

金属玻璃纳米晶化机制研究进展

刘雄军

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 金属玻璃是一类具有结构和功能应用前景的新型金属材料, 是目前物理和材料学科最为活跃的研究领域之一。由于处于热力学亚稳态, 金属玻璃在合适的外界条件下会自发地向相应的晶态相发生转变, 导致晶化事件的发生。研究金属玻璃的纳米晶化不仅有重要的科学意义, 同时也可对金属玻璃的应用提供理论指导。简要介绍了目前几种代表性的金属玻璃纳米晶化微观机制: 经典形核理论、基于耦合通量模型的形核机制、基于相分离的纳米晶形核长大机制、有序原子集团沉积机制、非经典形核理论、大过冷度条件下纳米晶化的微观机制等, 同时结合作者课题组近年来在这方面的研究进展, 对各种机制进行了评述, 最后对未来金属玻璃纳米晶化机制研究中需要重视的几个问题进行了简单展望。

关键词: 金属玻璃; 非晶合金; 纳米晶化; 微观机制

中图分类号: O794 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)05-0289-11

Progress in Understanding Nanocrystallization Mechanism of Metallic Glasses

LIU Xiongjun

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

Abstract: Metallic glasses, as a new class of metallic materials with potential applications in structural and functional aspects, are one of the hottest topics in the field of physics and materials science. Since they are metastable thermodynamically, metallic glasses always transform into their crystalline counterparts spontaneously under some suitable conditions, leading to the occurrence of crystallization event. The research on nanocrystallization of metallic glasses not only is of scientific importance, but also offers theoretical guidance for applications of these materials. In this paper, we give a brief review of several representative micromechanisms for nanocrystallization of metallic glasses, including classical nucleation theory, nucleation mechanism based on the linked-flux model, nucleation and growth mechanism associated with phase separation, cluster deposition micromechanism, non-classical nucleation theory, and nanocrystallization micromechanism under a larger undercooling. Moreover, our recent progress in understanding the atomistic mechanism for nanocrystallization of metallic glasses is also reviewed. Finally, we point out a couple of issues that deserve further investigation to fully understand nanocrystallization behaviors of metallic glasses.

Key words: metallic glass; amorphous alloy; nanocrystallization; micromechanism

1 前言

由于金属玻璃内部原子排列的长程无序、短/中程有序的特征, 其表现出优异的物理、化学和力学性

能^[1-3], 从而引起了科学界和工业界的广泛关注, 成为当今材料界最为活跃的研究领域之一。金属玻璃是一类将合金熔体通过非平衡凝固的方法获得的非晶态固体, 它处于热力学亚稳态, 具有比其相应晶体相更高的吉布斯自由能。因此, 当外界给它提供足够的能量时, 金属玻璃会自发地向相应的晶态相发生转变, 导致晶化事件的发生。金属玻璃一旦发生晶化, 它的性能也将随之发生显著变化^[4]: 一方面, 金属玻璃所具有的一些优异性能将消失殆尽, 比如高的强度、高的韧性和耐腐蚀性等; 另一方面, 通过部分晶化或者纳米晶化, 可以获得

收稿日期: 2014-02-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50901006, 51010001, 51271212)

作者简介: 刘雄军, 男, 1977年生, 副研究员, 博士生导师, Email: xjliu@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.05

一些更为优异的性能或新材料, 比如通过部分晶化获得更好的软磁性^[5]、通过得到非晶-纳米晶复合材料获得更高的强度^[6]、通过非晶晶化法获得块体纳米晶材料^[7]等。可见, 研究金属玻璃的纳米晶化不仅有重要的理论意义, 同时对金属玻璃的应用也有非常重要的实际价值。

2 金属玻璃纳米晶化的特点

在适当的条件下(比如等温退火^[7-8]、机械变形^[9-10]、辐照^[11]、高压^[12-13]、电脉冲^[14-15]等), 金属玻璃基体中会有纳米晶体相析出, 析出的纳米晶体尺寸一般为 5~50 nm, 晶粒密度达到 $10^{21} \sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$, 表明金属玻璃发生纳米晶化时, 具有非常大的形核率和低的生长速率。图 1 显示了金属玻璃发生纳米晶化后的典型组织形貌^[8]。金属玻璃纳米晶化属于热力学固态相变的一种, 纳米晶化形成的晶体相的种类和组织结构, 主要与合金成分和结晶相的热力学性质相关; 而形成纳米晶的大小和形貌则与晶化动力学密切相关。早在 20 世纪 70 年代末, Köster 等^[16]就发现非晶合金薄带的纳米晶化转变可分为 3 类: 多形、共晶和初晶晶化转变。

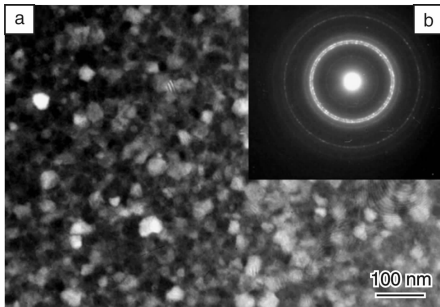


图 1 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ 金属玻璃在 615 K 退火 15 min 后组织的 TEM 像(a)及相应的选区电子衍射图(b)^[8]

Fig. 1 Bright field TEM image (a) and its corresponding SED pattern (b) for the as-melt-spun $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ glassy ribbon after annealed at 615 K for 15 min^[8]

多形型晶化多发生在合金成分与某种化合物成分相同的金属玻璃中(如 Zr_2Ni , Zr_2Co 等), 由玻璃相直接通过形核和长大的方式转变为相应的纳米晶化合物。共晶型晶化多发生在共晶成分的金属玻璃中, 由玻璃相同时转变为两个纳米相, 纳米相的生长模式类似于从液相结晶的共晶相的生长模式。晶粒的尺寸与形核、长大的动力学密切相关。亚共晶和过共晶成分的金属玻璃按初晶型晶化的方式发生晶化。亚共晶玻璃中, 晶化初期先析出固溶体颗粒, 随后剩余的非晶相按共晶型晶化方式形成共晶组织。通常初生固溶体颗粒弥散分布、形状不规

则、尺寸细小, 为随后的共晶晶化起到异质形核的作用, 有利于细化晶粒。过共晶玻璃中, 晶化初生相为化合物, 随后剩余的非晶相晶化成共晶组织。

从热力学角度来说, 所有金属玻璃均按上述晶化方式的其中一种进行结晶。对具体的金属玻璃而言, 在给定的条件下按哪一种方式发生晶化, 不仅取决于热力学的驱动力, 同时也取决于反应的动力学。

