料难以实现的. 关于金属塑料材料的微观结构, 尽管已经有了一些实验和模拟结果, 但这和材料本身表现出来的诸多的独特性能相比, 还远远不够, 值得借用新的实验手段和理论方法来深入研究. 金属塑料除了在微纳米加工与器件方面有应用潜力外, 在其他方面的应用还需要进一步挖掘. 此外, 金属塑料这类材料虽然是从非晶合金中首先发现和命名的, 但是在其他的材料中是否也有类似特点的材料, 仍值得继续研究和探索.

参考文献

[1] He T K 2013 *Studies in the History of Natural Sciences* **16** 273 (in Chinese) [何堂坤 2013 自然科学史研究 **16** 273]

[2] Zhou C D 1994 *Sci. Technol. Rev.* **12** 27 (in Chinese) [周传典 1994 科技导报 **12** 27]

[3] Zhang H M 1989 *History Research in Anhui* **2** 14 (in Chinese) [张宏明 1989 安徽史学 **2** 14]

[4] Wang D Z, Yao G C 2009 *Engineer. Sci.* **4** 9 (in Chinese) [王淀佐, 姚国成 2009 中国工程科学 **4** 9]

[5] Zhao J W, Chen X W, Shi Y L, Zhang Q 2009 *China Metalform. Equip. Manufact. Technol.* **44** 23 (in Chinese) [赵俊伟, 陈学文, 史宇麟, 张琪 2009 锻压装备与制造技术 **44** 23]

[6] Pan Z R 1997 Polymer Chemistry (Beijing Chemical Industry Press) (in Chinese) [潘祖仁 1997 高分子化学 (北京: 化学工业出版社)]

[7] He P S, Zhu P P, Yang H Y 2006 *Chem. Bull.* **69** 154 (in Chinese) [何平笙, 朱平平, 杨海洋 2006 化学通报 **69** 154]

[8] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Greer A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205502

[9] Ressmeyer R, Images G 2005 *Nature* **435** 717

[10] Castelvecchi D 2005 *Phys. Rev. Focus* **15** 20

[11] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Physics* **35** 91 (in Chinese) [张博, 赵德乾, 潘明祥, 汪卫华 2006 物理 **35** 91]

[12] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869

[13] Inoue A, Zhang T, Tsai A P, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 378

[14] Peter A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342

[15] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 177

[16] Inoue A 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 866

[17] Lin X H, Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514

[18] Inoue A, Gook J S 1995 *Mater. Trans. Japan. Inst. Metals* **36** 1180

[19] Kim S G, Inoue A, Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 929

[20] Inoue A, Shen B L, Chang C T 2004 *Acta Mater.* **52** 4093

[21] Shen B L, Inoue A, Chang C T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4911

[22] Zhao Z F, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4699

[23] Li S, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 2568

[24] Huo J T, Zhao D Q, Bai H Y, Axinte E, Wang W H 2008 *J. Non-Crys. Solids* **359** 1

[25] Li S, Wang R J, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H 2006 *Intermetallics* **14** 592

[26] Li S, Wang R J, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1080

[27] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901

[28] Meng D, Yi J, Zhao D Q, Ding D W, Bai H Y, Pan M X, Wang W H 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 1787

[29] Wang J Q, Qin J Y, Gu X N, Zheng Y F, Bai H Y 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 1232

[30] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]

[31] Nishiyama N, Inoue A 2007 *MRS Bull.* **32** 651

[32] Saotome Y, Miwa S, Zhang T, Inoue A 2001 *J. Mater. Proc. Tech.* **113** 64

[33] http://szb.dlxww.com/xsb/html/2014-06/08/content_1017589.htm?div=-1 [(大连新闻网新商报) 2014年06月08日]

[34] Zhang B, Wang W H 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 1477 (in Chinese) [张博, 汪卫华 2007 科学通报 **52** 1477]

[35] Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **344** 89

[36] Zheng Q, Cheng S, Strader J H, Mab E, Xua J 2007 *Scripta Mater.* **56** 161

[37] Liu Z Q, Li R, Liu G, Su W H, Wang H, Li Y, Shi M J, Luo X K, Wu G J, Zhang T 2012 *Acta Mater.* **60** 3128
[38] Xu D, Duan G, Johnson W L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245504
[39] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 464
[40] Cheney J, Khalifa H 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **506** 94
[41] Sun B A, Pan M X, Zhao D Q, Wang W H, Xi X K, Sandor M T, Wu Y 2008 *Scripta Mater.* **59** 1159
[42] Liu L, Inoue A, Zhang T 2005 *Mater. Trans.* **46** 376
[43] Dun C, Liu H, Shen B 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 3060
[44] Wang J F, Li R, Hua N B, Zhang T 2011 *J. Mater. Res.* **26** 2072
[45] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
[46] Zhang Z, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 4503
[47] Liu X F, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 041901
[48] Zhao K, Liu K S, Li J F, Wang W H, Jiang L 2009 *Scripta. Mater.* **60** 225
[49] Wang J Q, Wang W H, Bai H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 041910
[50] Zhao K, Li J F, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2009 *Scripta Mater.* **61** 1091
[51] Jiao W, Zhao K, Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2010 *J. Non-Cryst. Solids* **356** 1867
[52] Xu B C, Xue R J, Zhang B 2013 *Intermetallics* **32** 1
[53] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang R J, Wang W H 2006 *Acta Mater.* **54** 3025
[54] Zhang B, R J, Wang Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 092201
[55] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang R J, Wang W H 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 5687
[56] Zhou Y, Zhao Y, Qu B Y, Wang L, Zhou R L, Zhang B 2014 *Intermetallics* **56** 56
[57] Gebert A, Eckert J, Schultz L 1998 *Acta Mater.* **46** 5475
[58] Guo F Q, Wang H, Poon S J, Shiflet G J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091907
[59] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503
[60] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501
[61] Zhao Y, Li D D, Qu B Y, Zhou R L, Zhang B, Sato K 2017 *Intermetallics* **84** 25
[62] Singh D, Basu S, Mandal R K, Srivastava O N, Tiwari R S 2015 *Intermetallics* **67** 87
[63] Singh D, Singh D, Srivastava O N, Tiwari R S 2016 *Scripta. Mater.* **118** 24
[64] Tang M B, Bai H Y, Wang W H, Bogdanov D, Winzer K, Samwer K, Egami T 2007 *Phys. Rev. B* **74** 172201
[65] Zhang B, Wang W J, Wang W H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104205
[66] Sheng H W, Liu H Z, Cheng Y Q, Wen J, Lee P L, Luo W K, Shastri S D, Ma E 2007 *Nature Mater.* **6** 192
[67] Zeng Q S, Li Y C, Feng C M, Liermann P, Somayazulu M, Shen G Y, Mao H K, Yang R, Liu J, Hu T D, Jiang J Z 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 13565
[68] Zeng Q S, Ding Y, Mao W L, Yang W G, Sinogeikin S V, Shu J F, Mao H K, Jiang J Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 105702
[69] Zeng Q S, Fang Y Z, Lou H B, Gong Y, Wang X D, Yang K, Li A G, Yan S, Lathe C, Wu F M, Yu X H, Jiang J Z 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 375404
[70] Duarte M J, Bruna P, Pineda E, Crespo D, Garbarino G, Verbeni R, Zhao K, Wang W H, Romero A H, Serrano J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224116
[71] Decremps F, Morard G, Garbarino G, Casula M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054209
[72] Wang Y Y, Dong X, Song X H, Wang J F, Li G, Liu R P 2016 *Mater. Lett.* **162** 203
[73] Yavari A R 2007 *Nature Mater.* **6** 181
[74] Chu J P, Chiang C L, Wijaya H, Huang R T, Wu C W, Zhang B, Wang W H, Nieh T G 2006 *Scripta Mater.* **55** 227
[75] Kumar G, Tang H X, Schroers J 2009 *Nature* **457** 868
[76] Zhang B, Liu R T, Xu J J, Chen Y, Li Z, Wang M Y, Zhong L X 2016 *China Patent* 201510203536.8 (in Chinese) [张博, 刘任涛, 徐俊杰, 陈阳, 李正, 王明扬, 钟浪翔 2016 中国专利 CN 201510203536.8]

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Research progress of metallic plastic*

Zhang Bo[1)†] Wang Wei-Hua[2)‡]

1) (*School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 4 July 2017; revised manuscript received 16 July 2017)

Abstract

Metallic plastic, named and developed by Chinese scientists, is a kind of new material. Here in this paper we explain how this material was discovered and its design philosophy and principle. The chemical compositions, micro-structures, and typical physical and chemical properties of these metallic plastic materials are summarized in this paper. The potential applications of the metallic plastic materials are also analyzed.

Keywords: metallic plastic, design philosophy and principle, materials composition, physical and chemical properties

PACS: 64.70.kd, 64.70.pe, 66.70.Hk, 81.05.Kf **DOI:** 10.7498/aps.66.176411

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800), the National Key Research and Development Project, China (Grant No. 2016YFB0300500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51322103, 51571079), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. JZ2016HGPB0671).

† Corresponding author. E-mail: bo.zhang@hfut.edu.cn

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

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

非晶力学流变的自组织临界行为

孙保安　王利峰　邵建华

Self-organized critical behavior in plastic flow of amorphous solids

Sun Bao-An　Wang Li-Feng　Shao Jian-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 178103 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.178103
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178103
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

非晶合金的离子辐照效应
Ion irradiation of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 178101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101

非晶纤维的制备和力学行为
Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers
物理学报.2017, 66(17): 178102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103

$Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12)块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究
Study of $Cu_{45}Zr_{55-x}Al_x$ (x=3, 7, 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation
物理学报.2014, 63(11): 118101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101

通过 AC-HVAF 方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析
Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray
物理学报.2014, 63(7): 078101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系
Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses
物理学报.2014, 63(5): 058101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101

专辑: 非晶物理研究进展

非晶力学流变的自组织临界行为*

孙保安† 王利峰 邵建华

(南京理工大学格莱特纳米科技研究所, 南京 210094)

(2017 年 5 月 26 日收到; 2017 年 6 月 24 日收到修改稿)

非晶材料是由液体快冷冻结而成的结构无序的亚稳态固体. 在受力条件下, 非晶材料表现出独特和复杂的流变行为, 具有跨尺度的高度时空不均匀特征, 并在一定条件下表现出自组织临界行为, 和自然界以及物理系统中许多复杂体系的动力学行为相似. 本文结合作者近年来在非晶合金流变行为方面的研究结果, 对非晶材料流变的研究进展和物理机制的认识进行介绍, 包括非晶材料流变的跨尺度特征、表征和微观结构机制, 以及近年来发现的非晶力学流变的自组织临界行为、物理机制等. 最后, 对非晶材料流变行为研究中亟需解决的问题进行了总结和展望.

关键词: 非晶材料, 流变, 自组织临界性, 混沌

PACS: 81.05.Kf, 62.20.F–, 05.65.+b, 05.45.–a **DOI:** 10.7498/aps.66.178103

1 引 言

非晶态材料又称玻璃, 是具有无序原子结构的一大类固体材料的统称. 玻璃材料十分普遍, 迄今为止已发现氧化物、高分子、金属以及软物质等几乎所有已知键型的物质都可以形成玻璃态. 和晶体材料相比, 玻璃表现出独特和优异的物理性能, 在人类社会和文明进步中有着非常重要的作用. 在很长一段历史时期, 人们使用的非晶材料主要以氧化物玻璃为主. 18 世纪, 正是由于优质透明的氧化玻璃制成的望远镜、显微镜、棱镜和各种玻璃试管等科学器件的广泛使用, 极大地促进了物理、化学和生物学的发展, 在现代科学史的发展上具有重要地位 [1]. 至今, 氧化物玻璃仍然是建筑和装饰中最广泛应用的材料之一. 但氧化物玻璃在变形时通常会在弹性区脆性断裂, 因此长期以来非晶材料的力学流变或者塑性变形行为的研究并不受重视. 非晶合金, 又称金属玻璃, 是 20 世纪 60 年代初问世的一种新型非晶材料 [2]. 由于结合了无序原子结构和金属键的特性, 非晶合金具有很多优异的力学性能, 如高强度、大弹性、耐磨耐蚀以及一定程度的塑性变形能力, 在精密机械、航空航天、军事武器等很多高技术领域具有广泛的应用前景 [3–5]. 非晶合金的出现, 极大地激发了人们对非晶材料流变行为及其相关物理机制的研究兴趣, 特别是近二十多年来发现的具有迥异力学性能的块体非晶合金 [6] 为研究非晶材料流变机制相关的物理问题提供了很好的模型材料体系.

非晶固体通常是由液体冻结而成, 其流变可定义为在外加能量下 (力或温度) 非晶发生的从固体到液体状态的不可逆转变. 在力的作用下, 非晶流变表现为非晶固体的滞弹性流变和塑性流变等现象; 而在温度作用下, 非晶流变表现为弛豫和玻璃转变现象 [1]. 两种流变现象在微观结构的起源是相同的, 其区别仅在于发生的空间和时间尺度上的不同. 本文重点对非晶的力学流变行为进行阐述. 随着非晶合金的出现, 近几十年针对非晶的流变行为和物理机制已有大量的实验和理论工作. 一般来说, 非晶合金的力学流变形为表现出高度复杂的时空不均匀性 [7]. 在空间上, 非晶合金的流变无论是在微观原子尺度还是宏观尺度都表现出变形局域

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671121, 51601002, 51520105001) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 30917015107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baoansun@njust.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

化特征; 而在时间上, 非晶的流变呈现出间歇性的运动行为, 即锯齿流变现象. 这些独特的力学流变行为表明非晶材料具有和晶体完全不同的变形机制. 此外, 在一定条件下, 非晶流变可以表现出远离平衡态的复杂动力学系统的一些特征, 如自组织临界行为和混沌特征等[8]. 这和自然界中一些典型的灾变现象 (地震、雪崩和山体滑坡等) 以及物理体系中一些复杂系统的动力学行为 (润滑、磨擦、磁畴运动等) 非常相似[9]. 因此, 对非晶材料的流变行为和机制的研究不仅是非晶态材料和物理学的一个基本问题, 对自然灾害的预防以及其他广义无序体系的运动也有重要意义. 本文结合作者多年来在非晶合金力学流变行为方面的研究结果, 对非晶力学流变行为和物理机制展开综述, 重点介绍其流变的不均匀跨尺度特征和机制, 非晶流变的自组织临界行为的表现、机制及与宏观行为和性质的关联, 最后对非晶材料流变行为亟需解决的问题和未来的研究方向进行展望.

2 非晶力学流变的唯象特征

2.1 非晶塑性流变的空间局域化

大量的实验证据已经表明, 非晶合金的塑性流变行为和温度和应力密切相关, 一般可用所谓的“变形地图”(deformation map) 来表示[7,10], 如图 1 所示. 在温度接近于或者大于玻璃转变温度 ($T_{\rm g}$) 时, 非晶合金的塑性流变通常表现为均匀的黏滞性流变, 即材料的每一部分均参与整体的塑性变形, 此时驱动流变所需的应力值很低; 而当温度在远低于 $T_{\rm g}$ 点时 (如室温), 非晶合金的塑性流变表现出高度的空间局域化特征, 即材料的大部分塑性变形都集中在厚度只有 10—50 nm 的剪切带内[11,12], 而此时驱动非晶流变所需的应力非常高, 通常可达约 $E/50$ (E 为杨氏模量). 在不同变形条件下典型的剪切带形貌和特征如图 2 所示. 在没有约束的拉伸条件下, 剪切带一旦形成便迅速扩展失稳, 这使非晶合金的宏观拉伸塑性基本为零. 而在受限制的加载 (如压缩、弯曲) 条件下, 由于正应力对剪切带扩展的限制作用, 一些非晶合金可以表现出一定的塑性, 这种情况下可观察到一条或者多条剪切带. 剪切带厚度虽然只有几十纳米, 但其内部应变量可以高达 10^3%—10^4% [7], 在剪切带之外几乎没有塑性流变发生. 在室温时, 剪切带是大部分非晶合金 (纳米尺度的非晶合金除外) 变形的普遍特征. 非晶合金得很多宏观变形行为如屈服、塑性和断裂都和剪切带过程密切相关. 因此, 对剪切带过程的研究成为理解非晶合金塑性流变机制以及改善非晶合金的室温塑性变形能力的关键问题之一. 针对剪切带的厚度、形成和扩展以及内部性质演化等方面目前都有大量的实验和模拟工作.

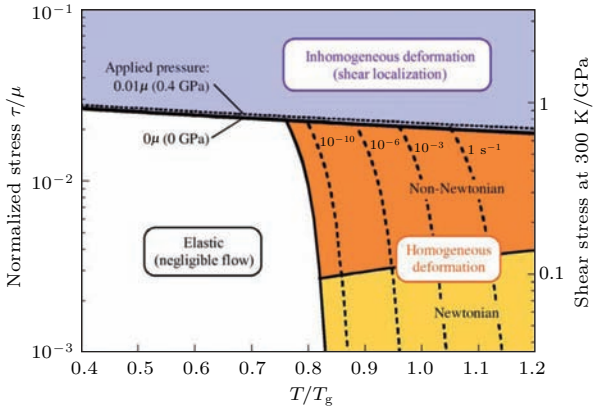


图 1 非晶合金随应力和温度变化的变形地图[7]

Fig. 1. Deformation map of metallic glasses with stress and temperature[7].

非晶合金的剪切局域化的形成与应变软化密切相关, 而应变软化导致应变更局域化, 两者相互影响最终导致剪切带的失稳. 关于应变软化的起源目前主要有两种机制. 第一种机制认为应变软化是剪切膨胀的结果, 即在剪切应力下材料的体积会发生膨胀, 从而使其自由体积增加, 强度降低. 这种观点已被大量的实验结果证实[12], 并得到大部分研究者的认同. 目前很多关于非晶合金的变形模型中[12,13] 均只考虑了剪切膨胀效应, 可对剪切局域化过程给出解释. 此外, 这种剪胀效应在土壤岩石、颗粒物质等广义无序材料的变形中也非常常见, 可看作是非晶材料剪切流变的共性. 另外一种观点认为应变软化是由于材料变形局域绝热升温的结果. 但目前关于剪切带内的温度升高程度仍有较大争议, 从实验测得的温度升高可从 0.1 K 到 1000 K 不等. Lewandowski 和 Greer[14] 通过在非晶合金表面镀锡熔化的方法, 发现剪切带内的温度升高可高达 10^3 K 量级; 而 Wright 等[15] 采用高分辨的应变片测量得到剪切带速度, 并结合传热模型估算剪切带的最高温升为 65 K, 远未达到玻璃转变温度点; 此外, 采用远红外测温的方法得到剪切带的温度为 1—10^2 K 量级[16,17]. 测得的温度差异较大的主要原因在于剪切带高度的时空局域化过程.

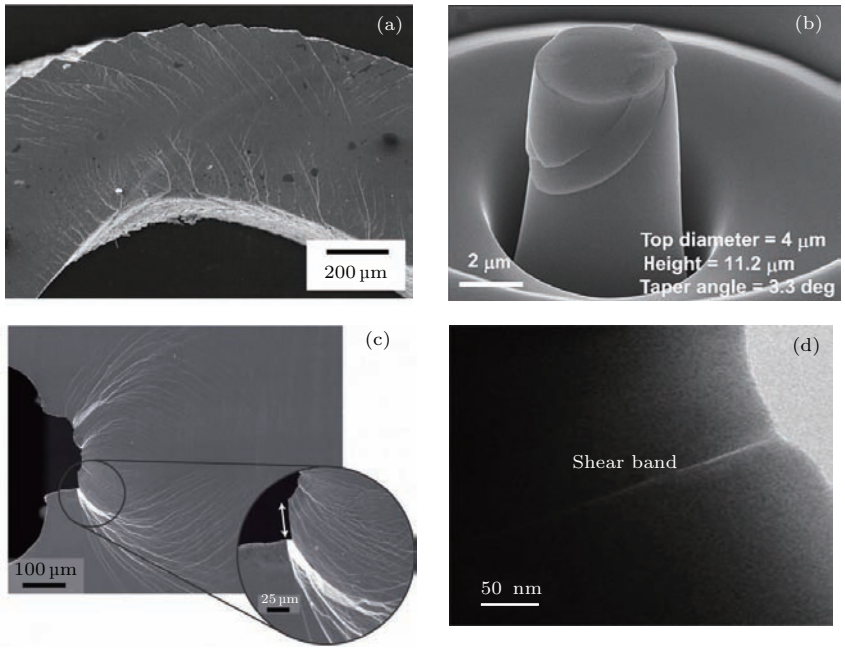


图 2 非晶合金在不同加载模式下的剪切带形貌 (a) 弯曲[7]; (b) 微米压缩[18]; (c) 拉伸开槽口前端[19]; (d) 单个剪切带透射电镜图像[11]

Fig. 2. Shear band morphologies in different loading conditions: (a) Bending[7]; (b) micro-compression[18]; (c) the ahead of a notch under tension[19]; (d) TEM image of a shear band[11].

目前很多学者倾向认为温度升高很可能是剪切带形成的后效而不是主因. 但也有一些学者[20]开始在非晶的变形模型中同时考虑温度和剪切膨胀对剪切局域化的影响, 计算发现温度确实对剪切带在形成过程中起了非常重要的作用. 关于这方面仍需要大量的理论和实验研究工作.

2.2 非晶的滞弹性和黏弹性流变

在低于屈服应力的弹性区范围内, 非晶固体还会发生滞弹性或者黏弹性流变现象. 这种现象和非晶固体的非平衡特性密切相关. 与非晶的塑性流变行为不同, 这种滞弹性或者黏弹性流变在宏观尺度上较为均匀, 一般不产生剪切带. 典型的滞弹性流变发生于对非晶合金在弹性区进行动态压缩加载和卸载时, 表现为应力-应变曲线的滞回环现象[18]. 但应力完全卸载时, 非晶的应变可以完全回复. 研究发现, 当加载和卸载速度高于一定值后, 应力-应变滞回环才会出现, 并且加载速度越快, 滞回环的面积越大. 类似的滞弹性流变现象在纳米压痕快速加载卸载时也可以观察到. 而黏弹性流变则发生在对非晶合金在弹性区进行长时间应力保载时 (蠕变), 如图 3 所示[21,22]. 此时, 非晶合金的总应变量包括弹性部分 $\varepsilon_{\rm E}$, 滞弹性流变部分 $\varepsilon_{\rm A}$ 和黏弹性流变部分 $\varepsilon_{\rm V}$. $\varepsilon_{\rm A}$ 和 $\varepsilon_{\rm V}$ 随应力保持时间增加而逐渐增大并且最终达到一个饱和的状态. 当应力完全卸载后, 弹性部分 $\varepsilon_{\rm E}$, 滞弹性流变部分 $\varepsilon_{\rm A}$ 完全消失, 只有黏弹性部分 $\varepsilon_{\rm V}$ 保留. 与塑性变形相比, 在室温的黏弹性变形量通常比较小, 经过长时间变形后 $\varepsilon_{\rm V}$ 约为 $(5—10)\times10^{-4}$. 经过仔细研究发现, 非晶在黏弹性变形后其密度、弹性模量都有所降低, 说明在流变过程中非晶发生了不可逆的结构变化. 从本质上讲, 非晶的滞弹性和黏弹性流变均起源于其局域原子排列松散区域或者类液区的不可逆变形. 因此, 在微观尺度, 非晶合金的滞弹性或者黏弹性流变行为仍然是不均匀的. 通过合理的黏弹性模型并对滞弹性或黏弹性的应力-应变/时间曲线拟合, 可以提取出关于非晶合金类液区的一些本征信息. 采用 Kelvin 黏弹性模型对应力-应变滞回环拟合, Ye 等[18] 发现非晶合金类液区的黏度约为 10^8 Pa·s 数量级, 和过冷液相区黏度接近. 通过改进的三参数黏弹性模型, 则可以进一步提取类液区的黏度和模量、激活能和体积分数等特征[23]. 关于这方面的研究已成为当前非晶合金的一个研究热点.

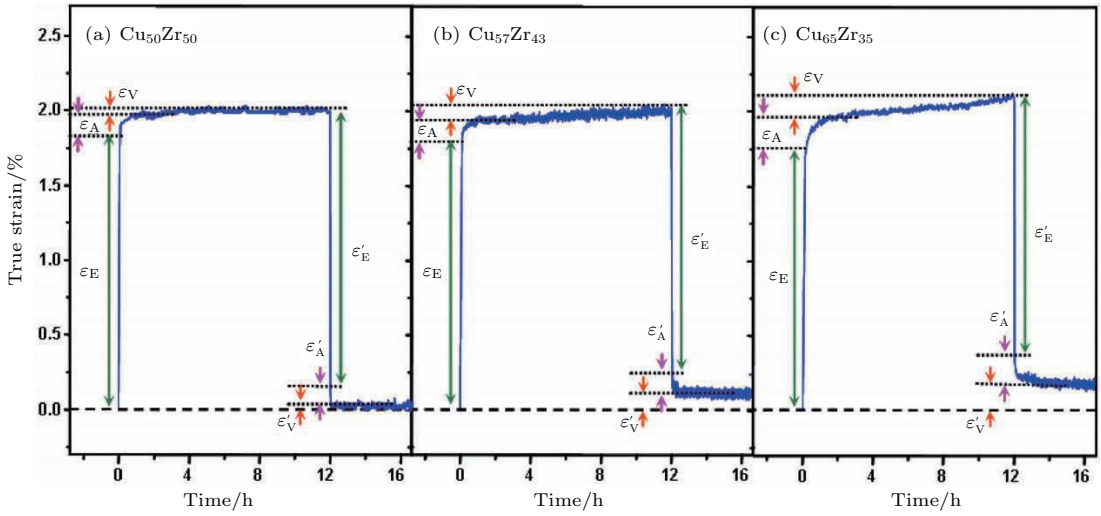


图 3 一种 CuZr 非晶合金在屈服强度约 90% 保压时的滞弹性和黏弹性流变 [21]

Fig. 3. The inelastic and viscoelastic deformation under a constant load of 90% yielding strength for a CuZr metallic glass [21].

