

doi:10.3969/j.issn.0253-9608.2017.05.003

# 金属玻璃异常放热现象与隐藏非晶相变研究进展

兰司<sup>①†</sup>, 董蔚霞<sup>①</sup>, 王循理<sup>②††</sup>

①南京理工大学材料学院/格莱特研究院, 南京 210094; ②香港城市大学物理系, 中国香港特别行政区

**摘要** 金属玻璃因其简单的金属键结合及原子密堆积结构而成为研究非晶物理的理想材料模型。解开玻璃形成液体的微观结构可以探寻玻璃形成能力的秘诀。许多非晶合金体系在玻璃转变点以上、结晶温度以下表现出异常放热现象, 暗示在超过冷液相区间隐藏着非晶相变, 这一现象的微观结构本质困扰了学界逾四十年。近来, 中子和同步辐射散射等大科学装置的发展为揭示隐藏非晶相变的机制提供了原位、无损以及从原子到纳米级别的多尺度“探针”。最新研究发现Pd-Ni-P这一典型的具有异常放热现象的原型非晶合金在临界转变温度处发生了重入超过冷液体转变, 其内在微观机制为中程有序结构的演变所导致的液-液相变。同时通过恰当的热处理, 人们可以方便地调控这一类非晶合金的微观结构。经过统计几种具有异常放热现象的典型金属玻璃体系的热物理参数, 发现异常放热峰可能与玻璃形成能力有一定的关联。金属玻璃中的异常放热现象及其隐藏的非晶相变为开发新型非晶合金体系并改进合金的性能提供了新的思路。

**关键词** 金属玻璃; 异常放热峰; 非晶相变; 玻璃形成能力; 中子与同步辐射散射

## 1 金属玻璃简史及发展机遇

传统硅酸盐类玻璃可以通过迅速冷却熔融液体到无定型态固体制备而成, 其工艺的发展历经几千年, 至公元12世纪才开始实现工业级应用。到20世纪50年代末期, 平板玻璃的浮法制造工艺的研制成功, 引发了玻璃工业的又一次革命<sup>[1]</sup>。金属玻璃 (metallic glass, MG), 又称非晶合金或者液态金属, 是通过一定速度冷却熔融合金液体而制备的一类亚稳无定型态合金<sup>[2]</sup>。金属玻璃除了组成成分为合金元素外, 与传统硅酸盐类玻璃材料结构类似, 具有短程有序、长程无序的内部原子排列。相比传统氧化物玻璃, 现代科技的迅猛发展使金属玻璃在很短的时间内(约60年)实现了数次里程碑式的技术革新。其技术革新包括三个有代表意义的方向: ①玻璃形成能力的大幅提升以及块体玻璃的大量研发<sup>[3-5]</sup>; ②非晶软磁合金的开发及广泛应用<sup>[6]</sup>; ③非晶合金力

学性能(强塑性)的优化<sup>[7-9]</sup>。相比传统晶体材料, 这一类先进合金材料具有一系列优异性能<sup>[10]</sup>: 超高强度和弹性模量、软磁、耐腐蚀、可吹塑成型、可塑性变形、大磁熵变等。

玻璃形成能力的大幅提升以及块体玻璃研发的突出成就主要得益于两个方面: ①制造工艺的革新<sup>[3-5]</sup>; ②玻璃形成能力(glass-forming ability, GFA)判据的建立<sup>[11-13]</sup>。一系列大块金属玻璃体系的开发与金属玻璃判据的提出与发展相辅相成。1950年Turnbull证明金属液体可以被冷却到远低于平衡熔化温度而获得一定的过冷度<sup>[14]</sup>。随后, 布里斯托大学的Frank在1952年预测在金属液体中存在二十面体的结构, 从而可以使单元素熔融液体获得一定的过冷度<sup>[15]</sup>。这些早期工作直接导致了金属玻璃的发现。1959年, Duwez教授利用冷却速度达 $10^8 \sim 10^{10}$  K/s的喷枪法急冷制备了文献报道的最早的金属

†通信作者, E-mail: lansi@njust.edu.cn

††通信作者, 国家杰出青年基金获得者。研究方向: 金属玻璃、高熵合金和形状记忆合金的中子与同步辐射散射。E-mail: xlwang@cityu.edu.hk

玻璃薄带(微米级)<sup>[16]</sup>。约化玻璃转变温度判据  $T_{rg}$  (reduced glass transition temperature) 最早由 Turnbull 提出<sup>[11]</sup>, 这一判据认为玻璃形成能力与玻璃转变温度  $T_g$  成正比, 与合金的熔点  $T_m$  成反比。该判据沿用至今, 对大块金属玻璃的开发具有重要的意义。20世纪70年代初, 陈鹤寿等<sup>[17]</sup>通过快冷连铸轧辊法推动了非晶薄带的大批量生产。1984年Turnbull和他的学生瞿显荣发明了  $B_2O_3$  熔融包覆法, 并获得了尺寸超过 1 cm 的 Pd-Ni-P 大块金属玻璃<sup>[3]</sup>, 后经测定其临界冷却速度仅仅为 0.17 K/s<sup>[18]</sup>。至20世纪90年代初, 日本东北大学 Inoue 的课题组和加州理工大学 Johnson 的课题组通过合金设计以及结合铜模铸造的方法<sup>[4,19]</sup>, 发明了一系列具有较低临界冷却速率的金属玻璃, 其中最有代表意义的是 VIT 系列 Zr 基大块金属玻璃, 其冷却速度最低仅为 1 K/s, 临界厚度约 14 mm<sup>[20-21]</sup>。据报道, Pd-Ni-Cu-P 金属玻璃尺寸可超过 40 mm<sup>[22]</sup>, Zr-Cu-Al-Ag 金属玻璃尺寸可达 20 mm<sup>[23]</sup>。科学家们基于这些研发经验提出了一系列改进的 GFA 判据<sup>[12-13,24-30]</sup>, 其中最著名的是吕昭平和 C. T. Liu 结合  $T_g$ 、 $T_m$  以及平衡结晶温度  $T_x$  提出的  $\gamma$  判据<sup>[12]</sup>。最近, 加州理工大学的 Johnson 结合  $T_{rg}$  热力学判据和液体的脆度 (fragility) 这一动力学判据, 提出了新型的 GFA 判据<sup>[13]</sup>。上述基于热力学及动力学参数建立起来的 GFA 判据, 总结和预测了大块金属玻璃制备的规律<sup>[5]</sup>, 对推动大块金属玻璃的研发及应用起到了极大的促进作用。

自 Frank 预测金属过冷液体中独特的二十面体结构开始, 研究者试图解开金属玻璃及其形成液体的原子结构<sup>[31]</sup>及动力学特性<sup>[32]</sup>, 以期从结构根源上解开玻璃形成的奥秘, 推动新型合金的研发及其应用。“玻璃态的本质及液体的结构”是 2005 年世界顶级杂志《科学》总结的 125 个世界科学前沿的问题之一<sup>[33]</sup>。金属玻璃因其简单的金属键结合及密堆积结构为解开玻璃形成液体的微观结构提供了良好的模型系统。金属玻璃中的潜在“相变”的发生为研究这一复杂体系的结构和动力学提供了窗口<sup>[34]</sup>。金属玻璃结构复杂无序, 同时在能量上处于亚稳态, 其相变过程跨越时间

和空间多个尺度<sup>[10]</sup>, 因此用传统的手段表征其结构和动力学极其困难。近来世界大科学装置如先进的中子和同步辐射源发展迅速, 使中子散射<sup>[35]</sup>和同步辐射高能 X 射线散射<sup>[36]</sup>等前沿手段能被方便地用来原位研究金属玻璃及其形成液体中的结构和动力学过程。多个散射手段的结合能原位检测相变过程中结构和动力学相关的多尺度演变, 如衍射手段可以探测原子尺度结构变化, 小角度散射可以探测纳米尺度结构演变, 非(准)弹性散射(X射线和中子)可以探测多个能量尺度的动力学过程等, 因此为探明液体的结构和玻璃态的本质提供了新的机遇。

## 2 金属玻璃中的“异常”放热现象

1976年, 陈鹤寿在  $(Pd_{0.5}Ni_{0.5})_{100-x}P_x$  ( $x=17\sim 19$ ) 非晶合金 DSC 曲线图中观察到在远离结晶温度以下的异常放热峰 (anomalous exothermic peak, AEP), 推测其与非晶相分离所催生的结晶过程相关<sup>[37]</sup>。随后, Yavari 等<sup>[38]</sup>利用原位小角 X 射线散射实验否定了这一猜测, 提出在加热过程中这一放热现象与非晶相分离无关。后续的研究使用原子探针断层技术及特定元素透射电子显微镜 (TEM)<sup>[39]</sup> 技术同样未能提供加热过程在结晶之前成分或者微观结构调质的证据。总之, 这些研究都在排除纳米尺度相分离的可能性。后来的研究者提出短程有序尺度内的变化可能是 AEP 存在的原因<sup>[40]</sup>。TEM 检测结果也表明由于观测不到纳米尺度衬度的变化, 相分离的发生只有可能发生于原子尺度<sup>[41]</sup>。

