



评述

非晶中“缺陷”——流变单元研究

汪卫华*

中国科学院物理研究所, 北京 100190

*联系人, E-mail: whw@iphy.ac.cn

收稿日期: 2013-09-17; 接受日期: 2013-11-20; 网络出版日期: 2014-02-11

国家自然科学基金资助项目(批准号: 51271195)

摘要 晶体物质的很多性能和特性是和其缺陷运动紧密联系在一起。非晶态物质是复杂的多体相互作用体系, 具有复杂的长程无序原子结构和独特的物理和力学性质。最近的研究表明非晶可能存在类似晶体的中的“缺陷”即流变单元。但是非晶固体是否存在类似晶体的缺陷, 如何发现、表征以及建立非晶中流变单元与其性能、性质和特征的关系仍然是凝聚态物理和材料科学的难题。本文主要阐述非晶态物理和材料领域关于流变单元研究的最新进展、争议和展望。

关键词 非晶, 流变单元, 玻璃转变, 形变

PACS: 61.43.Dq, 61.72.-y

doi: 10.1360/SSPMA2013-00042

1 引言

物理上对固体缺陷的精确定义如下^[1]: 集体性元激发对应于有序结构非局域性的微扰, 如果有序结构遭到严重破坏, 导致在某些局域内序参量发生突变, 甚至具有奇异性(Singularity), 这些序参量具有奇异性的区域对应于缺陷^[1]。凝聚态物理中常见的缺陷有: 晶体中点缺陷空位、间隙原子, 线缺陷位错及面缺陷界面, 孪晶; 超导、超流中量子涡旋线; 磁体中的磁畴界; 铁电体重电畴界等等。缺陷顾名思义是贬义的。但是固体材料中的缺陷却是控制和决定材料性能的关键因素之一。如晶体材料的强度和塑性主要决定于其位错和界面的调制作用; 磁畴壁在磁化过程中起重要作用。对固体缺陷的研究也是固体物理和材料科学的重要分支。

但是, 缺陷在物理中的作用和联系不易被人们所认识^[2]。直到近几十年, 才建立了晶态固体物质的缺陷物理理论, 包括晶体缺陷理论^[3], 缺陷拓扑学理论^[1]和孤立子(Soliton)理论等^[4]。缺陷的问题是一个非线性的物理问题, 其完全描述必然要用非线性方程, 对这类非线性的激发给出统计的描述要比线性的元激发困难得多。Krumhansl 与 Schneiffer^[5]提出了孤立子的动态畴界模型, 发展了初步的缺陷统计理论。这些缺陷理论的建立, 说明缺陷是凝聚态物质中具有共性的问题^[1]。

晶体物质的很多性能, 特别是其力学性能是和其缺陷运动紧密联系在一起。但是人们迟迟没有发现和认识到缺陷在固体特征、性能中的作用, 晶体缺陷的发现以及缺陷理论的确立经历了曲折坎坷的历程^[3]。在 20 世纪初, 还没人知道在晶体中少量原子

引用格式: 汪卫华. 非晶中“缺陷”——流变单元研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 396–405

Wang W H. Flow units: the “defects” of amorphous alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 396–405, doi: 10.1360/SSPMA2013-00042

会缺失, 固体中会有间隙原子, 更不知道这种缺陷不是偶然发生的, 而是热力学平衡的必然. 在 20 世纪 20 年代, 是统计热力学学派的科学家包括俄国的 Frenkel, 德国的 Jost, Wagner 和 Schottky 最先意识到“空穴”必须存在于平衡态中. 这些空位是一种“点缺陷”, 它本身就是一种实体, 具有其本征的特征. 另一种被逐渐认识到的、非常重要的缺陷是微量杂质即一种化学缺陷. 根据热力学观点, 在一定温度下, 晶体体系总自由能变化为: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. 点缺陷会引起熵 S 的增加, 并且会引起内能 ΔU 变化, 如图 1 所示. 可以看出存在一个使体系能量最低的缺陷浓度 n_c , 如果低于或者高于这个浓度 n_c , 系统的自由能反而升高, 系统会变得不稳定. 这意味着按照热力学基本原理的要求, 晶体要达到热力学平衡就必须存在一定平衡浓度的点缺陷. 即实际晶体材料中存在缺陷是热力学平衡的必要条件. 晶体中点缺陷的发现、性质的逐渐澄清、最后证实和表征, 来自于对晶体大量、长期的研究的结果.

位错是晶体中的线缺陷, 现在已经知道它也是固体材料塑性形变的“单元和载体”. 但是位错概念的产生到证实经历了半个多世纪的艰难历程. 位错的概念最初是 1934 年由 3 个人(应用数学家 Geoffrey Taylor, 工程师 Egon Orowan 和物理化学家 Michael Polanyi)同时独立地提出的. 位错被设想成一条线, 但仅具有几个原子的有效直径. 对晶体强度物理本质的研究导致了位错概念的提出. 当时人们发现计算的金属晶体点阵对塑性滑移的阻抗和实际测量到的单晶金属晶体的屈服强度严重不符, 测量到的晶体强度相比理论预见结果要低几个数量级. 金属晶体的测量强度和它的理论“理想”强度之间的差异直接导致了位错概念的提出. 因为这个实验事实表明

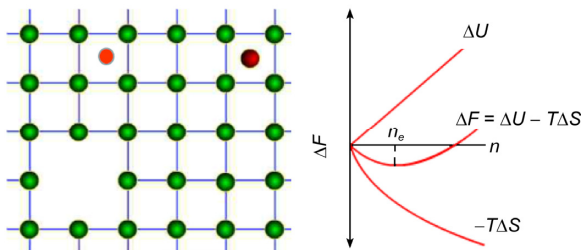


图 1 (网络版彩图)(左)晶体中点缺陷空位和间隙粒子^[3]和 (右)晶体中点缺陷-体系能量曲线
Figure 1 (Color online) (left) Illustration of the points defects^[3] and (right) the free energy of the crystalline system with defects.