2.3 非晶的锯齿流变行为

除了形成空间高度不均匀的剪切带以外, 非晶合金塑性流变还具有时间上的不连续特征, 表现为应力-应变曲线上的锯齿流变行为 [24−27]. 这种锯齿流变行为通常出现在受限制的加载条件下 (如压缩或者纳米压痕等), 和晶体中的 PLC (Portevin-Le Chatelier) 效应类似, 如图 4 所示. 典型的锯齿包括一个缓慢的应力上升部分和快速的应力降部分 [27]. 应力上升部分为弹性加载的过程, 在这个过程中不发生塑性变形; 而应力降对应不连续的塑性流变事件, 持续事件很短, 通常在毫秒量级. 应力升和应力降循环交替出现, 直到最后材料的断裂. 因此, 锯齿流变行为反映了非晶材料的间歇性流变的特点.

研究发现, 锯齿流变强烈依赖于非晶合金变形时温度和应变速率 [24,28]. 随着温度的降低或者应变速率的增加, 锯齿流变行为会逐渐减弱. 在某个临界温度或者应变速率时, 锯齿流变行为完全消失从而发生锯齿向非锯齿流变的转变. 在某个特定温度 T, 锯齿消失的临界应变速率 $\dot{\varepsilon}_{\rm c}$ 遵循 Arrhenius 公式 $\dot{\varepsilon}_{\rm c} = A\exp[-Q/(k_{\rm B}T)]$, 其中 A 为前置常数, Q 为激活能, 对典型的 Zr 基非晶合金, Q 约为 0.4 eV [28]. 该公式说明锯齿流变具有典型的动力学

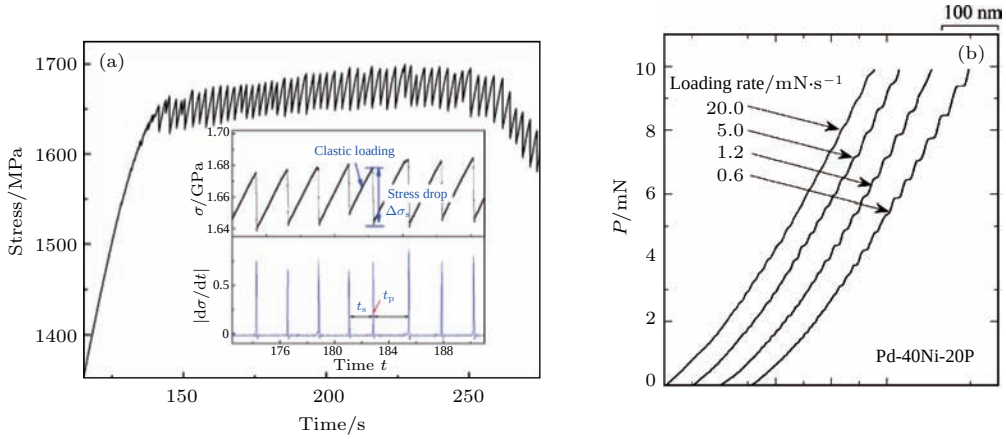


图 4 非晶合金的锯齿流变行为 (a) Zr 基非晶合金在单轴压缩实验中的锯齿流变行为; (b) Pd 基非晶合金在纳米压痕中的锯齿流变行为 [24]

Fig. 4. Serrated flow behavior of metallic glasses under mechanical tests: (a) Serrated flow curve of a Zr-based metallic glass under uniaxial compression; (b) serrated flow in the nanoindentation of a Pd-based metallic glass [24].

特征. 此外, 我们最近的实验研究发现, 锯齿流变还和样品的成分和模量、样品的形状和大小以及测试仪器的刚度等各种内在和外在因素密切相关[25,27,29]. 当改变这些因素时, 锯齿的平均应力降幅度、等待时间等特征都会发生明显的改变.

关于锯齿流变行为的起源是现有的非晶合金微观变形理论无法解释的. 但普遍认为锯齿流变行为与剪切带的形成和扩展密切相关[30]. 在具体的与剪切带的联系上, 主要有两种观点. 一种观点认为锯齿是剪切带间歇式滑移的结果. 由于剪切带的滑移, 将会造成整个体系的部分弹性能释放, 从而造成快速的应力降. 这种观点已经在非晶合金的压缩试验中得到了证实. 很多非晶合金在压缩变形中通常只形成一条贯穿整个样品的主剪切带. Song等[26]采用高速摄像机原位观察到了压缩过程主剪切带间歇滑移形成的表面台阶和应力-应变曲线上的锯齿有一一对应的关系. 而在剪切带滑移后, 可以在样品的断面留下规则的滑移条纹. 该实验有力地证实了锯齿流变是剪切带间歇性滑移的结果. 利用应力锯齿和剪切带间歇性滑移特征的对应关系, 可以间接地研究剪切带的运动过程. 目前, 国际上进行了很多这方面的工作. 如通过准确测量应力锯齿降的持续时间和剪切带在锯齿降过程中的滑移距离, 可以计算剪切带滑移过程中的平均速度, 并进而估算剪切带运动过程中的温度升高和黏度等特征[15,26]. 另外一种观点认为, 一个锯齿对应着一条剪切带的形成和扩展的全过程, 而应力曲线上循环出现的锯齿是由于多条剪切带不断形成的结果. 这种观点在非晶合金的纳米压痕过程中比较普遍, 因为纳米压痕中压头下方材料所受应力比较复杂, 通常形成复杂的多条剪切带. Schuh和Nieh[24]曾用这种观点来解释纳米压痕中的应力锯齿在一定的加载速率下消失的现象, 认为单个剪切带的产生受动力学条件的限制, 会存在一个临界的最大产生速率. 当外加应变速率超过该临界速率时, 多条剪切带就会同时产生, 产生较为均匀的塑性变形从而导致锯齿消失. 除了在非晶合金的宏观塑性变形中可观察到锯齿流变以外, 在非晶合金变形的分子动力学模拟中也可以观察到锯齿流变现象[31]. 这种情况下非晶的变形不会产生剪切带, 锯齿流变行为和非晶原子尺度变形单元之间由于相互作用而引起的“雪崩式”(avalanches)塑性流变事件密切相关.

3 非晶合金的力学流变机制和理论

非晶合金表现出的跨尺度不均匀时空流变现象起源于其独特的微观结构变形机制. 和晶体材料不同, 非晶合金的原子结构不存在位错等晶体缺陷. 但由于非晶合金中的原子仍然具有金属键特性, 在应力作用下, 金属键的打开和结合相对于共价键和离子键较为容易. 因此, 非晶合金的剪切变形可以通过原子的运动来容纳. 大量的实验和计算机模拟结果表明, 非晶合金的变形起源于局域松散原子团簇的不可逆重排. 与晶体合金中的低能量缺陷结构不同, 非晶合金的局域原子重排通常需要较高的能量和应力, 这也是非晶合金具有很高强度的根本原因. 迄今为止, 已有很多关于非晶合金微观流变或者变形的理论模型提出. 在这些模型中, 最常用的两个模型是自由体积(free volume)模型和剪切转变区(shear transformation zone, STZ)模型. 现予以简单介绍.

自由体积变形模型是Spaepen[10]在1977年在自由体积概念的基础上发展起来的. 该模型认为非晶合金的塑性变形可以通过单个原子的跃迁来实现, 如图5(a)所示. 其跃迁的速率和周围自由体积的分布密切相关, 自由体积越大, 原子跃迁的速率越快. 原子跃迁是一个热激活的过程, 在无应力作用下, 原子跃迁的概率在各个方向上相等, 激活能垒均为ΔG^m; 但在外加切应力τ下, 原子跃迁激活的能垒在应力方向会降低$\tau\Omega/2$ (Ω为原子的体积), 而在应力的反方向增加$\tau\Omega/2$ (图5(c)所示). 这样, 非晶合金的应变速率可以表达为

$$\dot{\gamma} = 2f\exp\left(-\frac{\alpha v*}{v_{\rm f}}\right)\sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right), \tag{1}$$

其中, f为德拜频率; α为几何因子, 数值在0.5—1之间; $v*$为原子发生跃迁的临界自由体积, 和原子体积大小相当; $v_{\rm f}$为样品的平均自由体积; k为玻尔兹曼常数; T为温度. 在变形过程中, 原子若移动或者跃迁, 必须推开周围原子的限制产生自由体积, 与此同时, 自由体积也通过扩散或者耗散过程而减小. 最终, 自由体积演化的动态方程为

$$\dot{v}_{\rm f} = f\exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\alpha v^*}{v_{\rm f}}\right)$$

$$\times\left\{\frac{2kT}{S}\frac{\alpha v^*}{v_{\rm f}}\left[\cosh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right)-1\right]-\frac{v^*}{n_{\rm D}}\right\}, \tag{2}$$

其中 S 与原子推开周围原子的限制而产生的弹性畸变能联系, 可表达为 $S=(2/3)G(1+\nu)/(1-\nu)$; G 和 ν 分别为剪切模量和泊松比; $n_{\rm D}$ 为使临界自由体积 v^* 完全耗散所需的扩散步数. 自由体积演化和应变速率演化相互作用, 从而导致非晶合金各种不同的宏观力学流变行为. 虽然在实际变形中, 单个原子的跃迁对宏观剪切变形贡献很小, 并且自由体积的绝对值很难测量, 但自由体积模型提供了一个描述非晶塑性变形的相对完整且简单实用的理论体系, 因此得到了广泛应用.

剪切转变区模型最早由 Argon 根据肥皂泡筏的剪切实验和计算机模拟结果提出 [13]. 值得指出的是, Argon 在最初提出该模型时称之为剪切转变模型 (ST), 后由 Falk 和 Langer 进一步对该模型进行了补充, 提出了剪切转变区 (STZ) 模型该模型认为非晶合金的变形不是来源于单个原子的跃迁, 而是几个原子组成的团簇在非晶原子壳中的协同运动. 这些发生协同剪切变形的原子团簇定义为 STZ 即剪切变形区, 如图 5 (b) 所示. 同时, 这些原子团簇的协同运动也是一个热激活的过程, 并且转变的概率仍然和团簇的自由体积密切相关. 该模型中非晶合金的宏观应变速率可表达为

$$\dot{\gamma}=\alpha_0\nu_0\gamma_0\exp\left[-\frac{\Delta F(\tau)}{kT}\right], \tag{3}$$

其中 ν_0 为频率因子, 约等于德拜频率; γ_0 为一个 STZ 的特征剪切应变量; α_0 取决于材料的自由体积含量的一个因子, $\alpha_0\propto\exp(-\xi v^*/v_{\rm f})$; $\Delta F(\tau)$ 是 STZ 在应力 τ 时的激活能, 可表示为 τ 的函数. 在应力比较小时, $\Delta F(\tau)$ 可表达为 τ 的线性函数 $\Delta F(\tau)=\Delta F_0-\tau V$, 其中 ΔF_0 为无应力的激活能, 约为 1—5 eV 或者 20—120 $kT_{\rm g}$; V 为激活体积 $V=\gamma_0\Omega$, Ω 为 STZ 的体积; 而在应力 τ 比较高时, 由于 STZ 的激活体积也与 τ 相关, ΔF 并不能表示成 τ 的线性函数. Argon 认为 STZ 的平面剪切和剪切位错环的形核比较类似, 并据此给出 $\Delta F\approx C_{\rm s}\tau_0\Omega_0(1-\tau/\tau_0)^2$, 其中 $C_{\rm s}\approx 4.6$ 为常数, τ_0 为等热时 STZ 的临界应力 [7,13]. 最近, Johnson 和 Samwer [32] 从非晶合金的势能图谱理论和 STZ 剪切失稳的标度分析理论得出了 ΔF 的严格表达式 $\Delta F=\phi_0\zeta\Omega(1-\tau/\tau_0)^{3/2}$, 其中 ϕ_0 为 STZ 势能能量密度. 应用此理论统一解释了各种非晶合金的屈服强度随温度变化的 $(T/T_{\rm g})^{2/3}$ 规律.

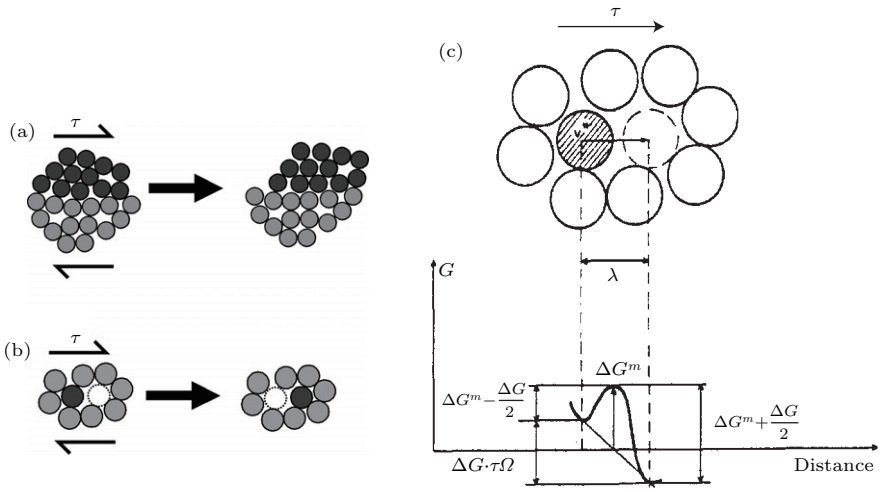


图 5 非晶合金微观变形模型示意图 [7] (a) 自由体积模型; (b) 剪切转变区模型; (c) 沿应力方向的激活能变化图 [10]

Fig. 5. Schematics of atomic deformation mechanism for metallic glasses [7]: (a) Free volume model; (b) shear transformation zone model; (c) the activation energy variation along the shear stress direction [10].

上述 STZ 理论仍然建立在缺陷的热激活理论基础上, 所以不能解释绝热状态下 (比如 0 K) 非晶合金的流变行为. 此外, 这些理论简单的以自由体积作为控制变形过程的惟一内部状态参量, 也不能解释一些复杂的非晶流变行为特征. 考虑到这些问题, Falk 和 Langer [33,34] 在大量分子动力学模拟结果分析的基础上, 进一步发展了 STZ 理论. 他们认为 STZ 存在两种不同的状态, 在应力作用下, STZ 可以在两种不同的状态下进行切换, 而这种切换并不需要借助于热扰动来实现. 此时非晶的宏观应

变速率由处于两种不同状态下的STZ的数量差决定. 此时, 控制变形的内部状态参量为STZ在两种不同状态下的数量密度n_+和n_-, STZ的总数量密度$n_{\rm tot}$. Langer进一步提出了有效无序温度$T_{\rm eff}$的概念[34], $T_{\rm eff}$由STZ的数量总密度$n_{\rm tot}$在非晶中的涨落决定, 两者之间符合热力学的玻尔兹曼分布. 该理论统一了由热和力导致的局域STZ的激活, 因此可对非晶合金从0 K到接近玻璃转变点$T_{\rm g}$的高温时的各种力学流变行为进行解释.

值得注意的是, STZ不是非晶材料的结构缺陷, 只是塑性流变的基本载体单元. 这和晶体中的位错不一样, 位错既是晶体塑性流变的载体, 也是静态的结构缺陷, 而STZ只能通过运动来定义, 不是静态的结构缺陷, 因此并不能从变形前某时刻非晶固体的原子图像上找到STZ[1]. 近年来, 随着一些先进表征技术的出现, 越来越多的实验证据表明非晶的结构中存在纳米尺度的不均匀性, 即有些区域表现出液体的性质, 而有些区域表现出固体的性质. 在此基础上, 汪卫华等[35]提出了非晶合金的本征结构缺陷——流动单元(flow units)的概念. 认为非晶中的类液区可看成流动单元, 弥散分布在理想非晶组成的弹性基体上. 流动单元可被表征, 并且在一定温度和应力下可被激活, 导致非晶的宏观塑性流变和弛豫现象. 这为理解非晶合金的流变提供了一种全新而简单的物理图像.

从自由体积理论和剪切转变区理论出发, 可以很容易地对非晶合金宏观力学流变行为做出解释. 如非晶合金的滞弹性和黏弹性流变行为可以认为是由STZ在低应力下的局域激活而导致的, 这些STZ较为均匀地弥散分布在非晶基体里, 因而滞弹性和黏弹性行为宏观上比较均匀. 剪切带的形成可以看成是由非晶合金变形在空间演化的一种动力学不均匀性. 对两种理论的分析均表明, 在高应力状态下, 非晶合金的应变速率在空间的一些扰动将在自由体积或者有效无序温度等内部状态参量的演化下逐渐放大, 并最终演化成稳定的剪切带[36], 如图6所示. 因此, 非晶合金流变空间局域化的根本原因在于内部状态参量的演化(如自由体积或者有效无序温度的增加)造成的应变软化, 和自由体积或者STZ理论的具体形式无关.

自由体积理论和STZ理论均预测剪切带在形成以后会以一个稳定的应变速率来运动, 因此不能解释剪切带的间隙性运动即锯齿流变行为. 最近, 我们提出了非晶合金压缩过程中剪切带的滞滑

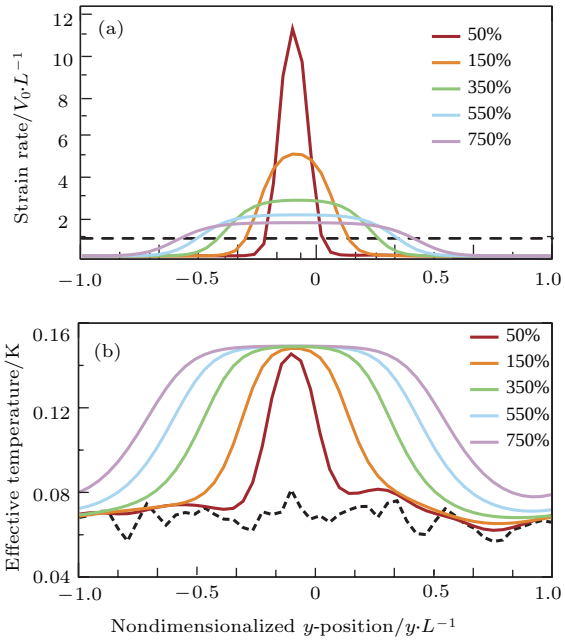


图6 由STZ理论数值计算的剪切空间局域化过程 (a) 应变速率空间分布演化; (b) 有效无序温度空间分布的演化[36]

Fig. 6. The process of shear localization from numerical calculations of STZ theory: (a) The evolution of the spatial distribution of the strain rate; (b) the evolution of the spatial distribution of the effective disorder temperature[36].

运动模型[27], 用以解释锯齿流变行为. 该模型不仅考虑剪切带内部的本构变形行为, 还考虑测试仪器弹性变形对剪切带运动行为的影响, 如图7所示. 变形中非晶样品和测试仪器可以看成是一个弹性系统, 其刚度分别$\kappa_{\rm S}$和$\kappa_{\rm M}$. 变形过程中弹性能存储在非晶样品和测试仪器组成的系统中. 一旦到达屈服点, 剪切带开始形成并滑移, 造成整个系统的弹性能的释放, 导致加载应力的快速下降. 在恒定的加载速率v_0下, 剪切带滑移运动方程为

$$k(v_0t - x_{\rm s}) - \sigma_{\rm b}(v,\theta) = m\ddot{x}_{\rm s}, \tag{4}$$

$x_{\rm s}$为剪切带在t时刻的垂直滑移距离; k为系统单位面积的弹性常数, 可表示为$k = E/[L(1+S)]$, 其中E和L分别为样品的弹性模量和高度, $S = \kappa_{\rm S}/\kappa_{\rm M}$; m为系统的有效质量; $\sigma_{\rm b}(v,\theta)$为剪切带运动的垂直抵抗应力, 一般为剪切带滑移速度$v(v = \dot{x}_{\rm s})$和内部状态参量θ的函数; $\sigma_{\rm b}(v,\theta)$实际上代表了非晶材料流变的本构关系, 因此可以用STZ理论来描述, 这里采用了Johnson提出的STZ理论表达式[32]. 进一步, 采用有效无序温度作为剪切带运动演化的内部状态参量, 并可以写出其演化的动态方程. 这样就得到了描述单个剪切带运动的完整的方程组.

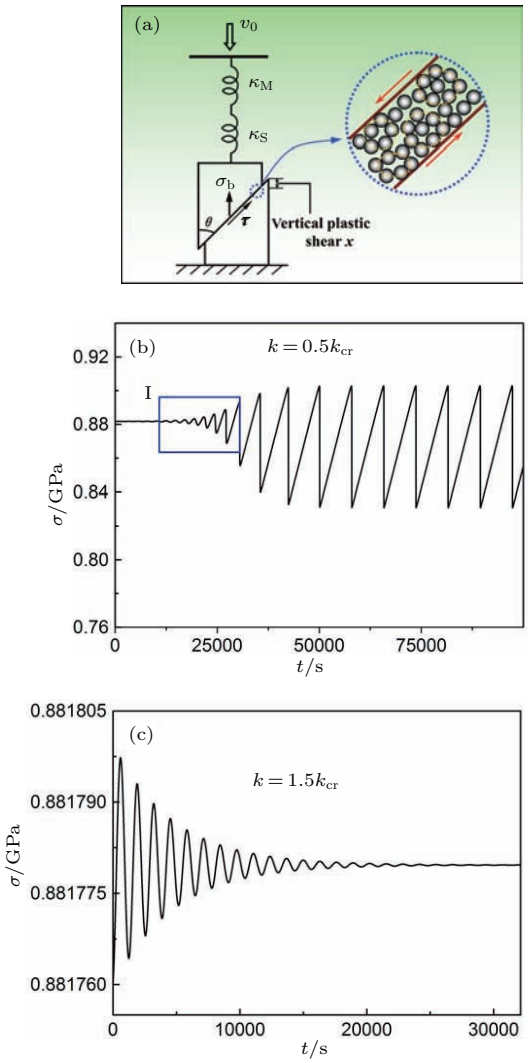


图 7 (a) 压缩过程中单个剪切带的滞滑运动模型示意图; (b) $k < k_{cr}$ 时数值计算的应力锯齿-时间曲线; (c) $k > k_{cr}$ 时数值计算的应力-时间光滑曲线 [27]

Fig. 7. (a) The stick-slip model for single shear band motion in compression of metallic glass; (b) the serrated stress-time curve numerically calculated at $k < k_{cr}$; (c) the smooth stress-time curve numerically calculated at $k > k_{cr}$ [27].

对方程组的理论分析和数值计算发现, 锯齿流变实际起源于剪切带在运动过程中的一种本征动力学不稳定性, 即剪切带运动有一个稳态解, 但在一定条件下, 这种稳态解是动力学不稳定的, 施加在该稳态解上的一些扰动会逐渐增大并最终发展成稳定的锯齿. 控制这种不稳定性出现的关键理论参数为 k_{cr}, 称为临界刚度, 可以表示为变形温度和加载速率的函数

$$k_{cr} = \alpha\sigma_{b0}(k_B T/W_0)^{2/3}\ln(v_c/v_0)/C_0, \quad (5)$$

其中, α, C_0 为常数, σ_{b0} 和 v_c 均为剪切带的特征强度和速度, 具体含义可参考文献 [27], W_0 为 STZ 在 0 K 的激活能. 当 $k < k_{cr}$ 时, 剪切带的稳态运动不稳定, 滑移过程中微小的扰动随着时间而逐渐增大, 最终发展成为稳定的锯齿; 在应力锯齿的上升部分, 剪切带的滑移处于停滞 ($v \ll v_0$), 而在锯齿的下降阶段, 剪切带快速滑移 ($v \gg v_0$); 当 $k > k_{cr}$ 时, 锯齿流变不会出现, 剪切带以外加载速度 v_0 稳态滑动; $k = k_{cr}$ 对应锯齿流变向非锯齿流变转变的临界点. 在锯齿出现的范围内, 锯齿的大小和 k/k_{cr} 的比值密切相关, k/k_{cr} 越接近于 1, 应力锯齿幅度越小. 该理论结果可以统一地解释各种内在和外在因素对锯齿流变行为的影响. 从 (5) 式可以看出, 当变形温度降低或者应变速率增加时, k_{cr} 的值逐渐减小, 而 k 不变, 因此应力锯齿幅度逐渐减小, 当 k_{cr} 降到 k 值以下时, 锯齿完全消失, 非晶发生锯齿向非锯齿流变的转变. 这些理论预测和实验观察完全一致. 通过 $k = k_{cr}$, 还可以得到锯齿消失的临界应变速率符合 Arrhenius 公式 $\dot{\varepsilon}_{cr} = \dot{\varepsilon}_c \exp[-Q/(k_B T)]$, 这也和实验得到的拟合公式完全符合. 样品模量、大小和加载仪器刚度对锯齿流变的影响可以通过 k 值的变化来反映. 如当提高样品的模量时, k 值增大, k/k_{cr} 增大并接近于 1, 因此锯齿逐渐减弱并最终消失; 同样, 当逐渐增加样品的直径 (长径比保持不变) 或者测试仪器的刚度时, 也会取得同样的效果. 这些理论预测已经被最近的实验结果很好地证实. 这些都说明锯齿流变是剪切带滑移过程中的一种本征的动力学不稳定性. 进一步的理论分析表明, k_{cr} 和非晶合金流动强度的应变速率敏感系数相联系, $k_{cr} \sim -(\mathrm{d}\sigma_b/\mathrm{d}v)|_{v=v_0}$. 因此, 锯齿流变出现的必要条件 ($k_{cr} > 0$) 为非晶流动的负应变速率敏感系数.

