

创新·严谨·团结·奋进

当前位置：首页 > 科学传播 > 力学家园 > 前沿动态

前沿动态

【前沿动态】探索金属玻璃的奇妙之旅——揭示快速弛豫的劈裂与结构之谜

发布时间：2024-06-28

编者按：近期，中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室的蒋敏强研究团队在金属玻璃的快弛豫调控和结构起源方面取得了重要进展，该项工作获得国家自然科学基金的支持，研究成果以“*Splitting of fast relaxation in a metallic glass by laser shocks*”为题，发表在国际学术刊物*Physical Review B*上。本刊特此发布该研究团队成员撰写的介绍这项成果科学意义的科普文字，以飨读者。

探索金属玻璃的奇妙之旅——揭示快速弛豫的劈裂与结构之谜

杨成，周红波

在人类历史长河中，玻璃这一种看似普通而且普遍存在的材料扮演着举足轻重的角色。它的历史可以追溯到史前石器时代，当时人类祖先就已经开始利用一种火山熔岩凝固形成的天然黑曜石玻璃制作武器（参见图1a）。在公元前3000年左右，美索不达米亚人首次成功地通过熔炼适当配比的石英和氧化物熔剂，制造出了世界上第一块人造玻璃。到了公元前1000年，埃及人发明了玻璃吹制工艺（参见图1b），这是人类科技史上的一次重大突破。这项技术的出现，使得玻璃制造变得更加灵活和精细，为后来玻璃制品的广泛应用奠定了基础。在现代社会，玻璃已经成为人类日常生活不可或缺的一部分（参见图2）。比

如，在建筑领域，玻璃的使用大大提高了建筑物的采光性、安全性和美观度；而在物理、化学、生物等科技领域，玻璃是制造光学器件、反应容器、培养皿等仪器的重要材料；光纤玻璃作为现代通信技术的核心，为人们提供了高速、大容量、低损耗、高抗干扰性和高安全性的通信服务；各种电子产品的屏幕几乎都采用了玻璃材料，为人们提供清晰、稳定的显示效果。因此，尽管玻璃看似普通，但它的发展对人类历史和科技进步至关重要。

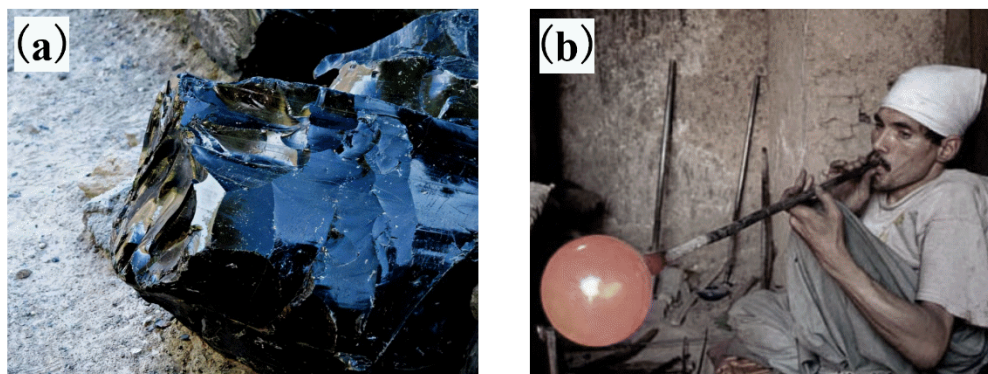


图1 (a) 自然形成的黑曜石玻璃——史前石器时代的天然玻璃应用；(b) 吹制玻璃器皿——埃及人的玻璃工艺（图片来源：网络）



图2 玻璃的多重应用：建筑、光学、器皿、通讯、电子（图片来源：网络）

玻璃是一种非晶态固体材料，其主要特征是原子排列的无序性，或者说，原子排列没有周期性（参见图3左）。这种无序性是玻璃定义的重要标志，而不是人们通常认为的透明性或其他特征。在玻璃大家族中，一颗新星近年来备受瞩目，那便是金属玻璃。它以独特