晶体受力后会局域的滑移, 而不是马上发生键的完全断裂, 这种局域的滑移是通过缺陷的移动和扩展造成的. 科学家给线缺陷一个很形象的类比是: 要在地板上把一块大地毯移动几英寸, 可通过把地毯的皱褶从一头赶到另一头来克服移动的摩擦力, 实现大地毯的移动. 这样的滑移需要的力很小. Peierls 估算出移动位错的力($T=0$ K)约 $10^{-3} G$ ^[3], 这里 G 是切变模量. 然而, 位错概念提出很多年之后, 仍没有人真的观察到位错. 因为当时主要的微结构表征工具——光学显微镜在研究位错中很难发挥作用. 位错的概念因此曾受到很多的质疑甚至非议. 但是, 当时有一批科学家在还没有位错存在证据的情况下, 对位错实体的存在性始终保持信心. 并尝试把位错的概念运用到解释固体的力学性能的研究中, 如用位错概念理解脆性断裂等. 最终, 因为电子显微镜等现代微观结构表征工具的发明, 位错被直接观察到了. 但这已是位错概念提出几十年以后的事情了! 从晶体研究发展史可知晶体结构中存在缺陷的概念和认理想晶体结构一样对创建真正的材料物理学是极其重要的, 也极其困难.

非晶态物质被认为是和和气态、液态、固态相并立的第四种常规物质状态. 非晶固体在结构上的最主要的特征是其微观粒子排列没有长程序. 非晶态物质是复杂的多体相互作用体系, 具有复杂的长程无序原子结构和独特的物理和力学性质^[6-10]. 其形变和断裂规律和晶体物质完全不同, 但是有很多实验证据表明非晶在形变和断裂过程中和纳米尺度的局域流变、其结构的纳米尺度的不均匀性密切相关, 即非晶固体中可能存在类似晶体中的“缺陷”即流变单元. 目前, 非晶固体是否存在类似晶体的缺陷, 如何发现、表征以及建立非晶中流变单元与其性能、性质和特征的关系仍然是凝聚态物理和材料科学的难题. 因为相对在结构有序的晶体物质中发现和表征无序的缺陷, 在复杂、无序的非晶态物质中定义、表征“缺陷”的难度更艰巨. 关于是否存在基本的形变结构单元仍有很大的争议^[11,12]. 但是, 无论如何, 和晶体一样, 对非晶结构和非晶结构“缺陷”——流变单元的研究对非晶态物理乃至凝聚态物理也极其重要, 值得深入、系统的研究.

目前非晶物理和材料研究的主题之一就是非晶中流变单元结构特征及演化、流变单元和性能的关系. 这个核心科学问题的研究主要涉及: 非晶中流变单

元和非晶结构特征及其与液态结构及动力学特性的相关性; 在应力作用下非晶剪切流变单元的结构起源及与微观剪切带的本征关系包括流变单元在力的作用下如何演化、相互作用规律、扩展形成剪切带的过程; 形变单元及其扩展和相互作用与宏观力学性能的相关性; 非晶流变单元的特征(包括形状、平均尺寸, 激活能、分布等); 研究流变单元激活过程, 结构起源, 和结构非均匀性的关系, 分布特征; 流变单元和玻璃转变的相关性, 包括流变单元随温度的演化和扩展规律; 流变单元和非晶中主要弛豫 α -和 β -弛豫的关系等. 下面简要介绍流变单元的概念和特征方面的主要研究进展.

2 非晶中“缺陷”——流变单元的研究进展

早在 20 世纪 70 年代, 人们就提出了关于非晶固体形变的微观结构起源模型. 代表性的模型有: Spaepen 提出的基于自由体积概念的自由体积模型^[13]; Argon, Falk, Langer 等发展的“剪切转变区”(STZ)模型^[14]; Egami 的“瑞士奶酪”模型等. 这些模型都存在明显的缺陷. 自由体积模型的物理图像不清楚, 没有提出明晰的自由体积概念. 而且自由体积模型无法解释非晶和非晶形成液体中集体扩散行为(collective diffusion); STZ 模型描述的是受力条件下局域流变的动态过程, 没有给出局域流变与微观结构以及与性能关系的图像. Egami 的“瑞士奶酪”猜想认为即使在远低于 T_g 的非晶合金中也存在不稳定的类液态的纳米级区域(类液点), 这些均匀分布在非晶中的类液点类似瑞士奶酪中的均匀分布的孔洞. 这些类液点被认为是弛豫和形变的结构起源^[15]. 但是没有具体严格定义和表征这些类液点. 另外, 也有否认存在流变单元的观点和模拟证据^[11,12].