除 Pd-Ni-P 合金体系以外, 在其他金属玻璃体系的 DSC 曲线中同样也发现了类似的异常放热现象 (AEP)。这些合金体系包括 Zr-Be-X ( $X=Ti, Nb$ )<sup>[42-45]</sup>, Zr-Ti-Cu-Ni-Be<sup>[20-21]</sup>, Gd-Zr-Al-Ni<sup>[46]</sup>, Ni-Zr-Nb-Al-Ta<sup>[47]</sup>, Cu-Zr-Al-Y<sup>[48]</sup>, Mg-Cu-Ag-Gd<sup>[49-50]</sup>, Fe-M-Y-B ( $M=Mo, W, Nb$ )<sup>[51-53]</sup>,  $(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{67.5}Nb_4Gd_{3.5}B_{2.5}$ <sup>[54]</sup>,  $(Fe_{0.75-x}Dy_xB_{0.2}Si_{0.05})_{96}Nb_4$ <sup>[55]</sup>,  $(Fe_{0.76-x}Dy_xB_{0.24})_{96}Nb_4$  ( $x=0\sim 0.07$ )<sup>[56]</sup>。上述大多数合金体系都具有良好的玻璃形成能力。最有代表性的就是 Fe 基非晶合金, 随着一些元素如 Nb、Mo 等的加入, AEP 最显著的合金具有最大临界尺寸<sup>[51-53]</sup>。

图1所示为 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 两个代表性的大块金属玻璃样品比热容测试曲线 $C_p$ 。加热速率为 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$  DSC扫描曲线图中，在 $T_c\sim 612\text{ K}$ 处，即比结晶温度 $T_x\sim 653\text{ K}$ 低 $41\text{ K}$ 处出现了一个异常放热峰。对这个异常放热峰积分得到的积分值为 $10.6\pm 0.1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而整个结晶峰的面积 $101.4\pm 0.1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 $T_c$ 处的AEP的焓变比之前的玻璃转变的焓变还要大，暗示其对应了热力学相变过程。 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 在 $T_c$ 处的 $C_p$ 接近零，因此，如果AEP确实是由于相变所致，那么共存的相在 $T_c$ 附近应该具有较接近的势能。尽管热分析证据暗示这一AEP对应了热力学相变过程，但是由于前人微观结构原位观测证据不足，甚至有时自相矛盾，让其内在的物理本质变得扑朔迷离。后面我们将揭示如何利用先进的散射手段结合具有原子分辨率的球差电镜，探寻这一现象的结构起源。

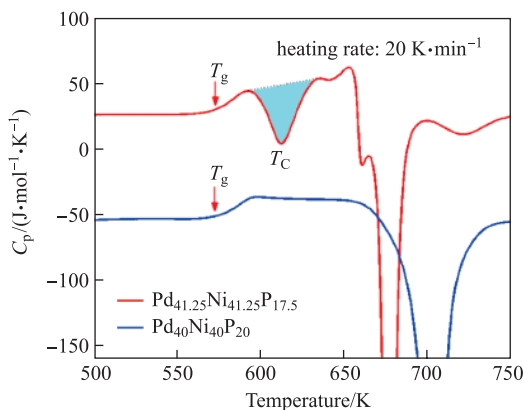


图1  $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 两个代表性的大块金属玻璃样品比热测试曲线<sup>[57]</sup>

我们还探讨了不同冷却速度对这一放热峰的影响。图2为三种不同冷却路径制备的 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 大块金属玻璃的DSC曲线。蓝线是约 $10^6\text{ K/s}$ 冷却速度制备的带材的比热曲线；红线是冷速约为 $5\text{ K/s}$ 的空冷样品的比热曲线；紫线为冷速 $2\text{ K/s}$ 的缓冷样品的比热曲线。如图所示，空冷样品和甩带样品的曲线AEP的面积大体相当，而缓冷样品的AEP明显变小。数据表明，让AEP变小的临界冷却速度在 $2\sim 5\text{ K/s}$ 之间，在缓慢冷却过程中，经历AEP过程会发生一定程度的热力学相变。同时，

冷却速度较慢的样品的 $T_g$ 的热焓变小，位置偏向较高温度，表明缓冷样品的能量状态趋向稳定，具有更强的抵抗玻璃到液体转变的能力(超稳态)。

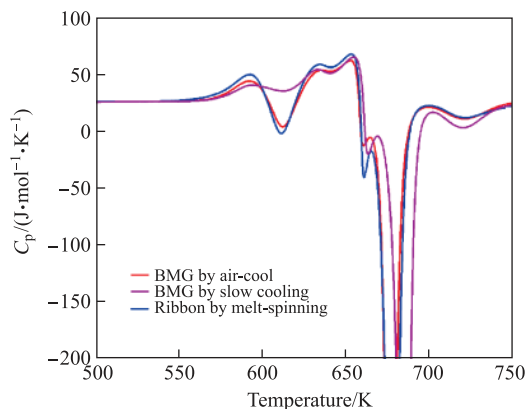


图2 不同冷却速度对AEP的影响<sup>[57]</sup>

### 3 金属玻璃中的“隐藏”相变及原位散射“探针”

“隐藏”非晶相变(hidden amorphous phase transition)的结构证据较难通过传统方式捕捉，这一类相变只有在恰当的外界条件结合可靠的检测手段才可以探测出来。金属玻璃中的相转变一直以来是人们关注的热点问题。常见的非晶合金中的相变包括结晶转变<sup>[58]</sup>、非晶相分离(成分分解)<sup>[59]</sup>、非晶多型性转变等<sup>[60]</sup>。金属玻璃在结晶转变过程中具有明确的长程无序—有序转变，结构转变特征明显(如透射电镜中的衍射衬度变化以及衍射图谱的显著变化)，因此不属于“隐藏”相变。非晶相分离由于涉及元素扩散导致的成分调制，因此可以通过电镜的质/厚衬度辅以成分分析手段加以分辨，同时利用小角度散射可以加以确定，也不属于“隐藏”的范畴。非晶多型性转变的定义：具有相同(近)成分的非晶合金在一定的条件下，如改变压力或者温度，会转变为另一种非晶的形态，两种非晶态具有不同的密度和有序度<sup>[61]</sup>。传统的电镜等手段在比较两个具有不同密度和有序度非晶相的时候难免力不从心，因此，非晶多型性转变是一类“隐藏”的相变。

在高压下发生非晶多型性转变的金属玻璃体系报道较多，如Ce基金属玻璃<sup>[60,62-63]</sup>、Zr基金属玻璃<sup>[64]</sup>等。在高压下，对于可压缩的具有特殊外层电子结构的金属玻璃体系，密度变化较大，

其结构变化特征较明显,因此其结构证据相对容易捕获。金属玻璃形成熔体在加热和冷却过程中在较高温度(熔点附近)的液-液相变已有报道<sup>[65]</sup>,但鲜有在 $T_g$ 点附近超过冷液态区间随温度变化的非晶合金多型性转变的报道,主要原因是在较窄的过冷液相温区非晶多型性转变的结构变化较精细,容易受到结晶的干扰而“踪迹”难寻。一系列金属玻璃中的异常放热峰为捕获隐藏非晶多型性相变提供了重要的线索,为解开这一隐藏的非晶相变提供了一把钥匙。研究加热或者冷却过程中的非晶多型性相变,有助于我们加深理解玻璃形成的本质。

电子显微镜是人们研究材料结构的常用设备。人们相信“所见即所得”。用显微镜研究传统的晶态材料,由于其有序的点阵结构,可以较轻松地获取相变过程的结构信息。如图3所示,典型非晶合金的原子图像呈现迷宫状图样,不同密度的非晶样品(如钯基和锆基三元非晶合金)的电镜图样十分类似。同时,由于电镜样品往往集中在一个大块样品的局部位置,导致数据代表性受到限制。此外,电子显微分析往往需要打磨、物理或者电化学减薄,这些样品制备过程如处理不当会导致许多观测假象<sup>[66]</sup>。上述原因导致利用电子显微镜研究金属玻璃的非晶多型性相变问题相对困难,进而使揭示隐藏的非晶合金相变尤其是非晶多型性转变显得捉襟见肘。中子和高能X射线具有超强的穿透能力,结合高信号处理能力的二维探测器,可以快速、无损、原位检测大块(微米至毫米级)合金

材料相变过程的结构变化,获得材料的静态结构因子 $S(Q)$ ,  $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ,其中 $Q$ 是波矢、 $2\theta$ 是散射角度、 $\lambda$ 是中子或者X射线的波长。进一步通过傅里叶变换即可获得径向分布函数 $G(r)$ ,

$$G(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \times \int_0^{Q_{\max}} Q(S(Q)-1)\sin(Qr)dQ$$