3 金属玻璃纳米晶化的微观机制

长期以来, 人们希望深入了解金属玻璃纳米晶化微观机制, 以便控制金属玻璃发生纳米晶化的进行, 得到所需要的组织和性能。在此期间, 人们提出了各种各样的微观机制来解释金属玻璃晶化过程中纳米晶的形成, 下面对有代表性的几个机制进行简述。

3.1 经典形核及核长大理论

由于经典形核及核长大理论成功解释了液体凝固过程中的结晶动力学及结晶机理, 因而人们认为这种形核及核长大机制对于金属玻璃的晶化过程也同样适用。按照经典形核理论^[17], 对于均匀形核过程, 稳态形核速率如式(1)所示:

$$I_s = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)中, I_0 为一速率常数; ΔG_c 为形成临界晶核所需要的能量, 它与温度相关; E_n 为形核激活能。对于长大过程, 晶核长大速率可写为式(2):

$$U = a_0 v_0 \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (2)$$

式(2)中 a_0 为原子直径, v_0 为原子跃迁频率, E_g 为晶核长大激活能。通常在金属玻璃晶化过程中, 由于过冷度很大, 晶粒长大速率随温度升高而单调增大。

由式(1)和(2)可以看到, 在某个合适的温度范围内, 可以得到较高的形核率和较小的晶核长大速率, 这样有利于得到细小的纳米晶体组织。边赞等^[18]研究发现, 在低于玻璃晶化温度 T_x 时退火, 纳米晶的平均尺寸随温度增加幅度较大, 从 673 K 的约为 22 nm 增加到 723 K 的约为 43 nm, 在这种情况下, 纳米相体积分数的增加归功于玻璃基体中纳米相持续不断的形核和纳米相本身尺寸的长大; 在高于 T_x 时退火, 随着退火温度的升高, 析出纳米相的尺寸也继续增加, 但增加的幅度逐渐减小, 析出纳米相的平均尺寸在 50~70 nm 之间, 这说明在高于 T_x 时退火, 晶化体积分数的增加主要来源于剩余玻璃基体中晶化相的不断析出, 而纳米相尺寸长大仍有一定的影响, 但不是决定的因素。图 2 显示了 $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ 块体玻璃在不同的温度下经 600 s

退火后纳米相的尺寸变化情况^[18]。

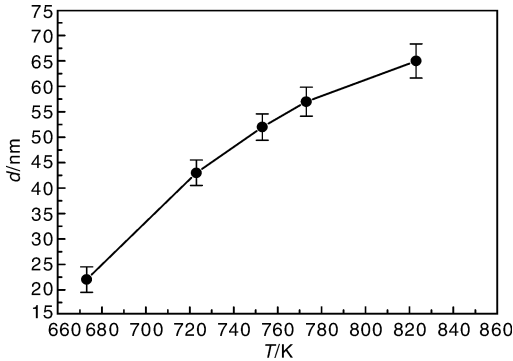


图2 Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅块体金属玻璃在不同温度下经 600 s 退火后纳米相的尺寸变化^[18]

Fig. 2 Average sizes of crystallized particles in the Zr_{52.5}-Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ bulk metallic glass annealed at different temperatures for 600 s^[18]

3.2 基于耦合通量 (Linked-Flux) 模型的形核机制

由上述结果可见，经典形核理论可以较好地解释块体金属玻璃纳米晶化过程中析出纳米颗粒的尺寸随退火温度的变化规律。然而，经典的形核理论无法解释金属玻璃纳米晶化过程中出现的高密度、爆发式形核现象。Kelton^[19-20]认为，经典形核理论没有合理地考虑有序原子团簇周围的原子数目随时间的动态变化，即：吸附在团簇界面上的原子数目与扩散到母相（玻璃基体）的原子数目的动态变化。因此，在 Russell 方法^[21]的基础上，Kelton^[19-20]提出了一个耦合通量模型来解释金属玻璃纳米晶化过程中的形核机制。根据 Russell^[21]的简化方法，凝聚态相的形核过程包含 3 个重要的区域（如图 3 所示）：原子团簇 (Cluster)，团簇周围的过渡区域 (Shell) 以及母相 (Parent Phase)。团簇含量在体系中的分布由团簇大小和团簇周围溶质原子的数目共同决定；团簇的长大则由母相和团簇之间交换原子的相对速率所决定，该过程通过团簇周围区域与母相之间的原子交换以及原子在团簇界面上的吸附来实现（如图 3 所示）。

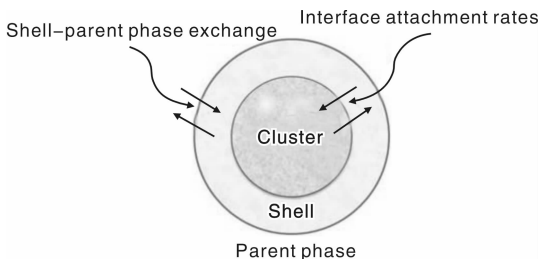


图3 耦合通量模型的示意图^[19-20]

Fig. 3 Schematic illustration of the linked-flux model for nucleation^[19-20]

对金属玻璃原子结构的研究表明^[13, 22-27]，金属玻璃中尽管不存在长程有序的原子结构，但是玻璃基体上分布着大量短程和中程有序原子团簇。这些原子团簇的尺寸小于合金熔体在高温时的临界晶核尺寸，因此在玻璃形成过程中可以避免发生晶化；然而在低温退火条件下，团簇的大小就已经接近甚至超过所处温度条件下临界晶核尺寸，因而这些原子团簇可以迅速长大为纳米晶体。由于玻璃基体中分布着大量各种有序原子团簇，这就导致纳米晶化过程中出现高密度的纳米晶颗粒。应用耦合通量模型，Kelton^[28]等人合理地解释了无相分离发生的 Al₈₈Y₇Fe₅金属玻璃在退火过程中发生的纳米晶化现象。通过该模型计算得到的原子尺寸分布的趋势与实验观测的结果符合较好（见图 4）。