近年来, 随着微观表征实验手段的不断进步和发展, 人们开始关注和重视非晶态物质的形变和流变机制的研究. 最近, 中国科学院物理研究所通过动态拉伸测试、应力弛豫等方法给出非晶合金中流变单元存在的间接证据^[16-18]. 他们发现这些纳米尺度的流变单元, 起源于非晶合金中排列相对松散的纳米尺度区域, 相比弹性非晶基底具有较高的能量、较低的模量和强度、较低的黏滞系数和较高的原子流动性等. 这些区域可以看成类液相^[16,17]. 在应力或者温度作用下, 这些区域能进一步扩展和相互作用连成一

片. 通过应力弛豫等方法可以确定流变单元的激活能, 尺寸大小的分布等. 另外还发现通过调制非晶样品流变单元的密度可以大大改进非晶合金宏观塑性形变能力、强度等力学性能, 甚至得到具有室温拉伸塑性的非晶合金^[18]. 最近, 球差电镜和原子力显微镜的发展, 使得非晶结构研究有较大的进展. 从非晶局域能量耗散和局域模量的角度从实验上直接观察到了非晶合金的非均匀性. 发现非晶合金薄膜在表面能量耗散上显示出了明显的纳米尺度的不均匀性, 在能量耗散较低的基体上分散分布着一些能量耗散较高的区域, 且这种能量耗散与薄膜的表面粗糙度无关, 统计上符合高斯分布^[19]; 这些能量耗散较高的区可称为非晶合金的“流变单元”. “流变单元”区域的力学行为更像液体, 有着相对较低的黏度和弹性模量. 超声显微镜也观察到类似的非晶表面非均匀性^[20]. 实验上观察到的非晶合金的非均匀性为关于非晶中流变单元的存在提供了有力的依据.

2.1 什么是流变单元

图 2 是提出的非晶合金中流变单元模型的示意图. 流变单元相当于是非晶合金中的“缺陷”. 这些粉红色球形区域的原子团簇尺寸在几个纳米量级, 相比非晶中其它原子, 它们具有低的弹性模量和强度、原子排列更加松散、能量高、原子流动性高. 这些区域又被称作“软区”或者“类液区”. 这些软区镶嵌在刚性的非晶基底中. 这些区域不能储存弹性能, 在外界温度和应力的作用下, 这些区域发生流变并耗散能量. 由于非晶的不均匀性, 非晶内团簇的能量分布如

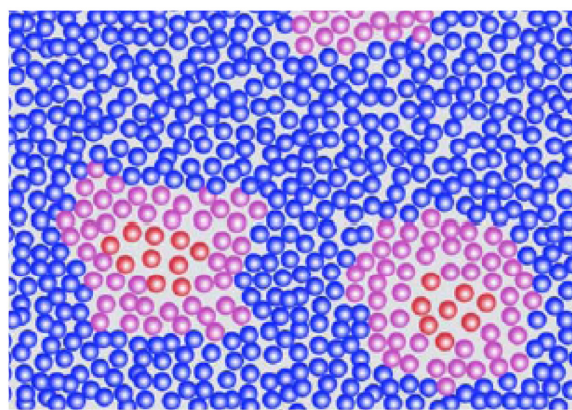


图 2 (网络版彩图)形变单元模型示意图^[16]
Figure 2 (Color online) Schematically illustration of flow units [16].

地形地貌图(见图 3). 在非晶能垒地貌图中, 流变单元对应于能垒地貌图中高能量、不稳定的能峰位置. 在相应的二维图中对应于红色高能区域(如图 3 所示). 对于脆度系数大、结构更加不均匀的弱非晶合金体系, 其能垒地貌图更不平坦, 对应的流变单元密度更高.

最近的实验和模拟研究表明, 流变单元对非晶的性能、玻璃转变、弛豫等特征的影响是很明显的. 可以通过非晶性能的变化来研究流变单元^[16-18,21]. 比如通过精确测量块体非晶合金在其弹性阶段的应力-应变曲线, 发现非晶合金在进行准静态循环压缩时存在应力-应变响应滞后环^[16,17]. 这说明非晶合金展现出滞弹性行为, 其内部存在着依赖于时间的微观变形, 即黏性流动. 这与非晶合金内部存在着一些“缺陷”即流变单元区域有关(如图 4 所示). 该应力导致的非晶态-过冷液态转变是非晶合金内非均匀的微观结构区向流变单元演化的结果及宏观表现.

需要说明的是, 流变单元模型还没有被直接的实验验证, 实验还无法直接观察到流变单元. 根本原因在于非晶态系统(结构、组元和结合键)极其复杂. 晶体中流变单元位错等缺陷的发现是在有序中发现无序, 相对容易. 观察、寻找流变单元是在无序中表征无序(这种无序还表现在动力学上), 所以困难很大.

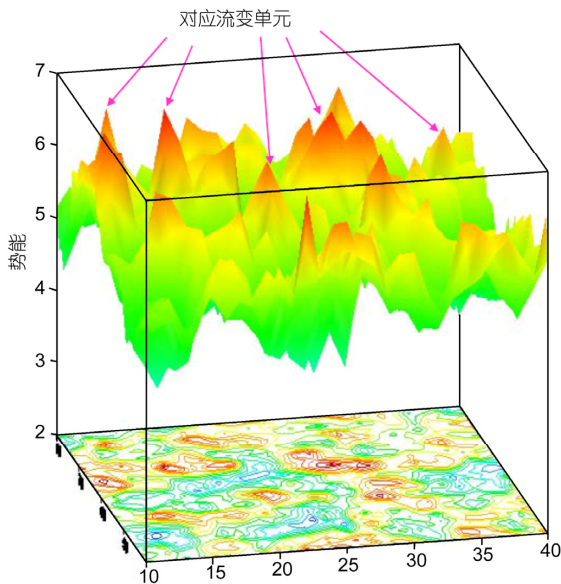


图 3 流变单元在非晶能垒地貌(图中对应于非晶中高能量、不稳定的尖峰位置. 在相应的二维图中对应于红色高能区域)
 Figure 3 The flow units correspond to the peaks in energy landscape.