其中 $r$ 是实空间中的原子间距。径向分布函数包括了以参考原子为中心的一定原子间距处(壳层)其他原子的分布概率,可以用来研究物质的有序性。图4为Pd-Ni-P金属玻璃和Zr-Cu-Al金属玻璃的结构因子和径向分布函数。从结构角度比较,由图4可以获知以下结构信息:首先Pd-Ni-P合金的结构因子(图4(a))第一个衍射峰位置更靠近大的波矢 $Q$ ,同时具有更强的衍射强度,表明其密度更大并具有较强的中程有序度;其次,Pd-Ni-P合金的径向分布函数(图4(b))相较Zr-Cu-Al合金,在有限的尺度(20 Å)范围内,具有更强的短程有序和更多的中程有序壳层,呈现出较密的原子堆积。因此,从结构上可以快速给出Pd-Ni-P金属玻璃的玻璃形成能力比Zr-Cu-Al优异的部分合理解释。由此可见,散射手段就像一台独特的原位、无损、快速的结构“探针”,为揭示“隐藏”非晶相变提供了强有力的支撑。

## 4 异常放热现象与非晶相变的关联及重入液态相变

### 4.1 原位同步高能X射线衍射

原位散射获取的结构证据可以建立异常放

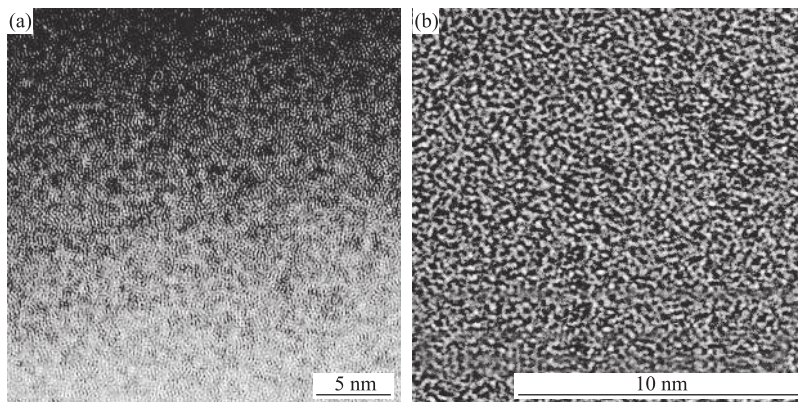


图3 典型Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>金属玻璃(a)和Zr<sub>46</sub>Cu<sub>46</sub>Al<sub>8</sub>大块金属玻璃(b)高分辨电子显微镜图

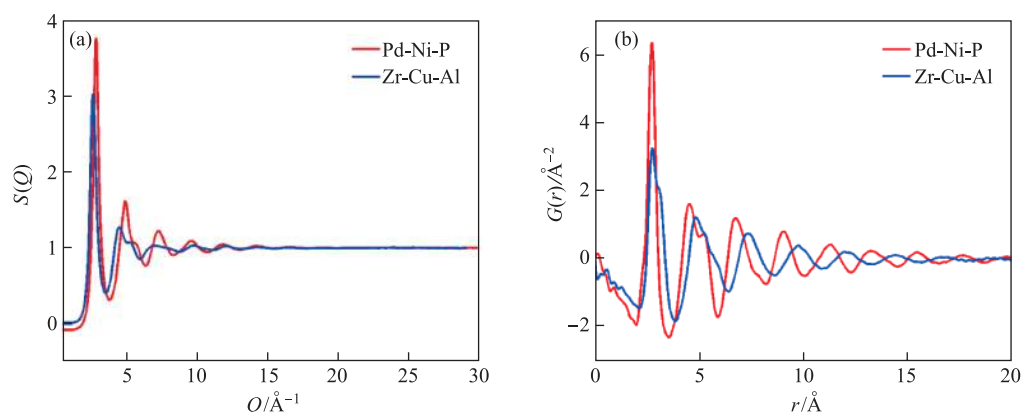


图4 典型的 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 金属玻璃(红色线)和 $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ 金属玻璃(蓝色线)的结构因子 $S(Q)$  (a)和径向分布函数 $G(r)$  (b)

热现象与非晶相变之间的直接关联。图5(a)和5(b)是 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金在不同温度的高能X射线结构因子 $S(Q)$ ，数据采集温度范围为室温到643 K附近。为了检测加热过程中的精细结构变化， $S(Q)$ 中的每条结构因子散射曲线减去室温下303 K的结构因子散射曲线，可以获得差值曲线图 $\Delta S(Q)$ (图5(c)和5(d))。对于 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金而言，结构因子差值曲线随着温

度的升高，表现出常规性变化：随着峰变宽以及峰强度的衰减，衍射峰位置移向了较低的 $Q$ 值。然而对于 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ ，在 $T_c$ 温度附近可以观察到异常变化：经加热后， $Q_{21}$ 峰起初宽约化，但是高于 $T_g$ ，约570 K时， $Q_{21}$ 峰开始变得尖锐化直至温度达到 $T_c$ 约为612 K，后续升温过程恢复到初始状态。

将微观结构演变和热力学异常现象关联起

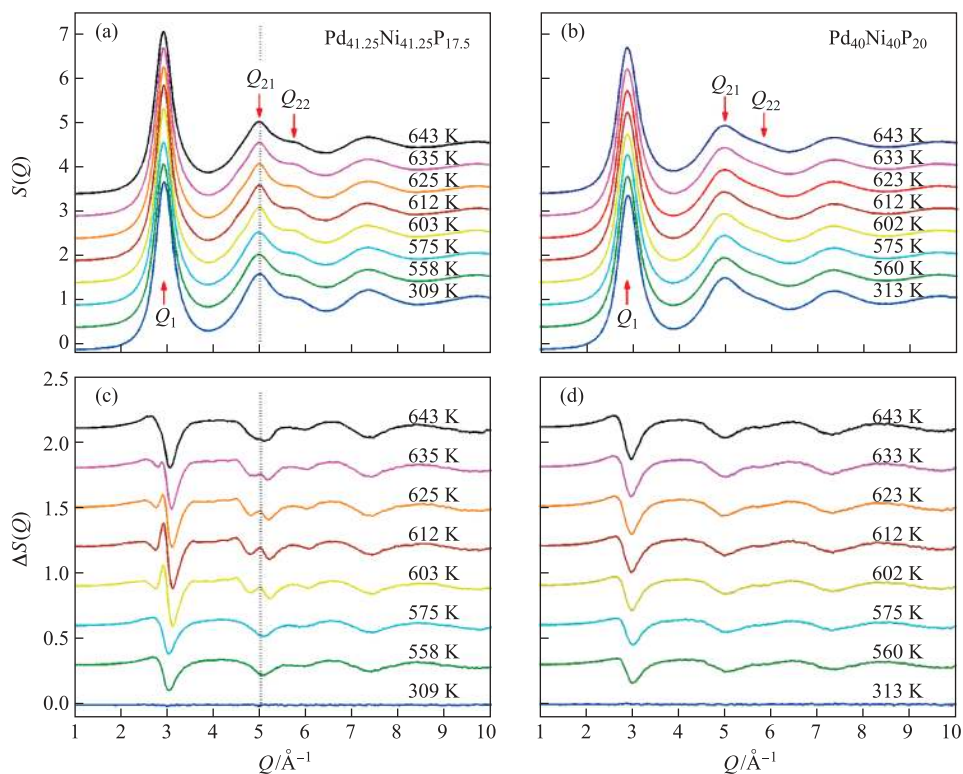


图5 原位同步辐射高能X射线衍射数据<sup>[57]</sup>：(a) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 高能X射线衍射图谱演变曲线；(b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 高能X射线衍射图谱演变曲线；(c) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 各温度下结构因子与室温下303 K结构因子差值曲线演变图；(d) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 各温度下结构因子与室温下303 K结构因子差值曲线演变图

来最直观的方式就是将 $Q_{21}$ 峰的积分强度值随温度变化(如虚线示)与 $C_p$ 数据对应起来(图6)。对具有异常放热峰的 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 而言,加热过程中 $Q_{21}$ 峰的强度先增加后下降,其峰值与 $C_p$ 的 $T_C$ 值恰好对应。 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 金属玻璃所有衍射峰(包括 $Q_{21}$ 峰)均体现了一致的异常结构变化,其规律恰好证明在 $T_C$ 温度附近发生了相变,产生了新的亚稳相,简称SCL2。相应地,我们把刚过 $T_g$ 温度附近的超过冷液体称为SCL1。对于 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金而言,各强度在 $T_g$ 上下随着温度升高持续降低,说明没有类似新相的产生。除衍射峰强度变化证据以外,我们对各衍射峰的位置和半高宽的分析结果也证明 $T_C$ 温度附近发生了液-液相变。