的结构和优异的性能跻身凝聚态物理与材料科学的研究前沿。传统玻璃是由氧化物和硅酸盐等无机非金属材料构成的。而金属材料则倾向于形成原子排列有序的晶体结构（参见图3右）。一般而言，要使金属材料形成原子无序排列的玻璃态结构相当困难，必须通过合适的成分设计，再加上快速冷却的方法，才有可能制备成功。因此，金属玻璃兼具传统氧化物玻璃和金属材料的双重优点。金属玻璃的无序结构使其处于热力学上的亚稳态，图4给出稳态和亚稳态的示意：图中横坐标表示原子排列不同的材料结构，而纵坐标则表示相应材料结构的势能，即能量状态。我们将物质的能量状态比作山峦不同位置的高低，原子排列有序的晶体合金就位于稳定的山底，而原子排列无序的金属玻璃则位于不稳定的半山腰。当外界温度或载荷施加于金属玻璃时，其内部原子就如同登山者一样，通过攀爬、翻越能量势垒从一个势能盆地到达另外一个势能盆地，这一过程被称为“弛豫（relaxation）”。 β 弛豫指的是翻越小能量势垒的过程，而当一连串的 β 弛豫发生并相互关联到达临界状态时，便形成了 α 弛豫。在势能形貌上， α 弛豫表现为翻越巨大的能量势垒的过程。由于处于亚稳态，金属玻璃会随时间自发地发生弛豫，从高能态向低能态转变，这一过程被称为“老化”。相反地，通过输入外部能量，使金属玻璃从低能态转变成高能态的过程则被称为“年轻化”。一般而言，年轻化程度越高，金属玻璃的塑性变形能力也越好。因此，弛豫现象与金属玻璃的原子重排、老化、年轻化以及力学性能等密切相关。金属玻璃的弛豫行为是凝聚态物理领域最为深奥和充满挑战的课题之一。

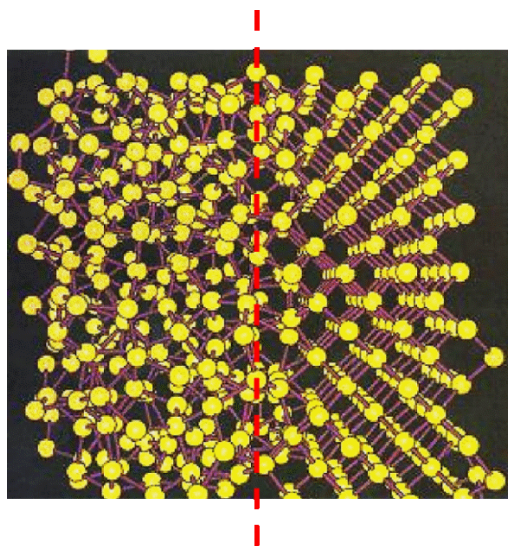


图3 金属玻璃和晶体合金的原子排列结构对比图。左边是无序的玻璃态结构，右边是有序的晶体结构（图片来源：文献[1]）

^

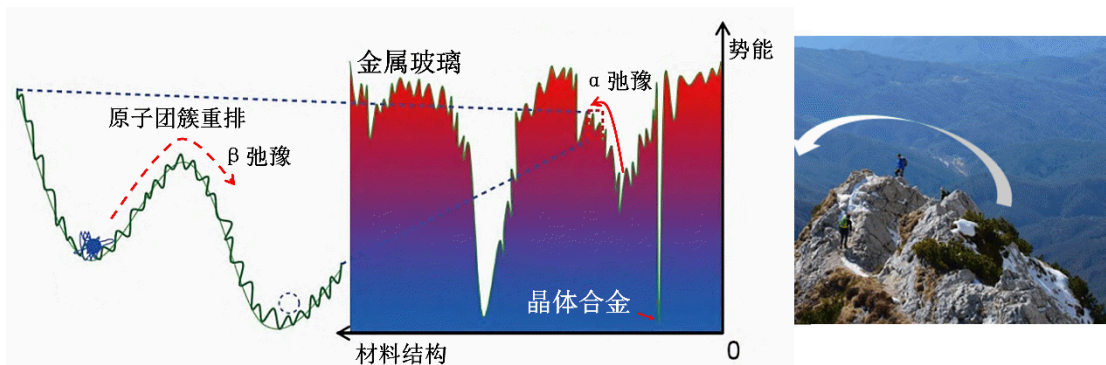


图4 金属玻璃和传统晶体合金能量势能形貌示意 (图片来源 : 文献[2]及网络)