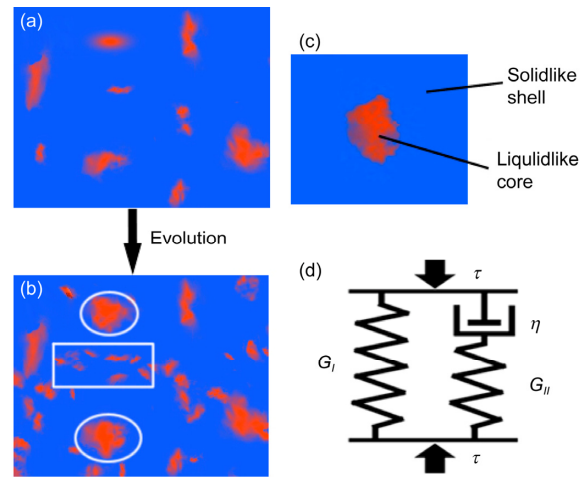


图 4 非晶合金中在应力下被激活的局域非均匀结构区 (a)(红色区代表类液体区, 蓝色区表示弹性基体)随着应力水平的增加, 非晶合金中非均匀结构演化 (b), 非晶合金中变形单元(c)和三参量滞弹性变形模型(d)^[17]

Figure 4 (a) Activation of flow units in metallic glass; (b) the evolution of the heterogeneity of the glass with the increase of the stress; (c) flow unit in metallic glass; (d) the three parameter model for metallic glasses.

实验技术上, 现代微观结构分析手段主要依赖于同步辐射、电子显微镜、中子散射等对非晶结构的分析能力非常有限, 很难同时实现高时间(ps)和空间(1-2埃区域)分辨. 尽管现有的超快 X 射线衍射及自由电子激光技术能够提供足够的时间分辨, 但是来自于长程无序的平均结构信息很难反映出非协同的、局部的原子动力学的行为. 电子显微镜技术提供了相当高的空间分辨来探测局域原子结构, 但却不具备足够高的时间分辨以捕获局域结构动力学特征. 现有微观分析手段也无法建立非晶结构和性能(弛豫的表现)的对应关系, 因为重构的三维原子结构只是基于一维的衍射信息, 成分和加工过程引起的非晶结构变化不能被准确地探测到. 因此, 发现和表征流变单元的探测、结构、演化、结构与性能及玻璃转变的相关性从基本理论到实验手段上都极其困难, 是目前最具挑战性的难题和研究前沿.

2.2 流变单元的特征

最近的研究表明研究晶体缺陷的内耗、蠕变、循环加载、应力弛豫等方法也是研究和表征非晶合金中流变单元的有效方法^[16,17,21]. 图 5 是动态拉伸测试测得的 La₇₀Ni₁₅Al₁₅ 和 Cu₄₅Zr₄₅Ag₁₀ 非晶合金体系在其

弹性形变范围内的循环拉伸实验结果. 这两个非晶体系的主要区别是它们的脆性系数(fragility, m)不一样. 从图 5 可以清楚看到这两种非晶合金在弹性区内的拉伸循环都有明显的滞后回线. 这个现象即使在准静态加载循环也能观察到. 图 5 还显示较脆(fragile)的 $\text{La}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{15}$ 具有面积较大的滞后回线, 较强(strong) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶的滞后回线较小. 说明它们的非均匀性或者流变单元的密度不同. 在 Voigt 模型基础上, 物理所提出的三参数模型(如图 4(d))能很好的模拟实验得到的应力-应变滞后回线(如图 5 和 6 所示). 根据模拟还得到流变单元的黏滞系数 η 的值为 1.5–4.0 GPa s. 这个值和非晶合金过冷液体的黏滞系数类似, 说明流变单元确实具有类似液体的性质. 通过应力弛豫方法还可以确定流变单元激活能和尺寸大小的分布^[22].

根据平均场理论和三参数模型可以推出非晶合金体系的一些性能和流变单元的关系, 比如模量和流变单元浓度的关系^[17]:

$$G_{\text{I}} = \frac{\mu}{1 + \alpha}, \quad (1)$$

$$G_{\text{II}} = \frac{\alpha\mu}{1 + \alpha}, \quad (2)$$

式中 α 表示所有被激活的流变单元总体作用效果的一个因子, 它可代表非晶合金内被激活的类液区——流变单元的多少^[17]. G_{I} 是非晶合金在准静态变形条件

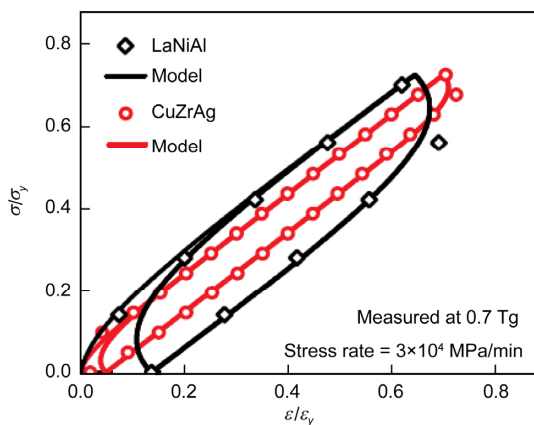


图 5 (网络版彩图) $\text{La}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金体系动态拉伸循环测试结果
实线是三参数模型模拟的结果^[16]

Figure 5 (Color online) The experimental and simulation results of dynamic tensile test at stress rate 3×10^4 MPa/min (ϵ_y is the yield strain).