#### 4.2 隐藏非晶相及重入过冷液相行为

由上述分析可知,同步辐射高能X射线衍射

并未检测到 $T_C$ 处结晶的迹象。原因之一是结构因子差值曲线可以检测 $10^{-6}$ 体积分数的析出物,应该能探测到极少量的结晶产物出现。其次,球差矫正高分辨透射电镜也被用来观测样品的非晶本质,进一步排除了 $T_C$ 处发生结晶的可能。图6(c)为 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 从 $T_C$ 约612 K处淬火得到的大块金属玻璃的双球差矫正TEM图像,均匀迷宫状图样表明其结构为典型的非晶合金的特征。 $T > T_C$ 时, $\Delta S(Q)$ 曲线衍射峰强度随着温度的增加逐渐减弱,在 $T=643$  K时恢复到样品玻璃转变附近的衍射强度值。图6(d)为 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 金属玻璃过冷液体从643 K处淬火的高分辨透射电镜图,进一步肯定了 $T_C$ 转变结束之后结构的非晶特性。图6(d)的插图所示的是选区电子衍射图(SAED),进一步确认了643 K处样品的非晶本质。这些研究结果表明: $T > T_C$ 时,SCL2相溶解之后, $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 金属玻璃液体重新进入玻

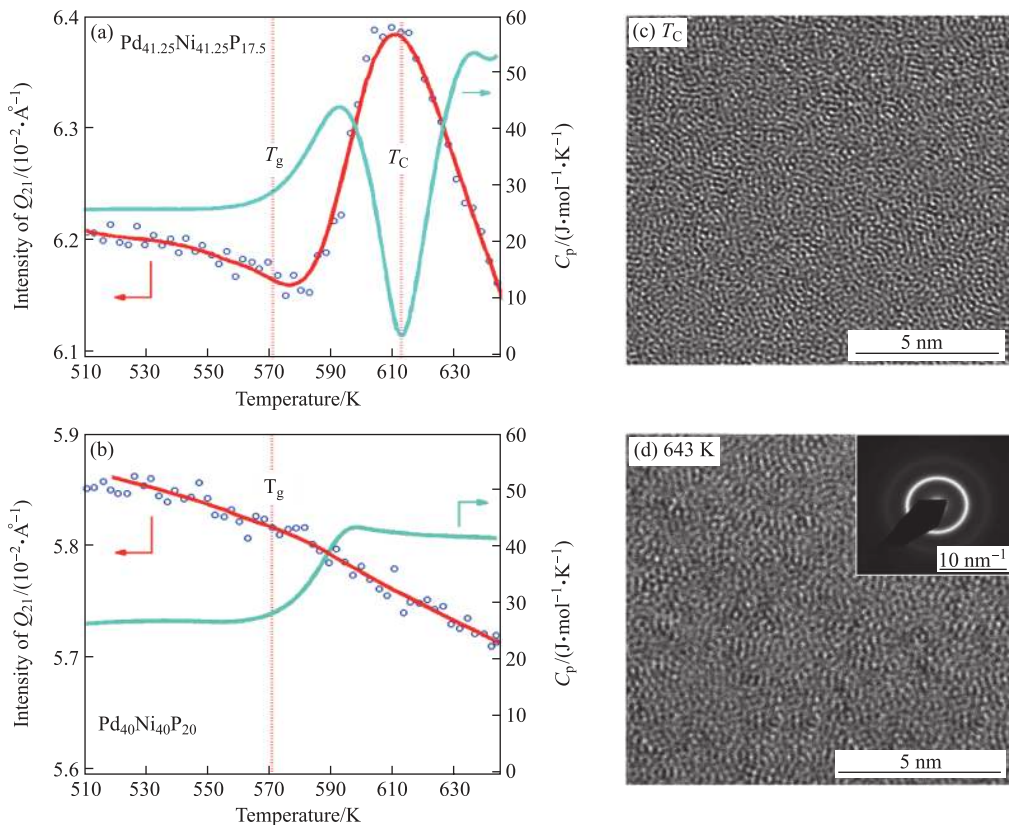


图6 超过冷液相区高有序度隐藏非晶相及重入过冷液体的直接证据<sup>[57]</sup>: (a) $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 衍射峰强度随温度变化曲线和比热随温度变化对应关系; (b) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 衍射峰强度随温度变化曲线和比热随温度变化对应关系; (c)和(d)分别为 $T_C$ 和643 K处的高分辨图

璃转变温度附近的超过冷液体SCL1状态。

重入自旋转玻璃现象<sup>[67]</sup>和重入胶体玻璃转变<sup>[68-69]</sup>已有报道。“重入”指的是物质由一个相转变成另一个相之后重新变回初始相的一种现象。如图7(a)所示,在胶体-聚合物混合体系<sup>[68]</sup>中,在没有或较低聚合物添加条件下,通过调整硬球(胶体)的体积分数可以获得排斥型的玻璃态;然后加入的聚合物的浓度超过一定的临界值后,排斥型玻璃态会变成流体相;进一步加大聚合物的浓度会使体系重新变回玻璃态,但该玻璃态为吸引型玻璃态。同样的现象也可在图7(b)中

观察到。利用X射线光子相关光谱测定二氧化硅的水-二甲基吡啶悬浊液<sup>[69]</sup>在冷却和加热过程中的弛豫时间,可以观察到两次玻璃转变现象。在两个玻璃态中出现了一个液态,表明在升温过程中(红箭头所示)该体系由最初的玻璃态先变成了液态,然后重新变回玻璃态。与这些案例比较可知,Pd-Ni-P非晶合金加热到玻璃转变点以上后,会先变成初始液态。随着升温转变成一个高有序度的液态,最后重新转变为与初始液态具有类似有序度的超过冷液态。这一过程与上述重入现象类似。

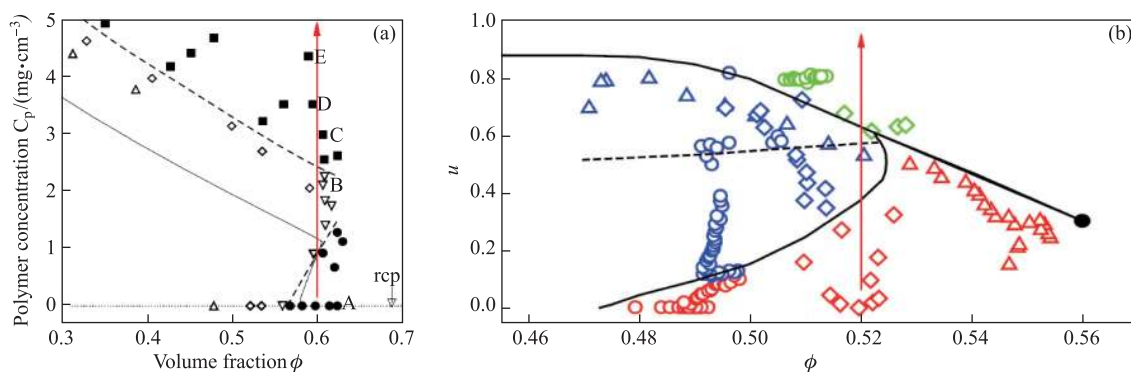


图7 在胶体-聚合物混合物(a)<sup>[68]</sup>和二氧化硅的水-二甲基吡啶悬浊液(b)<sup>[69]</sup>中发生的重入玻璃转变(红色箭头表明了相变顺序)

### 4.3 同步小角中子散射-热分析

小角中子散射(small-angle neutron scattering, SANS)可以探测纳米尺度范围内样品的成分和密度起伏情况,为重入超过冷液相提供进一步的证据。我们使用了澳洲中子源ANSTO的SANS线站“QUAKKA”配备的同步DSC加热炉,采用了2.5 K/min的加热速率以保障数据采集的质量。小角中子散射的波矢 $Q$ 范围为 $0.0065 \sim 0.1000 \text{ \AA}^{-1}$ ,对应纳米尺度为 $6.28 \sim 96.6 \text{ nm}$ 。图8(a)为SANS探测器每2.5 min所收集的散射中子数随温度变化的关系,同时显示了DSC同步记录的热力学信息。跟玻璃转变 $T_g$ 类似,较低的加热速率对应了较低的 $T_c$ 温度。SANS探测器中子数随温度的变化包含小角度散射强度的变化,与纳米尺度非均匀性的变化对应,其数值在 $T_c$ 前后先上升后下降,进一步说明金属玻璃样品在 $T_c$ 处发生了相变,对应SCL2相先发展后消失的历程。 $T_c$ 附近SANS强度最高,表明可能存在两