从 (5) 式可以看出, 实验中测得的应力为 $\sigma = k(v_0 t - x_s)$, 经过对时间微分变换可以得到剪切带的瞬时滑移速度 $v_s = v_0 - (\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}t)/k$. 因此, 如果采用高采样频率的载荷传感器准确地捕捉到锯齿下降部分的应力随时间的变化 $\sigma(t)$, 就可以进行微分求导得到 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}t$, 从而利用上述公式计算得到剪切带在锯齿下降过程中的瞬时速度变化. 采用上述方法, 对非晶合金从屈服到最后断裂发生之前的主剪切带的瞬时速度变化进行了追踪, 并提取出剪切带失稳的临界最大速度. 通过对各种不同条件下 90 个非晶合金样品的测量, 发现剪切带失稳的临界速度趋于一个常数 (约为 1.5×10^{-4} ms^{-1}) [37]. 该实验说明剪切带的失稳过程受一个临界应变速

率的控制, 印证了 Furukawa 和 Tanaka [38] 提出的剪切带失稳的液体不稳定性理论, 这也从侧面说明了非晶合金的剪切带流变过程是一种由应力引起的玻璃转变现象.

4 非晶流变的自组织临界性

4.1 复杂系统的自组织临界性

自组织临界性 (self-organized criticality, SOC) 是 20 世纪 80 年代由物理学家 Bak 等 [39] 提出的描述复杂非平衡态系统时空演化的重要理论和概念. 20 世纪下半叶以来, 人们开始注意研究自然界、物理、生物以及社会科学中的一些复杂系统和现象, 如地震和森林火灾等灾难事件的发生、电子器件的噪声、心率的涨落、DNA 序列、股票价格变化、高速公路车流的变化等. 大量的观察数据和研究发现, 这些现象表面看似复杂和随机, 并且具有截然不同的内在的物理机制, 但在动力学行为演化上却表现出相似的简单规律 [40]. 如对同一地区长时期发生的地震来看, 大地震并不常见, 而小震时有发生. 就河流的水系来说, 主流并不多, 而支流分岔较多. 地震的震级和其发生概率、河流的大小和数量之间均符合幂律分布. 类似的规律在电子器件的电流噪声中也有发现, 表现为其功率谱 $S(f)$ 和频率 f 的反比关系 $S(f) \sim 1/f$, 即所谓的“闪烁噪声”效应. 此外, 在城市的大小排名和人口数量关系、股票价格的变化等社会学现象中也普遍观察到幂律规律. 幂定律意味着对于所观察的量没有一个特征尺度, 各种大小的量都可以出现. 很明显, 幂律分布和系统的内部物理细节和机制没有什么关系, 反映的是复杂系统的一种普遍规律. 那么是什么导致自然界中千差万别的现象能够产生如此简单而和谐的规律? 已有的平衡系统理论、耗散结构理论、混沌理论均不能给出圆满的回答. 耗散结构解决了远离非平衡态系统的形成和出现条件、环境和一般动力学问题, 却不能回答系统演化的模式问题. 自组织临界性是迄今为止惟一可以解释复杂性如何产生的一般机制的理论概念. 该理论认为, 当系统满足以下的基本条件: 1) 系统受到外加的缓慢的驱动力, 2) 系统内部存在大量互相作用的单元, 3) 系统内部可发生比外界驱动力快很多的动力学弛豫事件时, 该系统可以自发地演化到自组织临界状态 [39,40]. 所谓的临界性, 指系统的动力学行为在时间上和空间上均不表现出特征的尺度, 即符合幂律分布. 时间上的幂律分布即闪烁噪声效应; 而空间上的幂律分布表现为分形的几何结构. 此外, 这种状态是持续的临界稳定状态, 即状态的出现不依赖于内部单元相互作用的具体细节, 也不依赖于系统的初始和边界条件.

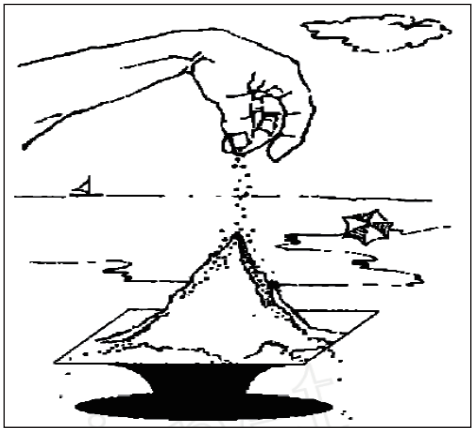


图 8 自组织临界性形成的沙堆模型 [40]

Fig. 8. The sand model for self-organized criticality [40].

下面以经典的沙堆模型来描述自组织临界状态的形成 [40]. 如图 8 所示, 设想在一个平台上任意加沙子来形成一个沙堆, 每次加一粒, 那么随着沙堆的升高, 沙堆的斜度逐渐增大. 但沙堆的斜度不能无限增大, 当达到一定斜度后, 沙堆的斜度就不再变化. 此时, 系统便演化到了一个临界状态, 到达这个临界状态之后, 每加一粒沙子都会引起沙堆的“雪崩”事件. 而这些事件在时间或空间上没有特征的尺度, 除了受沙堆本身大小的限制以外, 任何大小的沙粒“雪崩”都可能出现, 它们满足幂律分布. 沙堆之间的沙粒虽然只有短程的局域相互作用, 却可以引起系统内部的长程相互作用关联. 此时的沙堆便处于自组织临界状态. 该状态的出现不依赖于沙粒之间具体的相互作用参数. 在干沙堆和湿沙堆的实验可以观察到类似的结果. 因此, 自组织临界状态是复杂系统相空间演化的一个强动力学吸引子. 自组织临界状态和混沌状态不同. 混沌状态虽然也经常在一些复杂动力学系统中观察到, 但其出现并不要求系统内部有大量相互作用的单元. 如经典的混沌体系-洛伦兹模型只含 3 个状态变量. 此外, 混沌系统对初始条件非常敏感, 一个小的初始不确定性会随着时间出现指数性增长, 从而得到完全不同的结果. 而对自组织临界性的模拟表明, 系统初始状态不确定的增长遵循幂定律而不是指数定律. 深入的理论研究表明, 自组织临界性

在动力学上处于混沌的边缘, 在此处系统从无真正静止在某一个状态中, 也没有动荡到导致解体, 因此是复杂系统能够自发地调整和存活. 正是由于自组织临界状态, 系统具有最大的活力和运行效率.

自组织临界性的概念提出以后, 迅速得到科学界的承认并在各个学科领域得到广泛应用. 近年来, 采用自组织临界性的理论方法来理解材料和凝聚态物理中的一些复杂问题引起了人们的关注, 如材料的变形、断裂和磁畴的运动等. 在材料的塑性变形领域, 以前普遍认为晶体中位错的滑移是连续的, 但最近大量的研究表明, 大量的位错在相互作用下, 其运动并不连续, 而是表现为一系列的"雪崩"(avalanche) 事件, 呈现出自组织临界性, 这使人们开始重新审视建立在连续介质力学基础上的塑性变形理论[41]. 从对晶体中的PLC效应(晶体中的锯齿流变现象, 源于位错和溶质原子的相互作用) 的研究也发现了丰富的动力学行为, 如随着温度和应变速率的变化, Cu-10%Al合金的锯齿动力学行为可以发生从混沌状态到自组织临界性的转变[42]. 与之类似, 通过对块状金属玻璃Cu50Zr45Ti5进行研究, 随着应变速率的增加, 也发生了从混沌状态到自组织临界性的转变[43]. 锯齿动力学行为是自组织临界体系中的又一范例[44]. 此外, 在一些材料(如氢化的金属Nb) 的断裂中也发现了自组织临界行为[45], 表现为断裂过程释放的弹性能量波的分布的幂律分布. 这预示着断裂过程中大量微裂纹之间复杂的相互作用. 由于这些现象和地震发生在动力学上的相似性以及可调控性, 很多学者提出可以将材料的变形和断裂过程作为模拟地震发生的模型实验体系.

4.2 非晶合金流变的自组织临界性

非晶合金的力学流变形为涉及到微观原子尺度变形单元之间以及剪切带之间的相互作用, 并具有间隙性的塑性流变锯齿崩塌事件, 是典型的复杂动力学体系. 2010年, 本文作者从复杂动力学演化的角度对非晶合金的宏观锯齿流变行为展开了研究[8]. 选取8种具有不同成分和塑性的块体非晶合金样品进行压缩实验, 得到应力-应变/时间曲线. 通过锯齿的放大图对比可以看出, 韧性较大的非晶合金(塑性应变$\varepsilon_{\rm p}$在10%以上) 和韧性较小或较脆的非晶合金($\varepsilon_{\rm p} < 5\%$) 的锯齿特征明显不同, 韧性非晶合金明显比脆性合金的锯齿形状复杂. 进一步对这些合金的锯齿应力降幅的统计分析发现, 4种脆性非晶合金的锯齿柱状分布图呈现出峰状或者高斯分布, 说明这些合金的锯齿有一个特征尺度大小; 而4种韧性非晶合金的锯齿柱状分布图呈现出单调下降的趋势, 其概率密度分布函数$D(s)$很好地符合幂律分布(见图9):

$$D(s) \sim s^{-\alpha}, \tag{6}$$

其中s为约化的应力锯齿降幅度, α为幂指数. 对4种韧性非晶合金拟合的α值在1.3—1.5之间. 从下文4.3节对锯齿的理论分析可以看出, 应力锯齿降幅和锯齿事件中剪切带的滑移距离成正比, 因此锯齿应力降幅可以反映出锯齿流变事件的大小. 考虑到所有压缩试验都在准静态加载速率下进行, 可以认为韧性非晶合金的锯齿流变行为处于自组织临界状态. 对另外4种锯齿大小符合高斯分布的脆性非晶合金进一步进行时间序列分析发现, 它们的锯齿动力学表现出混沌的特征, 表现为正的李雅谱诺夫谱和一定范围内恒定的相关作用维数[46]. 该结果从动力学角度给出了非晶合金的锯齿流变和宏观塑性的关联: 即非晶合金的塑性来源于本征的复杂的自组织临界行为. 这也为理解和设计非晶合金的宏观塑性提供了依据.

当非晶合金样品的尺度较小或者在弹性应力范围内, 非晶合金的流变不形成剪切带, 但同样涉及到局域变形单元的激活以及它们之间的相互作用. Maloney和Lemaitre[31] 采用分子动力学模拟的手段研究了非晶固体材料在准静态极限下的绝热剪切行为, 发现这种情况下非晶变形时将在不同本征能量状态之间切换, 表现为势能随应变增加出现的一系列不连续的能量锯齿. 而每一次能量切换都对应着原子尺度的塑性流变事件, 这些事件可以看成是基本流变单元STZs自组织而成. 塑性流变事件的平均参与原子数目与系统的大小有很好的标度关系, 因此预示着自组织临界状态的形成. 最近, Krisponeit等[47] 研究了一种PdCuSi非晶合金在低弹性应力下的蠕变行为, 发现在蠕变曲线上出现很多不连续的位移台阶. 通过对台阶等待时间Δt的统计分析, 发现随着蠕变时间的增加, Δt的出现可以有两种不同的幂律分布, 分别具有不同的幂指数. 他们将这种非晶滞弹性流变过程中幂定律的分布的转变归结为三维尺度上STZs的自组织行为向二维剪切带形成的自组织行为的转变. 该结果也首次从实验上给出了由非晶合金基本变形单元相互作用而形成自组织临界性的证据.

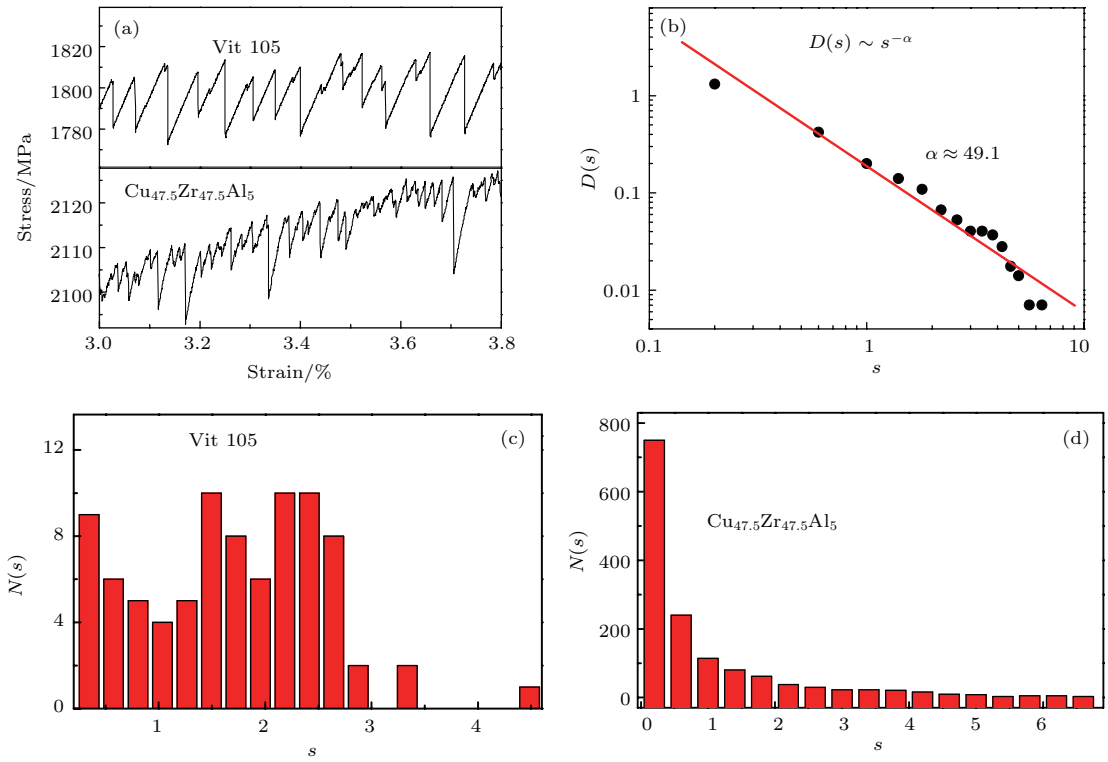


图 9 (a) 典型脆性非晶合金和韧性非晶合金的锯齿行为对比; (b) 韧性非晶合金 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 的锯齿大小概率密度分布函数; (c) 脆性非晶合金 Vit105 的锯齿大小柱状分布图; (d) 韧性非晶合金 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 的锯齿大小柱状分布图 [8]

Fig. 9. (a) The comparison of stress serration for brittle and ductile metallic glasses; (b) the probability density distribution function for ductile $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ metallic glass; (c), (d) the histogram distribution of serration sizes for ductile $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ metallic glass and brittle Vit105 metallic glass, respectively [8].

非晶流变的自组织临界性还表现为变形区域在空间上呈现出自相似的分形结构. 分形是以非整数维形式充填空间的形态特征, 通常可以用相关作用维数在一定空间范围内表现的标度不变性来表征. 对变形后样品的形貌观察发现, 脆性非晶合金在变形时以形成单个主剪切带为主, 而韧性非晶合金变形后则出现多重剪切带. 在大变形量时, 多重剪切带之间相互交叉、切割, 可以形成复杂的形貌图案. 最近通过数盒子和统计空隙分布函数等常用几何分析方法 [47], 发现多重剪切带形成的图案具有典型的分形结构特点, 如图 10 (a) 所示. 剪切带之间相互嵌套, 形成在不同尺度出现的胞状结构, 分形维数在 1.5—1.6 之间. 这种剪切带的分形特征和应力锯齿大小的幂律分布相对应. 此外, 变形时产生的分形结构还可以延伸到非晶的微观原子尺度. 图 10 (b) 为分子动力学模拟非晶合金变形后原子发生非仿射 (non-affine) 或不可逆变形的区域 [48]. 对这些变形区域的几何分析发现, 这些区域在一定变形量后相互贯通, 可以形成三维尺度上的分形结构, 分形维数在 2.5—2.6 之间. 这些结果从空间上佐证了非晶合金流变复杂的自组织临界行为, 并说明了在非晶合金流变看似复杂流变行为的背后具有某种内在的规律和有序性.

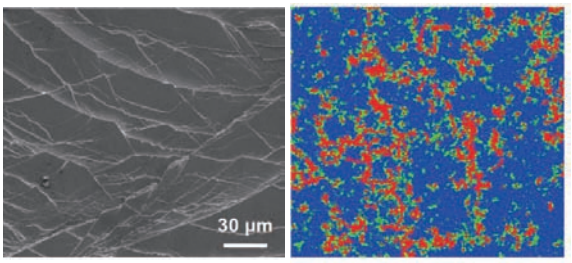


图 10 (a) 非晶宏观塑性变形后多重剪切带形成的分形图案 [47]; (b) 计算机模拟原子尺度变形区域形成的分形图案 [48]

Fig. 10. (a) The fractal shear band pattern after several plastic deformation in metallic glass [47]; (b) the fractal pattern formed by atomic-scale plastic flow region in molecular dynamic simulation [48].

4.3 非晶流变自组织临界性的物理机制

非晶流变的自组织临界性的出现应该和其内部大量变形单元的相互作用密切相关. 在非晶合金

的宏观塑性流变过程中, 剪切带可以看作是变形的主要载体和单元. 韧性非晶合金自组织临界状态的出现表明剪切带之间的相互作用对其塑性变形起了非常重要的作用, 必须在其变形模型中予以考虑. 一条剪切带的滑移必然会引起非晶内部应力的重新分布, 从而对其他剪切带的运动行为产生影响. 但由于剪切带产生的随机性和"二维"特性, 从理论分析上直接求解剪切带之间的相互作用非常困难. 为研究剪切带相互作用对其运动扩展行为的影响, 我们曾提出了一个简单的多重剪切带滞滑运动模型[8]. 在该模型中, 每个剪切带都可以发生滞滑运动, 但受到临近的剪切带滑移的制约和影响, 即只考虑剪切带之间短程弹性相互作用. 描述多个剪切带运动的方程组可写为

$$\begin{aligned} &k(v_0t-x_i)+k_{\rm c}(x_{i+1}+x_{i-1}-2x_i)-\sigma_{\rm f}(\dot{x}_i)\\ =&m\ddot{x}_i \quad (i=1,2,3,\cdots,N), \end{aligned} \tag{7}$$

其中左边第一项代表加载应力, 第二项代表临近剪切带之间的相互作用力, N 为剪切带的数目. 对方程组的数值解发现, 不同剪切带之间由于相互作用其运动滑移在时间和空间上存在协同性, 并可以组织成一系列具有不同大小的间歇性出现塑性流变事件, 如图11所示. 对这些事件进行统计分析发现, 这些锯齿事件出现的概率符合标准的幂律分布, 幂指数为1.42, 和实验得到的幂指数相当. 从(7)式和图11还可以看出, 剪切带自组织形成的这些标度不变的流变事件和地震的发生无论是在运动物理方程还是表现形式上都具有相似性, 因此韧性非晶合金的塑性流变可以作为模拟地震发生的一个理想的实验体系. 除了理论分析以外, 我们还采用多个非晶样品同时压缩的方法, 从实验角度直接考虑剪切带之间的相互作用对锯齿动力学行为的影响. 在同时压缩时, 每个样品都会形成一条主剪切带, 而剪切带之间的弹性相互作用则通过施载的测试仪器来相互传递, 因此很容易量化. 发现在引入剪切带相互作用后, 实验得到的应力锯齿曲线变得复杂, 锯齿的统计分析结果和理论数值计算结果符合得非常好. 这说明剪切带之间的相互作用确实对韧性非晶合金的自组织临界状态的形成具有重要的作用.

在微观原子尺度, 非晶合金复杂的自组织流变行为来源于基本变形单元-STZs之间的长程弹性相互作用. 由于周围弹性基体的限制, 单个STZ的剪切变形将会在周围基体产生长程的弹性力场,

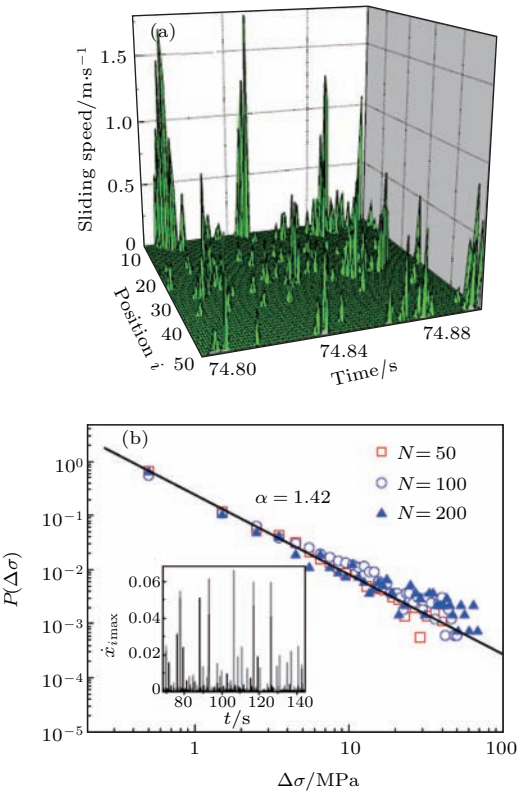


图11 (a) 数值计算的多重剪切带在空间和时间上自组织形成的塑性流变事件; (b) 不同剪切带数目时流变事件造成的锯齿应力降的概率分布[8]

Fig. 11. (a) The plastic flow events formed by the multiple shear bands by numerical calculations; (b) the probability distribution of stress drop due to the plastic flow events[8].

因此可以影响其他STZs的运动. 从Eshelby理论出发可以很容易得到单个STZ的纯剪切变形在周围基体引起的应力场, 一般为四极矩的应力场和应变场(即应力和应变). 但大量STZs存在时, 它们之间相互作用引起的弹性应力场和弹性势能会非常复杂, 并强烈依赖于STZ的密度和空间分布. 目前关于STZs之间的相互作用对非晶变形行为机制的影响有很多理论和模拟研究. Maloney和Lemaitre[49]通过准静态极限下非晶合金剪切变形的分子动力学模拟, 首次直观地给出单个STZ附近的四极矩应变场的空间分布以及这些四极矩应变场耦合形成的图案, 如图12所示. 最近, Dasgupta等[50]从Eshelby理论出发, 理论计算了STZs之间由于相互作用而引起的总的弹性势能, 发现只有当这些STZs沿剪切应力方向排列时, 对应着体系弹性势能的最低点. 该结果说明剪切带的形成是由于STZs之间由于长程弹性相互作用力相互耦合的结果. 由于弹性力场的复杂性, STZs之间的相互作用如何影响非晶流变的自组织临界行为的形成和

演化的具体机制目前仍然需要大量的研究. 我们曾提出了一种考虑STZs的随机相互作用模型, 用以定量分析大量STZs自组织行为的演化. 和前面的理论分析弹性力场不同, 该模型主要将STZs之间的相互作用看成是叠加在平均力场的随机应力噪声. 这样可以通过计算体系的Fokker-Planck公式, 来得到STZs的密度在空间的概率分布. 应用该模型, 我们可以解释各种不同非晶合金断裂表面的韧窝的分形特征和形成机制. 这些韧窝一般可以看作断裂时裂纹尖端塑性变形区的STZs的集合体.

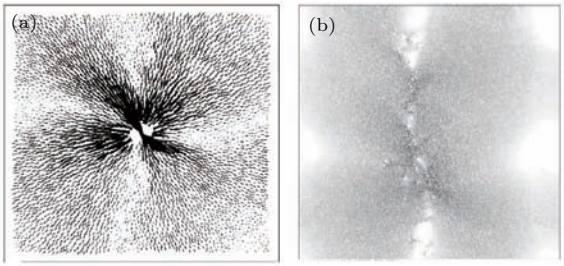


图12 (a) 单个STZ剪切在周围基体引起的四极矩应变场; (b) STZs形成的四极矩应力场耦合形成的图案[49]

Fig. 12. (a) The quadruple strain field caused by the shear of a single STZ; (b) the pattern formed by coupling of the quadruple strain fields of STZs[49].

5 总结与展望

综上所述, 在外加应力下, 非晶合金流变可以表现出跨尺度的高度时空不均匀特征. 在宏观尺度, 非晶合金流变表现为空间局域化的剪切带和间歇性的锯齿流变行为, 锯齿流变行为起源于剪切带的滞滑运动, 是剪切带在运动过程中一种本征的动力学不稳定性; 在微观原子尺度, 非晶合金的流变来自于局域松散原子团簇的不可逆变形, 这些局域变形区域之间由于长程相互作用也会自组织形成一系列不连续的塑性流变事件. 非晶合金这些独特的变形机制使它们具有优异和独特的力学性能. 在一定条件下, 非晶合金的流变可以表现出复杂的自组织临界行为, 和自然界很多复杂的动力学系统行为相似. 非晶流变的自组织临界性起源于不同尺度的变形承载单元的相互作用.

过去几十年虽然在非晶合金流变的理论和实验研究上取得了很多进展, 但仍有以下问题需要研究: 1) 非晶合金锯齿流变过程中剪切带的动态性质如速度、温度如何演化以及失稳的问题, 该问题对理解非晶合金的塑性和断裂非常重要; 2) 如何在现有的STZs的理论中考虑加入STZs之间的相互力学作用, 进而从理论上解决STZs自组织耦合成剪切带的问题; 3) 如何在微观结构图像上理解非晶合金在三维尺度较为均匀的滞弹性变形向二维尺度上不均匀剪切带转变问题; 4) 各种因素对非晶合金自组织临界行为影响的具体机制以及自组织临界行为向混沌行为转变的问题. 这些问题的解决将不仅有助于建立统一的非晶流变的跨尺度理论, 对高性能非晶合金材料的设计和开发也有重要的指导意义.