为了研究金属玻璃的弛豫行为，科研人员使用了图5a所示的Q800型动态力学分析仪（DMA）。这种仪器可以通过给样品施加正弦载荷，并记录正弦应变（即样品在载荷应力作用下的形变）来进行实验（参见图5b）。通过分析正弦应力和正弦应变之间的相位差，科研人员可以计算出金属玻璃在交变载荷下由于弹性变形而存储能量的一种度量，即存储模量，以及由于非弹性变形而耗散能量的一种度量，即损耗模量（它们的单位和压力单位相同，均为兆帕MPa）。在力学研究中，损耗模量随温度或频率的变化被称为材料的动力学弛豫谱。图6展示了四元镧基金属玻璃的动力学弛豫谱。弛豫谱中不同类型的弛豫（ α 弛豫， β 弛豫和快弛豫）如同美妙乐谱里的乐章，蕴含着神秘、有趣和令人向往的魅力。在这个谱图中，除了常见的 α 弛豫和 β 弛豫之外，我们还能观察到低温条件下存在着时空尺度更小的快弛豫现象。这种现象与材料的低温塑性密切相关，也引起了国内外学者的广泛关注。然而，学术界对于金属玻璃快弛豫的结构起源一直不甚清楚，从而构成了一个研究探索的热点。

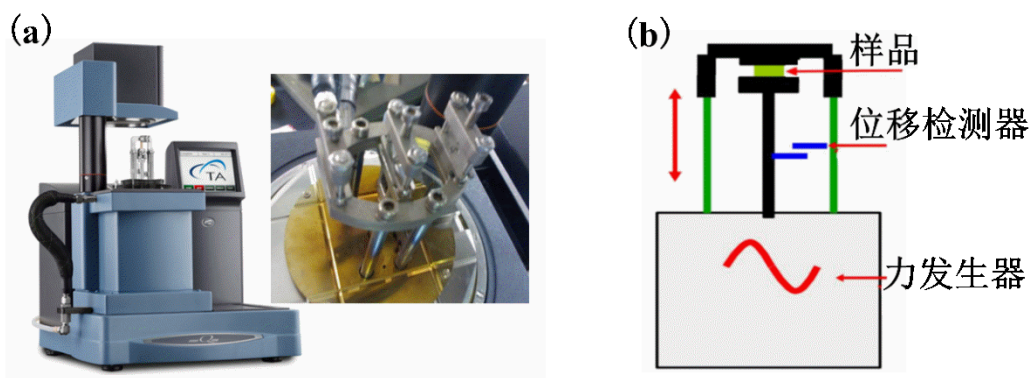


图5 (a) 测量金属玻璃弛豫谱的DMA-Q800设备 ; (b) DMA实验加载

示意图 (图片来源 : 作者自制)



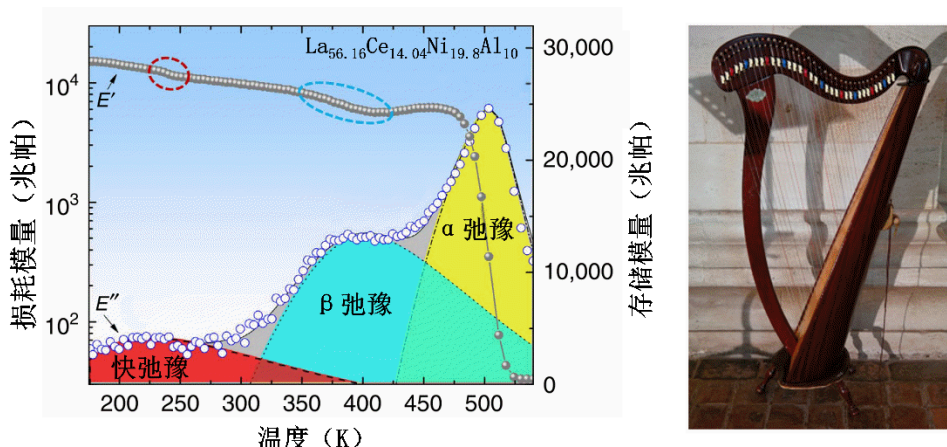


图6 镧基金属玻璃动力学弛豫谱 (图片来源:文献[3]及网络)