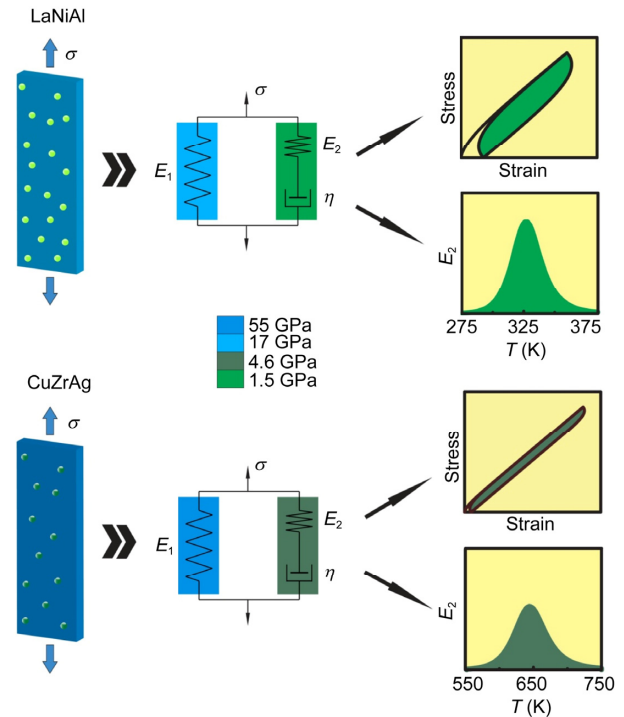


图 6 (网络版彩图) 不同的体系其流动单元的密度及其性质存在很大的差异^[12]

Figure 6 (Color online) The flow units are potential common origin of β -relaxation and initial deformation zone, and characters of flow units differ in different metallic glasses [12].

下所测得的剪切模量, μ 是非晶在完全没有流变单元时的剪切模量, 接近理想非晶、或者完美单晶的模量; G_{II} 是主要来自于流变单元对模量的贡献, 从式(2)可以看出, G_{II} 是随着 α 的增大而变大的. 它们的关系是^[17]:

$$G_{\text{I}} = \mu - G_{\text{II}}, \quad (3)$$

从式(1)–(3)可看出, 如果 α 趋向于无穷大, 也就是非晶合金趋向完全液体化, 这时, G_{I} 就趋近于 0, 三参量模型退化成弹簧 G_{II} 和阻尼器串联的两参量黏弹性模型, 即 Maxwell 模型(是过冷金属液体常用的流变模型); 如果 α 趋于 0, 也就是非晶合金是没有任何类液体区的完全弹性体(近似于理想非晶), 这时三参量模型就变成了一根弹簧; 而对于一般的非晶合金, 其 α 值是介于上述两者之间的一个有限值, 可以被看成是由三参量模型来描述的弹性体/黏性夹杂复合物, 即非晶合金可以被看成是弹性固体和类液的流变单元的复合. 其准静态剪切模量 G_{I} 由 μ 和 G_{II} 两项共同决定. 这可以很好地解释非晶合金模量对处理历史

的敏感性和相对于其同成分晶态合金的软化现象. G_{II} 与非晶内局域流变单元相关联, 因此与处理历史有着密切的联系, 比如退火使其内部类液体区(流变单元)减少, 静态加载处理使内部自由体积增加从而导致类液体区增多. Granato 曾提出非晶相对于晶态母合金在弹性模量上的降低是由快速冷却过程中冻结在合金内部的“缺陷”造成的, 并给出非晶中缺陷浓度与其弹性模量的关系式^[22]:

$$G(c, T) = G_x(T) \exp(-\beta'c). \quad (4)$$

其中 $G(c, T)$ 为非晶在温度 T 时内部缺陷浓度为 c 时的剪切模量, G_x 为对应的晶态的剪切模量, β' 表示模量随 c 的增加而降低的无量纲系数. 若对上式取一阶近似, 考虑到在室温下 $\beta'c \approx 0.3$, 就能得到: $G(c, T) \approx G_x - \beta'c \cdot G_x$. 式(1)中的 μ 应该跟晶态剪切模量相近, 即 $\mu \approx G_x$, 而该式中的第二项 ($\beta'c G_x$) 同样随非晶合金中类液体区或缺陷的增多而增大. 所以, 式(1)和(4)等价. 对非晶合金剪切模量随退火变化的实验数据也与式(1)和(4)符合得很好^[23]. 这些都间接证明流变单元的存在. 最近通过低温退火的方法直接可从实验数据模拟得出式(1), 并给出一个流变单元浓度 α 和某些性能 P 的更普适的关系式^[24]:

$$P = \frac{P_\infty}{1 + \alpha}, \quad (5)$$

式中 P_∞ 是对应的理想非晶的某些相对应的性能. 这些性能 P 包括弹性模量, 玻璃转变温度, 密度, 维氏硬度、塑性等(见图 7)^[24]. 根据式(5), 由某些性能的变化就可以确定非晶流变单元的变化, 这对认识非晶中很多基本问题有意义.

另外, 模拟实验(见图 8)结果也表明随着应力增加, 非晶中形变单元的含量逐渐增多^[25]. 最近研究表明, 胶体中的低频准局域化的声子模式(软模)可以帮助寻找流变单元^[26,27]. 软声子模式是非晶系统中的广泛存在的一种独特的振动模式, 这种声子模式是能量较低, 并且在空间上是准局域化的, 在几乎所有非晶固体中都被观测到, 造成了非晶体系中异常的声子态密度曲线和异常的低温比热曲线^[27]. 软声子或者软模与非晶体系中非弹性形变相关的猜想在之后的数值研究中得到了支持. 最近在准二维胶体玻璃中发展了位移相关矩阵的方法测量胶体非晶体系的振动态, 并在实验上观察到了准局域化的软模以及相应的态密度中的“玻色峰”. 之后, 又在胶体玻璃