感谢中国科学院物理研究所汪卫华研究员及香港城市大学刘锦川 (Liu, Chain-Tsuan) 教授、杨勇教授的讨论.

参考文献

[1] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
[2] Klement W, Willens R, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
[3] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 55
[4] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
[5] Ma Y F, Tang B Z, Xia L, Ding D 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 126101
[6] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
[7] Schuh C A, Hufnag T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
[8] Sun B A, Yu H B, Zhao D Q, Bai H Y, Wang W H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 035501
[9] Sun B A 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Chinese Academy of Science) (in Chinese) [孙保安 2010 博士学位论文 (北京: 中国科学院]
[10] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
[11] Chen M W, Inoue A, Zhang W, Sakurai T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 245502
[12] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. R* **74** 71
[13] Argon A S 1979 *Acta Mater.* **27** 47
[14] Lewandowski J J, Greer A L 2005 *Nat. Mater.* **5** 18
[15] Wright W J, Samale M W, Hufnagel, LeBlanc M M, Florando J N 2011 *Acta Mater.* **57** 4639
[16] Bruck H A, Rosakis A J, Johnson W L 1996 *J. Mater. Res.* **11** 503
[17] Jiang W H, Liao H H, Liu F X, Choo H, Liaw P K 2008 *Metall. Mater. Trans A* **39** 1822
[18] Ye J C, Lu J, Liu C T, Yang Y 2010 *Nat. Mater.* **9** 619
[19] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, Schramm J P, Hoffmann D C, Johnson W L, Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 123
[20] Jiang M Q, Lan H D 2009 *J. Mech. Phys. Solids* **57** 1267
[21] Park K W, Lee C M, Wakeda M, Shibutani Y, Falk M L, Lee J C 2008 *Acta Mater.* **56** 5440

[22] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501
[23] Huo L S, Zeng J F, Wang W H, Liu C T, Yang Y 2013 *Acta Mater.* **61** 4329
[24] Schuh C A, Nieh T G 2003 *Acta Mater.* **51** 87
[25] Wang Z, Qiao J W, Tian H, Sun B A, Wang B C, Xu B S, Chen M W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 201902
[26] Song S X, Bei H, Wadsworth J, Nieh T G 2008 *Intermetallics* **16** 813
[27] Sun B A, Pauly S, Hu J, Wang W H, Kuhn U, Eckert J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 225501
[28] Dubach A, Torre F H D, Löffler J F 2009 *Acta Mater.* **57** 881
[29] Hu J, Sun B A, Yang Y, Liu C T, Pauly S, Weng Y X, Eckert J 2015 *Intermetallics* **66** 31
[30] Qiao J W, Zhang Y, Liaw P K 2010 *Intermetallics* **18** 2057
[31] Maloney C, Lemaitre A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 016001
[32] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
[33] Falk M L, Langer J S 1997 *Phys. Rev. E* **57** 7192
[34] Langer J S 2004 *Phys. Rev. E* **70** 041502
[35] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81
[36] Manning M L, Langer J S, Carlson J M 2007 *Phys. Rev. E* **76** 056106
[37] Sun B A, Yang Y, Wang W H, Liu C T 2016 *Sci. Rep.* **6** 21388
[38] Furukawa A, Tanaka H 2009 *Nat. Mater.* **8** 601
[39] Bak P, Tang C, Wiesenfeld K 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 381
[40] Bak P 1996 *How Nature Works: The Science of Self-Organized Criticality* (New York: Copernicus Press) p10
[41] Sammonds 2005 *Nat. Mater.* **4** 425
[42] Ananthakrishna G, Noronha J, Fressengeas C, Kubin L P 1999 *Phys. Rev. E* **60** 5455
[43] Ren J L, Chen C, Wang G, Mattern N, Eckert J 2011 *AIP Adv.* **1** 032158
[44] Wang G, Chan K C, Xia L, Yu P, Shen J, Wang W H 2009 *Acta Mater.* **57** 6146
[45] Cannelli C, Cantelli R, Cordero F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3923
[46] Sarmah R, Ananthakrishna G, Sun B A, Wang W H 2011 *Acta Mater.* **59** 4482
[47] Sun B A, Wang W H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 201902
[48] Peng H L, Li M Z, Sun B A, Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 023516
[49] Maloney C, Lemaitre A 2004 *Phys. Rev. E* **74** 016118
[50] Dasgupta R, George H, Hentschel E, Procaccia I 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 255502

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Self-organized critical behavior in plastic flow of amorphous solids*

Sun Bao-An† Wang Li-Feng Shao Jian-Hua

(*Herbert Gleiter Institute For Nanoscience, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

(Received 26 May 2017; revised manuscript received 24 June 2017)

Abstract

Amorphous solids are metastable materials formed by the rapid quenching of liquid melts. Under mechanical stress, amorphous solid displays unique and complex plastic flow behavior, which is both spatially and temporally inhomogeneous on different length scales. In some cases, the plastic flow behavior of amorphous solid can evolve into the self-organized critical state, which is similar to many complex phenomena in nature and physics such as earthquakes, snow avelanches, motions of magnetic walls, etc. In this paper, we briefly review the recent research progress of the plastic flows of amorphous solids, with an emphasis on the plastic flow of metallic glass which has been one of our research foci in past few years. The review begins with an introduction of the inhomogeneous flow behaviors on different scales, from the macroscopical-scale spatially inhomogeous shear bands, temporally intermittent serrated flow to the atomic-scale localized viscoelastic behavior in metallic glass. The microscopical deformation theories including free volume model and shear transformation zone model, and recent efforts to elucidate macrosopical flow behaviors with these theories, are also presented. Finally, recent progress of the self-organized critical (SOC) behaviors of the plastic flow of metallic glass are reviewed, with an emphasis on its experimental characterizations and the underlying physics. The emergence of SOC in the plastic flow is closely related to the interactions between plastic flow carriers, and based on this point, the relation between the SOC behavior and the plasticity of metallic glass is elucidated. The implications of plastic flow of metallic glass for understanding the occurence of earthquakes are also discussed. The review is also concluded with some perspertives and unsolved issues for the plastic flow of amorphous solids.

Keywords: amorphous solids, plastic flow, self-organized criticality, chaos

PACS: 81.05.Kf, 62.20.F–, 05.65.+b, 05.45.–a **DOI:** 10.7498/aps.66.178103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51671121, 51601002, 51520105001) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 30917015107).

† Corresponding author. E-mail: baoansun@njust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

胶体在非晶研究中的应用

陈科

Applications of colloids in glass researches

Chen Ke

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 178201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.178201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178201
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

熵在非晶材料合成中的作用
Entropy and glass formation
物理学报.2017, 66(17): 177101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.177101

辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化
Irradiation-induced modifications in the mechanical properties of borosilicate glass
物理学报.2017, 66(2): 026101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026101

非线性强度任意二聚的非线性链的透射性质
Transport properties of nonlinear chains with random dimer nonlinearity parameters
物理学报.2012, 61(17): 177103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177103

掺Bi离子锗铌酸盐红外发光玻璃的研究
Bi-doped germanium niobate glasses with near-infrared broad-band emission
物理学报.2012, 61(8): 086102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.086102

专辑: 非晶物理研究进展

胶体在非晶研究中的应用*

陈科†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 7 月 3 日收到; 2017 年 8 月 8 日收到修改稿)

胶体玻璃作为一种软物质材料由于其独特的物理化学特性在非晶态物理的研究中有重要的应用. 本文简要介绍了胶体玻璃与玻璃材料的联系, 并通过具体的研究实例介绍了胶体玻璃在研究非晶结构、动力学以及热力学方面的应用, 对胶体玻璃未来的研究进行了展望.

关键词: 胶体, 玻璃, 非晶态材料

PACS: 82.70.Dd, 61.43.Fs, 71.55.Jv **DOI:** 10.7498/aps.66.178201

1 引 言

1.1 非晶中的基本物理问题

玻璃, 又称非晶固体 (amorphous solid), 是一大类固体材料, 包括常见的以二氧化硅玻璃为代表的氧化物玻璃, 以塑料为代表的高分子玻璃, 以及金属玻璃等. 非晶材料除了在日常生产生活中有大量应用外, 还在工业、能源、信息和国防等高技术领域有重要的应用价值和前景. 例如, 软磁非晶合金制作的变压器能够降低 24%—48% 的交流电传输损耗, 非晶的自锐和耐磨的特性可应用于穿甲弹和舰艇甲板涂层上, 非晶材料制作的核废料容器能够长时间防止放射性材料的泄漏. 同时, 非晶材料的应用也存在一些突出的问题, 包括非晶材料的脆性, 非晶材料的老化, 以及非晶产品的均一性等. 如何设计和调控非晶材料的性能是非晶材料发展和应用的瓶颈问题. 目前, 非晶生产工艺主要还是依赖试错的经验指导. 这是由于目前对非晶体系中的基本物理问题缺乏清晰深入的了解和广泛有效的理论框架.

非晶中的基本物理问题大致可以分为三类, 包括非晶的微观结构、动力学以及热力学问题, 其中最根本的问题是非晶的微观结构. 科学上对于一个材料的认识总是从结构和相互作用两个角度出发, 建立基本的物理学模型, 推导出材料的宏观性质. 对于大部分晶体材料, 原子的排布比较简单, 可以用一个代表性的原胞来描述大量原子组成的晶格, 材料性质的复杂性主要体现在原子间的相互作用上, 例如半导体或超导体材料. 然而对于大部分非晶材料, 原子间的相互作用是相对简单的金属键或共价键, 而材料结构则没有任何可测量的特征, 也没有发现明显的组成非晶材料的基本结构单元. 因此, 结构的不定型性是非晶材料复杂性的来源. 非晶材料结构形成于非晶制备过程, 非晶固体通过迅速冷却液体得到, 在液体迅速冷却的过程中, 原子来不及形成有序的晶体结构就被“冻结”住了, 因此非晶的结构缺乏周期性. 现代材料结构表征技术, 如 X 射线衍射和中子散射技术, 主要探测的是原子排列的空间周期性, 当应用在非晶材料中时只能得到大量平均之后的结果, 无法在原子尺度上揭示非晶中原子排列的细节. 如果说晶体的周期性结构为建立晶体材料的物理模型提供了一个起点, 那么非晶结构信息的缺失使得建立非晶基本物理模型变得十分困难, 尤其考虑到大量粒子带来的结构复杂性约随着粒子数的阶乘 ($N!$) 增加. 如何从实验上更准确的测量和分析非晶结构特征是当前非晶研究的一个前沿问题.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB856800) 和国家自然科学基金 (批准号: 11474327) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kechen@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

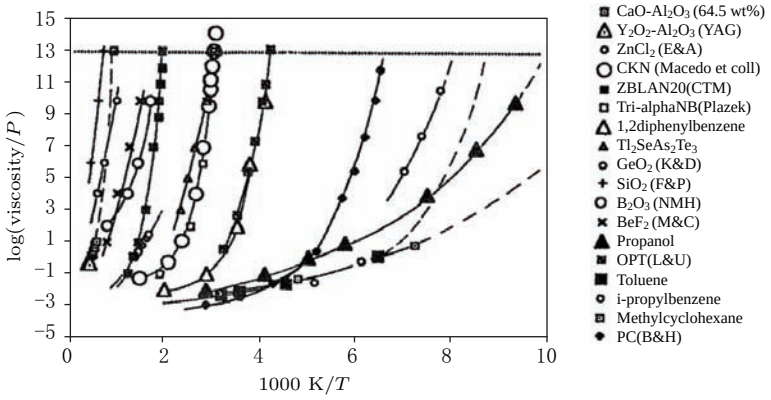


图 1 不同材料的玻璃化转变曲线 [1]

Fig. 1. Viscosity for different glass-forming liquids during glass transition [1].

非晶中最令人惊讶的实验现象为“玻璃化转变(glass transition)”现象. 当液体的温度下降到玻璃化转变温度 $T_{\rm g}$ 附近时, 液体的黏度在很小的温度范围内会发生超过十个数量级的变化, 如图 1 所示. 原子运动的弛豫时间也从 ps (1 ps = 10^{-12} s) 量级增加到 100 s 量级. 虽然通常原子的运动会随着温度的下降而减慢, 然而在玻璃化转变过程中温度的下降幅度 (十几 K 左右) 远远不能解释其动力学变慢的程度. 什么原因使玻璃在这么小的温度范围内, 动力学从自由扩散的液体到几乎只有振动自由度的固体, 这就是困扰了物理学近一个世纪的玻璃化转变难题. 玻璃化转变过程中的另一个问题是玻璃中的弛豫时间是否发散, 这决定了应该把玻璃材料划为是固体还是极端黏稠的液体. 根据经验, 玻璃是固体毋庸置疑. 常见的玻璃材料显然满足人们对于固体的一般感性认识, 例如非常坚硬、在冲击下会碎裂等. 然而, 黏度非常高的流体也能在短时间尺度上表现出类似固体的性质, 在很长的时间尺度上表现出流动性. 例如澳大利亚昆士兰大学的一个研究项目数十年来观察一块漏斗中凝固的沥青. 这块沥青看上去完全是一个坚硬的固体, 然而每 8 年左右这块沥青就会滴下来一滴, 我们通常所见的玻璃材料的黏度比这块沥青还要高得多 [2]. 除了玻璃化转变这一难题以外, 玻璃中还有很多其他的动力学问题, 例如, 玻璃材料中存在着特征时间范围非常广的各种弛豫过程, 同时玻璃中的局域动力学在空间上和时间上都存在不均匀性, 这些动力学现象的微观起源也是目前正在探索的问题.

从统计物理的角度看, 玻璃不是一个热力学的平衡态, 而是处在亚稳态 (metastable), 玻璃内部时刻都在发生弛豫过程, 对这样的系统原则上很难建立严格的热力学模型. 然而, 由于玻璃中的弛豫过程十分缓慢, 实验上可以近似的把玻璃态作为一个平衡的热力学状态来研究, 通过测量玻璃材料的比热和声子振动模式了解玻璃内部能量的分布和变化. 实验研究发现, 玻璃材料的比热在低温区存在一个“异常”高的比热峰, 相应的声子振动模式在低频段也存在高过晶体材料的声子态密度 (图 2), 这两个实验现象 (比热峰和振动态密度峰) 一般都被称为玻色峰 (Boson peak) [3,4]. 比热和振动态密度的实验现象是相互关联的, 这表明在玻璃材料中存在大量的低频振动模式, 这些低频振动模式在比热上表现为在低温区间能够“容纳”更多的热量. 值得注意的是, 玻色峰在玻璃材料中广泛存在, 并且和材料的力学性能有非常密切的关系, 这说明尽管不同的非晶体系在组成和结构上千差万别, 它们在内部集体运动方面有很多共同的特征, 发现和理解这些特征对于理解非晶的本质有重要的意义. 同样, 由于实验手段的局限, 目前对于玻色峰的微观起源仍然没有公认的物理机制.

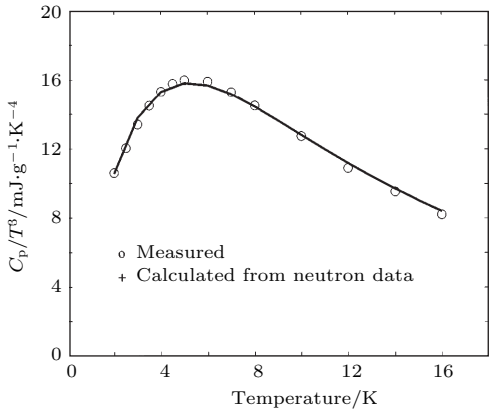


图 2 氧化硼玻璃的低温比热 [5]

Fig. 2. Low temperature specific heat of B_2O_3 [5].

从非晶中的基本问题可以看出非晶研究中的一个根本困难在于: 由于缺乏有效的微观实验观测手段, 对非晶的微观结构和运动的了解十分有限. 尽管能够通过动力学和热力学的测量了解非晶内部的运动规律, 这些结果对于掌握完整的非晶微观信息来说无异于管中窥豹. 这一困难严重制约了非晶理论框架的建立, 使得很多基本的物理问题无法得到确定的判断. 探索新的观测非晶微观结构和运动的实验系统和方法成为非晶物理研究的一种重要方向. 胶体玻璃作为一个模型系统为非晶物理的微观细节的研究提供了一个有效的平台.

1.2 胶体和胶体玻璃

胶体 (colloids) 一般是指固体颗粒和连续介质的混合物, 其中固体颗粒的尺寸在 10 nm—10 μm 之间. 最常见的胶体体系是固体粒子分散在液体中, 例如日常生活中的牛奶、墨水、油漆等都是这一类的胶体溶液. 由于胶体粒子的尺寸较小, 溶液中的胶体粒子有非常显著的热运动, 这一点和原子及分子的运动十分相似. 胶体粒子间有较强的范德瓦耳斯吸引力, 一般为了维持胶体溶液的稳定会在胶体颗粒表面引入电荷或者高分子链防止胶体粒子聚集沉降. 严格说, 胶体粒子间的相互作用需要考虑到大量原子、离子之间的多体相互作用. 但是在很多情况下溶液中的胶体粒子相互作用可以合理简化成相对简单的形式, 例如硬球模型、弹性接触模型等, 这使得胶体体系的实验观察能够和很多理论模型进行对比. 由于胶体溶液的这两个特点, 很早就有人开始利用胶体体系作为模型系统来研究凝聚态物理中的一些基本问题, 在这一类研究中, 大量的胶体粒子被看成“巨原子”在热涨落的驱动下形成各种热力学相 (如液体、晶体), 通过观测胶体粒子运动的统计行为可以得到各种相的结构和动力学细节, 以及系统在不同相之间的转变机制 [6−9].

利用胶体体系研究原子/分子系统的相行为, 首先需要了解胶体体系的热力学驱动量. 在原子系统中, 温度 T 对系统的相行为有决定性的作用. 然而, 由于胶体粒子尺寸较大, 同时受限于胶体溶液的液体环境, 在实验室范围内能达到的温度变化对于胶体粒子的热运动影响非常小. 在胶体体系中主要的热力学驱动量是熵, 下面以最简单的硬球模型为例来理解熵在胶体体系的热力学过程中的作用. 首先定义硬球模型中粒子间的相互作用势:

$$V(r)=\begin{cases}\infty, & r\leqslant\sigma,\\ 0, & r>\sigma.\end{cases} \tag{1}$$

在硬球模型中, 粒子间的相互作用势能为零, 因此体系的内能 U 只有粒子动能的贡献 $(3/2)Nk_{\rm B}T$, 这一项在温度和粒子数一定的情况下为常数. 这样体系的自由能 $F=U-TS$ 由体系的熵 S 决定. 统计上体系的熵取决于体系所能达到的状态数, 对硬球体系来说系统状态数正比于体系中的自由空间的大小. 胶体体系中自由空间的大小一般用堆积比 $\varphi=NV_{\rm p}/V$ 来描述, 这里 $V_{\rm p}$ 是粒子的体积, V 是粒子充满的空间的体积, N 是粒子数. 堆积比越低体系的自由体积 (或者自由体积密度) 越高, 相应的熵就越高. 这样就能够建立起胶体体系和原子分子体系的热力学相行为的对应关系——胶体体系在低堆积比时的相行为对应原子分子体系在高温时的相行为; 胶体体系在高堆积比时的相行为对应原子分子体系在低温时的相行为. 通过调节胶体体系的堆积比就能够驱动胶体体系中的热力学相变.

图 3 给出了理论计算的单分散三维硬球胶体系统的相图, 可以看到在堆积比低于 0.494 时体系处于液体状态, 当堆积比高于 0.494 时体系开始出现结晶, 一直到 φ =0.74 时, 体系按照堆积比最高的六角密堆的方式完全结晶. 当胶体体系的堆积比由低到高变化时, 体系的结构和运动特征也从无序的液体到周期性的晶体变化, 对应于平衡态原子体系中温度由高到低的变化. 原子材料中的玻璃是通过迅速冷却液体, 使其来不及结晶得到的, 在胶体体系中也可以使用同样的策略. 当胶体溶液的堆积比高于 0.494 时体系进入过冷状态. 由于胶体粒子比原子大得多, 其结晶的成核时间也非常长, 因此胶体液体很容易达到深过冷状态而不结晶. 实验中经常通过增加胶体粒子的不均一度来进一步阻止结晶的发生. 过冷液体在 φ =0.58 左右发生胶体玻璃化转变, φ 在 0.58—0.64 之间为玻璃态. 对硬球体系来说, 0.64 是硬球随机堆积比的上限, 对于软球来说这个上限可以更高, 甚至超过 1. 硬球胶体体系的相图在实验上得到了很好的验证.

通过改变堆积比得到的高密度非晶胶体体系就是胶体玻璃. 胶体粒子由于尺寸较大, 驰豫时间长, 能够方便观测, 甚至直接利用光学显微镜观察, 是研究非晶体系微观结构和运动的理想平台. 需要注意的是, 胶体玻璃和原子玻璃虽然在很多性质上

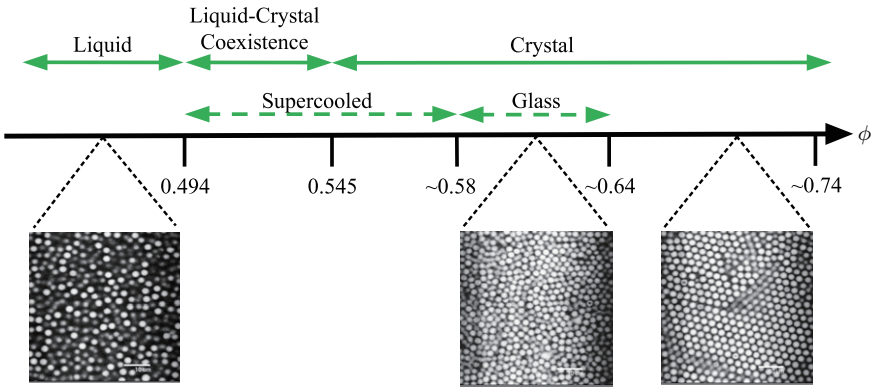


图 3 硬球体系随堆积比变化的相图实线: 平衡态硬球胶体体系相图, 随着堆积比的增加体系经历液态、液固共存区到晶体. 虚线: 非平衡态硬球胶体体系相图, 随着堆积比的增加, 体系进入过冷液体区, 经过玻璃化转变形成胶体玻璃. 插图为不同堆积比下胶体体系的共聚焦显微照片 [10]

Fig. 3. Phase diagram of monodisperse colloidal hard spheres as a function of volume fraction Solid line: Phase diagram of equilibrium phase. The system evolves from liquid to crystal with a coexistence region in between. Dashed line: Phase diagram of non-equilibrium phases. The system evolves from liquid to glasses through supercooling. The insets are micrographs of colloids at different packing fractions, obtained by confocal microscopy [10].

十分相似, 两者之间仍然有很多本质的区别. 例如溶液中的胶体粒子的运动是有阻尼的布朗运动, 而原子则是在真空环境中运动, 因此两者在极短时间尺度上有完全不同的动力学. 然而当原子经历大量随机碰撞之后的扩散行为和胶体粒子的扩散没有本质区别. 同时胶体粒子之间的相互作用一般比较简单, 而且通常是各向同性的球对称的, 这与原子系统中的共价键和离子键的相互作用方式有较大的区别, 比较接近金属材料中的金属键. 通过胶体玻璃得到的结果一般只能得到一些原理性的、普适的规律, 而不能对特定的非晶材料进行对应性的定量研究. 另外, 胶体体系和原子体系非常重要的一点区别是, 胶体粒子不满足全同性的假设. 胶体粒子一般通过化学合成的方法获得, 在合成过程中每个粒子不可能在原子尺度上保持完全一致, 而且经常为了便于获得玻璃态会有意使胶体粒子的直径有一定的分布. 因此原子体系中基于原子全同性的一些结论, 包括量子效应, 在胶体玻璃中都不再适用.

1.3 胶体玻璃的主要研究手段

实验上研究胶体玻璃的主要手段包括光学显微实验、激光散射实验以及流变学实验. 以下分别对光学显微技术和激光散射技术做简单介绍.

1.3.1 光学显微

微米大小的胶体粒子可以使用现代光学显微镜进行观察. 最早的胶体粒子的显微观察可以追朔到布朗发现花粉颗粒的无规则运动. 随着实验技术的发展, 现代光学显微镜加上数字摄像机能够快速准确地记录胶体粒子运动的图像, 实现对胶体玻璃结构和运动的实时观测 (图 4). 光学显微技术有几种常用的观测模式, 其中最常用的是明场显微技术. 当胶体粒子的折射率与周围的溶剂差别较大时, 明场显微镜能够非常清晰地从背景中分辨出胶体粒子. 这一技术在胶体粒子排布在同一平面内时尤其方便. 当胶体粒子的折射率与溶剂相接近, 或者胶体粒子的直径远小于可见光波长时, 普通的明场显微方法无法清晰地观察到胶体粒子, 这时可以使用荧光显微技术. 将荧光染料枝接到胶体粒子上, 荧光染料在高频光的激发下发出可见光, 使粒子在显微镜下可见. 从荧光显微技术发展而来的是扫描共聚焦技术, 共聚焦显微镜首先将激发光 (通常为激光) 聚焦于样品中一点, 然后通过共焦面上的针孔将被照射点前后的荧光信号屏蔽, 利用探测器实现对三维空间荧光强度的精确测量. 通过扫描装置对样品进行逐点扫描可以得到高精度、低噪音的光强空间分布, 用于数字重构样品的三维结构, 实现对胶体玻璃结构的三维观测 [11]. 理想情况下, 如果胶体粒子的折射率和周围溶剂的折射率一致, 激发光和荧光信号都能够不受散射沿相同路径传播, 获得高质量的三维图象. 实验中通常用折射率匹配的方法来接近这一条件. 在一些特殊的胶体溶液中, 粒子和溶剂之间的折射率能够达到很高的匹配度, 使观察上百层的高密度堆积的胶体玻璃成为可能.