最近,中国科学院力学研究所蒋敏强团队在金属玻璃的快弛豫调控和结构起源方面取得了重要进展。该团队研究人员以典型的锆基金属玻璃为研究对象,通过激光冲击强化(参见图7)和等温退火(在一定温度下保温)技术对快弛豫进行了精细调控。图8为锆基金属玻璃的退火态、激光冲击强化态以及再退火态样品的约化动力学弛豫谱。与图6所示的动力学弛豫谱不同之处,是它的横纵坐标采用了“约化”参数

$$T/T_{\alpha}$$

和

$$E''/E_{\alpha}''$$

,其中 T 和 T_{α} 分别表示温度和 α 弛豫的温度,

$$E''$$

和

$$E_{\alpha}''$$

分别为损耗模量和 α 弛豫的损耗模量。这个结果展示了激光弹性冲击引起的有趣现象:退火态金属玻璃的快弛豫 β' 峰经激光冲击处理后发生了劈裂,产生了一个新的弛豫峰 γ 。而经过随后的再等温退火,快弛豫的双峰结构将重新融合成单一的 β' 峰。为了深入了解这一现象,团队研究人员采用TA25型差示扫描量热仪,研究了三种不同状态金属玻璃的热力学性质,并绘制了相应的量热曲线(参见图9)。通过对曲线中放热区域进行积分,团队研究人员得到了度量金属玻璃能量状态的指标,即“放热焓”。这里的“放热焓”是指金属玻璃在升温过程中因受热发生老化所释放的能量。放热焓越高,说明金属玻璃在受热前的能量状态越高。结果显示,激光冲击处理使样品的放热焓增加了约0.07千焦/摩尔,表明激光冲击引起了金属玻璃的能量状态升高,即结构年轻化。与其他能量状态调控方法的结果^[4]相比,如冷热循环(可调控幅度约0.65千焦/摩尔)、三轴压缩(约1.08千焦/摩尔)和高速冲击(约1.32千焦/摩尔),激光冲击导致的年轻化程度较小。此外,值得注意的是,在对激光冲击强化态

样品进行再退火处理后，放热焓基本恢复到初始水平。这种微弱的年轻化现象表明，快弛豫劈裂对应的结构变化是非常局域的，而且再退火可以消除这种结构变化。

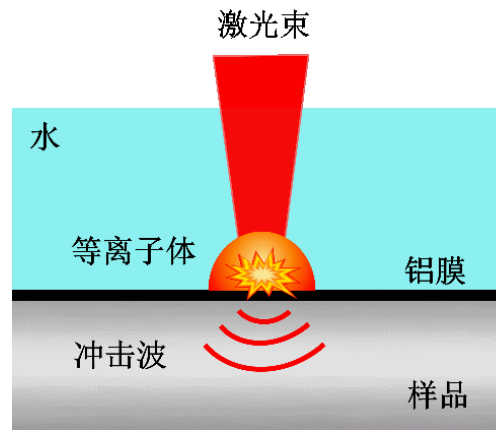


图7 激光冲击过程示意图 (图片来源：文献[5])