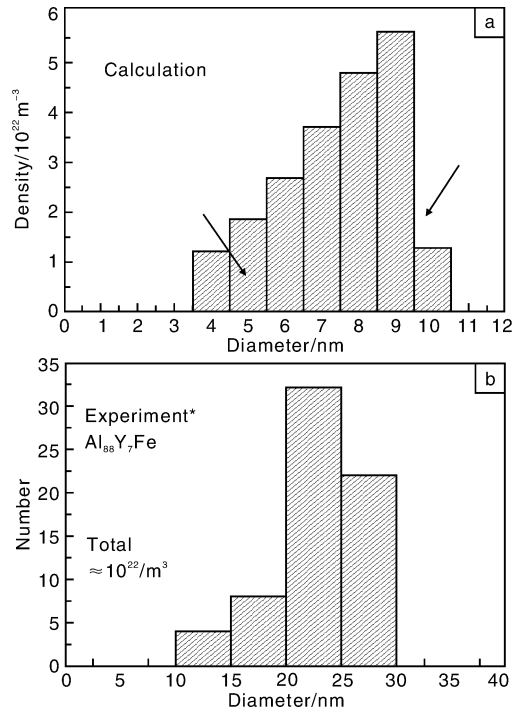


图4 Al₈₈Y₇Fe₅金属玻璃纳米晶化析出纳米晶体颗粒的尺寸分布^[28]：由耦合通量模型计算得到的值(a)和实验观测值(b)

Fig. 4 Computed final particle size distribution using model parameters (a) and measured final particle size distribution (b) of a-Al in devitrified Al₈₈Y₇Fe₅ glass^[28]

3.3 基于相分离的纳米晶形核长大机制

前面提到，金属玻璃纳米晶化后的晶粒密度高达 10²² ~ 10²⁴ m⁻³。这个现象是经典形核理论无法解释的。因为按照经典形核理论，在玻璃转变点附近温度的形核率很低。因此，人们提出金属玻璃的纳米晶化是通过异质形核来实现的。Liu 等^[29]认为在 Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅块体金属玻璃纳米晶化中，是以氧杂质作为异质形核的

核心。然而实际上合金中杂质的密度比纳米晶的密度要小几个数量级。为此,人们提出了相分离机制,认为过冷液体中这种极高的形核率是由于过冷液相在结晶前发生了相分离^[30-36],即由单一的非晶相分解为两种以上成分不同的非晶相。这种相分离可能以 Spinodal 分解的方式进行。

事实上,金属玻璃中经常发现相分离现象^[37-41]。从热力学角度考虑,正混合热组元之间存在的溶解度间隙是导致合金熔体中发生相分离的主要原因^[42]。这种相分离可以通过 Spinodal 分解的方式进行,也可以通过形核长大的方式进行。Park 等人^[43]根据 Ti 和 Y 之间具有正混合热而设计得到具有明显相分离的 $\text{Ti}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 金属玻璃。由于 Ti 原子和 Y 原子之间强烈的排斥作用, $\text{Ti}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 合金熔体在高温时发生 Spinodal 分解,形成富 Ti 和富 Y 两种稳定的液体,冷却过程中这两种液体分别形成非晶相,最终形成两种非晶相混合的复合玻璃结构(如图 5 所示),其中亮区和暗区分别对应成分为 $\text{Y}_{38.8}\text{Ti}_{12.8}\text{Al}_{37.1}\text{Co}_{11.3}$ 和 $\text{Ti}_{43.3}\text{Y}_{3.7}\text{Al}_{15.3}\text{Co}_{37.7}$ 的非晶相。此外,相分离也可以发生在负混合焓的元素之间。Busch 等^[44]采用场离子显微镜(FIM)对铸态 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ (Vit1) 块体金属玻璃进行研究,发现在样品的心部存在 10~30 nm 左右的富 Zr (亮区)和富 Be (暗区)相分离区(如图 6 所示)。显然,这些玻璃态下发生的相分离会对后续退火过程中的纳米晶化产生重要的影响。

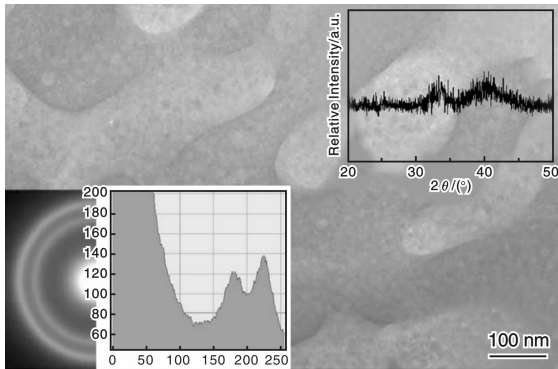


图 5 $\text{Ti}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ 金属玻璃中由相分离形成的两种非晶相复合结构的 TEM 明场像^[43]

Fig. 5 Bright field TEM image obtained from the as-melt-spun $\text{Ti}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{24}\text{Co}_{20}$ metallic glass^[43]

最近, Liu 等人^[8]采用原位小角 X 射线散射(SAXS)研究了 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ 金属玻璃纳米晶化过程,发现铸态玻璃中发生了相分离,这些相分离区的尺寸与退火过程中形成的纳米晶颗粒尺寸存在直接联系,表明纳米晶很有可能是直接在相应的相分离区上形核。图 7

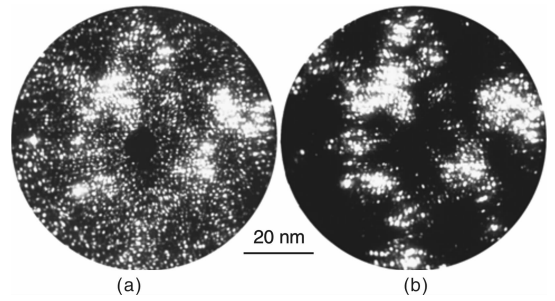


图 6 $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ 块体金属玻璃的场离子显微照片^[44]: (a) 85% Ne + 15% H_2 混合气氛、电压为 8.2 kV, (b) 纯 Ne 气氛、电压为 9.5 kV

Fig. 6 Field ion micrograph of the center of an amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ sample rod imaged with 85% Ne + 15% H_2 at a voltage of 8.2 kV (a) and pure Ne at 9.5 kV (b)^[44]

显示了 SAXS 观察得到的 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ 金属玻璃在 615 K 退火时 SAXS 强度随时间的演变关系。其中 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ 是散射矢量, 2θ 是散射角, λ 是 X 射线波长。在散射曲线上可以清楚地看到,铸态下干涉峰的峰值位置位于 $q_{\max} \approx 0.41 \text{ nm}^{-1}$; 当保温时间达到 3 min 时,干涉峰的峰值位置向小散射矢量空间移动,到达 $q_{\max} \approx 0.36 \text{ nm}^{-1}$ 处。同时,还注意到,在保温时间超过 3 min 后, q_{\max} 值没有大的变化。尤其是在退火时间超过 15 min 后, q_{\max} 值保持不变。在铸态 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ 金属玻璃的小角散射强度曲线上出现干涉峰值是在合金中发生了相分离或者成分分解现象的有力证据,而在退火态的合金中出现干涉峰值表明合金出现了相分离或者纳米晶化^[45]。根据材料中结构的特征长度 L 与干涉峰峰值 q_{\max} 之间的近似关系^[45]: $L = 2\pi/q_{\max}$, 可以知道, q_{\max} 值的变化说明从铸态到退火态的成分分解区的平均尺寸发生了变化。根据