相。 $T=623 \text{ K}$ 时,SANS散射强度降到了与 $T_g$ 温度处相似的水平,表明亚稳SCL2相已溶解,相转变结束。接着样品又被冷却到室温,以凝固623 K时所获得的相(S1)。此后,我们收集了该样品更宽波矢 $Q$ 范围 $0.003 \sim 0.727 \text{ \AA}^{-1}$ 的SANS数据,并将其与as-cast样品(C)(图8(b))进行了对比。结果发现,两种样品的SANS图谱几乎重叠,这表明不管是从化学角度还是密度角度来看,样品C和S1是相似的。此数据更加有力地证明了SCL2相溶解后 $\text{Pd}_{41.25}\text{Ni}_{41.25}\text{P}_{17.5}$ 确实重新进入了高温超过冷液相区SCL1。如图8(b)所示,结晶样品(X)的SANS谱在低 $Q$ 值处强度较低,但是在 $0.015 \text{ \AA}^{-1}$ 附近有明显的馒头峰,对应的析出物的尺度范围大约为 $42 \text{ nm}$ 。

### 4.4 实空间结构分析

由上述分析可知,通过分析结构因子和同步SANS-DSC数据,获得了具有异常放热峰的

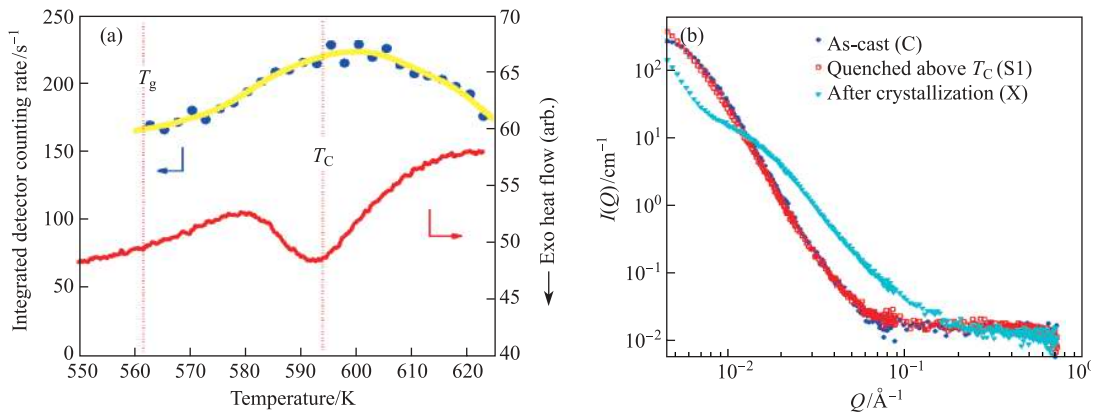


图8 Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>同步小角中子散射-热分析(SANS-DSC)数据<sup>[57]</sup>。(a)SANS探测器所收集散射中子数与温度函数曲线, 红线为 $T_C$ 约594 K的同步DSC曲线, 加热速率为 $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (b)三个不同状态下的样品全波矢 $Q$ 范围内的SANS谱。图中字母C代表as-cast态, S1是在重入过冷液体相变结束温度623 K处快速冷却得到的样品, 字母X为673 K以上结晶之后迅速冷却的样品。As-cast与S1样品几乎重叠的SANS曲线进一步说明系统发生了重入过冷液相转变

Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>金属玻璃在加热过程中的隐藏非晶相和重入过冷液体行为。这些数据都是与材料的倒易空间信息有关, 并未涉及实空间结构的演变信息。深入挖掘实空间各原子壳层的有序度随温度的变化, 有助于进一步解开并加深理解液-液相变过程的微观机制。图9(a)为升温过程中各温度处结构因子的傅里叶变换获得的径向分布函数 $G(r)$ 。如图9(b)所示, 为了更清楚地获得精细结构上的变化, 我们采用类似获得差值结构因子曲线的处理方法, 用高温的 $G(r)$ 曲线减去室温303 K处的 $G(r)$ 曲线获得了差值曲线径向分布函数 $\Delta G(r)$ 。 $R_1$ 标记着第一个最近邻的原子壳层, 也就是短程序; 而 $R_5$ 为较高的原子壳层即第五原子壳层(中程序)。由差值曲线 $\Delta G(r)$ 可知, 短程序的原子壳层 $R_1$ 强度变化较小, 而更高有序度的原子壳层 $R_5$ 的强度变化很明显。第五壳层 $R_5$ 的强度随着温度的增加, 分布曲线有了明显的上升和下降的变化。图9(c)中, 为了进行比较, 绘制了第一壳层和第五壳层 $G(r)$ 的积分强度随着温度变化的曲线(比较范围为初始强度值的 $\pm 20\%$ )。 $T < T_C$ 时,  $R_5$ 的强度急剧增加;  $T > T_C$ 时, 强度开始下降直到接近玻璃转变温度附近的强度。 $R_1$ 的强度变化也显示出类似的温度依赖性, 但更加缓和。这些结果表明, 中程有序尺度的结构变化对 $T_C$ 温度附近发生的液态相变影响更大, 而短程有

序尺度结构几乎不发生显著变化。作为比较, Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>大块金属玻璃 $G(r)$ 强度对温度的依赖性如图9(d)所示, 其在 $T_C$ 温度附近并未出现异常结构变化。由非晶合金结构模型<sup>[70]</sup>可知, 金属玻璃的短程序是以溶质中心的团簇为特征的, 而更高阶壳层描述的是团簇的堆垛连接。因此, 对于Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>合金而言, 如图9(b)所示, 可以观察到高阶壳层 $G(r)$ 的中程尺度达18 Å处强度变化, 揭示了中程尺度内原子团簇的重组。中程有序尺度强度在特征温度 $T_C$ 附近的温度依赖性表现为先上升再下降, 证实了重入行为。

### 5 金属玻璃多形性转变相变顺序图及其对新材料研发的指导意义

我们系统地测试了一系列不同P元素含量的Pd-Ni-P金属玻璃的DSC曲线(图10)。基于DSC扫描曲线中选取的特征温度, 图11为所揭示的隐藏非晶相及相变顺序。玻璃转变温度以下sub- $T_g$ 的异常现象已由胡丽娜等<sup>[71]</sup>报道过, 并提出该异常现象与合金的冷却过程有很强的关联。影响 $T_C$ 放热峰的临界冷却速度已经在上文探讨, 与sub- $T_g$ 放热峰不同, Pd-Ni-P的DSC异常放热峰适用于较宽的冷却速度范围。通过对比各冷却速度的样品的DSC曲线和同步辐射衍射谱, 我们发现 $T_C$ 处异常散射峰适用的冷却速率范围为