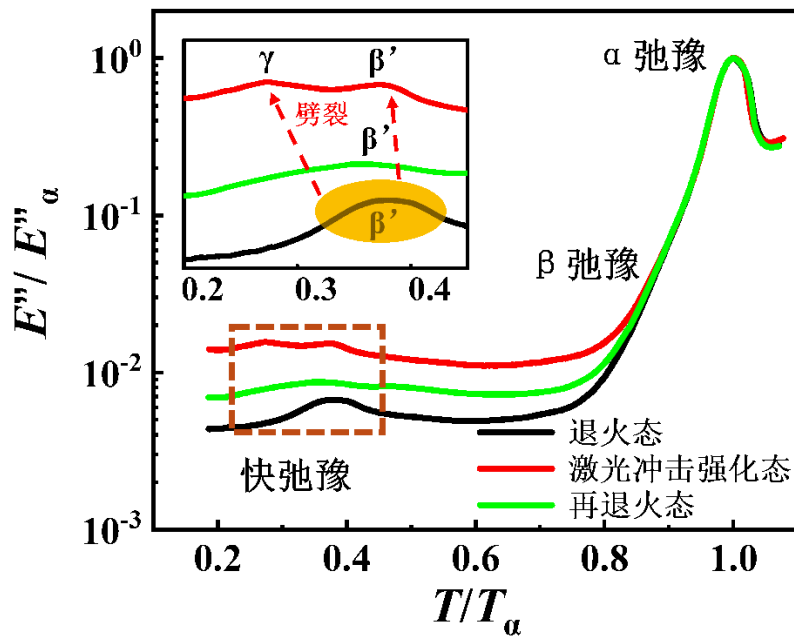


图8 退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的约化动力学弛豫谱。实线框插图为虚线框区域的放大图 (图片来源：文献[5])

^

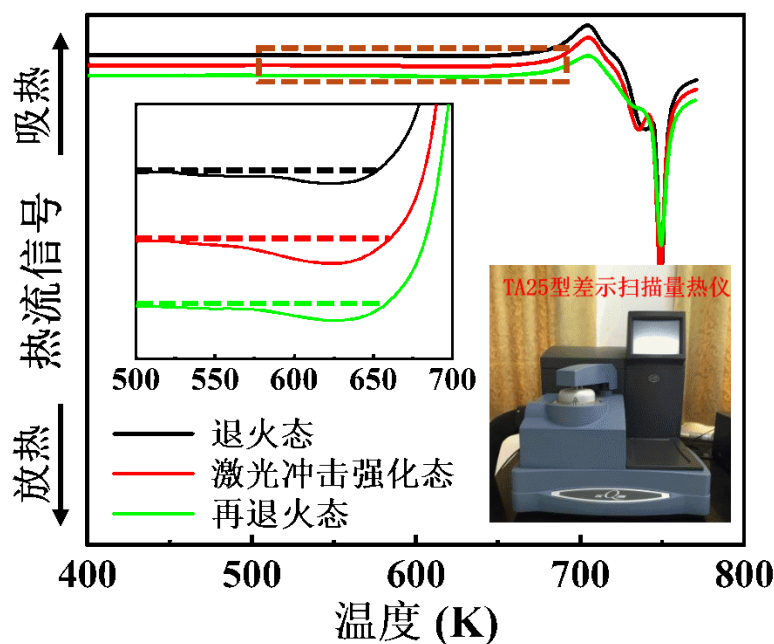


图9 退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的量热曲线。实线框插图为量热曲线放热区域的放大图（图片来源：文献[5]）

通过高分辨透射电子显微镜（HRTEM）和同步辐射高能X射线衍射实验，团队研究人员分别对退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的原子结构进行了细致的表征。图10展示了三种不同状态金属玻璃的HRTEM图像。这些图像显示出金属玻璃内部的长程无序和无周期性的原子排列，而相应的选区电子衍射图案也展现了玻璃结构典型的弥散衍射环特征。这一观察结果表明，所有样品内部均未发生晶化，从而排除了快弛豫的劈裂是由晶化引起的可能性。为了进一步揭示不同状态金属玻璃的微观结构，团队研究人员在北京同步辐射3W1实验站（参见图11）开展了高能X射线衍射实验。在实验中，采用了波长为0.21 埃（ \AA ）的X射线束，并在样品后方约180毫米处放置了大面积信号采集器，以获得高能X射线衍射环图，如图11所示。通过对衍射信号的强度进行积分和傅立叶变换，获得了能够反映材料内原子排列信息的径向分布函数（RDF）。简单来说，RDF描述了距中心原子不同位置处原子密度的变化情况，或者说是距中心原子不同位置处存在其他原子的概率，从而揭示材料内原子排列的规律。在图12所示的RDF中，可以观察到在3埃、5埃和8埃附近存在明显的峰，这表明在纳米尺度内，金属玻璃内部的原子并非随机均匀分布，而是聚集成了不同尺寸的原子团簇。本文研究中所采用的锆基金属玻璃的平均原子半径约1.5埃。这表明在3埃附近的RDF第一峰是由最近邻原子组成的最近邻原子团簇导致，相应的结构被称为短程序（SRO）。而这些SRO会通过相互共享原子，连接形成更大尺寸（约为5埃和8埃）的原子团簇，这种结构被称为中程序（MRO）。