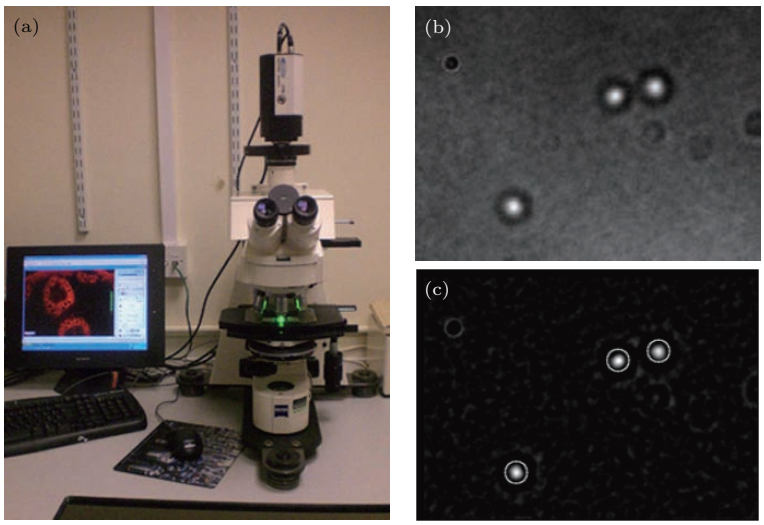


图 4 现代光学显微视频系统 (a) 光学显微镜与视频摄像设备; (b) 胶体粒子在显微视频中的图像; (c) 粒子跟踪技术对胶体粒子的识别和定位 (白色圆圈)

Fig. 4. Modern video-microscopy system: (a) The optical microscope connected to a CCD camera; (b) an image of colloid particles recorded video microscopy; (c) identification and locating of colloid particles with particle tracking technique (white circles).

光学显微实验获得的数字图像通过数字图型处理软件进行分析, 可以得到粒子的轨迹, 常用的方法是粒子跟踪技术 (particle tracking). 粒子跟踪技术通过分析图片中的亮度分布, 可以识别粒子并精确确定粒子的位置坐标 (图 4 (c)). 对于高质量的数据, 粒子定位的精度可以达到 10 nm 以下, 远远小于光学分辨率, 更比粒子本身的直径要小得多, 实现对胶体玻璃结构的高精度测量 [12]. 通过连接不同帧之间同一粒子的位置能得到胶体粒子的运动轨迹, 这为进一步分析研究胶体玻璃的结构和运动提供了基本数据. 光学显微实验得到的粒子轨迹数据在一定程度上兼顾了局部和整体测量的需要. 例如, 利用胶体粒子位置信息可以直接测出胶体非晶中的结构因子和对关联函数, 也可以精确测量和分析各种具体的空间位形. 利用粒子的运动轨迹可以计算出单个粒子和体系平均的均方位移 (mean square displacement), 也可以在实空间内观察不同区域动力学的差异和演化. 由于粒子跟踪技术有很高的空间分辨率, 即使在动力学很慢的情况下仍然能够测到非晶结构的微小变化, 例如在老化过程中的结构弛豫. 光学显微方法在非晶结构测量方面的显著优势, 是研究非晶中一些基本问题, 特别是非晶性质与结构的关联问题的重要方法.

1.3.2 激光散射

光学显微技术能够直接观察胶体玻璃中粒子的运动, 然而光学显微镜受视场大小的影响, 一般只能同时观察几千到几万个粒子的运动. 这虽然能够提供大量的统计信息, 但是相比非晶材料中的原子数来说仍然非常小. 另一方面, 光学显微技术的时间分辨率受摄像设备采集速率的影响, 难以捕捉到快速的动力学过程, 特别是对 200 nm 以下的胶体粒子, 普通的光学显微镜很难有效观察. 这种情况下可以使用动态光散射 (dynamic light scattering) 来研究. 动态光散射的原理如图 5 所示, 由于胶体粒子和溶剂之间有折射率的差异, 激光照到胶体粒子上会发生散射, 利用探测器可以测量散射光的光强. 可以想象, 如果胶体粒子保持静止, 其散射的光强不会发生变化; 当胶体粒子运动时测到的散射光的强度也会随之起伏. 通过测量散射光变化的快慢, 可以推算出胶体粒子运动的速度, 从而获得胶体玻璃中动力学的信息. 具体通过测量散射光强度的自关联函数

$$g_2(\Delta t) = \frac{\langle I(t+\Delta t)I(t)\rangle_t}{\langle I(t)\rangle^2} \tag{2}$$

可以得到胶体玻璃中非常广的时间尺度上的弛豫信息.

除了动态光散射以外, 静态光散射可以用于测量胶体玻璃的结构. 和 X 光衍射类似, 由于激光的波长和胶体粒子之间的距离接近, 可以通过测量不同方向 k 的散射光得到胶体玻璃的结构因子 $S(k)$, 通过结构因子可以得到胶体粒子在实空间的位置关联函数 $g(r)$.

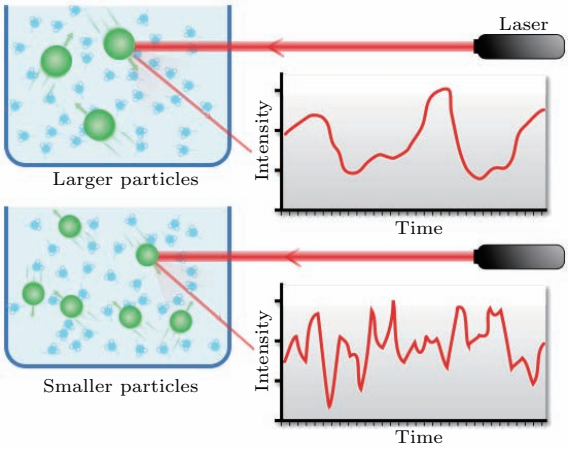


图 5 动态光散射原理[13] 大粒子热运动较慢, 其散射的激光光强变化也慢 (上图); 小粒子热运动较快, 其散射的激光光强的涨落也快 (下图)

Fig. 5. Diagram of dynamic light scattering (DLS) measurements for colloidal particles. The intensity fluctuation for larger particles is slower due to slow thermal motion (upper panel); for smaller particles, the fluctuation is faster (lower panel)[13].

2 胶体玻璃在非晶结构研究中的应用

2.1 阻塞相变

非晶结构研究试图回答的一个根本问题是: "在从液体到玻璃转变的过程中, 系统的结构有没有发生根本性的变化?" 对这一问题的回答除了实验观测之外, 更多的需要理论的思考和指导, 其中一个理论就是阻塞 (jamming) 理论. 阻塞理论本身并不是针对玻璃建立的理论, 而是更为广泛的研究无序体系的相行为的一个框架理论, 包括宏观的颗粒体系、胶体体系到原子分子材料[14−16]. 阻塞理论认为在零温度下, 硬球系统的堆积比超过一定阈值时粒子之间会发生从没有接触到接触的转变, 同时体系也从不能抵抗剪切的类液状态转变到能够抵抗一定剪切的类固状态. 详细的数值模拟研究发现, 这一转变过程中观察到很多类似热力学相变的标度关系, 因此也称为阻塞相变 (jamming transition)[17−19]. 显然, 零温阻塞相变和玻璃化转变前后的情况十分相似, 两者最大的区别是玻璃化转变是在非零温条件下发生的. 当推广到温度不为零的情况时, 阻塞理论认为在无序体系中, 温度 T, 剪切应力 Σ 和堆积比的倒数 $1/\phi$ 在引起阻塞相变过程中起到同等的作用. 例如对于一个阻塞 (类固) 的无序体系, 通过升高温度、施加剪切应力或者减小体系的堆积比都能达到去阻塞 (unjamming) 的效果, 使体系呈现出类液的特性. 在这个框架下, 可以得到一个阻塞相变的相图 (图 6), 利用这个相图有望对广泛的无序体系建议一个统一的描述, 因此阻塞理论受到了学术界, 包括非晶研究者的重视和研究.

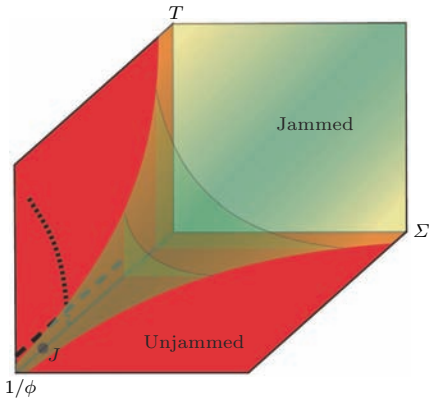


图 6 阻塞相图 图中三轴分别为温度 T, 堆积比的倒数 $1/\phi$ 和剪切应力 Σ; 温度的降低、堆积比增加以及剪切应力减小都能造成无序体系的阻塞转变; 图中的 J 点是零温条件下的阻塞转变点, 在非零温情况下, 阻塞转变区是相空间中的一个三维曲面[20]

Fig. 6. The phase diagram of jamming transition. The 3 axes are temperature T, inverse packing fraction $1/\phi$ and shear stress Σ. Jamming transition can occur by lowering the temperature, increase the packing fraction or decreasing the shear stress. Point J in the diagram is the jamming transition point at zero temperature. When the temperature is not zero, the boundary of the transition is a 3D surface in the phase space[20].

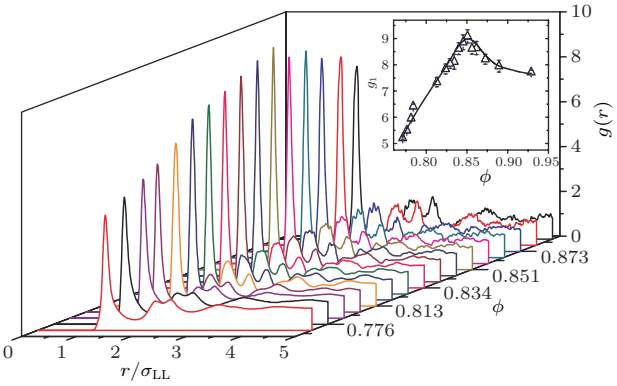


图 7 胶体玻璃在阻塞相变附近对关联函数 $g(r)$ 随堆积比的变化, 内插图为 $g(r)$ 的第一个峰随堆积比的变化[20]

Fig. 7. The comparison of pair correlation function $g(r)$ of colloid particles with different volume fraction near jamming transition, the inset shows the evolution of the first peak of $g(r)$ as a function of volume fraction[20].

胶体体系中热运动十分显著, 显然是一个非零温体系. 为了研究在非零温状态下阻塞相变的结构特征, Zhang 等[20] 利用温敏性的胶体粒子在准

二维情况下测量了胶体玻璃中的对关联函数随着堆积比的演化(图7). 研究的关键是如何调节胶体玻璃中的堆积比, Zhang等使用了一种特殊的温敏胶体粒子(聚异丙基丙烯酰胺, PNIPAM). 在一定温度范围内, PNIPAM胶体球的直径随着温度的升高而减小, 利用这种性质可以通过改变样品温度原位调节胶体玻璃的堆积比[21−23]. 在胶体玻璃的研究中, 原位调节堆积比是一种非常有用的实验手段. 因为不同玻璃样品之间很难有完全相同的微观结构, 原位调节堆积比能有效排除由于样品的初始构型不同造成的测量差异. 在这个实验中, 通过观测由两种不同直径的胶体粒子混合形成的二维胶体从液态到固态的演化, 研究者发现在阻塞相变点附近系统的动力学急剧变慢, 并且空间和时间分布变得十分不均匀, 这些特征都符合玻璃化转变的特点. 同时, 他们还发现胶体玻璃的结构也发生了定性的变化, 胶体玻璃的对关联函数$g(r)$的第一个峰高g_1在阻塞转变点附近达到最高值, 这表明在阻塞转变后胶体玻璃的结构不只是液体结构的简单冻结和压缩, 而是一种新的固体的结构. 这一结构特征与同时观测到的系统动力学特征暗示玻璃化转变过程中也可能发生了类似的结构转变. 由于$g(r)$是一个高度平均的结构参数, 虽然这一结果并没有指出具体的构型变化, 但是为进一步发现玻璃中的特征结构供了一条重要的实验线索. 同时, 数值模拟表明, g_1的峰值在零温情况下是一个发散的峰, 这说明实验观察到的g_1峰值可以作为非零温条件下阻塞相变的转变点.

2.2 非晶中的结构关联长度

随着对非晶结构研究的深入, 人们开始思考非晶看似杂乱无章的结构之间是否存在某种关联. 这种论点可以在很多实验事实中得到支持. 例如, 在玻璃的结构因子测量中发现在对应原子最近邻的峰之前存在一个特征峰, 这说明在若干个粒子直径的尺度上存在一些关联结构[24]; 从热力学的角度看, 如果玻璃的结构完全和液体一样, 由结构简并度带来的熵将很难维持玻璃的类固体性质. 如果玻璃中有较大尺度的相关结构则能解释玻璃化转变过程中的动力学变慢和玻璃的固体特性. 研究玻璃中相关结构的一个理论是随机一级相变理论(random first-order transition, RFOT)[25,26]. 这个理论认为在玻璃化转变过程中, 液体里产生了一些结构相关的团簇, 这些团簇的尺寸随着温度的降低不断增大, 使得体系的动力学迅速变慢. 这一图像和经典的晶体成核理论十分相似, 主要区别是在RFOT理论中生成的团簇不具有周期性的晶体特征.

如何在实验上检验和观测到RFOT理论预言的具有相关结构的团簇一直是非晶研究中的热点. 主要困难是非晶中的这类团簇的具体构型并不清楚, 因此不能像晶体结构一样“按图索骥”. 于是有理论工作者提出了一个新的策略——测量相关结构的尺度[28,29]. 这个设想假设玻璃中分布着各种大小相近的结构相关团簇, 在这些团簇的内部结构是高度相关的, 而团簇之间的结构则没有什么相关性, 这时候如果将空间中的原子都“冻住”, 只留下在一定半径的球体内的原子可以自由运动(如图8所示). 当球的半径远大于相关团簇的特征尺寸时, 球中心处的粒子的运动并不会受外部粒子冻结的影响, 当球的半径接近或小于团簇的特征尺寸时, 球中心处粒子的动力学会由于团簇内部的结构相关性而迅速变慢, 甚至停止. 按照这个方法, 原则上可以在不了解团簇的具体构型的情况下, 探测团簇的特征尺寸及其随温度的变化. 显然, 这样的实验在原子非晶里几乎是不可能完成的, 因为这需要同时冻结10^{23}数量级的原子的运动, 然而在胶体玻璃中, 这样的实验是可行的.

在二维的胶体玻璃中, Nagamanasa等[30]利用光镊固定胶体粒子测量了胶体玻璃中相关团簇的特征尺寸随堆积比的演化. 当一束激光通过透镜聚焦之后, 在焦点附近会产生很强的电场梯度, 这种电场梯度能够极化和捕获微小的电介质物体. 通过控制激光的位置和强度能够实现对微小物体的操纵和控制, 这一技术手段称为光镊(optical tweezer)[31,32]. 现代光镊通过高速扫描或波前调制的方法可以同时控制成百上千个胶体粒子运动. Nagamanasa等利用多个光镊固定住胶体玻璃中的一部分胶体粒子, 在二维胶体玻璃中形成一面“墙”. 然后测量“墙”附近的胶体粒子运动受到的影响, 发现当样品的堆积比较低时, 只有非常接近这面墙的粒子的运动会受明显影响, 而当样品的堆积比增加时, 墙对粒子运动影响的范围明显增加, 这表明与墙的结构相关的团簇的尺寸越来越大. 这些团簇的结构关联长度可以通过测量离墙不同距离的粒子变慢的程度来定量获得. 图9(c)显示胶体玻璃中的结构关联长度随着样品的堆积比增长, 这第一次从实验上证实了RFOT理论的主要论点.

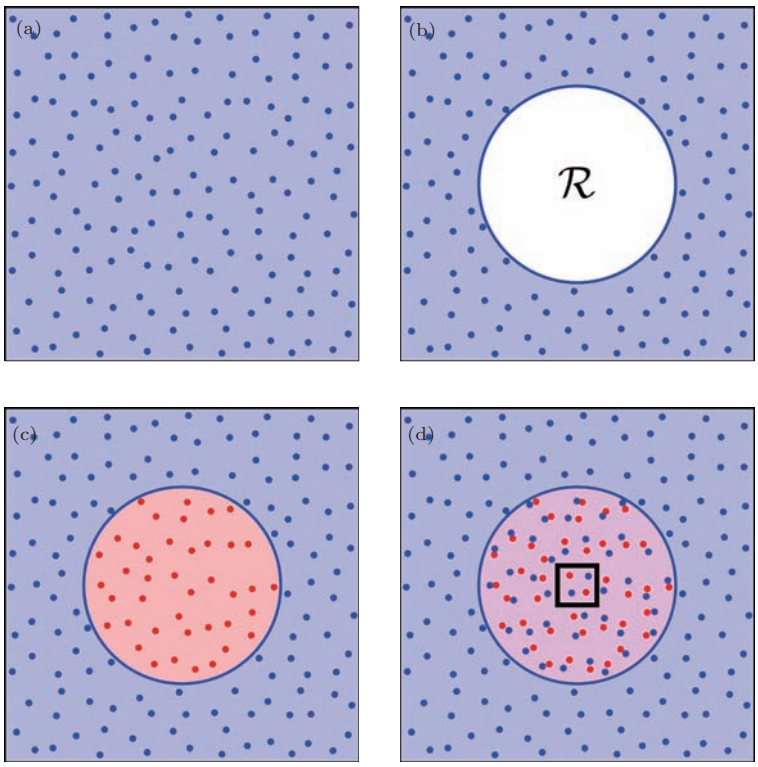


图 8 冻结边界法测量非晶中的结构相关长度 [27] (a) 选取一个平衡的液体构型; (b) 冻结在一定范围 R 之外的所有原子的运动; (c) 维持外部原子冻结的条件下观测 R 内部的不同构型; (d) 比较在中心处不同构型之间的差异

Fig. 8. Probing structural correlation length by freezing boundary in amorphous systems [27]: (a) Pick an equilibrium configuration; (b) freeze all particles outside of a certain region R; (c) observe different configurations inside R with the boundary fixed; (d) compare configuration with the initial configuration near the center of R.

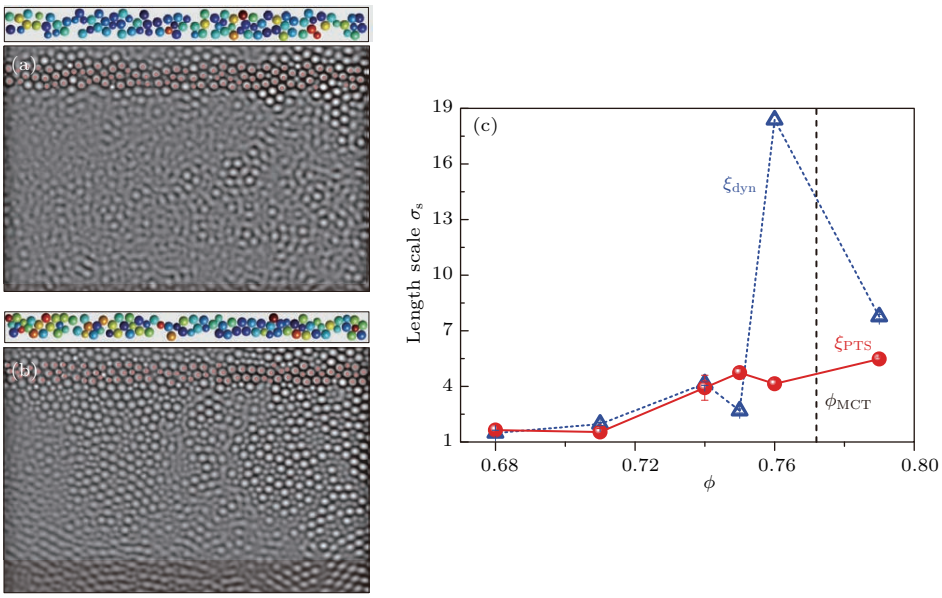


图 9 利用光镊测量胶体玻璃中的结构相关长度 [30] (a) 低堆积比时“墙”附近粒子的运动; (b) 高堆积比时“墙”附近粒子的运动; (c) 胶体玻璃中结构相关长度 (红色圆圈) 与动力学相关长度 (蓝色三角) 随堆积比的变化

Fig. 9. The structural correlation length measured by colloidal experiments [30]: (a) The motion of colloid particles near a fixed ‘wall’ at low packing fraction; (b) the motion of colloid particles near a fixed ‘wall’ at high packing fraction; (c) structural correlation length (red circles) and dynamical correlation length (blue triangles) at packing fraction.

2.3 胶体玻璃中的结构缺陷

按照随机一级相变理论的物理图象, 玻璃中的关联结构可以类比于晶体中的晶畴. 晶畴在材料结晶时不断长大, 直到不同晶畴之间相互接触成为固体. 晶畴内部的结构有很高的相关性, 晶畴之间的结构则比较混乱, 成为缺陷. 按照这个类比, 可以推知在玻璃中关联结构团簇之间的区域可能是玻璃中的缺陷. 固体中的缺陷除了与背景结构差异之外还有一个有明显的力学特征, 即容易发生形变. 因此可以通过观测玻璃中局域形变区域来发现非晶中的结构缺陷. 发现和识别玻璃中的结构缺陷, 不仅有助于理解玻璃的结构特征, 而且对于设计和调控非晶材料的力学性能有重要意义.

Yang 等[33] 研究了胶体玻璃中的局域形变, 并分析了这些形变区域的结构, 发现胶体玻璃中缺陷区域的结构相关性明显低于背景的结构相关性 (图 10). Yang 等利用双分散的温敏性 PNIPAM 胶体粒子制备准二维胶体玻璃, 胶体溶液中加入了少量红外染料. 红外染料吸收可见光后放出红外辐射, 实现对样品的局部加热. 利用 PNIPAM 粒子的温敏特性, 通过周期性的强光照射可以在胶体玻璃中诱发局域的形变团簇. 在这个实验中, 诱发局域的而不是大范围的形变对于实验结果的分析十分重要. 因为原则上任何形变都有可能造成体系的势能分布发生变化而激发新的形变, 形成连锁效应. 胶体玻璃中大范围的形变对实验结果的分析造成很大的困难. 通过调控样品中的染料浓度和光照强度可以方便地调节局域温度变化幅度, 使其刚好能够激发局域的结构变化.

Yang 等分析了实验观察到的形变团簇的结构, 发现形变区域包含了较多的自由体积 (free volume) 非常大和自由体积非常小的粒子, 这说明在玻璃中极端自由体积的区域都容易发生形变, 这对于硬球模型中只有自由体积大的粒子容易发生形变的观点是一个修正. 当他们研究另外一个结构参数—局域结构熵 S_2 时, 发现 S_2 与局域形变的关联性远高于任何基于最近邻的结构参数. 局域结构熵是一个基于局域对关联函数 $g(r)$ 的物理量, 具有熵的量纲, 它考虑了粒子周围所有距离上的粒子排布, 是一个描述了玻璃中局域结构的无序度的量[34]. 实验发现, S_2 高的区域 (结构无序度高) 比 S_2 低 (结构无序度低) 的区域发生形变的概率高约两个数量级. 在周期性激发的情况下, 胶体玻璃中的局域结构熵能够很好地预测形变的发生. 因此可以利用 S_2 作为玻璃中的结构参数来判断和识别结构缺陷. 这个实验证实了玻璃中存在不同有序度的结构, 其中有序度低的区域容易发生形变, 这支持了玻璃中可能存在相关结构的猜想.

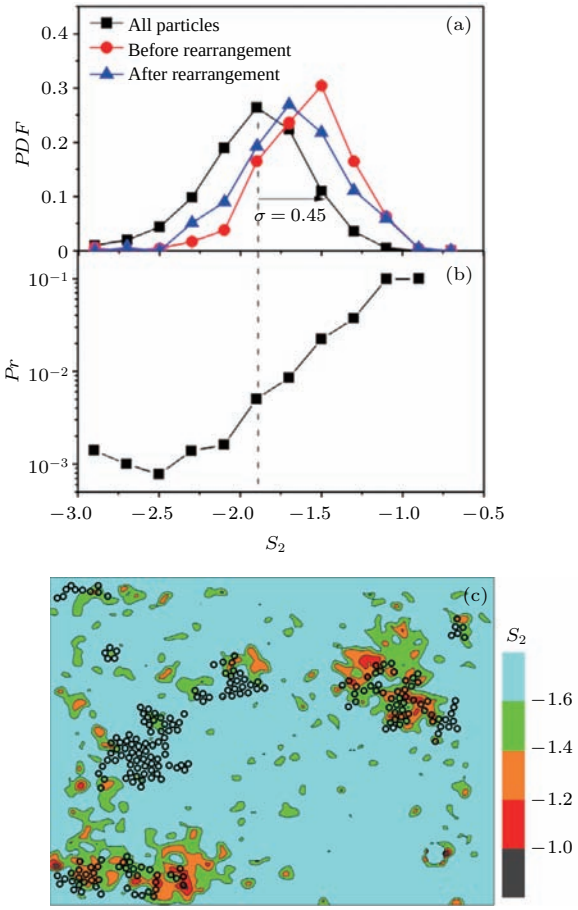


图 10 胶体玻璃的局域形变团簇与结构熵 S_2 [33] (a) 胶体玻璃中 S_2 与形变团簇 S_2 的分布; (b) 不同 S_2 粒子的形变概率; (c) 胶体玻璃中局域形变团簇与 S_2 在空间上的分布

Fig. 10. Local structural entropy S_2 and rearranging clusters in colloidal glasses[33]: (a) Distribution of S_2 for all particles (black squares) for rearranging particles before deformations (red circles) and for rearranging particles after deformations (blue circles); (b) rearranging probability as a function of initial S_2; (c) spatial distribution of particle S_2 and rearranging clusters.