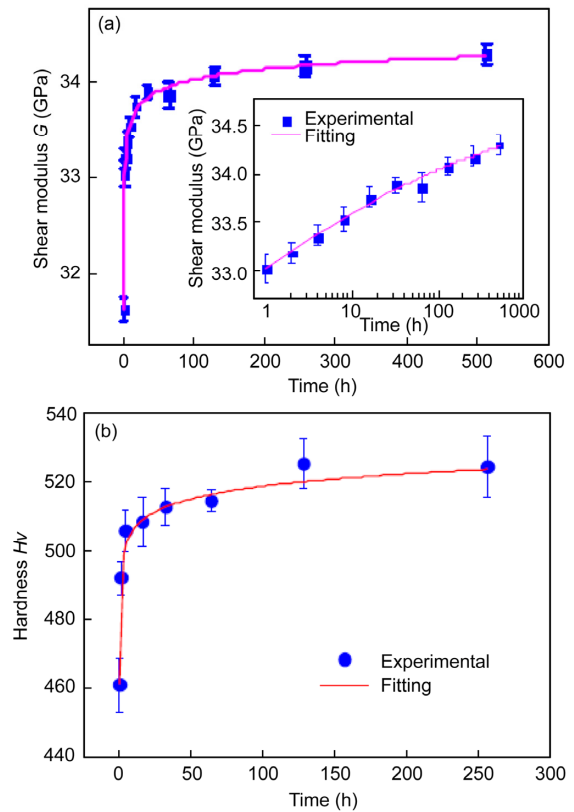


图 7 (网络版彩图) 非晶 Vit105 的 G (a) 和 Hv (b) 随 α (随退火时间 t) 的变化符合

$$P = P_\infty / (1 + \alpha)^{[24]}$$

Figure 7 (Color online) The changes of G (a) and Hv (b) with annealing time $P = P_\infty / (1 + \alpha)$ [24].

实验中证实了软模与非晶体系形变的相关性, 并提出了利用非晶体系的软模来定义等效“结构缺陷”的概念^[27].

2.3 流变单元和理想非晶

根据实验和模拟结果, 可以把流变单元产生的区域看成是不同于弹性基底(类固相)的类液相^[16-18,21,24]. 非晶合金可模型化为弹性的理想非晶和流变单元的组合(见图 9):

$$\text{非晶合金} = \text{理想非晶} + \text{流变单元}, \quad (6)$$

即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. 固态相可储存弹性能, 液态流变单元相可耗散弹性能. 这样, 从热力学上看, 流变单元的激发、演化等过程可以看成是类液的流变单元相在基底上的形核、长大过程(如图 10(a)所示)^[28]. 这一模型可以预测、解释形变和玻璃转变的很多现象, 比如

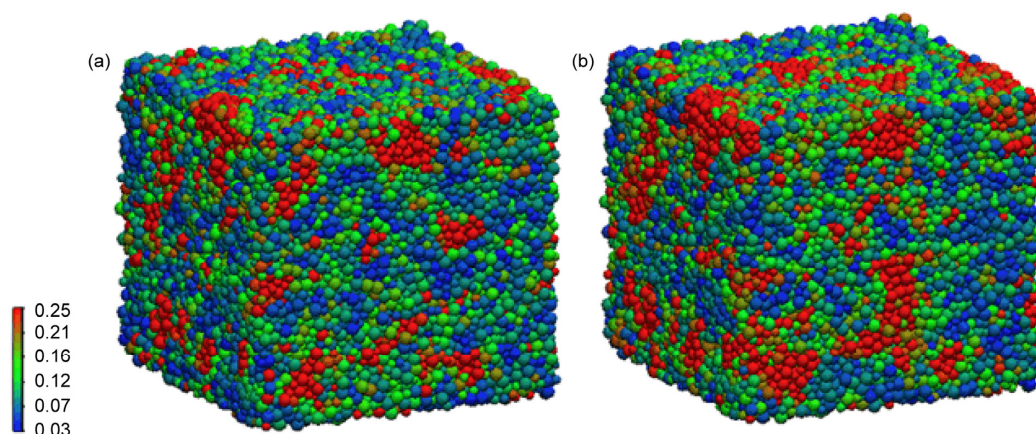


图8 模拟结果表明随着应力增加, 形变单元(图中红色原子团簇)的含量逐渐增多^[20]

(a) 原始非晶态的流变单元分布; (b) 非晶受应力作用后流变单元分布

Figure 8 The MD simulation of the evolution of flow units with increase of the stress [20]. Flow units distribution in (a) as-cast metallic glass, (b) stress sheared metallic glass.

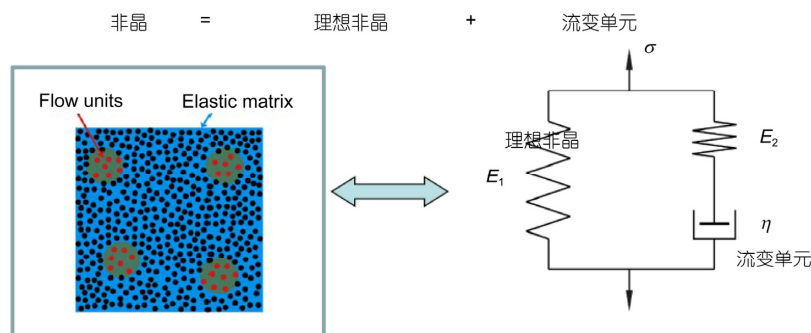


图9 含有流变单元的非晶合金的模型

大弹簧 E_1 代表非晶弹性基底(理想非晶), 阻尼器代表流变单元, E_2 是代表流变单元对整个非晶合金模量的贡献^[12]

Figure 9 The model of metallic glass: Ideal glass composites with flow units [12]. E_1 represents the ideal glass, and the E_2 stand for the elastic contribution of flow units.

流变单元能够预测和解释屈服、玻璃转变都是临界现象, 并和实验观察符合(见图 10(b))^[28]. 该模型还可以帮助理解流变单元的激发、演化、相互作用发生逾渗(percolation)过程^[28]. 同时, 流变单元概念可以帮助理解很多非晶中长期存在的问题, 如非晶中模量软化问题, 结构弛豫, 塑性形变, 非晶合金模量结构起源等. 流变单元模型还有助于探索具有塑性的非晶合金^[18].