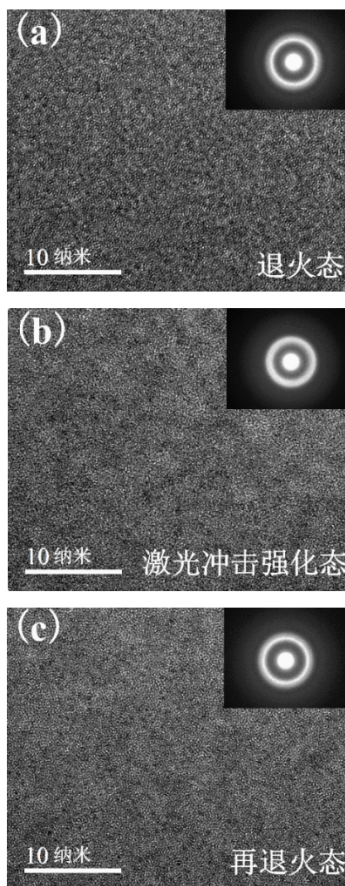


图10 金属玻璃的HRTEM图像：(a) 退火态；(b) 激光冲击强化态；(c) 再退火态。插图为相应的选区电子衍射环（图片来源：文献[5]）

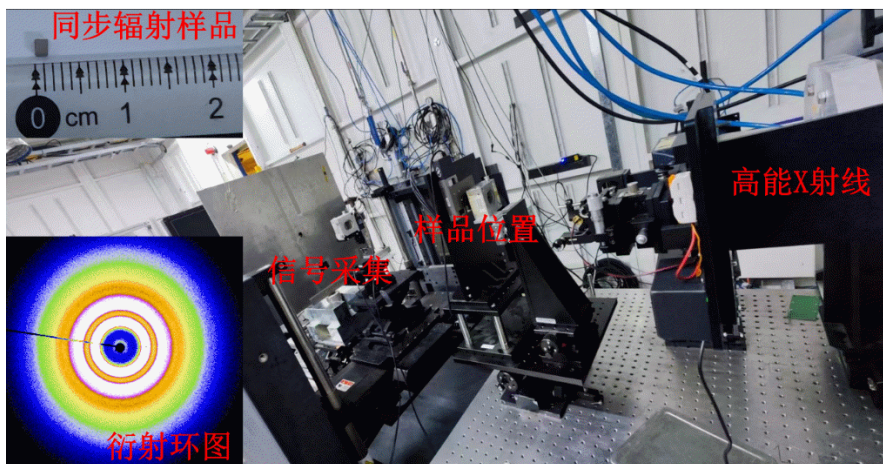


图11 北京同步辐射3W1实验站高能X射线衍射实验装置图，样品图以及衍射环图（图片来源：作者自制）



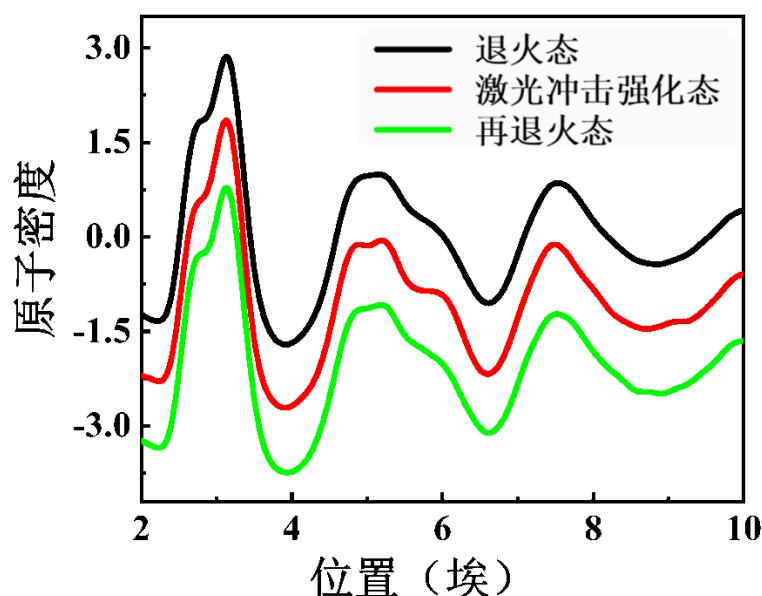


图12 退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的径向分布函数RDFs (图片来源:文献[5])