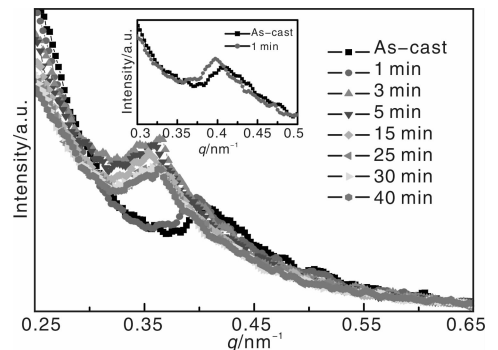


图 7 $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ 金属玻璃纳米晶化过程中 SAXS 强度随退火时间的演化^[8]

Fig. 7 SAXS intensity datas of the $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$ metallic glass obtained from in situ time-resolved SAXS measurements performed at 615 K for different time^[8]

这一关系计算的结果表明，在铸态和退火态中成分不均匀区的特征长度 L 分别为 15.3 nm 和 17.4 nm。

图 8 是 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃在 615 K 退火不同时间的 Porod 曲线 $q^3/(q) - q^2$ 的关系图。可以看到，在大 q 值处，铸态样品和退火 1 min 后的样品上出现对 Porod 定律^[46]的负偏离，表明铸态样品中的相分离区之间不存在明显界面；在退火时间达到 3 min 后，样品的小角散射强度符合 Porod 定律，表明样品中开始析出晶体并且析出相和玻璃基体之间存在明显的界面。以上结果表明，铸态中发生相分离区平均尺寸约为 15.3 nm，退火过程中析出纳米晶的平均尺寸约为 17.4 nm。

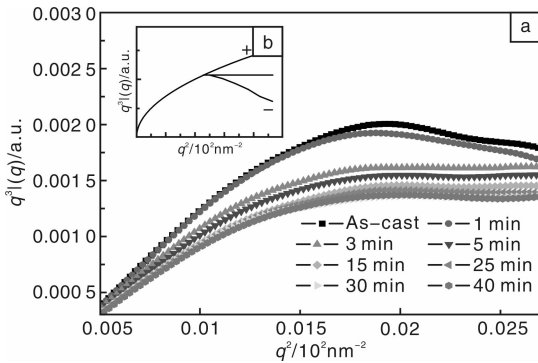


图 8 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃在 615 K 退火不同时间的 Porod 曲线 (a) 和 Porod 定律示意图 (b)^[8]

Fig. 8 Porod plots (a) and an illuminating map of the positive (+) and negative (-) deviation from the Porod law (b) for the SAXS patterns obtained from the $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ sample annealed at 615 K for different time^[8]

在 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 合金中，组元 Zr 与 Ni 和 Ti 的混合焓分别为 -49 kJ/mol 和 0 kJ/mol，而 Ti 与 Ni 的混合焓为 -35 kJ/mol^[47]。这种情况有利于在过冷液体的成分-自由能曲线上形成两个自由能最小的区域，分别对应这两种不同的原子团簇。其中一种团簇由 Zr 和 Ni 结合而成，另一种由 Ti 和 Ni 结合而成。由于玻璃态可以看作是液态结构的“冻结”，因此在 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃中发现相分离现象就不足为奇。相分离区的大小与初生纳米晶的尺寸相当，意味着纳米晶可能是直接由相分离区长大的。进一步分析表明，在大过冷度条件下，铸态金属玻璃结构中的有序原子团簇可以作为预存晶核而直接长大为相应的晶体相。在 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃的纳米晶化中，初生亚稳 fcc- Zr_2Ni 纳米晶和二十面体纳米晶相分别由铸态结构中的尺度为 1~2 nm 的 fcc- Zr_2Ni 类型和二十面体准晶类型的有序原子团簇直接长大而来^[8,48]。

类似的结果在 Zr 基金属玻璃中很常见。Löffler

等^[34-35]用小角中子散射实验研究了 Vit1 和 Vit4 块体玻璃合金在 641 K 下相分离和晶化过程。发现在结构弛豫的早期阶段，合金只是发生相分离而没有晶化产生；在后期阶段，相分离和晶化同时发生，在发生相分离的基体上，纳米晶形核与生长导致新的平衡态。在这个过程中，纳米晶的尺寸由玻璃基体初始分离的尺度决定，也就是说，传统的晶体生长指数规律完全失效。Wang 等^[49]通过同时原位采集小角 X 射线散射和广角 X 射线衍射的信号，直接观测到 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 块体金属玻璃在纳米晶化之前发生了相分离。

3.4 有序原子集团沉积机制

卢柯等^[7, 50-53]在研究 Ni-P 非晶的晶化过程时发现：经典形核理论无法解释晶化产物的形貌。因此，根据电镜原位加热观察非晶态合金的动态晶化过程，并结合对非晶态合金微观结构的分析，他们提出了一个新的纳米晶化微观机制：有序原子集团沉积机制^[50-54]，即认为在玻璃合金晶化的过程中，既存在单个原子在晶体前沿的扩散过程，也存在有序原子集团的切变沉积过程。图 9 是此机制的一维示意图。在晶核长大过程中，晶体长大依靠单原子跃迁 (AJ) 和有序原子集团切变沉积 (CD) 来完成，而在形核过程中有序原子集团进行切变合并 (CC)。他们应用这一机制成功解释了 Ni-P 非晶合金共晶晶化产物的特殊形态。

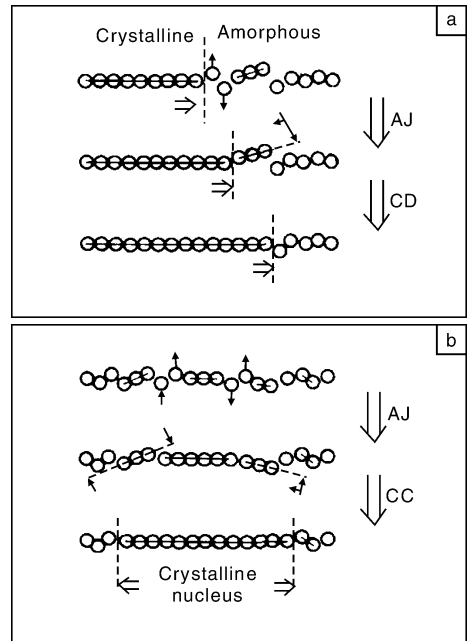


图 9 有序原子集团沉积晶化机制的一维示意图^[54]：

(a) 晶核长大过程，(b) 形核过程

Fig. 9 Schematic illustration of cluster deposition micro-mechanism in one-dimension: (a) growth process and (b) nucleation process^[54]