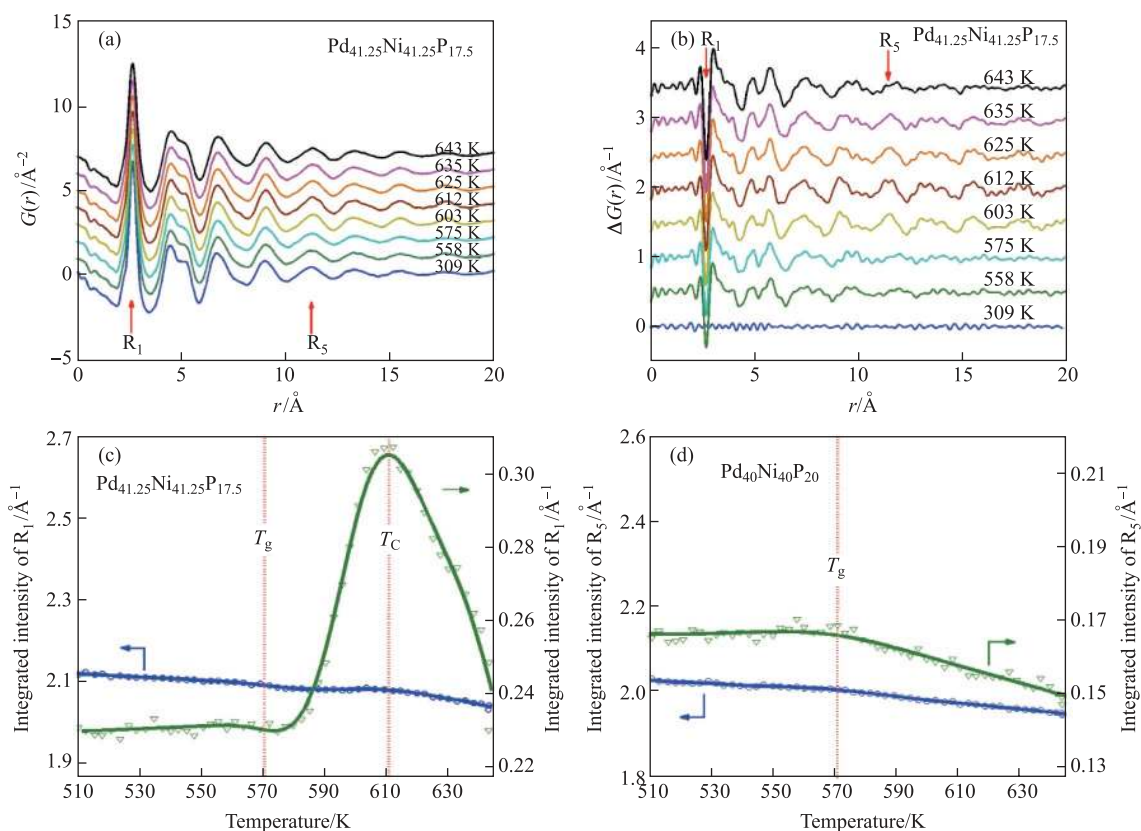


图9 实空间内结构分析<sup>[57]</sup>。(a)Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>径向分布函数 $G(r)$ 随温度变化曲线；(b)Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>高温 $G(r)$ 曲线减去室温303 K的 $G(r)$ 曲线后获得的 $\Delta G(r)$ 差值曲线；(c)Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub> $G(r)$ 在第一壳层( $R_1$ )和第五壳层( $R_5$ )的 $G(r) \geq 0$ 以上的区域强度积分曲线；(d)Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>样品 $G(r)$ 在第一壳层( $R_1$ )和第五壳层( $R_5$ )的 $G(r) \geq 0$ 以上的区域强度积分曲线

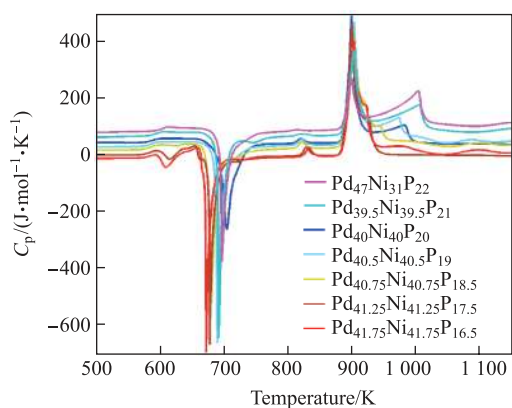


图10 不同P元素含量的Pd-Ni-P金属玻璃的DSC测试曲线<sup>[57]</sup>

5~10<sup>6</sup> K/s。图11中区分了两种超过冷液相，SCL1是高温超过冷液相，室温下的玻璃相(G1)是SCL1快速凝固制备而成。被深绿色曲线所包围的区域是隐藏的第二个超过冷相SCL2。当冷

却速度小于2 K/s，熔融的合金液体会由高温液态L经历SCL1过冷态，并快速跳过SCL2相区而变成G1玻璃态。

在 $T_C$ 温度区间对快速冷却(冷却速度大于5 K/s)的Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>金属玻璃进行恰当的热处理退火，隐藏的SCL2相会显现出来，从而可以达到调控金属玻璃内部结构的目的。如图12所示，在玻璃转变温度附近保温退火然后快冷样品的结构因子与从643 K淬火样品的结构因子类似，表明样品具有类似的内部结构，遗传自SCL1。但是在 $T_C$ 附近保温并淬火的样品具有不同的结构因子：几个主衍射峰强度( $Q_1$ 、 $Q_{21}$ 等)更高，同时第二个主衍射峰的肩峰如 $Q_{22}$ 更加明显。由此可见，在异常衍射峰附近通过恰当的热处理，我们可以调控非晶合金的内部微观结构，为开发具有不同性能的非晶合金材料提供了思路。

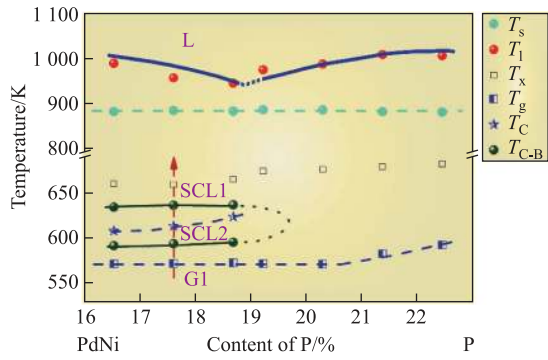


图11 (PdNi)<sub>80-x</sub>P<sub>20-x</sub>合金隐藏相区及相变顺序图<sup>[57]</sup>。该伪二元相图是基于DSC测试(加热速度为20 K/min)而建立, 适用的冷却速率范围为5~10<sup>6</sup> K/s。箭头表明加热过程相变顺序。G1: 第一个过冷液相SCL1凝固后对应玻璃相; L: 高温液相; SCL1: 第一个超过冷液体; SCL2: 隐藏的第二个超过冷液体; T<sub>C</sub>: 液-液相变温度; T<sub>C-B</sub>: DSC异常放热峰的边界; T<sub>g</sub>: 玻璃转变温度; T<sub>l</sub>: 液相线温度; T<sub>s</sub>: 固相线温度; T<sub>x</sub>: 结晶温度

### 6 异常放热现象与玻璃形成能力的潜在关联

表1中所列金属玻璃为该合金体系典型的具有较明显异常放热峰合金成分。作为对照, 该表同时列明了各金属玻璃的临界厚度D<sub>C</sub>。具有优异GFA的合金通常具有较低的临界冷却速度, 容易

制备得到具有较大临界厚度的大块玻璃。根据金属玻璃形成能力GFA的判据<sup>[11-13]</sup>, 优异的GFA通常对应较高的玻璃转变温度T<sub>g</sub>、较低的熔点T<sub>m</sub>、较宽的超过冷液体区间T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>。由下表可知, 这些具有异常放热峰AEP的大块金属玻璃体系符合上述规律, 同时可以看出, 具有AEP的金属玻璃往往都具有较宽的AEP区间T<sub>C</sub>-T<sub>g</sub>, 如Pd-Ni-P金属玻璃的AEP区间为39 K、Zr-Ti-Cu-Ni-Be金属玻璃的AEP区间达到96 K、Cu-Zr-Al-Y金属玻璃的AEP区间达到69 K。值得一提的是, 大块Fe基软磁非晶合金往往含有AEP特性, 同时具有很宽的超过冷液体区间。根据表1统计的信息, 这些Fe基软磁非晶合金的AEP区间也较宽。

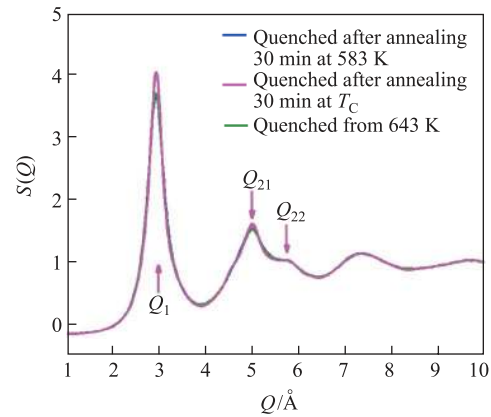


图12 不同温度热处理获得的具有异常放热峰的Pd-Ni-P样品对应的同步辐射高能X射线衍射谱<sup>[57]</sup>

表1 具有较明显异常放热峰的典型金属玻璃热物理参数统计

成份	玻璃转变 T <sub>g</sub> /K	AEP温度 T <sub>C</sub> /K	结晶温度 T <sub>x</sub> /K	临界厚度 D <sub>C</sub> /mm	超过冷区间 T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> /K	AEP区间 T <sub>C</sub> -T <sub>g</sub> /K
(Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> ) <sub>0.83</sub> P <sub>0.17</sub> <sup>[37,57]</sup>	573	609	650	10~25	77	36
(Pd <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> ) <sub>0.82</sub> P <sub>0.18</sub> <sup>[37,57]</sup>	573	612	653	10~25	80	39
Zr <sub>20</sub> Ti <sub>45</sub> Be <sub>35</sub> <sup>[42-45]</sup>	637	655	687	—	50	18
Zr <sub>36</sub> Ti <sub>24</sub> Be <sub>40</sub> <sup>[42-45]</sup>	644	674	704	—	60	30
Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22.5</sub> <sup>[20,21]</sup>	621	717	730	~14	109	96
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>22</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub> <sup>[47]</sup>	868	891	919	~1	51	23
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Ag <sub>10</sub> Gd <sub>10</sub> <sup>[49-50]</sup>	416	438	458	~7.5	42	22
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>7</sub> Y <sub>5</sub> <sup>[48]</sup>	667	736	769	~10	102	69
Fe <sub>68</sub> Nb <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> B <sub>22</sub> <sup>[51-53]</sup>	884	928	973	~5	89	44
Fe <sub>68</sub> Mo <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> B <sub>22</sub> <sup>[51-53]</sup>	866	915	939	~5	73	49
Fe <sub>68</sub> W <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> B <sub>22</sub> <sup>[51-53]</sup>	876	929	963	~4	87	53
(Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ) <sub>67.5</sub> Gd <sub>3.5</sub> B <sub>25</sub> Nb <sub>4</sub> <sup>[54]</sup>	852	924	965	~3	113	72
(Fe <sub>0.75-x</sub> Dy <sub>x</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ) <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub> <sup>[55]</sup>	873	927	973	~4	100	54