通过比较三种不同状态金属玻璃的径向分布函数,团队研究人员发现快弛豫的劈裂主要与RDF第二峰(约在5埃附近)的变化密切相关。这表明第二峰对应的MRO结构发生了变化,这种现象被称为MRO重构。图13展示了约化RDF第二峰的放大图,图中的横纵坐标采用了“约化”参数 r/r_1 和 $g(r)/g(r_1)$,其中 r 表示距中心原子的位置, r_1 表示RDF第一峰位置, $g(r)$ 表示在 r 位置处的原子密度, $g(r_1)$ 表示RDF第一峰高度。该图揭示了MRO重构的细节,其中以垂直虚线标记不同类型MRO的位置,而插图则是相应类型MRO的结构示意。它们分别是体交叉型($1.57 r_1$)、面共享型($1.66 r_1$)、边共享型($1.90 r_1$)和点共享型($2.10 r_1$),其中红色球体代表两个彼此相邻的中心原子,绿色球体属于左侧原子团,蓝色球体属于右侧原子团,而黄色球体则表示两个原子团簇的共享原子。可以观察到点共享型MRO含量极少,因此研究中可以不考虑其影响。与边共享型MRO相比,面共享型和体交叉型MRO的原子团簇连接得更紧密,因而具有更高的结构稳定性。团队研究人员还发现,激光冲击使金属玻璃内部不稳定的边共享型MRO的含量增加,而面共享型和体交叉型MRO的含量基本不变。此外,对激光冲击强化态样品再退火处理后,上述MRO的重构可恢复到初始状态。因而可得出如下结论:仅在激光冲击强化态样品中出现的 γ 快弛豫是由不稳定的边共享型MRO引起的。而在所有样品中持续存在的 β' 快弛豫则来自面共享型和体交叉型MRO的贡献。这种弛豫动力学和原子结构的一对一的关系证明快弛豫起源于MRO结构的激发,而其劈裂则是由于MRO重构所致。这样便揭示了快弛豫的结构起源。