3.5 非经典形核理论与大过冷度条件下金属玻璃的纳米晶化

3.5.1 非经典形核理论

经典形核理论是结晶过程的基本理论，能够说明和符合大量的结晶过程试验结果。而对于在大过冷度条件下发生的金属玻璃纳米晶化行为，经典形核理论往往不能说明实验现象或不符合实验结果。原因在于经典形核理论的两个基本假设^[55]：①固液相界面是尖锐的；②界面能是平界面的界面能，是与晶核曲率无关的常数。在大过冷度条件下发生的金属玻璃过冷熔体的纳米晶化过程中，往往不能满足这两个条件。结晶的形核率很高且结晶临界核心很小时，固液相界面是模糊的，其界面能不是常数，而与晶核大小和曲率半径密切相关。图10是Vit1块体金属玻璃中析出的2~5 nm fcc-Zr₂Ni相的高分辨相^[56]，可以看到这些细小的纳米质点的形状接近球状，相界面轮廓不齐、不尖锐。

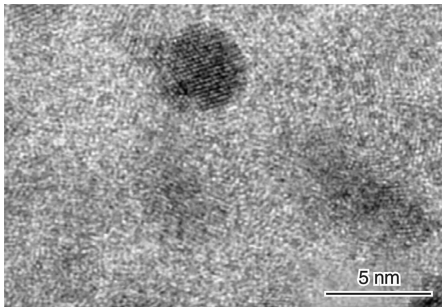


图10 Vit1块体金属玻璃中析出的 fcc-Zr₂Ni 相的 HRTEM 像^[56]

Fig. 10 HRTEM image of fcc-Zr₂Ni precipitated from the Vit1 bulk metallic glass^[56]

为此，人们提出了非经典形核理论，试图来弥补经典形核理论的不足。比较成熟的非经典形核理论有：Gránásy 的扩散界面理论 (DIT)^[57-58]、Bagdassarian 和 Oxtoby 的半经验密度函数近似 (SDFA) 理论^[59] 以及 Assadi 和 Schroers 的单一序参数场 (SOPF) 理论^[60] 等。它们用不同的方法处理结晶相的界面能，解释析出相质点曲率、界面厚度与界面能的关系，结果产生了所谓的“物理调幅分解”，即当达到一个临界过冷度时，结晶热力学上没有正的形核功，任何小尺度的已存在偏聚区都可作为结晶核心并能够无阻力的长大，“物理调幅分解”是和经典的“化学调幅分解”相似但不相同的现象。如此一来，结晶过程成为一个扩散控制的结晶过程，这是非经典形核理论的核心思想^[61]。

其中，Assadi 和 Schroers 用单一序参数场理论模型来描述相的自由能变化，用 Landau-Ginzberg 自由能函数

来表达球状相析出形核功^[60]，如式(3)：

$$F = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[g(\varphi, T) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\partial\varphi/\partial r)^2 \right] dr \quad (3)$$

式中， r 为析出相的半径， ε 是常数， g 是自由能密度，它是结构有序因子 φ 和温度 T 的函数。对固体，结构有序因子 $\varphi = 1$ ；对液体， $\varphi = 0$ ；对固-液界面区， φ 是 r 的单调、光滑函数，从 0 变到 1。图 11 显示了 3 种不同过冷度 ΔT 下典型的自由能 F 随团簇半径 r 的变化关系^[60]。可以看到，当过冷度 $\Delta T \geq \Delta T_c$ 时 (其中 ΔT_c 为临界过冷度)，形核功消失，意味着此时任何有序原子团簇都可作为晶核长大。这一结果意味着在玻璃态或过冷液体中大量存在的短程有序和中程有序原子团簇可能是纳米晶化过程中出现高密度晶核的原因。

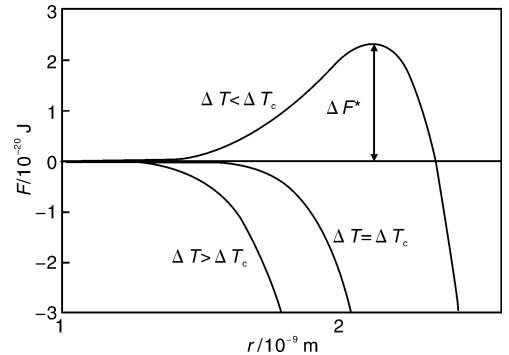


图11 利用式(3)计算得到的自由能 F 随团簇半径 r 的变化关系图^[60]

Fig. 11 Calculated variation of the free energy functional for a cluster, plotted vs its size (r), using the Eq. (3)^[60]

应用非经典形核理论，Assadi 等^[60] 研究了 Zr₄₁Ti₁₄-Cu₁₂Ni₁₀Be₂₃ 块体金属玻璃等温过程中发生的纳米晶化，结果如图 12 所示。从图 12 中可见，非经典形核理论的计算值 ($\Delta T_c = 440$ K 时) 与实验点符合较好，而利用

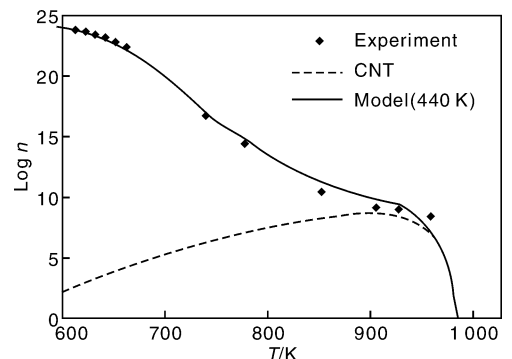


图12 非经典形核理论 (Model) 和经典形核理论 (CNT) 对实际晶核数量密度 n (Experiment) 的拟合结果^[60]

Fig. 12 Fitting results for real nucleation data using non-classical nucleation theory (NCNT, Model) and CNT, respectively^[60]

经典形核理论的计算值与实验值却相差很远，即使是将相分离的因素考虑进去也无法与实验结果达到一致^[60]。这个结果表明：非经典形核理论在处理大过冷度下的金属玻璃的纳米晶化行为时，比经典形核理论更合适。