什么是理想非晶态? 当非晶形成液体被过冷到温度 T_K 处, 在该温度非晶态的熵将等于其晶体的熵, 这时的玻璃转变温度称为玻璃转变温度 T_K . T_K 是该液体体系最低的玻璃转变温度点, 在温度 T_K 处发生的玻璃化转变是热力学上的理想玻璃转变点, 得到

的非晶是过冷液体的基态, 是理想非晶态. 理论上可以预计, 对于同一成分的理想非晶态, 其密度最高; 结构是完全均匀的(不同于一般非晶态的本征结构不均匀性), 没有潜在的流变单元; 其强度接近理想强度, 弹性极限很大, 弹性模量高, 是理想的脆性; 理想非晶没有声子软化行为, 玻色峰不明显; T_g 和强度线性关联关系对理想非晶失效(因为其 $T_g \rightarrow T_K$, 达到最低, 但是强度达到最高); 理想非晶的形成能力可能很强, 这样它才能以趋向无穷小的冷却速率形成非晶; 理想非晶具有超稳定性(Ultrastable)等等. 总之, 理想态非晶可能具有很多极限性能和特性, 采用各种方式制备趋向理想非晶态的非晶合金应该具有重要意义. 现实中是否存在理想非晶态, 实验能否制

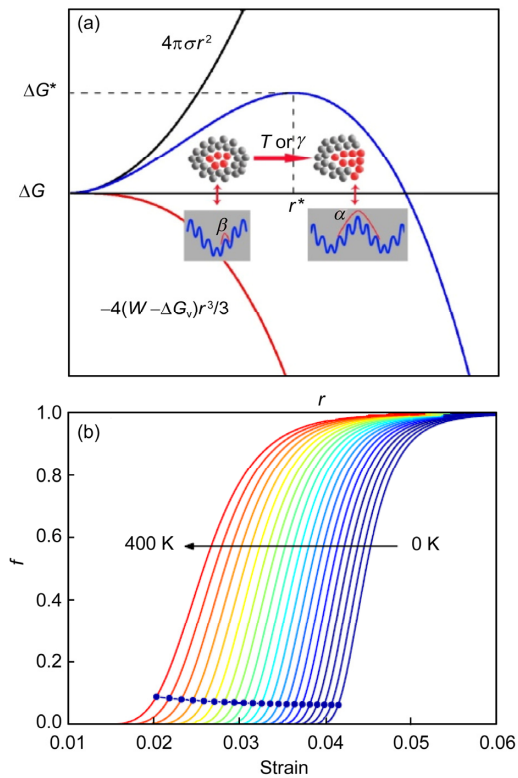


图 10 (网络版彩图) 流变单元的激发过程可以看成非晶中类液相的形核过程(a)和流变单元模型预测的玻璃转变和形变过程(b)与实验观测一致^[28]

Figure 10 (Color online) The activation process can be regarded as the nucleation of the liquid like phase in metallic glasses (a) and the curve of the activation probability of flow units for deformation of MGs at different temperatures (b). The yield point marked in the curves decrease with the increase of the temperature [28].

备出理想非晶态一直是争议的焦点. 获得理想非晶态也是目前非晶态物理领域的研究目标之一. 因为能在实验上证实是否存在 T_K 点或者得到理想非晶态对澄清非晶态的物理本质很重要, 同时可能得到性能奇特的新型非晶材料. 近几年, Ediger 等组采用慢速沉积高分子非晶膜的方法制备得到接近理想非晶态的、超稳定的非晶膜. 这种超稳定的非晶膜如果利

用低温退火弛豫一般非晶态物质的方法需要几万年才能得到^[29,30]. 通过沉积纳米级薄膜可以得到接近理想非晶态的能量态超稳定的非晶态的原因是因为纳米非晶膜的表面原子比体扩散快 10^6 倍, 可以使得非晶在较短时间内弛豫到稳定的低能态. 这类接近理想非晶态的玻璃转变温度大约为 $0.85T_g$ ^[30]. 这些超稳定非晶膜表现出优异的物理性能. 最近, 采用类似的方法, 已经合成出超稳定的非晶合金膜. 另外, 用球磨方法也可能获得能接近理想非晶态的非晶合金. 但是, Simon 通过热分析一些非晶形成液体和其非晶的过剩熵 S_c ^[31]发现非晶在 0 K 仍能保持存在一定的 S_c , 并且指出因为非晶是非热力学平衡态, 0 K 时非晶的熵不为 0 并不违反热力学第三定律. 过剩熵是由于非晶形成后系统的组态重排所需要的弛豫时间大于实验时间, 从而保留在非晶中. Simon 根据他们的结果认为不存在有独特结构的理想非晶. 总之, 至今仍然没有非常确切的实验证据证明已经得到了理想非晶态. 是否存在或是能否得到理想非晶态长期以来一直是争论的焦点. 这是因为目前实验上也无法直接观测到理想玻璃转变, 因为这需要极其缓慢的冷却速率.

3 结论

本文简述了非晶物理和材料领域关于非晶固体中的“缺陷”——流变单元和超稳定玻璃的研究进展. 虽然已经有了具有原子分辨能力的现代化结构表征手段, 至今还没有令人信服报道非晶中形变单元的实验证据. 非晶合金中到底是否存在“缺陷”、结构非均匀性和流变单元还有争议. 但是, 无论最终发现存在还是不存在流变单元都将是非晶领域的重要进展. 从晶体缺陷研究历史和重要性可以推知流变单元的研究无疑是今后非晶物理和材料领域的重要研究方向.