由上述统计分析可知, 具有AEP的大块金属玻璃与金属玻璃形成能力之间具有一定的潜在关联。上文的原位同步辐射散射和原位小角中子散射实验证明Pd-Ni-P金属玻璃中的AEP对应了液-液相变过程。低密度到高密度液态的相变过程是短程到中程有序结构的协同重组。加热过程中, 相变温度( $T_C$ )以下, 合金液体内部是往高密度的局部有序态转变的;  $T_C$ 温度以上, 合金液体内部是向低密度的无序态转变的。同时, 液-液转变过程是一个动态交叉过程又是一个伴随着静态结构变化的过程, 是局部有序结构与密度相互竞争协调演变的结果。因此, 具有AEP的金属玻璃体系含有较丰富的短程乃至长程有序度协同重组的能力, 因此更能抵抗结晶产物的长程有序化过程。

图13描述了Pd-Ni-P合金各相的能量景图。能量势垒景图即势能面与粒子坐标的函数, 方便我们考虑和设想在超过冷液相中的结构演化。在两个超过冷液相中, 相较SCL1相, SCL2的能谷局部组态较少但较深。反之, 由于SCL1的能谷较浅, 对应具有更高熵值的高温液态相, 在快速冷却的过程中容易被冻结成低温的玻璃态。吉布斯能表达式为 $G=H-TS$ ,  $H$ 代表焓或者势能,  $S$ 是熵。假设 $T_1$ 为刚过玻璃转变点SCL1液体对应的温度 ( $T=570$  K)。由公式可得 $G_1=H_1-T_1S_1$ ,  $G_C=H_C-T_C S_C$ , 由于SCL1在 $T_1$ 处为稳定相, 所以 $G_1 < G_C$ 。从 $C_p$ 数据可知SCL1转变为SCL2相时有热量释放, 所以 $H_1 > H_C$ 。因此,  $T_1 S_1 > T_C S_C$ 。因为 $T_1$ 较小, 由此得出结论 $S_1 > S_C$ 。此分析结果表明SCL1更加无序化, 由于具有高熵值, 因此SCL1在高温保持稳定状态。基于上述分析, 在图7势能景图中, SCL1比SCL2呈现出更多的局部无序结构形态, 这种情况类似于铁磁体的无序-有序转变, 在高温时由于自旋电子无序性, 具有较高的熵值而使体系以顺磁相稳定存在<sup>[72]</sup>。基于这个讨论, 具有较稳定的SCL1相的金属玻璃, 其必然对应较宽的AEP区间, 从而可能对应较强的玻璃形成能力。合金中显示的AEP与GFA的关联性可以为调控玻璃形成能力提供一种有效可行的方法。然而, 还需要进一步的研究(比如分子动力

学模拟<sup>[73]</sup>)来充分阐述潜在的机制并建立内在的关联。

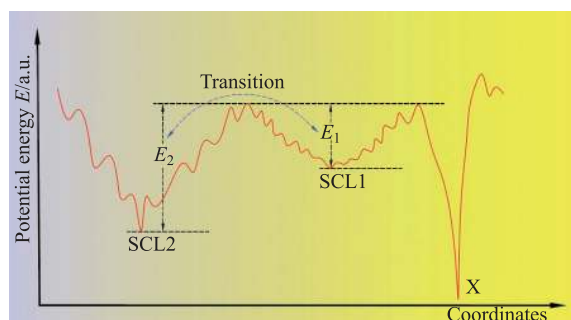


图13 Pd<sub>41.25</sub>Ni<sub>41.25</sub>P<sub>17.5</sub>合金超过冷液体势能景图。三个能谷分别对应第一个超过冷液体SCL1, 隐藏的超过冷液体SCL2以及结晶态X。较浅以及较狭窄的能谷反映了原子结构的无序度, 相比于SCL2, SCL1的无序度更大, 结构更复杂<sup>[57]</sup>

## 7 总结

非晶合金超过冷液态区间的异常放热现象困扰了学界近半个世纪。为了解开这一“尼斯湖水怪”式现象的谜团, 科学家们提出了许多解释, 但争议不断。导致争议的主要原因是缺少原位检测证据。原位散射是一种从原子到纳米尺度微结构变化独特的工具, 结合直观的数据解读, 可避免电镜样品制备过程引入的人为错误。随着中子和同步辐射等大科学装置的进步, 为揭开其内在微观结构演变机理提供了机遇。通过利用原位同步辐射高能X射线散射、同步小角中子散射-热分析、球差校正高分辨透射电镜等手段, 我们在Pd-Ni-P非晶合金体系中, 发现其异常放热峰对应重入超过冷液体转变过程。当加热合金液体到玻璃转变温度以上, 在自由能的驱动下, 超过冷液体的中程有序尺度结构演变会引起液-液相变的发生。基于此建立的非晶合金相图可以使研究者通过传统的热处理方法来调控非晶合金原子乃至纳米尺度的结构, 从而改变非晶合金的性能。本文统计了具有异常放热现象的典型玻璃形成合金体系的热力学参数, 发现具有较宽的异常放热峰区间的非晶合金可能具有较强的玻璃形成能力。异常放热峰的物理本质及其与玻璃形成能力的直接关联有必要借助先进的模拟手段开展进

一步研究。

(2017年9月8日收稿) ■



## 参考文献

- [1] 葛世名. 石英玻璃的发展简史[J]. 硅酸盐通报, 1982, 5: 51-60.
- [2] 汪卫华. 金属玻璃研究简史[J]. 物理, 2011, 40(11): 701-709.
- [3] KUI H W, GREER A L, TURNBULL D. Formation of bulk metallic glass by fluxing [J]. Applied Physics Letters, 1984, 45(6): 615-616.
- [4] PEKER A, JOHNSON W L. A highly processable metallic glass:  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(17): 2342-2344.
- [5] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279-306.
- [6] SURYANARAYANA C, INOUE A. Iron-based bulk metallic glasses [J]. International Materials Reviews, 2013, 58(3): 131-166.
- [7] SCHROERS J, JOHNSON W L. Ductile bulk metallic glass [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(25): 255506.
- [8] YAO K, RUAN F, YANG Y, et al. Superductile bulk metallic glass [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(12): 122106.
- [9] LIU Y H, WANG G, WANG R J, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature [J]. Science, 2007, 315(5817): 1385-1388.
- [10] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.
- [11] TURNBULL D. Under what conditions can a glass be formed? [J]. Contemporary Physics, 1969, 10(5): 473-488.
- [12] LU Z P, LIU C T. Glass formation criterion for various glass-forming systems [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(11): 115505.
- [13] JOHNSON W L, NA J H, DEMETRIOU M D. Quantifying the origin of metallic glass formation [J]. Nature Communications, 2016, 7:10313.
- [14] TURNBULL D. Formation of crystal nuclei in liquid metals [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(10): 1022-1028.
- [15] FRANK F. Supercooling of liquids [J]. Proceedings of the Royal Society A Mathematical Physical & Engineering Sciences, 1952, 215(215): 43-46.
- [16] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.
- [17] CHEN H. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses [J]. Acta Metallurgica, 1974, 22(12): 1505-1511.
- [18] HE Y, SCHWARZ R, ARCHULETA J. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(13): 1861-1863.
- [19] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region [J]. Materials Transactions, JIM, 1990, 31(3): 177-183.
- [20] HAYS C, KIM C, JOHNSON W. Large supercooled liquid region and phase separation in the Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glasses [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(8): 1089-1091.
- [21] GAO Y L, SHEN J, SUN J F, et al. Nanocrystallization of Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass [J]. Materials Letters, 2003, 57(16/17): 2341-2347.
- [22] INOUE A, NISHIYAMA N, MATSUDA T. Preparation of bulk glassy  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  alloy of 40 mm in diameter by water quenching [J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(2): 181-184.
- [23] JIANG Q, WANG X, NIE X, et al. Zr-(Cu, Ag)-Al bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2008, 56(8): 1785-1796.
- [24] SAAD M, POULAIN M. Glass forming ability criterion [J]. Materials Science Forum, 1987, 19-20: 11-18.
- [25] INOUE A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview) [J]. Materials Transactions, JIM, 1995, 36(7): 866-875.
- [26] LU Z P, LIU C T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2002, 50(13): 3501-3512.
- [27] MONDAL K, MURTY B. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(16): 1366-1371.
- [28] FAN G, CHOO H, LIAW P. A new criterion for the glass-forming ability of liquids [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(1): 102-107.
- [29] YUAN Z Z, BAO S L, LU Y, et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 459(1): 251-260.
- [30] LONG Z, XIE G, WEI H, et al. On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 509(1): 23-30.
- [31] KELTON K, LEE G, GANGOPADHYAY A K, et al. First X-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier [J]. Physical Review Letters, 2003, 90(19): 195504.
- [32] BUSCH R, SCHROERS J, WANG W H. Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass [J]. Mrs Bulletin, 2007, 32(8): 620-623.
- [33] KENNEDY D, NORMAN C. What don't we know? [J]. Science, 2005, 309(5731): 75-75.
- [34] WANG Z, SUN B A, BAI H Y, et al. Evolution of hidden localized flow during glass-to-liquid transition in metallic glass [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5823.
- [35] CHEN H, WANG X L. China's first pulsed neutron source [J]. Nature Materials, 2016, 15: 689-691.
- [36] WITHERS P J. Synchrotron X-ray diffraction [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013: 163-194.
- [37] CHEN H S. Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses [J]. Materials Science Engineering, 1976, 23(2/3): 151-154.
- [38] YAVARI A R, OSAMURA K, OKUDA H, et al. Small-angle x-ray scattering study of phase separation in amorphous alloys during heating with use of synchrotron radiation [J]. Physical Review B, 1988, 37(13): 7759.
- [39] READ H G, HONO K, TSAI A P, et al. Preliminary atom probe studies of PdNi(Cu)P supercooled liquids [J]. Materials Science & Engineering A, 1997, 226-228(1): 453-457.
- [40] MADGE S V, RÖSNER H, WILDE G. Transformations in supercooled  $Pd_{40.5}Ni_{40.5}P_{19}$  [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(10): 1147-1151.
- [41] YAVARI A R, HAMAR-THIBAUT S, SINNING H R. On the microstructure of amorphous  $Pd_{46}Ni_{36}P_{18}$  with two glass transitions [J]. Scripta Metallurgica, 1988, 22(8): 1231-1234.
- [42] TANNER L E, RAY R. Phase separation in Zr-Ti-Be metallic glasses [J]. Scripta Metallurgica, 1980, 14(6): 657-662.
- [43] KUMAR G, NAGAHAMA D, OHNUMA M, et al. Structural evolution in the supercooled liquid of  $Zr_{36}Ti_{24}Be_{40}$  metallic glass [J]. Scripta Metallurgica, 2006, 54(5): 801-805.
- [44] PARK E, CHANG H, KIM D. Effect of addition of Be on glass-forming ability, plasticity and structural change in Cu-Zr bulk metallic glasses [J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3120-3131.
- [45] HASEGAWA R, TANNER L. Superconducting transition temperatures of glassy and partially crystalline Be-Nb-Zr alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(3): 1196-1199.
- [46] SOHN S, YOON W, KIM W, et al. Phase separation in bulk-type Gd-Zr-Al-Ni metallic glass [J]. Intermetallics, 2012, 23: 57-62.
- [47] NA J H, SOHN S W, KIM W T, et al. Two-step-like anomalous glass transition behavior in Ni-Zr-Nb-Al-Ta metallic glass alloys [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(3): 225-228.
- [48] XU D, DUAN G, JOHNSON W L. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 245504.
- [49] PARK E S, KIM J. Effect of Ag addition on the improvement of glass-