3.5.2 大过冷度条件下金属玻璃纳米晶化的微观机制

根据非经典形核理论，在大过冷度条件下，金属玻璃固体和深过冷玻璃形成液体中的短程有序和中程有序原子团簇可以作为预存晶核而直接长大。Liu 等人^[48, 62-64]研究发现，铸态 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃中同时存在拓扑二十面体短程有序和 fcc- Zr_2Ni 型的化学短程有序/中程有序结构。当合金在过冷液相区(615 K)退火晶化时，fcc- Zr_2Ni 型的化学短程有序和拓扑二十面体短程有序可以直接长大为相应的 fcc- Zr_2Ni 纳米晶体相(图 13)和二十面体准晶相(图 14)。

为了弄清楚控制这些有序原子团簇生长为纳米晶体的原子机制(即有序团簇形成 3D 纳米晶体的原子运动的细节)，Liu 等人采用一系列实验和分子动力学(MD)模拟相结合的方法，深入研究了纳米晶化过程出现的

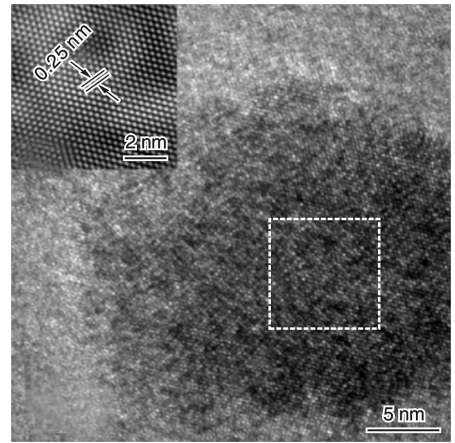


图 13 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃在 615 K 保温 15 min 后析出的 fcc- Zr_2Ni 相的 HRTEM 像。图中插图为方形选区的傅立叶过滤后的放大图像^[48]

Fig. 13 HRTEM image of an fcc- Zr_2Ni phase precipitated from the $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ metallic glass annealed at 615 K for 15 min. The inset shows the IFT image of the selected area (enclosed by the square). The measurement of its interplanar spacing identifies the nano-particle as the fcc- Zr_2Ni structure^[48]

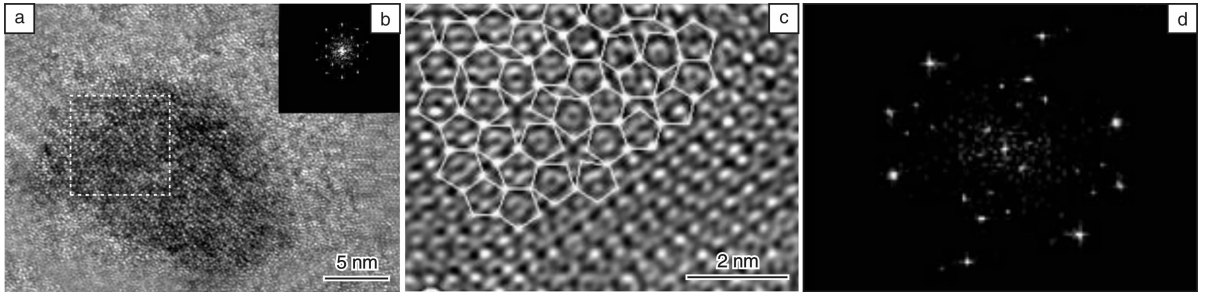


图 14 $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ 金属玻璃在 615 K 保温 15 min 后析出的少量的二十面体准晶相：(a) HRTEM 像，(b) 为(a)中方形选区的 FFT 谱，(c) 为(a)中方形选区的 IFT 像，(d) 沿二十面体准晶二次轴入射的衍射斑点^[48]

Fig. 14 (a) HRTEM image of an I-phase precipitated from the $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ metallic glass annealed at 615 K for 15 min; (b) FFT pattern of the selected square area in (a), showing the five-fold symmetry; (c) IFT image of the selected area (enclosed by the square) in (a), the white line plot is the result of linking the bright points and shows the five-fold symmetries of arrangement of the atomic units in the high symmetrical I-phase; and (d) FFT pattern of the I-phase, showing two-fold zone axes^[48]

各种准有序结构，及从非晶态到晶态的原子有序化过程。他们的研究表明，纳米晶化过程中首先是形成两种准有序的过渡结构，即一维周期性(1D)和二维周期性(2D)的准有序结构，最后才由这些准有序结构转变为 3D 纳米晶。在此基础上，他们提出一种新的大过冷度条件下金属玻璃纳米晶化的原子机制，即在纳米晶化过程中从原子团簇生长到 3D 纳米晶体的原子移动机制。这种机制的主要思想可总结如下：在金属玻璃的纳米晶化过程中，从非晶态到 3D 纳米晶体的原子移动从本质上来说，是原子相对位置的调整，而不需要原子的长程扩散。纳米晶化的基本步骤是原子沿着密排方向调

整位置而形成 2D 密排有序面。从有序原子团簇长大到纳米晶的原子结构演化顺序为：首先形成具有 1D 周期性的准有序结构，然后形成 2D 周期性有序排列，最后形成 3D 周期性的纳米晶。而且这 3 个步骤是同时进行的。

图 15 是 Vit1 块体金属玻璃在纳米晶形成过程中有序原子结构演化的高分辨透射电镜(HRTEM)照片^[62]。图 15a 和图 15e 分别显示了典型的含缺陷有序原子团簇(IOP)的 HRTEM 像和相应的衍射花样。尽管可以看到 1~2 nm 的 IOP 结构(图 15a 中圆形和长方形区域)，但是在其相应的 FFT 谱(图 15e)中没有明显的衍射点，表

明在此 $3.46 \text{ nm} \times 3.46 \text{ nm}$ 区域内, 整个原子构型仍然是无序的。图 15b 和图 15f 分别显示在 $2 \sim 4 \text{ nm}$ 尺度开始形成的原子有序排列及其相应的 FFT 衍射花样。从图 15b 可以看出, 原子开始调整各自的位置, 沿着图 15b 所示的方向(对应 fcc-Zr₂Ni 晶格的密排方向)形成原子串或原子列。同时, 在其衍射花样上只显示沿一个方向的两个明锐的斑点(图 15f), 表明这种原子构型的 1D 周期性, 周期性方向(两个衍射点的连线)垂直于由原子列形成的准有序平面。这种具有 1D 周期性的准有序平面在蛋白质的结晶过程中也被报道, 并被认为是结晶形核和长大的基本步骤^[65]。图 15c 和图 15g 显示了 1D 周期性结构继续向有序化发展的基本特征, 被称之为 2D 周期性有序结构。在这个阶段, 原子同时沿着两个密排方向(如图 15c 所示)调整它们的位置以形成更有序