致谢 感谢与潘明祥, 白海洋, 闻平, 丁大伟, 王彬彬, 王峥, 霍利山, 焦维, 刘诗彤, 王冬朋, 朱志光, 薛荣洁等人的讨论和合作.

参考文献

- 1 Mermin L D. The topological theory of defects in ordered media. Rev Mod Phys, 1979, 51: 591–648

- 2 冯端. 凝聚态物理的回顾与展望. 物理 1984, 13(4): 193–211
- 3 Nabarro F R N. Theory of Dislocations. Oxford: Clarendon Press, 1967
- 4 Bishop A R, Schneider T. Solitons and Condensed Matter Physics. New York: Springer, 1978
- 5 Krumhansl T, Schrieffer J R. Dynamics and statistical mechanics of a one-dimensional model Hamiltonian. Phys Rev B, 1975, 11: 3535–3545
- 6 Wang X, Yao K F. Effect of thermal cycling on the mechanical properties of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy. Sci China-Phys Mech Astron, 2012, 55: 2357–2361
- 7 Chen S Q, Shen B L. Giant magnetoimpedance effect in stress-joule-heated Co-based amorphous ribbons. Sci China-Phys Mech Astron, 2012, 55: 2372–2377
- 8 Li Y H, Zhang W, Dong C, et al. Effects of Cu, Fe and Co addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Zr-Al-Ni bulk metallic glasses. Sci China-Phys Mech Astron, 2012, 55: 2367–2371
- 9 Wang Y T, Wang W H. Magnetoresistance oscillations in La-based metallic glass. Chin Sci Bull, 2011, 56: 3984–3988
- 10 Yi J, Zhao D Q, Pan M X, et al. Toward an ideal electrical resistance strain gauge using a bare and single straight strand metallic glassy fiber. Sci China-Phys Mech Astron, 2012, 54: 609–614
- 11 Dasgupta R, Sastry S. Universality of the plastic instability in strained amorphous solids. Phys Rev Lett, 2012, 108: 075701
- 12 Lematre A, Caroli C. Rate-dependent avalanche size in athermally sheared amorphous solids. Phys Rev Lett, 2009, 103: 065501
- 13 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. Acta Metall, 1977, 25: 407–417
- 14 Falk M L, Langer J S. Dynamic of viscoplastic deformation in amorphous solids. Phys Rev E, 1998, 57(6): 7192–7205
- 15 Egami T, Waseda Y J. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. J Non-Crystal Solids, 1984, 64: 113–134
- 16 Wang Z, Wang W H. Signature of viscous flow units in apparent elastic regime of metallic glasses. Appl Phys Lett, 2012, 101: 121906
- 17 Huo L S, Yong Y, Wang W H. The dependence of shear modulus on dynamic relaxation and evolution of local structural heterogeneity in a metallic glass. Acta Mater, 2013, 61: 4329
- 18 Yu H B, Wang W H, Bai H Y. Tensile plasticity in metallic glasses with pronounced *beta* relaxations. Phys Rev Lett, 2012, 108: 015504
- 19 Liu Y H, Chen M W, Inoue A. Thermodynamic origins of shear band formation and universal scaling law of metallic glass strength. Phys Rev Lett, 2011, 106: 125504
- 20 Wagner H, Zhang B, Samwer K, et al. Local elastic properties of a metallic glass. Nat Mater, 2011, 10: 439–443
- 21 Jiao W, Bai H Y, Wang W H, et al. Evolution of structural and dynamic heterogeneities and activation energy distribution of deformation units in metallic glass. Appl Phys Lett, 2013, 102: 101903
- 22 Granato A V, Khonik V A. An interstitialcy theory of structural relaxation and related viscous flow of glasses. Phys Rev Lett, 2004, 93: 155502
- 23 Wang W H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. Prog Mater Sci, 2012, 57: 487–656
- 24 Wang D P, Wang W H. Structural perspectives on the elastic and mechanical properties of metallic glasses. J Appl Phys, 2013, 114: 173505
- 25 Peng H L, Li M Z, Wang W H. Structural signature of plastic deformation in metallic glasses. Phys Rev Lett, 2011, 106: 135503
- 26 Schall P, Weitz D A, Spaepen F. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. Science, 2007, 318: 1895–1899
- 27 Chen K, Manning M L, Peter J, et al. Measurement of correlations between low-frequency vibrational modes and particle rearrangements in quasi-two-dimensional colloidal glasses. Phys Rev Lett, 2011, 107: 108301
- 28 Liu S T, Wang W H. A quasi-phase perspective on flow units of glass transition and plastic flow in metallic glasses. J Non-cryst Solids, 2013, 376: 76–80
- 29 Singh S, Ediger M D, de Pablo J J. Ultrastable glasses from in silico vapour deposition. Nat Mater, 2013, 12: 139–143
- 30 Parisi G, Sciortino F. Structural glasses: Flying to the bottom. Nat Mater, 2013, 12: 94–96
- 31 Simon F. Ergebnisse der exakten naturwissenschaften. Ergebn Exakt Naturwiss, 1930, 9: 222–274

Flow units: the “defects” of amorphous alloys

WANG WeiHua^{*}

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

The properties and features of crystals are closely related to their defects. The latest studies show that there could exist “defect”, we term it as flow units, in amorphous matter with disordered structure and unique mechanical and physical properties. However, the features and its relationship with the properties of the amorphous alloys are still unclear. This paper reviews the progress and issues on the studies of flow units in amorphous alloys.

amorphous matter, flow units, glass transition, deformation

PACS: 61.43.Dq, 61.72.-y

doi: 10.1360/SSPMA2013-00042