3 胶体玻璃在非晶动力学中的应用

3.1 胶体玻璃化转变

玻璃化转变中动力学急剧变慢的基本机制是非晶物理中的一个核心问题. 人们在研究玻璃化转变的过程中发现, 在降温过程中过冷液体的黏度或弛豫时间随温度的变化规律并不总是一样的[36,37]. 对于一些系统, 在接近玻璃化转变的过程中液体的

黏度变化比较平稳, 可以用 Arrhenius 公式来描述,

$$\eta = \eta_0 \exp\Big(-\frac{E}{k_{\rm B}(T-T_{\rm g})}\Big),$$

这类玻璃称作强性玻璃 (strong glass), 其弛豫过程可以用一个单一的激活能来描述 (图 11 中的直线). 对于另外一类形成玻璃的液体, 其黏度在离玻璃化转变温度 $T_{\rm g}$ 较远时变化比较慢, 随着温度接近 $T_{\rm g}$, 黏度随温度的变化率急剧上升, 这类玻璃的黏度对温度极为敏感, 因此被称为脆性玻璃 (fragile) (图 11 中的曲线). 在这里“强”和“脆”并不是指材料的强度或弹性模量, 而是指玻璃状态的稳定性, 脆性玻璃的稳定性很容易被很小的温度变化破坏. 预测和调控玻璃材料的脆性对于改善玻璃的力学性能有十分重要的意义. 然而, 人们虽然发现了各种强性和脆性的玻璃体系, 但是对于玻璃性质的这种差异并没有明确的物理解释, 预测玻璃的强脆特性主要还是依靠一些经验.

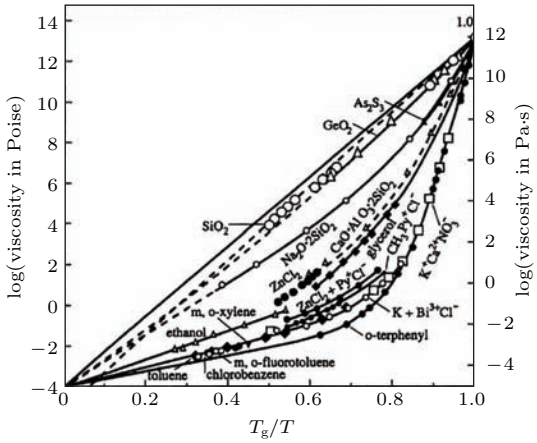


图 11 不同材料的玻璃化转变曲线 [35]

Fig. 11. Glass transition curves for different materials [35].

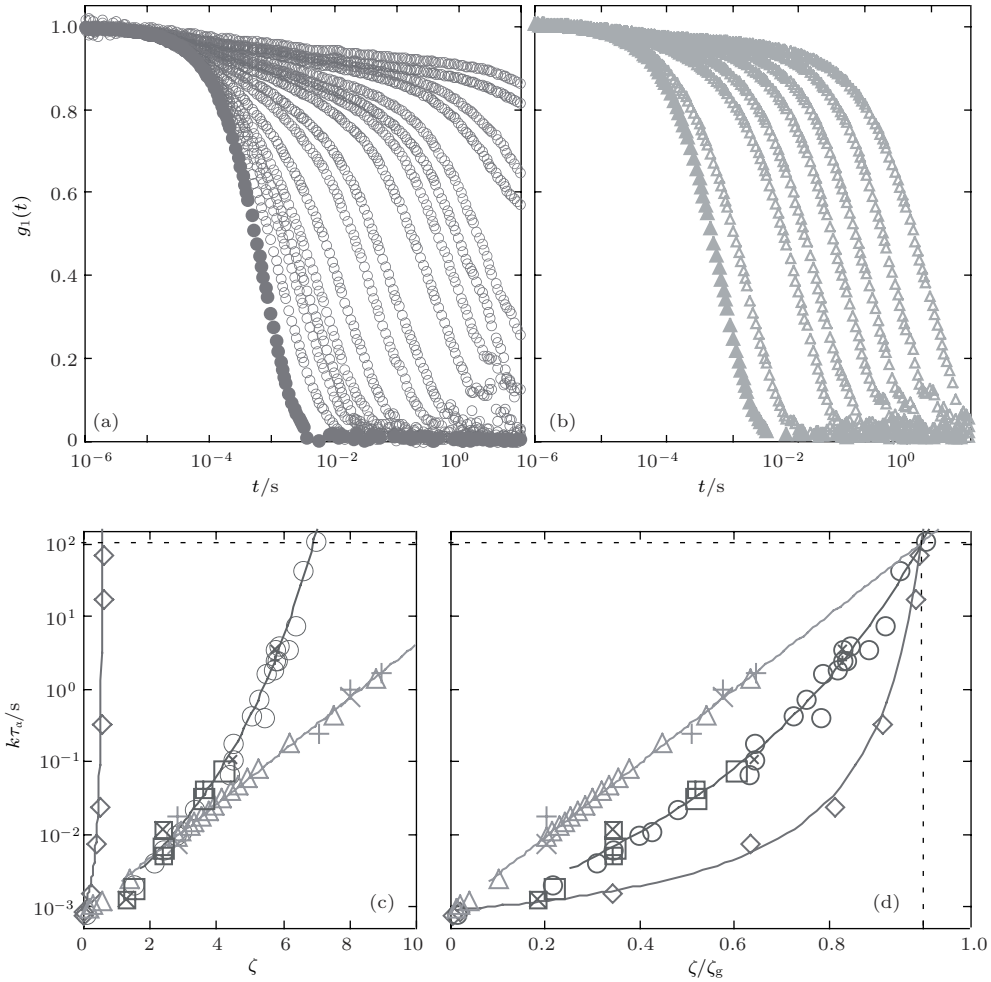


图 12 软球和硬球胶体玻璃的结构弛豫与玻璃化转变曲线 [38] (a) 硬球胶体玻璃的中间散射函数; (b) 软球胶体玻璃的中间散射函数; (c) 不同硬度的胶体球的玻璃化转变曲线; (d) (c) 图中玻璃化转变曲线归一化后的对比图

Fig. 12. Structure relaxations and glass transitions for both hard and soft colloidal glass [38]: (a) The self-intermediate scattering function for hard colloid particles; (b) the self-intermediate scattering function for soft colloid particles; (c) glass transition curves for hard and soft spheres; (d) same as (c) with volume fraction normalized by glass transition volume fraction.

在胶体玻璃中, 玻璃化转变影响因素不再是样品的温度, 而是样品堆积比. 通过研究胶体玻璃的黏度或弛豫时间随堆积比的变化能得到胶体玻璃的玻璃化转变曲线. 其中黏度的一般用流变仪测量, 而弛豫时间一般使用光散射的方法得到. 需要指出的是, 在胶体玻璃化转变过程中黏度或弛豫时间的变化可以达到4—5个数量级, 这和原子分子玻璃化转变过程中的12—14个数量级的变化相比非常小. 这主要是因为硬球胶体很难达到很高的堆积比, 而软球自身的力学模量限制了系统黏度的变化范围. 尽管如此, 胶体体系在玻璃化转变过程中的实验现象仍然能够为理解玻璃化转变的基本问题提供定性的知识. Mattsson 等[38] 研究了不同硬度的温敏胶体粒子的玻璃化转变过程 (图 12), 发现软胶体粒子制备的玻璃表现出强性玻璃的特性, 硬胶体球制备的玻璃表现出脆性玻璃的特性.

他们通过调节粒子合成过程中的交联剂等因素制备了硬度不同的 PNIPAM 胶体粒子. 由于 PNIPAM 粒子的温敏性, 降低样品温度时堆积比升高, 使胶体溶液发生胶体玻璃化转变. 这个实验利用动态光散射测量了溶液中胶体粒子的中间散射函数 (intermediate scattering function, ISF), 通过对 ISF 的衰减曲线进行拟合获得样品在不同温度下的弛豫时间. 图 12 显示的是不同硬度的胶体粒子的玻璃化转变曲线, 这里堆积比在一定程度上对应于原子分子玻璃中温度的倒数 $1/T$. 实验结果清晰地表明不同硬度的胶体球有不同的玻璃化转变规律, 其中软球胶体体系的弛豫时间在接近玻璃化转变过程中稳定变化, 玻璃化转变曲线能够很好地用 Arrhenius 公式拟合, 而硬球胶体体系的弛豫时间随着堆积比的增加变化的速率越来越快, 在玻璃化转变附近有急剧增加. 虽然这个实验并没有明确解释为什么软球和硬球体系的玻璃化转变过程会有如此明显的差异, Mattsson 等的研究为调控玻璃的脆度提供了一条有用的思路, 也为理论上解释玻璃的强脆性质提供了新的实验依据.

3.2 非晶中的动力学不均匀性

除了在玻璃化转变过程中的急剧动力学变慢以外, 有关玻璃动力学的另一大问题是过冷液体和玻璃中的动力学不均匀性. 实验和数值模拟都发现玻璃中不同区域的结构弛豫时间有很大的差异, 这与通常认为的玻璃是一种性质均匀的材料的直观印象显然是不符的[39−42]. 更令人不解的是, 玻璃中动力学不仅在空间上不均匀, 而且在时间上也不均匀, 玻璃中不同区域的动力学快慢会随着时间变化, 在这一时刻动力学快的区域在一段时间后会变慢, 一些慢的区域会变快. 虽然从宏观上看, 玻璃的性质十分均匀和稳定, 在微观动力学的层次上, 玻璃内部似乎非常热闹, 不同局部的运动时快时慢. 在高温液体中, 各处的动力学是十分均匀的, 当液体接近玻璃化转变时, 动力学不均匀性变得越来越明显. 动力学不均匀性是普遍存在于非晶体系中的独特现象, 这一现象的微观机制一直是学术界研究的热点问题.

一种非晶中的动力学不均匀性的微观理论是所谓的“协同重排理论”. 这个理论认为, 当非晶体系的整体动力学随着温度的降低变慢时, 玻璃中任何一个粒子要实现大的位移都需要得到周围粒子的“配合”, 周围的粒子需要给这个粒子腾出空间, 同时这些腾出空间的粒子又需要更多的粒子为它们的位移创造条件. 这就像在拥挤的地铁里, 如果周围的人都不愿意让开, 一个人就很难移动, 而下车的时候, 当大家都朝一个方向协同运动时就容易多了. 过冷液体或玻璃中的任何重排都是以一个协同重排区 (cooperatively rearranging regions, CRR) 的形式进行的[7]. 在高温情况下, 粒子间的距离较大, 只需要最近邻的几个粒子相互协同就能实现较大的位移, 在温度较低的时候, 需要更多的粒子协同运动, 团簇的尺寸也就越大. 这造成协同运动变得十分困难, 运动发生的频率也越来越低, 这反映在动力学测量上就表现出更慢的动力学.

为了检验这一物理图象, Weeks 等[43] 利用共聚焦扫描显微实验研究了硬球胶体体系中的动力学不均匀性的微观细节. 特殊合成的 PMMA 胶体粒子能够与有机溶液实现良好的折射率和密度的匹配, 可以利用激光共聚焦技术观察胶体玻璃的三维结构. 随着溶液粒子浓度的增加, 体系经历玻璃化转变, 从粒子均方位移的测量可以看出, 体系的动力学变慢大概两个数量级. Weeks 等测量了体系中运动较快的粒子的分布, 发现在玻璃化转变过程中体系中运动较快的粒子确实在空间上形成团簇, 从而首次从实验上证实了协同重排的图像 (图 13 (a)). 随着堆积比的增加, 这些团簇的尺寸也不断增加, 与体系动力学的变慢同步. 同时他们也观察到了快动力学团簇随着时间的不同出现在过冷液体中的不同位置, 证实了动力学在时间上也是

不均匀的. 当体系的堆积比超过玻璃化转变的堆积比后, 他们只观察到了一些较小的动力学团簇, 这是由于在玻璃化转变之后体系的α弛豫已经超出实验的时间尺度, 因此所测量到的动力学团簇反映的是局域的β弛豫过程 (图 13 (b)). 共聚焦显微实验能够得到每一个粒子的运动轨迹, 通过分析粒子轨迹, 他们提出了非晶动力学不均匀性的微观物理图像. 实验发现在过冷液体中粒子大部分时间在由自己近邻形成的笼中运动, 由于受到笼的限制, 粒子的动力学较慢. 然而, 粒子偶尔能够突破这个近邻形成的笼的束缚, 在短时间内实现大的位移, 此时粒子表现为快动力学行为. 然而很快这个粒子又被新的近邻束缚, 动力学重新变慢 (图 13 (c)). 这从微观上解释了为什么非晶动力学在空间上和时间上都在不断变化. 虽然 Weeks 等的实验并没有回答非晶动力学不均匀性的起源这一基本问题, 但为研究动力学不均匀性提供了直观的实验观察结果, 是非晶研究中开创性的经典工作.

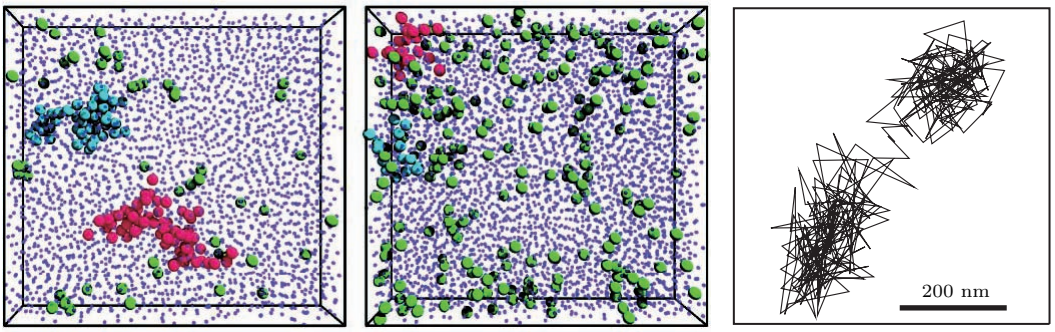


图 13 硬球胶体玻璃中的动力学不均匀性 [43] (a) 过冷液体中的快速动力学团簇 (大球); (b) 玻璃化转变之后的快速动力学团簇 (大球); (c) 胶体玻璃中粒子的运动轨迹

Fig. 13. Dynamical heterogeneity in colloidal glasses formed by hard colloid particles [43]: (a) Fast-moving clusters (large spheres) in supercooled liquid; (b) fast-moving clusters (large spheres) in after glass transition; (c) the trajectory of a single particle in colloidal glass, the particle is tracked in 3D, the 2D projection is shown.

3.3 胶体玻璃的老化

由液体快速冷却形成的玻璃的自由能并不是处在体系热力学自由能的最低状态, 而是处在一个亚稳态上. 因此玻璃在形成之后内部还在不断发生结构的弛豫, 玻璃的宏观性质也随着时间在演化, 这一过程称为玻璃的老化 (ageing) [44−46]. 经过玻璃化转变之后, 体系的动力学已经接近冻结, 然而随着老化的时间增加, 体系的动力学还会进一步变慢, 往往能够发生好几个数量级的变化. 与玻璃化转变过程十分类似, 在老化过程中玻璃的结构同样没有发现有明显的变化. 要了解玻璃老化的微观机制, 需要详细测量老化过程中粒子的运动, 这在原子分子玻璃中显然十分困难, 因此可以利用胶体玻璃来研究非晶的老化过程.

在胶体玻璃中研究非晶的老化也存在一些困难. 通常胶体玻璃并不是通过温度的骤降获得的, 而是通过改变体系的堆积比来实现的. 在常用的硬球体系中, 要研究体系在不同堆积比下的行为就需要单独制备不同堆积比的样品. 这样的样品在观察时经常已经老化了一段时间, 由于老化的动力学是不断变慢的, 这时在胶体玻璃中观察到的老化过程已经不明显. 为了在胶体玻璃中观测玻璃的老化, 需要实现在样品中原位的玻璃化转变, 并且在玻璃化转变之后立即对样品进行测量. Yunker 等 [47] 利用温敏的 PNIPAM 胶体粒子研究了胶体玻璃在老化过程中的动力学和结构演化. 由于 PNIPAM 粒子的直径随着温度的降低而增大, 通过调节样品的温度可以实现原位的玻璃化转变. 为了避免温度变化过程中的老化, Yunker 等利用光加热的方法实现了样品的快速冷却. 他们在 PNIPAM 胶体溶液中加入少量吸光染料, 在强光照射下, 这种染料能够吸收可见光, 放出红外线, 从而对样品局部进行加热, 使 PNIPAM 胶体粒子变小, 样品由胶体玻璃变为自由扩散的液体. 在系统平衡后突然将强光源关闭, 被加热区域由于体积很小, 温度在 0.1 s 之内迅速降回室温, 粒子直径变大, 堆积比上升, 系统发生玻璃化转变. 玻璃化转变完成后, 样品随即进入老化过程, 利用显微视频技术能够对样品从液体到老化的全过程进行实时的观察.

Yunker 等试图了解玻璃中的局域结构变化和老化过程有什么关联. 从系统的均方位移 (MSD) 的测量发现, 老化初期体系的动力学变化最剧烈, 随着老化时间的增加 MSD 的变化也变得越来越慢, 微观上表现为体系中的局域重排的发生频率不断下降 (图 14 (a)). 非常有趣的是他们发现在老化过程中快动力学团簇, 即 CRR 的平均大小随老化时间变小, 这与一般认为动力学变慢与更大的 CRR 关联的观点矛盾. 为了解决这一矛盾, 研究者们定义了一种不可逆重组 (irreversible rearrangement, IR) [48]. 在胶体玻璃中, 如果一个重组过程让一个粒子永久性的失去 3 个最近邻, 这个重组就被称为不可逆重组. 通过分析胶体玻璃在老化过程中的快动力学团簇, 发现大部分团簇非常小, 只包含几个粒子, 有少量的团簇非常大, 而这些大的团簇中往往包含经历了不可逆重组的粒子. 如果把包含不可逆重组粒子的动力学团簇进行单独分析, 发现在玻璃老化过程中这一类团簇在不断长大 (图 14 (b)). 从统计物理的角度看, "不可逆" 代表了一种自由能降低的过程, 因此不可逆重组所形成的局域结构和可逆重组形成的局域结构在自由能上是本质不同的 [49]. 大量的可逆重组形成的小团簇体现的是局域结构的热涨落, 而不可逆重组才真正体现了玻璃在老化过程中能量状态的不断降低, 以及与之相对应的动力学的持续变慢.

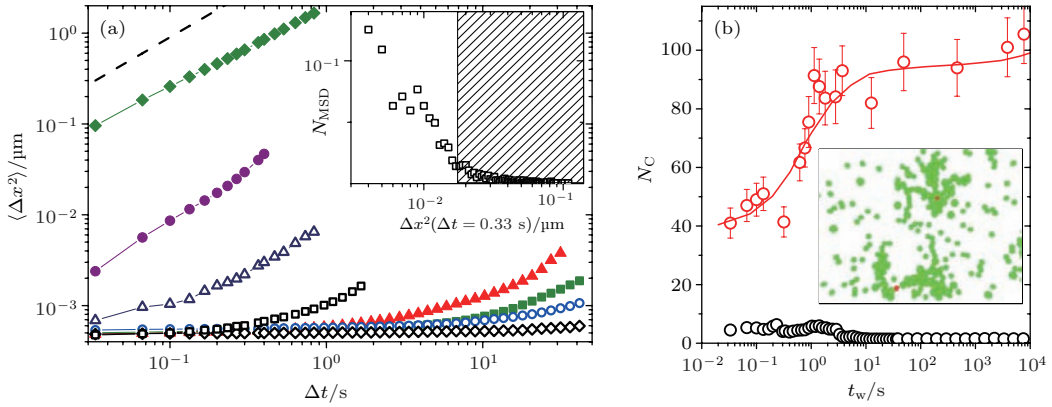


图 14 胶体玻璃老化过程中的动力学与结构 [47] (a) 胶体玻璃老化过程中 MSD 的变化; (b) 胶体玻璃老化过程中快动力学团簇大小的变化, 黑色圆圈为所有快动力学团簇, 红色圆圈为包含不可逆重排的快动力学团簇

Fig. 14. The structure and dynamics during ageing in colloidal glasses [47]: (a) Mean square displacement at different waiting times; (b) the size of fastest clusters as a function of time in aging process, black circles represent the average size of all fast clusters, the red circles represent the average size of the clusters with irreversible rearrangements.

4 胶体玻璃在非晶热力学中的应用

4.1 胶体玻璃中的玻色峰与软模

前面介绍了胶体玻璃在非晶结构和动力学研究中的应用, 结构和动力学问题主要关注非晶中粒子的空间分布和运动特点, 在这两类问题上胶体玻璃体现出了独特的研究优势, 能够在粒子层面上直接观测这两类物理量. 在宏观材料中, 对于非晶进行的最多的是热力学的测量. 热力学关注的是体系内能量的分配和变化, 例如通过最简单的比热测量就可得到热能是如何在非晶中各个自由度之间的分配, 而材料的弹性模量则反映了单位体积里的弹性能. 长期以来, 将胶体玻璃应用到非晶的热力学研究存在一个重要的障碍. 胶体玻璃一般存在于溶液中, 其比热基本上由所在的液体的比热决定. 由于胶体粒子比溶液分子大得多 (相应的数目少得多), 胶体粒子的运动对于胶体溶液的比热影响几乎可以忽略, 因此不能通过直接对胶体玻璃溶液进行传统的热学测量来研究非晶的热力学问题.

利用胶体玻璃研究非晶热力学性质的一条途径是研究胶体玻璃中的振动模式. 当不考虑量子效应时, 在固体中材料的比热基本上由其中的振动模式决定. 例如在非晶比热中广泛存在的低温玻色峰就对应着振动态密度在低频段的 "过剩" 振动模式. 而振动模式原则上可以通过分析粒子的运动得到, 不需要借助热学测量. 因此利用振动模式打开研究胶体玻璃热力学性质的大门一直是学术

界研究的一个目标. 然而, 从胶体粒子的运动中分析出胶体玻璃的振动模式并不是一件直接了当的事, 其中主要的问题来自于液体对胶体粒子运动的阻尼. 胶体玻璃中的粒子并不是在平衡位置附近做简谐运动, 而是在热涨落和溶液阻尼的作用下在平衡位置附近做随机运动. 为了消除来自溶液阻尼的影响, Chen 等[50] 发展了位移协变矩阵分析 (displacement covariance matrix analysis) 方法, 用于分析胶体体系的振动模式.

协变矩阵分析的基本原理如图 15 所示, 在稳定的胶体玻璃中, 可以假设每个粒子都在各自的平衡位置附近运动, 粒子的平衡位置是粒子势能的局域最低点, 任何偏离平衡位置的位形都会造成体系势能的增加. 利用玻尔兹曼原理, 通过统计粒子在偏离平衡位置不同距离上出现的概率可以刻画出粒子在平衡位置附近的势能面形状, 对这个势能面求导可以得到粒子间的相互作用力. 利用这种方法测得的势能面的形状只决定于胶体粒子之间的相互作用, 与来自于液体分子的阻尼无关. 在小位移假设下, 粒子间的相互作用可以简化成弹簧连接的简谐相互作用, 并建立体系运动方程组, 解出胶体玻璃中的本征振动模式[50,56]. 这样获得的胶体体系的振动模式能够和理论模拟及原子材料中测得的声子模式进行对比.

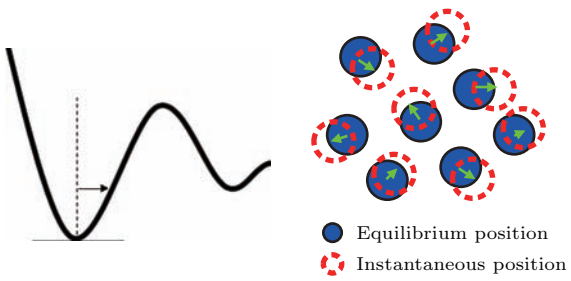


图 15 位移协变矩阵方法原理示意图

Fig. 15. Diagram for displacement covariance matrix analysis.

利用协变矩阵方法, Chen 等研究了胶体玻璃的振动态密度和其中软声子模式随着体系堆积比的演化. 他们将两种不同直径的温敏胶体粒子混合溶液夹在两片盖玻片之间, 形成单层的准二维胶体玻璃. 胶体玻璃中不同直径的胶体粒子能够有效防止样品在二维情况下结晶. 通过降温增加样品的堆积比得到堆积比大于阻塞点的胶体玻璃. 这种高堆积比的胶体玻璃结构十分稳定, 在实验时间范围内几乎没有大的结构弛豫, 每个粒子可以被认为是在平衡位置附近运动. 利用显微视频技术可以获得大量的粒子运动的轨迹, 然后通过协变矩阵分析方法得到胶体玻璃的本征频率和本征矢量. Chen 等的研究首次在胶体玻璃中观察到了振动态密度的玻色峰, 并且发现玻色峰的强度随着堆积比的升高而逐渐减小, 同时玻色峰的频率也逐渐向高频移动, 这和玻璃材料在加压条件下的振动态密度的变化趋势一致 (图 16). 分析发现, 胶体玻璃中的玻色峰主要来自于低频准局域的振动模式的贡献. 低频准局域振动模式是一种独特的振动模式, 这种模式的振动不再是类似平面波的整体激发, 而是由少数粒子主导的一种局部振动模式, 也称为软模 (soft modes). 软模作为一种普遍存在于非晶体系中的振动模式与非晶中的很多现象都有密切的联系, 包括非晶中的动力学和局域形变. 在这个实验中首次观察到了软模的空间分布特征 (图 16), 证实了胶体玻璃中软模的比例随着堆积比的降低而增加. 并且在后续的研究中, Chen 等发现胶体玻璃中的软模能够很好地预测局域重排区, 能够用于识别玻璃中的结构缺陷[51]. 协变矩阵的分析方法打开了利用胶体玻璃研究非晶热力学的大门, 并且从胶体玻璃扩展到胶体晶体和无热运动的颗粒体系[52−58].