- forming ability and plasticity of Mg-Cu-Gd bulk metallic glass [J]. *Journal Materials Research*, 2005, 20(9): 2379-2385.
- [50] PARK E S, NA J H, KIM D H. Abnormal behavior of supercooled liquid region in bulk-forming metallic glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(5): 053515.
- [51] HUANG X, WANG X, HE Y, et al. Are there two glass transitions in Fe-M-Y-B (M=Mo, W, Nb) bulk metallic glasses? [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(3): 152-155.
- [52] LEE S, KATO H, KUBOTA T, et al. Excellent thermal stability and bulk glass forming ability of Fe-B-Nb-Y soft magnetic metallic glass [J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(3): 506-512.
- [53] HAN Z, ZHANG J, LI Y. Quaternary Fe-based bulk metallic glasses with a diameter of 5 mm [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(11): 1447-1452.
- [54] ZHANG W, JIA F, ZHANG X, et al. Two-stage-like glass transition and the glass-forming ability of a soft magnetic Fe-based glassy alloy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(5): 3518.
- [55] LI J W, MEN H, SHEN B L. Soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with large magnetostriction and high glass-forming ability [J]. *Aip Advances*, 2011, 1(4): 1131-1151.
- [56] LI J W, YANG W M, ESTEVEZ D, et al. Thermal stability, magnetic and mechanical properties of Fe-Dy-B-Nb bulk metallic glasses with high glass-forming ability [J]. *Intermetallics*, 2014, 46: 85-90.
- [57] LAN S, REN Y, WEI X Y, et al. Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd-Ni-P metallic glasses [J]. *Nature Communications*, 2017, 8:14679.
- [58] LAN S, WEI X Y, ZHOU J, et al. In-situ study of crystallization kinetics in ternary bulk metallic glass alloys with different glass forming abilities [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(20): 473.
- [59] PARK B, CHANG H, KIM D, et al. In situ formation of two amorphous phases by liquid phase separation in Y-Ti-Al-Co alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(26): 6353-6355.
- [60] SHENG H W, LIU H Z, CHENG Y Q, et al. Polyamorphism in a metallic glass [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 192-197.
- [61] TANAKA H. General view of a liquid-liquid phase transition [J]. *Physical Review E*, 2000, 62(5): 6968-6976.
- [62] ZENG Q S, DING Y, MAO W L, et al. Origin of pressure-induced polyamorphism in Ce<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> metallic glass [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(10): 105702.
- [63] DUARTE M J, BRUNA P, PINEDA E, et al. Polyamorphic transitions in Ce-based metallic glasses by synchrotron radiation [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 224116.
- [64] DMOWSKI W, GIERLOTKA S, WANG Z, et al. Pressure induced liquid-to-liquid transition in Zr-based supercooled melts and pressure quenched glasses [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 6564.
- [65] LAN S, BLODGETT M, KELTON K F, et al. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(21): 831-839.
- [66] NAGAHAMA D, OHKUBO T, HONO K. Crystallization of Ti<sub>36</sub>Zr<sub>24</sub>Be<sub>40</sub> metallic glass [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(7): 729-734.
- [67] BINDER K, YOUNG A P. Spin glasses: experimental facts, theoretical concepts, and open questions [J]. *Review of Modern Physics*, 1986, 58(4): 801-976.
- [68] PHAM K N, PUERTAS A M, BERGENHOLTZ J, et al. Multiple glassy states in a simple model system [J]. *Science*, 2002, 296(5565): 104-106.
- [69] LU X, MOCHRIE S, NARAYANAN S, et al. How a liquid becomes a glass both on cooling and on heating [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(4): 045701.
- [70] MIRACLE D B. A structural model for metallic glasses [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(10): 697-702.
- [71] HU L, ZHOU C, ZHANG C, et al. Thermodynamic anomaly of the sub-T(g) relaxation in hyperquenched metallic glasses [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(17): 174508.
- [72] BAO W, RAYMOND S, SHAPIRO S M, et al. Unconventional ferromagnetic and spin-glass states of the reentrant spin glass Fe<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(23): 4711-4714.
- [73] GUAN P F, FUJITA T, HIRATA A, et al. Structural origins of the excellent glass forming ability of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(17): 175501.

## The progress of research on anomalous exothermic phenomenon and hidden amorphous phase transition in metallic glasses

LAN Si<sup>①</sup>, DONG Weixia<sup>①</sup>, WANG Xunli<sup>②</sup>

①Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; ②Department of Physics, City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, China

**Abstract** Metallic glasses (MGs) provide ideal model systems for investigating amorphous physics including the secrets of glass-forming ability (GFA). Many MGs were reported to exhibit an anomalous exothermal peak (AEP) in the supercooled liquid region, indicating the occurrence of a hidden poly-amorphous phase transition. The structure origin of the AEP has puzzled the metallic glass community over four decades. Recently, the development of cutting-edge scattering facilities in the world such as neutron and synchrotron sources provide opportunities to reveal the origin of the AEP using a suite of bulk, in-situ, non-destructive structure probes covering multiple time and length scales. The latest results were found that Pd-Ni-P MGs, a prototypical glass with an AEP, underwent a reentrant supercooled liquid transition at a critical temperature. The origin was determined to be a liquid-liquid phase transition mediated by structure evolution at a medium-range length scale. We demonstrated that proper heat treatments could manipulate the microstructure of the MGs of an AEP. We also summarized the thermophysical parameters of several typical MGs with an AEP. It was suggested that the AEP might correlate with the GFA, which sheds light on exploring new amorphous alloys.

**Key words** Metallic glass, anomalous exothermic peak, amorphous phase transition, glass forming ability, neutron and synchrotron scattering

(编辑: 温文)