的结构。图 15c 中两个方向的夹角为 60° , 对应于 fcc-Zr₂Ni 晶格的密排方向 $\langle 110 \rangle$ 之间的夹角。与 1D 周期性结构的衍射花样类似, 这种准有序结构的衍射花样上显示 4 个明锐的衍射斑点(如图 15g 所示)。4 个衍射点的两条对角线分别垂直于两个有序方向, 证实了这种原子构型的 2D 周期性。最后, 通过原子进一步调整位置形成具有 3D 周期性的有序排列(图 15d)。它的衍射花样(图 15h)显示入射束沿着 fcc 晶格的 $\langle 011 \rangle$ 晶带轴的衍射斑点特征。图 15d 中测量两个原子面之间的夹角为 70.5° , 对应于 fcc 晶格中两个 (111) 晶面之间的夹角。此时, 在纳米晶和非晶基体之间出现了明显的界面(如图 15d 虚线所示)。在 Zr₆₅Ni₂₅Ti₁₀ 金属玻璃的纳米晶化过程中也观察到了相似的结果^[66], 表明上述从有序原子团簇长大到纳米晶过程中原子结构的演化规律具有普遍性。

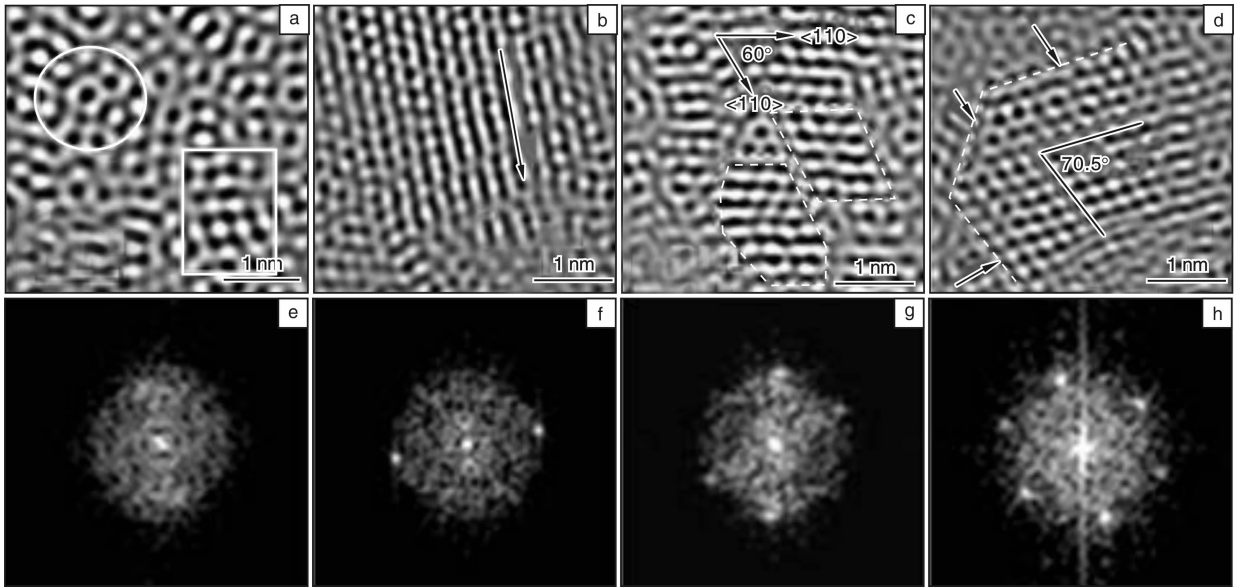


图 15 在 Vit1 块体金属玻璃纳米晶化过程中观察到的典型局域有序原子结构: (a) 含有 IOP 结构的非晶区, (b) 1D 周期性有序排列, (c) 2D 周期性有序排列, (d) 3D 纳米晶体, (e) ~ (h) 分别为(a) ~ (d) 相应的 FFT 图谱^[62]

Fig. 15 Typical localized atomic orderings observed during nanocrystallization of metallic glasses: (a), (b), (c) and (d) are the atomic configuration for an amorphous region with ordered clusters, 1D-type ordering, 2D-type packing and a 3D crystal, respectively; (e), (f), (g) and (h) are the corresponding FFT diffraction patterns^[62]

分子动力学(MD)模拟结果证实了上述实验观察^[66-67]。图 16 为 MD 模拟非晶 Ni 在 400 K ($T_g = 530 \text{ K}$) 等温退火时势能和体积随时间的变化曲线(图 16a)及相应的原子构型(图 16b, c)。从图 16a 可见, 势能和体积随时间延长呈现降低的趋势且出现 3 个台阶, 即: S1, S2 和 S3。它们对应的时间区间分别为: $160 \sim 210 \text{ ps}$ 、 $235 \sim 320 \text{ ps}$ 、 $340 \sim 1\,000 \text{ ps}$ 。势能随时间的延长而降低, 表明模拟体系结构逐渐趋向稳定和有序, S1, S2, S3 3 个平台的出现表明 3 种不同有序度的结构状态。对原子结构的进一步分析发现, S1 和 S2 阶段分别对应形成 1D(图 16b)和 2D

(图 16c)结构, 而 S3 阶段对应最终形成的 3D 纳米晶。为了进一步研究原子在 XX , YY , ZZ 方向上的运动情况, 作者等计算了原子均方位移(MSD)在 XX , YY , ZZ 方向的 3 个分量随时间变化趋势(见图 17)。由图 17 可见, 3 个分量随时间变化也出现了 3 个平台: S1, S2, S3。在 150 ps 以前, 原子在各方向上的运动行为几乎是一致的, 而 150 ps 以后 XX 方向运动明显小于 YY 与 ZZ 方向上的运动, 意味着原子在 X 方向上运动得更慢, 而在 Y 和 Z 方向上的运动则基本同步, 表明原子更倾向于在一个平面内运动而不是在三维空间内随机运动, 从而导致了晶化过程中 1D 周期性结构和