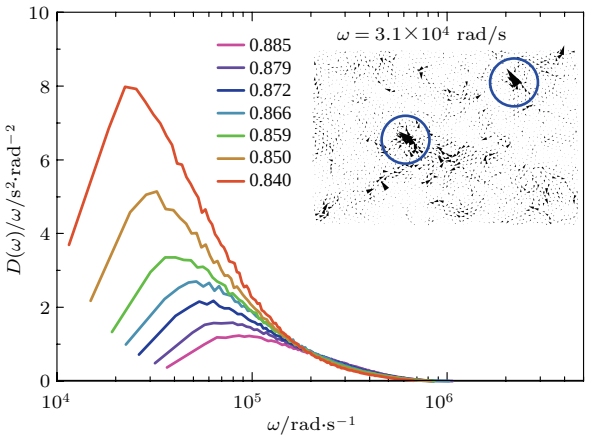


图 16 德拜归一化之后的胶体玻璃振动态密度随样品堆积比的变化[50], 内插图为软模在空间上的分布, 蓝色圆圈处为准局域模式

Fig. 16. Vibrational density of states normalized by the Debye model as a function of packing fraction [50], inset is spatial distribution of soft modes (blue circles).

4.2 胶体玻璃的弹性模量

协变矩阵方法不仅提供了胶体玻璃中振动频率 ω 的分布, 而且提供了每一个振动模式的本征矢量在空间上的分布. 在晶体材料中, 振动模式都是平面波, 因此每个模式的振动矢量在空间上也是周期性分布的, 这一空间周期性可以用一个波矢 $\boldsymbol{q}$ 来

描述. ω 关于 $\boldsymbol{q}$ 的函数称为材料的色散曲线, 而色散曲线的斜率就是材料中声波传播的波速[59]. 宏观上材料的波速取决于材料的弹性模量, 因此通过测量体系的色散关系能够推出材料的弹性模量. 然而在非晶中, 由于结构没有周期性, 因此所得到的振动本征矢量在空间上也是无序的, 缺乏明显的空间周期性, 同时由于频率的展宽, 实际测得的本征矢量往往是多个振动模式的叠加. 通过测量胶体玻璃的色散曲线计算体系的弹性模量的方法遇到了困难.

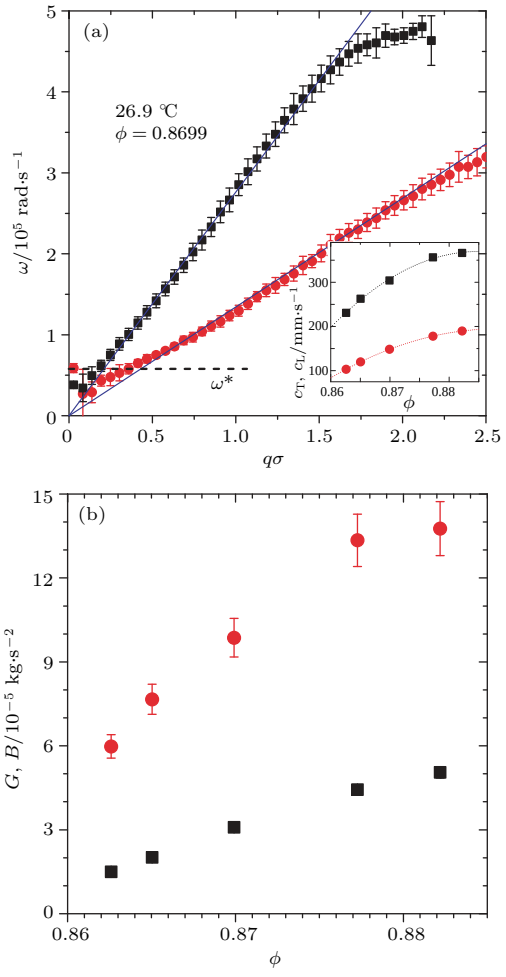


图 17 胶体玻璃中的色散曲线与弹性模量[60] (a) 胶体玻璃中的色散曲线 (黑色方块为纵波, 红色圆圈为横波), 内插图为声速随胶体玻璃堆积比的变化; (b) 胶体玻璃中体模量与剪切模量随堆积比的变化

Fig. 17. Dispersion relations and elastic moduli in colloidal glasses[60]: (a) Dispersion relations in colloidal glasses for longitudinal waves (black squares) and transverse waves (red circles), inset is speed of sound as a function packing fraction; (b) bulk and shear modulus in colloidal glasses as a function of packing fraction.

为了解决这一问题, Still 等[60] 利用谱函数的方法对胶体玻璃中的振动模式进行了分析, 测得准二维胶体玻璃的弹性模量随着体系堆积比的演化. 为了得到胶体玻璃中振动模式的空间频率, Still 等构造了振动本征矢量的谱函数:

$$f_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{q},\omega) = \left\langle \left| \sum_n \hat{q} \times P_n(\omega) \exp(\mathrm{i}q \cdot r_n) \right|^2 \right\rangle, \quad (3)$$

$$f_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{q},\omega) = \left\langle \left| \sum_n \hat{q} \times P_n(\omega) \exp(\mathrm{i}q \cdot r_n) \right|^2 \right\rangle, \quad (4)$$

其中 $f_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{q},\omega)$ 对应于横波的谱函数, $f_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{q},\omega)$ 对应于纵波的谱函数. 谱函数相当于把本征矢量在空间中做傅里叶变换, 由于胶体玻璃是各向同性的, 因此对同样大小的波矢 $\boldsymbol{q}$ 在空间中各个方向所得到的结果平均, 得到振动模式 ω 的谱函数. 低频振动模式所得到的谱函数有明显的峰值 $q_{\max}$, 表明在这些模式中存在着占主导的空间频率. 利用胶体玻璃中振动模式的时间 ω 和空间频率 $q_{\max}$ 就能得到胶体玻璃中纵波和横波的色散曲线以及相应的声速和弹性模量 (图 17 (a)), 这就解决了非晶中振动模式无明显空间周期性的问题. 利用这一方法, Still 等发现胶体玻璃中的弹性体模量和剪切模量都随堆积比的下降而减少, 并且在阻塞相变点附近按照一定的标度律趋近于零 (图 17 (b)).

5 胶体在非晶研究中的展望

作为一个交叉领域, 胶体玻璃的研究结合了化学、物理和材料科学的思想和方法. 本文通过一些具体的代表性的工作介绍了胶体作为一个模型体系在非晶研究中的特色和最新进展. 胶体体系由于其易于观测和调控的优势, 特别适合研究非晶物理中的一些基本问题, 为建立理论模型和理解原子材料中的实验现象提供一个介观的实验平台. 尤其对于非晶中的微观过程, 胶体玻璃能够提供目前其他实验手段所难以提供的详细信息. 随着实验技术的不断发展, 胶体玻璃有望在非晶研究中发挥更重要的作用, 其中几个方向值得研究者注意.

1) 胶体玻璃中相互作用的精细调控. 目前胶体玻璃研究中的粒子之间相互作用还比较简单, 主要是以接触为主的硬球相互作用和静电相互作用的短程相互作用, 这与实际材料中的各向异性的长程复杂相互作用差别较大. 通过设计和调控胶体粒子间的相互作用, 特别是原位调控, 有可能得到更为接近实际材料的胶体玻璃并发现新的物理规律.

2) 高速高通量的观测技术. 目前以视频显微技术为主的观测手段数据采集速度仍然较低, 特别是对三维胶体玻璃的观测, 仍普遍低于常用的视频频率, 同时观测的范围也相对较小(大约在1000—10000粒子左右). 通过提高数据的采集速率, 同时扩展观测样品的尺寸, 能够在更大的空间和时间尺度上研究胶体玻璃, 这对于具有多时空尺度的玻璃体系来说十分重要.

3) 胶体玻璃的主动操控技术. 目前主要的胶体玻璃研究关注于观测胶体体系在热涨落驱动下的运动规律. 在实际材料研究中有很多主动探测手段, 例如力学加载. 在胶体玻璃中不仅可以发展类似宏观材料测试中的操控技术, 还能利用微操纵手段, 如光镊、磁镊以及微机械等技术探索局域加载的实验手段, 同时配合相应的显微观测技术将非晶中的宏观和微观性质有效联系起来.

参考文献

[1] Angell C A, Poole P H, Shao J 1994 *Nuovo Cimento D* **16** 993
[2] Edgerworth R, Dalton B, Parnell T 1984 *Euro. J. Phys.* **5** 198
[3] Courtens E, Foret M, Hehlen B, Vacher R 2001 *Solid State Commun.* **117** 187
[4] Nakayama T 2002 *Rep. Progr. Phys.* **65** 1195
[5] Engberg D, Wischnewski A, Buchenau U, *et al.* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 9087
[6] Hiltner P, Papir Y, Krieger I 1969 *J. Phys. Chem.* **73** 2386
[7] Kose A Ozaki M, Takano K, *et al.* 1973 *J. Colloid. Interface Sci.* **44** 330
[8] Lindsay H, Chaikin P 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3774
[9] Pusey P, van Megen W 1986 *Nature* **320** 340
[10] Hunter G L, Weeks E R 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 066501
[11] Prasad V, Smwogerere D, Weeks E 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 113102
[12] Crocker J, Grier D 1996 *J. Colloid. Interface Sci.* **179** 298
[13] https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering
[14] Liu A J, Nagel S R 1998 *Nature* **396** 21
[15] O'Hern C, Langer S, Liu A J, Nagel S R 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 075507
[16] O' Hern C, Silbert L, Liu A J, Nagel S R 2003 *Phys. Rev. E* **68** 011306
[17] Ellenbroek W, Somfai E, van Hecke M, van Saarloos W 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 258001
[18] Olsson P, Teitel S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 178001
[19] Xu N, Vitelli V, Wyart M, Liu A J, Nagel S R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 038001
[20] Zhang Z, Xu N, Chen D T N, *et al.* 2009 *Nature* **459** 230
[21] Alsayed A M, Islam M F, Zhang J, *et al.* 2005 *Science* **309** 1207
[22] Han Y, Shokef Y, Yunker P 2008 *Nature* **456** 898
[23] Han Y, Ha N, Alsayed A, Yodh A 2009 *Phys. Rev. E* **77** 041406
[24] Ma D, Stoica A D, Wang X L 2009 *Nature Mater.* **8** 30
[25] Lubchenko V, Wolynes P 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 235
[26] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 587
[27] http://arxiv.org/abs/1311.7142v1 [2017-7-1]
[28] Bouchaud J P, Biroli G 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7347
[29] Biroli G, Bouchaud J P, Cavagna A, *et al.* 2008 *Nature Phys.* **4** 771
[30] Nagamanasa K, Gokhale S, Sood A K, Ganapathy R 2015 *Nature Phys.* **11** 403
[31] Ashkin A, Dziedzic J M, Bjorkholm J E, Chu S 1986 *Opt. Lett.* **11** 288
[32] Grier D G 2003 *Nature* **424** 810
[33] Yang X, Liu R, Yang M, *et al.* 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 238003
[34] Wallace D C 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2282
[35] Angell C A 1985 *Relaxation in Complex Systems* (Ngai K L, Wright G B, eds.) (US Dept. Commerce. Springfield)
[36] Angell C 1995 *Science* **267** 1924
[37] Angell C 2000 *J. Phys.: Condens. Matter.* **12** 6463
[38] Mattsson J, Wyss H M, Fernandez-Nieves A, *et al.* 2009 *Nature* **462** 83
[39] Russell E V, Israeloff N E 2000 *Nature* **408** 695
[40] Kirkpatrick T, Thirumalai D, Wolynes P 1989 *Phys. Rev. A* **40** 1045
[41] Berthier L, Biroli G, Bouchaud J, *et al.* 2011 *Dyanmical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media* (Oxford: Oxford University Press)
[42] Doliwa B, Heuer A 2000 *Phys. Rev. E* **61** 6898
[43] Weeks E Crocker J C, Levitt A C, *et al.* 2000 *Science* **287** 627
[44] Purertas A 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 104121
[45] Hodge I 1995 *Science* **267** 1945
[46] Kob W, Barrat J L 2000 *Eur. Phys. J. B* **13** 319
[47] Yunker P, Zhang Z, Aptowicz K, Yodh A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 115701
[48] Widmer-Cooper A, Perry H, Harrowell P, Reichman D R 2008 *Nat. Phys.* **4** 711
[49] Adam G, Gibbs J 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
[50] Chen K, Ellenbroek W G, Zhang Z, *et al.* 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 025501
[51] Chen K, Manning M, Yunker P, *et al.* 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 108301
[52] Yunker P, Chen K, Zhang Z, *et al.* 2011 *Phys. Rev. E* **83** 011403
[53] Chen K, Still T, Schoenholz S, *et al.* 2013 *Phys. Rev. E* **88** 022315
[54] Yunker P, Chen K, Zhang Z, *et al.* 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 225503
[55] Tan P, Xu N, Schofield A, *et al.* 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 095501

[56] Brito C, Dauchot O, Biroli G, Bouchaud J P 2010 *Soft Matter* **6** 3013
[57] Valenza J, Johnson D L 2012 *Phys. Rev. E* **85** 041302
[58] Shen H, Tan P, Xu L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 048302
[59] Aschcroft N, Mermin N 1976 *Solid State Physics* (Harcourt)
[60] Still T, Goodrich C, Chen K, *et al.* 2014 *Phys. Rev. E* **89** 012301

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Applications of colloids in glass researches*

Chen Ke†

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 3 July 2017; revised manuscript received 8 August 2017)

Abstract

As a soft matter material, the unique properties of colloidal glasses make it a particularly useful platform to study fundamental physics of amorphous solids. In the article, we briefly review the connections between colloidal glasses and molecular amorphous materials by surveying applications of colloids in different aspects of glass researches. And we also give future directions of colloidal glasses researches in the end.

Keywords: colloids, glasses, amorphous solids

PACS: 82.70.Dd, 61.43.Fs, 71.55.Jv **DOI:** 10.7498/aps.66.178201

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474327).

† Corresponding author. E-mail: kechen@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景

姚可夫 施凌翔 陈双琴 邵洋 陈娜 贾蓟丽

Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys

Yao Ke-Fu Shi Ling-Xiang Chen Shuang-Qin Shao Yang Chen Na Jia Ji-Li

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **67**, 016101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171473
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171473
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I1

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于逾渗理论的非晶合金屈服行为研究
Yield behavior of amorphous alloy based on percolation theory
物理学报.2017, 66(18): 186101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.186101

金属玻璃流变的扩展弹性模型
Extended elastic model for flow of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176102

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.66.176105

纳米结构非晶合金材料研究进展
Progress of nanostructured metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176110 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176110

不均匀性:非晶合金的灵魂
Heterogeneity: the soul of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176112 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176113

综 述

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景*

姚可夫† 施凌翔 陈双琴 邵洋 陈娜 贾蓟丽

(清华大学材料学院, 北京 100084)

(2017年6月28日收到; 2017年10月19日收到修改稿)

非晶合金通常是将熔融的金属快速冷却、通过抑制结晶而获得的原子呈长程无序排列的金属材料. 由于具有这种特殊结构, 铁基软磁非晶合金具有各向同性特征、很小的结构关联尺寸和磁各向异性常数, 因而具有很小的矫顽力 H_c, 但可和晶态材料一样具有高的饱和磁感强度 B_s. 优异的软磁性能促进了铁基软磁非晶合金的应用研究. 目前, 铁基软磁非晶/纳米晶合金带材已实现大规模工业化生产和应用, 成为重要的高性能软磁材料. 本文回顾了软磁非晶合金的发现和发展历程, 结合成分、结构、工艺对铁基非晶/纳米晶合金软磁性能的影响, 介绍了相关基础研究成果和工艺技术进步对铁基软磁非晶/纳米晶合金研发和工业化应用的重要贡献. 并根据结构、性能特征将铁基软磁非晶合金研发与应用分为三个阶段, 指出了目前铁基软磁非晶合金研发与应用中面临的挑战和发展方向.

关键词: 非晶合金, 软磁性能, 纳米晶合金

PACS: 61.43.Dq, 75.60.Ej, 81.07.Bc **DOI:** 10.7498/aps.67.20171473

1 Fe基软磁非晶合金的问世

磁性材料是最重要的功能材料之一, 在现代科学技术和工业发展中、特别是电子技术发展中发挥着重要作用. 铁磁材料在未磁化时, 因其磁偶极子取向呈无序状态而使磁偶极子的矢量和为零, 宏观上不呈现磁性. 当施加外场后, 磁偶极子受外场作用而转向外场, 使材料内部磁偶极子呈现定向排列, 从而呈现宏观强磁性. 非晶合金因原子呈长程无序排列, 曾被认为不具有宏观磁性. 1960年, Gubanov [1] 通过理论研究认为电子的能带结构主要由原子短程序决定, 即铁磁性是由相邻原子的交换耦合作用产生, 由此预测Fe基非晶合金具有铁磁性. 这为铁基非晶合金可能具有铁磁性提供了理论基础.

自1960年Duwez等 [2] 首次用合金熔体急冷方法制备出Au-Si非晶合金材料后, 1967年, Duwez等 [3] 又用急冷方法制备出了 $Fe_{80}P_{12.5}C_{7.5}$ 非晶合金. 通过磁学性能测试, 发现 $Fe_{80}P_{12.5}C_{7.5}$ 非晶合金的饱和磁感应强度和矫顽力分别为6.8 kG (0.68 T)和3 Oe (240 A/m), 证实了铁基非晶合金具有宏观磁性, 尽管矫顽力稍大, 但该铁基非晶合金仍为典型的软磁非晶合金材料. 这个结果不仅从实验上证实了Gubanov的理论分析结果, 也吸引了很多研究人员投入到Fe基软磁非晶合金材料的基础研究与应用研究中.

2 铁基软磁非晶合金发展历程

非晶合金是在快速冷却条件下, 通过拟制结晶并快速将合金熔体冷却凝固而获得的原子呈长程无序排列的固体材料. 但快速冷却时, 合金熔体冷却速率的可控性较差, 要使全部熔体的冷却速率一致, 即获得的非晶合金的冷却与凝固条件一致是很困难的. 为了解决这个问题, 1969年, Pond和Maddin [4] 研制出一种可以制备出非晶合金薄条带

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YB0300500) 和国家自然科学基金 (批准号: 51571127) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kfyao@tsinghua.edu.cn

© 2018 中国物理学会 Chinese Physical Society

的新技术——合金熔体旋淬技术. 这种技术将合金熔体直接喷射在旋转的铜轮上冷却, 实现了可连续制备非晶合金薄带, 并使薄带的冷却速率基本一致. 这种新技术不仅使非晶合金薄带的制备速度大幅加快, 从而显著提升了非晶合金材料的研发速度, 还大幅提高了所制备的非晶合金薄带的成分与结构均匀性. 这种技术的出现也为铁基非晶合金的发展带来了机遇. 由于铁基非晶合金具有优异的软磁性能, 同时还具有高硬度、高耐磨性能和优异的耐蚀性能等性能特征, 使其具有广阔的应用前景, 并受到了研究人员和企业界的高度关注. 因此, 合金熔体旋淬技术的出现引发了Fe基非晶合金材料基础研究与应用研究的第一个热潮, 并使Fe基软磁非晶合金研究得到了快速发展[5].

在20世纪70年代, 基于合金熔体旋淬技术, 研究人员研发出了很多新型Fe基软磁非晶合金材料. 相继研发出了Fe-Ni-P-B, Fe-Ni-P-B-M, Fe-B, Fe-B-C, Fe-Si-B, Fe-Si-B-M系Fe基非晶合金[6−11]和Co基软磁非晶合金[12,13], 发现它们多具有较好的软磁性能. 同时, 高质量、均匀、一致性好的非晶合金带材为促进了铁基软磁非晶合金相关基础科学问题的研究, 逐渐揭示了合金化元素和加工工艺对Fe基、Co基合金的非晶形成能力和磁学性能的影响规律. 首先, Simpson和Brambley[14]提出没有磁晶各向异性的非晶合金应具有很低的矫顽力, 早期沉积法制备的Co-P非晶合金的矫顽力很高不是其本征性能, 是成分不均匀性所致. 这一点很快就被Chi 和Cargill[15]用试验方法予以证实. 另一个重要发现是软磁非晶合金制备过程中引入的内应力会显著增大其矫顽力. 通过消除制备过程中产生的成分结构不均匀性和内应力, 可以显著降低软磁非晶合金的矫顽力. 如早期制备的FePC软磁非晶合金的矫顽力高达240 A/m便是与急冷过程中引入的高内应力有关, 这种高内应力导致了大的应力-磁致伸缩各向异性. 又如采用熔体旋淬技术制备的FeNiPB非晶合金条带的矫顽力约为8 A/m, 文献[6,16]通过采用适当的低温退火工艺来消除其内应力, 便可使该软磁非晶合金的矫顽力降低至约0.8 A/m. 实验结果充分证明了消除制备过程中引入的内应力可显著降低软磁非晶合金的矫顽力. 降低矫顽力可降低软磁非晶合金的磁滞损耗. 非晶合金因原子呈无序排列, 没有晶界阻碍磁畴壁的移动, 使Fe基非晶合金具有小的矫顽力, 因此磁滞损耗小; 同时, 原子的无序排列, 使Fe基非晶合金具有较大的电阻率, 因此, 涡流损耗较小. 所以与传统的晶态软磁材料相比, Fe基软磁非晶合金具有更小的铁损(铁损主要为磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗构成). 随后的研究还发现, 采用合适的退火和磁场退火处理, 可使FeB系软磁非晶合金的矫顽力和铁损降低[17]. 研究结果表明, 铁基软磁非晶合金具有优异的软磁性能源于其原子呈长程无序排列的结构特征, 而成分、结构的均匀性及内应力等因素均对非晶合金软磁性能有重要影响. 通过工艺方法改善非晶合金结构均匀性和消除内应力可显著提高软磁非晶合金的磁学性能. 这些研究成果为Fe基软磁非晶合金的应用提供了理论依据.

1979年联信(Allied Signal)公司开发出可以生产较宽带材的平面流铸造技术[18], 为连续稳定地生产成分结构均匀性和一致性好的Fe基非晶合金带材奠定了技术基础. 基于该技术, 1982年建成了软磁非晶合金带材连续生产企业, 开始生产在此前后注册命名的METGLAS系列Fe基、Co基和FeNi基系列非晶合金带材, 软磁非晶合金进入了产业化和商品化时代. 由于研发的METGLAS2605系列FeSiB系软磁非晶合金具有很好的综合软磁性能[19,20](见表1), 被逐渐应用于变压器、电抗器、电磁屏蔽等众多电磁领域. 用其替代硅钢制造配电变压器铁芯可显著降低铁损, 空载损耗降低达70%以上, 节能效果显著, 性能十分诱人. 1984年, 美国四个变压器厂家在IEEE 会议上展示了用非晶制造铁芯的实用非晶配电变压器, 从而将铁基软磁非晶合金的应用研发推向高潮. 在这期间, 美国主要致力于非晶合金带材的大规模生产和节能非晶配电变压器的推广应用, 主导了非晶变压器市场. 到1989年, 美国Allied Signal 公司已经具有年产6万

表1 典型Fe基软磁非晶合金及性能[19,20]

Table 1. Typical soft magnetic amorphous alloys and their magnetic property[19,20].

Alloys	Composition/at.%	B_s/T	H_c/A·m^{-1}
2605	$Fe_{80}B_{20}$	1.6	6.37
2605SC	$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$	1.61	4.77
2605SA1/1 K101	$Fe_{78}B_{13}Si_9$	1.56	2.40
2605S3	$Fe_{79}B_{16}Si_5$	1.58	7.96
2605Co	$Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$	1.75	3.98
Amomet	$Fe_{78}B_{12}Si_{10}$	1.56	4.77

吨非晶带材的生产能力, 全世界约有100 万台非晶配电变压器投入运行, 所用铁基非晶带材几乎全部来源于该公司[21]. 除美国之外, 日本和德国在非晶合金应用开发方面也拥有自己的特色, 重点是电子和电力电子元件, 例如高级音响磁头、高频电源(含开关电源)用变压器、扼流圈、磁放大器等. 但在1988年以前, 铁基软磁非晶合金应用市场仍以美国为主导.

在晶态软磁材料中, 高Fe元素含量的纯铁、硅钢等具有高的饱和磁感强度, 但矫顽力稍大. 而且, 因磁晶各向异性的影响和晶界缺陷的影响, 矫顽力与晶粒尺寸 D 成反比(见图1)[22,23]. 从图1可知, 在晶粒尺寸大于约0.1 μm的范围内, 随着晶粒尺寸减小, 矫顽力随晶粒尺寸 D 的倒数快速增加. 因此传统晶态软磁铁合金, 如典型的硅钢软磁合金常采用工艺方法来获得大的晶粒尺寸和择优取向、高斯织构([001](110))或立方织构([001](100))来优化软磁性能. 而当晶粒尺寸减少至磁畴壁厚度尺寸量级时, 由于磁晶各向异性的影响, 矫顽力将非常大. 非晶合金具有各向同性的特征, 并具有很小的结构关联尺寸, 即非晶合金的短中程序特征尺寸. 软磁非晶合金的铁磁交换作用长度与合金系有关, Fe基非晶合金的交换作用长度一般为20—40 nm, Co基非晶合金的交换作用长度一般为5—10 nm[22,23]. 因此, 对于特征尺寸(短、中程序)只有几个原子长度的非晶合金, 其结构关联尺寸 D 远小于交换作用长度. 根据随机各向异性模型, 在铁磁交换作用长度范围内, 磁各向异性被平均化和减小, 使软磁非晶合金具有很小的磁各向异性常数, 因而具有很小的矫顽力(图1)[22,23].