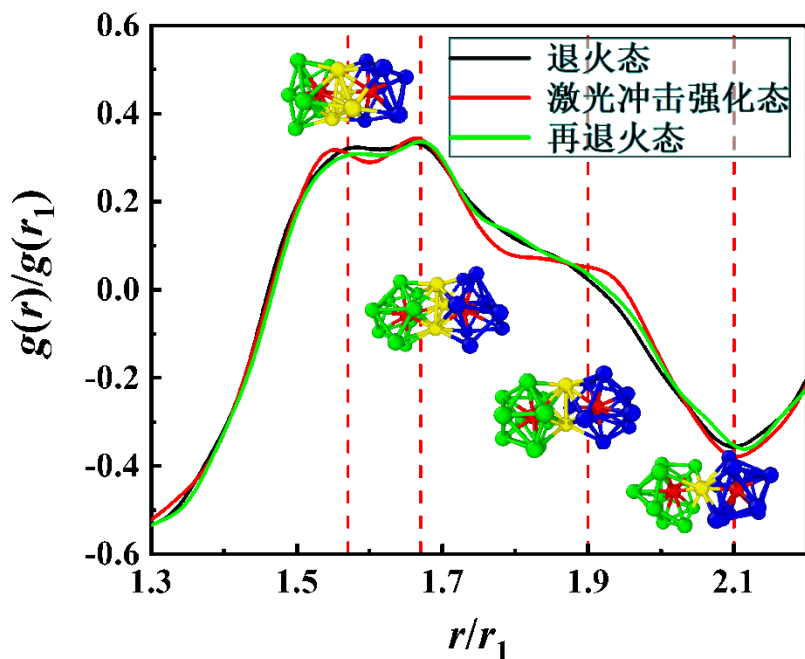


图13 退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的约化RDF第二峰（图片来源：文献[5]）

为了进一步了解快弛豫劈裂对金属玻璃塑性变形能力的影响，团队研究人员又在室温下对三种不同状态金属玻璃开展了纳米压痕实验。图14展示了实验中获得的典型载荷-位移曲线。有趣的是，在相同的最大载荷下，激光冲击强化态样品的响应深度最大，卸载后的残余深度呈现相同趋势。同时，根据载荷-位移曲线，团队研究人员计算出退火态、激光冲击强化态和再退火态金属玻璃的硬度分别为7.41 吉帕（GPa）、6.52 吉帕和7.16 吉帕。上述结果表明，快弛豫的劈裂有助于实现金属玻璃的年轻化，从而有望提高其室温塑性。

^

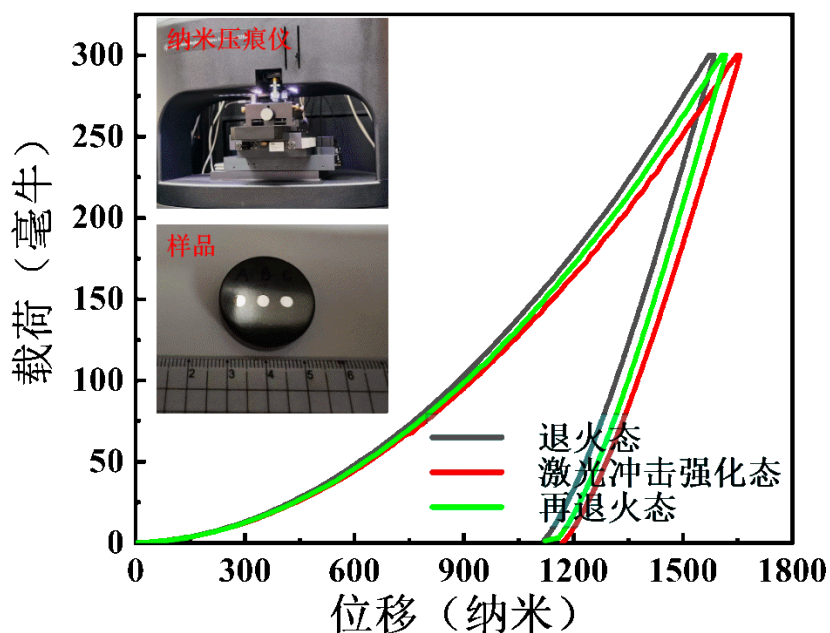


图14 G200型纳米压痕仪获取的退火态、激光冲击强化态、以及再退火态金属玻璃的载-位移曲线 (图片来源 : 文献[5])

本工作首次从实验上揭示了金属玻璃的快弛豫起源自MRO结构，并为相关领域的研究者开辟了一条通过调控快弛豫来改善金属玻璃塑性变形能力的新途径。此外，本工作还为进一步深入探索金属玻璃微观结构与宏观性能之间的内在联系搭建起了一座桥梁，为未来的研究提供了有益的启示。

参考文献

- [1] 汪卫华, 非晶态物质的本质和特性, 物理学进展 33, 5 (2013).
- [2] M. Q. Jiang and L. H. Dai, Mechanics of amorphous solids, Chin. Sci. Bull. 67, 2578 (2022).
- [3] Q. Wang, S. T. Zhang, Y. Yang, Y. D. Dong, C. T. Liu, and J. Lu, Unusual fast secondary relaxation in metallic glass, Nat. Commun. 6, 7876 (2015).
- [4] M. Q. Jiang and Y. Gao, Structural rejuvenation of metallic glasses and its effect on mechanical behaviors, Acta Metall. Sin. 57, 425 (2021).

[5] C. Yang, J. Duan, G. Ding, Y. J. Bai, B. C. Wei, Y. P. Wei, S. N. Liu, S. Lan, B. B. Zhang, C. J. Shi *et al.*, Splitting of

fast relaxation in a metallic glass by laser shocks, *Phys. Rev. B* **109**, 024201 (2024).

下一篇：【前沿动态】一种新型的柔性智能人体防护装备材料问世

版权所有 © 2024 中国科学院力学研究所 京ICP备05002803号-1 京公网安备110402500049

地址：北京市北四环西路15号 邮政编码：100190