实际上, 若晶粒尺寸小至与非晶合金结构特征相近——原子间距尺寸相近的纳米尺度时, 例如晶粒尺寸约为10 nm的铁基纳米晶合金, 应具有与非晶合金相近的小的磁各向异性常数和矫顽力. 但获得晶粒尺寸小于20 nm的铁基纳米晶合金材料却非常困难. 1988年, Yoshizawa等[24]在FeSiB合金中添加少量Cu和Nb, 开发出了$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$非晶合金, 通过晶化退火获得了均匀析出、且弥散分布在非晶基体上的纳米尺度(10—15 nm) α-Fe(Si)相, 这种新型纳米晶/非晶合金的矫顽力低至0.53 A/m, 具有很好的综合软磁性能. 该合金被注册为FINEMET, 而后又开发出了FINEMET系列非晶纳米晶合金. 该类Fe基非晶纳米晶软磁合金的特点是利用Cu元素微小尺度偏聚, 在晶化温度之上退火时促进α-Fe形核析出. 同时, 利用Nb元素在α-Fe相中固溶度极低且扩散慢的特点, 抑制晶粒长大, 从而在工艺上较容易获得大量纳米尺度(15—20 nm以下)的α-Fe相弥散析出分布在非晶基体上, 即获得铁基纳米晶/非晶复相合金. 并常简称为铁基软磁纳米晶合金.

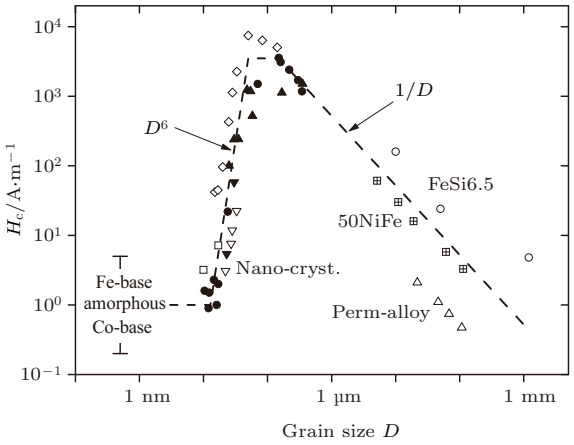


图1 软磁合金矫顽力与合金晶粒尺寸 D(结构特征尺寸)的关系[23]

Fig. 1. The relationship between the coercivity and the grain size D (structural correlation length) of the soft magnetic alloys[23].

Herzer[22,23]认为由非晶合金经热处理后析出的纳米级晶化相是随机分布的, 因此晶化相的磁各向异性轴在晶粒尺寸内也是随机分布的, 纳米晶合金具有与非晶态合金类似的由交换作用引起的随机分布的磁各向异性. 交换作用长度 L_0 (或 L_{ex})为

$$L_0 = \varphi_0\sqrt{A/|K_1|}, \tag{1}$$

其中, A 是相邻原子的交换作用刚度系数, K_1 是磁各向异性常数, $\varphi_0 = 1$ 是比例因子. L_0 表征了一个最小尺度, 当尺寸小于 L_0 时, 没有明显的外在磁化方向. 因此, 对于特征尺寸(短、中程序)只有几个原子长度的非晶合金和晶粒尺寸一般为10 nm左右的纳米晶合金, 结构关联尺寸(晶粒尺寸) D 都远小于交换作用长度. 因此磁晶各向异性常数被平均化为$\langle K\rangle$, 即[22,23]

$$\langle K\rangle = |K_1|\cdot\chi^2(D/L_0)^6, \tag{2}$$

式中 χ 为晶化体积分数, D 为晶粒尺寸.

另外, Herzer认为如果假设磁化过程是自旋的一致转动过程, 矫顽力 H_c 和初始磁导率 μ_i 只与

$\langle K\rangle$有关, 其关系可以表达为:

$$H_{\rm c}=\frac{P_{\rm c}\langle K\rangle}{J_{\rm s}}\approx\frac{P_{\rm c}K_1D^6}{J_{\rm s}A^3}, \tag{3}$$

$$\mu_{\rm i}=\frac{P_\mu J_{\rm s}^2}{\mu_0\langle K\rangle}\approx\frac{P_\mu J_{\rm s}^2A^3}{\mu_0K_1^4D^6}, \tag{4}$$

式中, $P_{\rm c}$与P_μ为常数, $J_{\rm s}$为饱和磁化强度, μ_0为真空磁导率.

因非晶、纳米晶合金的磁各向异性被平均化和减小, 故表现出优异的软磁性能. 此外, 在纳米晶粒生成过程中, 降低了合金的磁致伸缩系数, 从而降低了磁弹性能, 这也有利于降低磁各向异性, 从而优化软磁性能. 从(3)和(4)式可知, 纳米晶合金的矫顽力和初始磁导率分别和晶粒尺寸D的六次方成正比和成反比[22,23]. 当退火获得的Fe基纳米晶-非晶软磁合金具有很小的晶粒尺寸时, 如20 nm以下时, 合金具有很低的矫顽力[23−25]和较高的磁导率. 因此, FINEMET合金具有很低的矫顽力和高的导磁率(图1, (3)和(4)式).

尽管FINEMET合金的饱和磁感应强度只有约1.24 T, 低于常用的非晶合金和硅钢, 但这类合金的突出优点在于兼备了铁基非晶合金的高磁感强度和钴基非晶合金的高磁导率、低损耗, 并且是成本低廉的铁基合金(见表2). 因此铁基软磁纳米晶合金的发明是软磁非晶合金材料的一个突破性进展, 将铁基非晶态合金研发又推向了一个新高潮——即开启了软磁非晶(/纳米晶)合金研究与应用的第二个热潮. FINEMET软磁纳米晶合金可以替代钴基非晶合金、晶态坡莫合金和铁氧体, 在高频电力电子和电子信息领域中获得了广泛应用, 达到减小体积、降低成本等目的. 在FINEMET软磁纳米晶合金问世后, 日立金属公司很快便实现了产业化, 并将相关产品推向市场. 1992年, 德国VAC公司开始推出纳米晶合金替代钴基非晶合金, 尤其在网络接口设备上, 如ISDN, 大量采用纳米晶磁芯制作接口变压器和数字滤波器件. 在此期间, 美国Allied Signal公司(后被Honeywell公司兼并)也加强了非晶合金在电力电子领域的推广应用, 先后推出了多个系列的铁芯制品[21]. 但FINEMET的饱和磁感应强度毕竟仅有约1.24 T, 为达到相同的磁通量, 与硅钢相比, 需要更大的尺寸. 因此, 有必要提高其饱和磁感强度.

合金的饱和磁感应强度取决于原子间的交换耦合作用, 因此通常和Fe元素含量成正比, 要提高合金体系的饱和磁感应强度就需相应提高Fe元素含量. 1998年, Suzuki等[26]开发了高铁含量的FeZrB非晶纳米晶双相合金体系, 并注册为NANOPERM合金. 该合金的$B_{\rm s}$远高于FINEMET合金(见表2). 但该合金的矫顽力比FINEMET合金稍高, 有效磁导率比FINEMET合金稍低. 而且不能在空气中制备, 因此难以低成本工业化应用. 随后, Willard等[27]在该体系中加入Co, 开发出FeCoMBCu (M = Zr, Nb, Hf) (如$(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{88}Zr_7B_4Cu_1$)纳米晶合金, 并注册为HITPERM. 该合金具有很高的居里温度, 经过合适的热处理, 可获得在非晶基体上均匀分布着细小纳米颗粒的非晶纳米晶双相组织. 该纳米晶合金也具有较高的饱和磁感应强度, 但矫顽力稍高(见表2), 且大量使用Co使该合金成本较高.

目前, 已在工程中大量应用的非晶合金仍然是用于制造变电变压器铁芯的FeSiB铁基软磁非晶合金[21], 在我国的牌号是1K101, 对应的国外牌号是METGLAS 2605SA1合金, 其饱和磁感强度也仅为1.56 T, 远低于硅钢(见表1、表2). 若能进一步提高铁基非晶合金的饱和磁感强度, 将可减小铁芯尺寸、提高工作磁感强度、降低铁损等, 意义重大. 因此, 提高铁基软磁非晶合金的饱和磁感强度很有必要. 但提高磁感应强度$B_{\rm s}$, 就需要提高铁磁性元素Fe的含量, 而提高Fe含量, 便需要减少非晶化元素B, Si等元素含量, 这会使合金的非晶形成能力降低, 从而使非晶合金制备难度增加. 此外, 加入一些元素时还需要考虑工业化规模生产时的可行性, 因为工业化生产是在大气条件下进行的. 因此, 需要仔细进行合金设计研究. 2006年, Ogawa等[28]发明了一种商品名为HB1的铁基非晶合金$Fe_{81.7}Si_2B_{16}C_{0.3}$和$Fe_{82}Si_2B_{14}C_2$, $B_{\rm s}$分别达1.64 T和1.67 T. 研究发现, 相比饱和磁感应强度为1.56 T的1K101非晶合金, 这种高$B_{\rm s}$非晶合金在50 Hz, 1.4 T工作磁感条件下的损耗值降低了15%. 即具有更高$B_{\rm s}$的HB1非晶合金在相同的工作条件下的损耗更低[29]. 这一研究结果引起了国内外同行的高度重视. 尽管在工业化中仍存在不少问题, 但这表明在不添加Co等贵金属元素的条件下, 仍可进一步提高铁基软磁非晶合金的饱和磁感强度. 2009年, Makino等[30,31]开发出了Fe-Si-B-P-Cu体系, 该体系在纳米晶化后具有高达约1.9 T的饱和磁感应强度, 可与硅钢相媲美, 而且该合金具有高磁导率和较小的矫顽力, 因此非常

有吸引力. 该铁基软磁非晶/纳米晶合金体系被注册为NANOMET. 但该合金非晶形成能力低, 纳米晶化过程要求非常严格, 至今仍难商业化. 尽管如此, HB1和NANOMET的出现极大地鼓励了研究人员[32], 引起了铁基软磁非晶合金的第三次研究热潮, 即导致了高B_s铁基软磁非晶/纳米晶合金的研究热潮. 在这一仍在进行中的研究热潮中, 我国学者都积极参与其中, 取得了不少重要进展.

2011年, Lü等[33]通过微量添加Cu元素同时提高了$Fe_{76-x}C_7Si_{3.3}B_5P_{8.7}Cu_x$合金的非晶形成能力和饱和磁感应强度, 当含0.7% Cu时, 非晶合金的饱和磁化强度达1.61 T. 而纳米晶化后, 饱和磁感应强度进一步提高到1.79 T, 矫顽力为11 A/m. 同年, 我们课题组[34]通过提高Fe含量, 结合合金熔体提纯方法, 开发出$Fe_{81}Mo_1P_{7.5}C_{5.5}B_2Si_3$非晶合金, 饱和磁感应强度达1.64 T. Shen等[35]在$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$块体非晶软磁合金的基础上, 提高Fe含量, 降低Si含量, 制备出$Fe_{80}Si_5B_{10}P_5$块体非晶软磁合金, 使饱和磁感应强度提高到1.6 T. 2015年, Wang等[36], 将Fe-P-C-B-Si体系的Fe含量提高到83 at%, 同时通过调节类金属P, B, Si的含量, 制备出一系列高饱和磁感应强度的非晶软磁合金, 饱和磁感应强度达到1.61—1.68 T, 矫顽力仅为2.4—4 A/m, 磁导率为6000—10000.

表2 典型Fe基软磁纳米晶合金及性能[24,26,27,30,31]

Table 2. Typical soft magnetic nanocrystalline alloys and their magnetic property[24,26,27,30,31].

Alloys	Composition/at.%	B_s/T	H_c/A·m^{-1}	μ_e/1 kHz
Finemet	$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$	1.24	0.53	100000
Nanoperm	$Fe_{91}Zr_7B_2$	1.70	7.2	14000
Nanoperm	$Fe_{87}Zr_7B_5Cu_1$	1.55	3.5	20000
Hitperm	$Fe_{44}Co_{44}Zr_7B_4Cu_1$	1.61	10.0	1800
Nanomet	$Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$	1.88	7	25000
Nanomet	$Fe_{84.3}Si_4B_8P_3Cu_{0.7}$	1.92	10.0	16000
Silicon Steel	Fe-3.5 wt%Si	1.97	41	770

纳米晶化已被证明是提高铁基非晶合金饱和磁感强度和降低矫顽力的有效方法. 2011年, Ohta和Yoshizawa[37]综述了铁基非晶合金纳米晶化研究进展, 指出经过纳米晶化退火, $Fe_{84-x-y}Cu_xNb_ySi_4B_{12}$ ($x=0$—1.4, $y=0$—2.5)合金的中$Fe_{82}Cu_1Nb_1Si_4B_{12}$的饱和磁化强度$B_s$达到1.78 T, 矫顽力$H_c$只有3.2 A/m, 不同条件下的铁损分别为(W/kg): $P_{15/50}=0.20$, $P_{10/400}=1.3$, $P_{10/1000}=4.4$. 其原因被认为是加入的少量Nb阻止了纳米晶粒长大, 同时使饱和磁感应强度不降低, 退火后纳米晶粒的尺寸仅为15 nm. 随后, Shen课题组[38,39]报道通过添加P元素, 提高了$Fe_{83.3}Si_4Cu_{0.7}B_{12-x}P_x$纳米晶合金的软磁性能, 其中, $Fe_{83.3}Si_4Cu_{0.7}B_6P_6$纳米晶合金表现出优异的软磁性能, B_s达1.77 T, H_c为4.2 A/m, 磁导率为11600. 而添加微量铜元素可提高$Fe_{84-x}Si_4B_8P_4Cu_x$ ($x=0$, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5)软磁纳米晶合金的饱和磁化强度, 当含1.25%Cu时软磁性能最优, B_s达到1.83 T, H_c为2.1 A/m, 磁导率为31600, 不同条件下的铁损分别为(W/kg): $P_{10/400}=4.60$, $P_{10/1000}=13.5$. 2015年, Xiang等[40]报道了饱和磁化强度达1.73 T的$Fe_{82}Si_4B_{10}P_2Cu_1Nb_1$合金, 它的矫顽力为4.5 A/m, 磁导率为23000. 日本东北大学的Sharma等[41]开发出饱和磁化强度达到1.85 T、矫顽力为6 A/m的$Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$合金. 2016年, 日本国立材料研究所的Jafari等[42]开发出具有优异磁性能的$Fe_{84.3}Si_4B_8P_3Cu_{0.7}$合金, 饱和磁化强度达1.76 T. 2017年, 研究人员还发现[43], 不加Cu的条件下, 也同样可以通过控制晶化获得纳米晶组织, 改善磁学性能.

综上可知, 在最近几年内, 高饱和磁感强度铁基软磁非晶/纳米晶合金研究中取得了一系列很重要的进展, 而我国学者已成为高饱和磁感强度铁基

软磁非晶/纳米晶合金研究中的重要力量, 已取得多项重要成果[33−36,38,39,41,44,45]. 随着我国研究队伍的不断壮大, 投入不断增加, 相信我国将会取得更多突破性进展.

我国铁基软磁非晶合金研发与应用研究始于1976年, 走了一条独立自主的道路[21]. 安泰科技股份有限公司历经40余载, 先后突破了非晶带材在线自动卷取等技术, 形成了带材连续生产的多个核心技术, 先后建成了百吨级铁基非晶带材生产线、千吨级铁基非晶带材生产线、万吨级铁基非晶带材生产线, 稳定生产带材宽度已可达340 mm. 特别是2015开始, 我国非晶合金带材产量显著增加. 当年国内非晶带材销量9.4万吨: 其中安泰科技约3万吨, 青岛云路约1.8万吨, 其他国产厂家共计约6000吨, 日立金属株式会社在华销售量约4万吨. 2015年国产带材销量首次占50%以上. 2016年, 中国非晶带材产能约14万吨以上, 实际产量约11.3万吨, 首次超过10万吨. 2016国内有5家企业年产能达到万吨, 其中安泰科技股份有限公司作为国内最大的非晶带材生产商, 产能已接近8万吨. 2016年, 安泰、云路等企业实际产量均达到或接近3万吨. 我国已成为国际铁基软磁非晶/纳米晶合金带材生产和相关产品制造大国.

目前, 软磁非晶/纳米晶合金材料已被大量应用于配电变压器、互感器、电抗器等器件, 应用领域涉及电力电源、开关电源、仪器仪表、车载电子、工矿/石油、太阳能等领域. 特别是在我国, 上述各领域对软磁非晶/纳米晶铁芯的需求量仍在不断增加. 此外, 我国正在针对市场需求, 开发专用软磁非晶/纳米晶合金材料, 进一步拓展应用领域. 同时, 还瞄准高频高效节能电机等高端产品, 开发高性能软磁非晶/纳米晶合金材料和相关产品加工制造核心技术, 满足市场和高技术领域发展的需求.

3 铁磁非晶/纳米晶合金面临的挑战和研发方向

虽然铁基软磁非晶/纳米晶合金具有矫顽力低、有效磁导率高、铁损低等优点, 与传统软磁材料相比, 在众多应用中具有明显的优势, 但仍存在很多挑战, 需要深入开展研究, 以满足工业领域和高新技术发展的要求. 目前铁基软磁非晶/纳米晶合金研发和应用面临的主要挑战及研发方向有以下几个方面.

1) 非晶合金的脆性问题. 铁基软磁非晶合金、特别是纳米晶合金存在延性低、脆性大的问题, 需要深入研究影响其延性的因素, 探索提升延性的方法, 保证使用安全.

2) 饱和磁感强度B_s仍偏低, 综合磁学性能仍有待进一步提升. 目前, 大量使用的Fe基软磁非晶合金的饱和磁感强度B_s仍明显低于硅钢, 仍有进一步提升的必要. 目前已出现一些具有较高B_s的Fe基软磁非晶合金体系, 但仍存在热处理工艺复杂等问题. 需要进一步研究新工艺或工艺性更好的合金, 使合金具有高饱和磁感强度、低的矫顽力和高的磁导率, 即获得具有优异综合软磁性能的铁基软磁非晶合金或非晶/纳米晶合金.

3) 缺乏高效的非晶合金加工技术. 非晶合金/纳米晶合金因硬度高、较脆, 加工较困难, 加工效率不高. 需要深入研究影响软磁非晶/纳米晶合金加工性能的因素, 探索提高加工效率和保证加工质量的技术方法.

4) 开发满足不同需求的软磁非晶/纳米晶合金体系. 不同工业产品对软磁非晶合金磁学性能的要求存在很大差异, 需要针对不同应用领域、不同产品, 开发满足不同产品需要的多种软磁非晶/纳米晶合金体系.

4 结 论

铁基软磁非晶合金因其原子呈长程无序排列的结构特征, 使其具有较小的结构关联尺寸、很小的磁各向异性, 因而具有很小的矫顽力, 是性能优异的软磁合金材料. 本文综述了铁基非晶/纳米晶合金的发展历程, 指出了合金成分、结构和工艺对铁基软磁非晶合金和非晶/纳米晶合金性能的显著影响. 并将铁基非晶纳米晶合金研发与应用归纳为三个阶段: 1969年—1987年为第一阶段, 即软磁非晶合金研发与应用阶段; 1988年—2006年为第二阶段, 即铁基软磁纳米晶合金研发与应用阶段; 第三阶段为2007年至今, 即高B_s软磁非晶合金和软磁纳米晶合金研发与应用阶段. 从非晶/纳米晶合金研发与应用历程可知, 结构关联的基础研究和新技术研发对软磁非晶/纳米晶合金材料研发与工业化应用十分重要, 贡献巨大. 最后, 根据已有研究结果和应用需求, 指出了铁基软磁非晶/纳米晶合金研发与应用面临的主要挑战以及发展方向.

参考文献

[1] Gubanov A I 1960 *Soviet Physics-Solid State* **30** 275

[2] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869

[3] Duwez P, Lin S C H 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 4096

[4] Pond R, Maddin R 1969 *Trans. TMS-AIME* **245** 2475

[5] Hasegawa R, O' Handley R C 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 1551

[6] Luborsky F E, Becker J J, McCarry R O 1975 *IEEE Trans. Magn. Mag.* **11** 1644

[7] Hasegawa R, O' Handley R C, Tanner L E, Ray R, Kavesh S 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 219

[8] Hasegawa R, Narasimhan M C, DeCristofaro N 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1712

[9] Hasegawa R, Ray R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 4178

[10] Luborsky F E, Walter J L 1980 *US Patent* 4 217 135

[11] Hatta S, Egami T, Graham C D 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 113

[12] Sherwood R C, Gyorgy E M, Chen H S, Ferris S D, Norman G, Leamy H J 1975 *AIP Conf. Proc.* **24** 745

[13] O'Handley R C, Mendelson L I, Nesbitt E A 1976 *IEEE Trans. Magn. Mag.* **12** 942

[14] Simpson A W, Brambley D R 1971 *Phys. Status Solidi* **43** 291

[15] Chi G C, Cargill G S 1976 *Mater. Sci. Eng.* **23** 155

[16] Hasegawa R, Chien C L 1976 *Solid State Commun.* **18** 913

[17] Fujimori H, Yoshimoto H, Masumoto T, Mitera T 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 189

[18] Narasimhan M C 1979 *US Patent* 4 142 571

[19] Luborsky F E, Walter J L 1980 *US Patent* 4 217 135

[20] DeCristofaro N J, Freilich A, Nathasingh D M 1980 *US Patent* 4 219 355

[21] Zhou S X, Lu Z C, Chen J C 2002 *Physics* **31** 430 (in Chinese) [周少雄, 卢志超, 陈金昌 2002 物理 **31** 430]

[22] Herzer G 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** 99

[23] Herzer G 2013 *Acta Mater.* **61** 718

[24] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 6044

[25] Hono K, Ping D, Ohnuma M, Onodera H 1999 *Acta Mater.* **47** 997

[26] Suzuki K, Makino A, Inoue A, Masumoto T 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6232

[27] Willard M A, Laughlin D E, McHenry M E, Thoma D, Sickafus K, Cross J O, Harris V 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6773

[28] Ogawa Y, Naoe M, Yoshizawa Y, Hasegawa R 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e675

[29] Makino A, Kubota T, Chang C, Makabe M, Inoue A 2007 *Mater. Trans.* **48** 3024

[30] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *Mater. Trans.* **50** 204

[31] Makino A, Men H, Kubota T, Yubuta K, Inoue A 2009 *IEEE Trans. Magn.* **45** 4302

[32] Matsuura M, Nishijima M, Takenaka K, Takeuchi A, Ofuchi H, Makino A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 17A324

[33] Gao J E, Li H X, Jiao Z B, Wu Y, Chen Y H, Yu T, Lü Z P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 052504

[34] Liu F J, Yao K F, Ding H Y 2011 *Intermetallics* **19** 1674

[35] Zhang J, Chang C, Wang A, Shen B 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1443

[36] Wang A, Zhao C, Men H, He A, Chang C, Wang X 2015 *J. Alloy. Compd.* **630** 209

[37] Ohta M, Yoshizawa Y 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 064004

[38] Kong F, Men H, Liu T, Shen B 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A311

[39] Fan X, Men H, Ma A, Shen B 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **326** 22

[40] Xiang Z, Wang A, Zhao C, Men H, Wang X, Chang C 2015 *J. Alloy. Compd.* **622** 1000

[41] Sharma P, Zhang X, Zhang Y, Makino A 2015 *Scripta Mater.* **95** 3

[42] Jafari S, Beitollahi A, Yekta B E, Ohkubo T, Budinsky V, Marsilius M, Herzer G, Hono K 2016 *J. Alloy. Compd.* **674** 136

[43] Suzuki K, Parsons R, Zang B, Onodera K, Kishimoto H, Kato A 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 012407

[44] Li J F, Liu X, Zhao S F, Ding H Y, Yao K F 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **386** 107

[45] Li J F, Shao Y, Liu X, Yao K F 2015 *Sci. Bull.* **60** 396

REVIEW

Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys*

Yao Ke-Fu† Shi Ling-Xiang Chen Shuang-Qin Shao Yang Chen Na Jia Ji-Li

(*School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 28 June 2017; revised manuscript received 19 October 2017)

Abstract

Amorphous alloy is a kind of metallic materials prepared by rapidly cooling the alloy melt through hindering crystallization in cooling process. Due to the unique structure of atomic random packing, Fe-based amorphous alloys exhibit not only structural and property isotropy, but also small structural correlation length, small magnetic anisotropic constant, and then small coercivity H_c. Like crystalline Fe-based alloys, Fe-based amorphous alloys also possess high saturation induction B_s. As a result, research on engineering applications of Fe-based amorphous alloys has been promoted by their excellent soft magnetic properties. Now Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys have been produced and applied to various areas on a large scale. Here in this paper, the processes of discovery, development and application of Fe-based soft magnetic amorphous alloys are reviewed, and the effects of chemical composition, structure and preparation technology on the soft magnetic properties are introduced and discussed. The obtained theoretic results and the technological innovation show that the great contributions have been made to the development and application of Fe-based soft magnetic amorphous/crystalline alloys. Based on the progress of structure and soft magnetic property and our understanding, the development process of the fundamental research and the application progress of Fe-based soft magnetic amorphous alloys could be divided into three periods. In addition, the present challenge topics in their researches and applications are proposed.

Keywords: amorphous alloys, soft magnetic property, nanocrystalline alloys

PACS: 61.43.Dq, 75.60.Ej, 81.07.Bc **DOI:** 10.7498/aps.67.20171473

* Project supported by the State Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YB0300500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51571127).

† Corresponding author. E-mail: kfyao@tsinghua.edu.cn