2D 周期性结构的出现。

此外, Liu 等人^[62, 68]的研究还表明, 上述大过冷度条件下金属玻璃纳米晶化的微观机制, 即: 由长程无序

结构→一维周期性(1D)结构→二维周期性(2D)结构→3D 纳米晶的原子有序化机制, 也适用于解释大过冷度条件下液态金属的结晶行为。

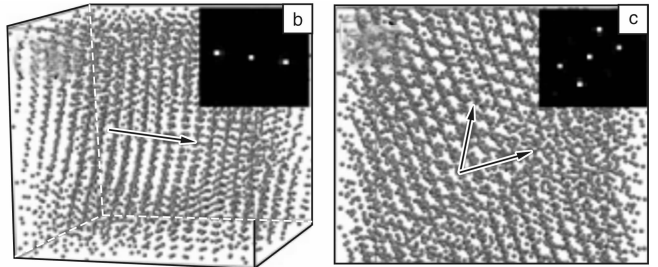
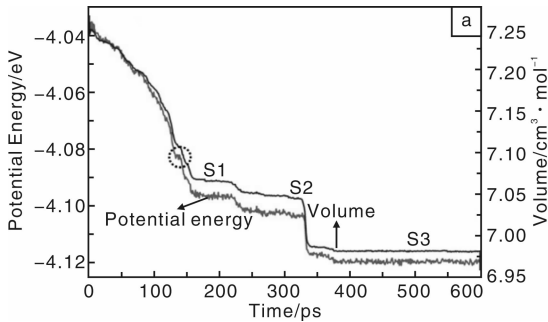


图 16 分子动力学模拟非晶 Ni 在 400 K 等温退火的结果: (a) 势能和体积随时间的变化曲线, (b) 和 (c) 分别对应于 (a) 中所标的 S1 和 S2 阶段的原子构型。由图中可见 S1 和 S2 阶段分别对应形成 1D 和 2D 准有序原子结构的原子有序化过程^[66]

Fig. 16 The MD simulated potential energy and volume evolution with annealing time when the amorphous Ni was annealed at 400 K: (a) potential energy and volume variation with annealing time; (b) and (c) are the atomic configurations corresponding to S1 and S2 stages marked in (a), respectively. The circle in (a) points out the relaxed amorphous state, the arrows in (b) and (c) illustrate the periodic directions, the insets on the upper right corner of (b) and (c) are their corresponding FFT patterns^[66]

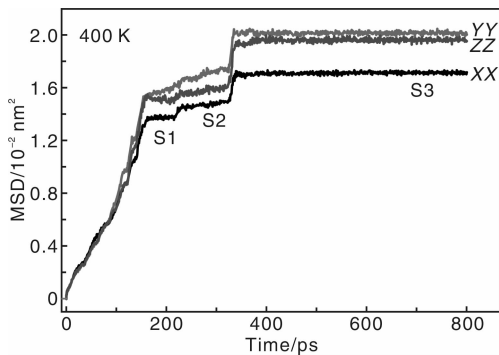


图 17 MD 模拟非晶 Ni 在 400 K 等温晶化过程中均方位移在 XX, YY, ZZ 方向分量随时间变化

Fig. 17 The MD simulated MSD evolution with annealing time when the amorphous Ni was annealed at 400 K

4 结 语

金属玻璃的纳米晶化是一种热力学上的固态相变, 是金属玻璃研究中的一个重要组成部分。理论上, 金属玻璃纳米晶化初期出现的超高形核率 ($10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$) 是对经典形核理论的一个挑战; 应用上, 这种相转变有望成为一种制备块体纳米材料的新方法。研究金属玻璃纳米晶化的微观机制, 不仅有助于理解这种相变的本质, 丰富相变理论; 而且有助于利用这种相变开发性能优异的新材料。

目前, 人们在研究金属玻璃纳米晶化机制方面作了大量的探索性工作, 并提出了各种理论来解释金属玻璃纳米晶化行为。目前看来, 这些理论都可以在不同程度上解释一些实验现象, 但都存在一定的局限

性。这主要是来源于以下两方面的原因: ①金属玻璃发生纳米晶化的方法很多, 不同工艺条件下发生纳米晶化的机理可能不同^[69]; ②金属玻璃的成分复杂, 合金组元之间复杂的化学交互作用很难在理论模型中完整地考虑进去。

为了进一步理解这种相变的微观机制, 研究者还有大量的工作需要去做, 尤其要重点关注以下几个问题: ①纳米晶化初期高形核率的本质是什么? ②大过冷度条件下的纳米晶化是否需要形核? ③不同工艺条件下纳米晶化微观机制的关联; ④纳米晶化过程的原子运动机制; ⑤纳米晶化过程形成的各种准有序结构的表征; ⑥大过冷度条件下原子结构的时空演变规律; ⑦计算机模拟技术和先进实验表征手段的发展。相信通过上述研究, 将对金属玻璃的纳米晶化机制有更全面、更深入地认识。

致谢 感谢陈国良教授、吕昭平教授、惠希东教授、C. T. Liu 教授、姚可夫教授、叶丰教授、侯怀宇教授、王辉博士、吴渊博士、李峰博士等各位老师和合作者长期的支持和关心。

参考文献 References

[1] Inoue A, Takeuchi A. Recent Development and Application Products of Bulk Glassy Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2 243 – 2 267.

[2] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk Metallic Glasses [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, 44: 45 – 89.

[3] Johnson W L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and

- Technology [J]. *MRS Bulletin*, 1999, 24: 42–56.
- [4] Greer A L. Metallic Glasses [J]. *Science*, 1995, 267: 1 947–1 953.
- [5] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-Based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64: 6 044–6 046.
- [6] Fan C, Louzguine D V, Li C, *et al.* Nanocrystalline Composites with High Strength Obtained in Zr-Ti-Ni-Cu-Al Bulk Amorphous Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75: 340–342.
- [7] Lu K. Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solids; Nanocrystallization, Structure, and Properties [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1996, 16: 161–221.
- [8] Liu X J, Hui X D, Chen G L, *et al.* In Situ Synchrotron SAXS Study of Nanocrystallization in $Zr_{65}Ni_{25}Ti_{10}$ Metallic Glass [J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 10–15.
- [9] Chen H, He Y, Shiflet G J, *et al.* Deformation-Induced Nanocrystal Formation in Shear Bands of Amorphous Alloys [J]. *Nature*, 1994, 367: 541–543.
- [10] Kim J J, Choi Y, Suresh S, *et al.* Nanocrystallization during Nanoindentation of a Bulk Amorphous Metal Alloy at Room Temperature [J]. *Science*, 2002, 295: 654–657.
- [11] Nagase T, Nakamura M, Umakoshi Y. Electron Irradiation Induced Nano-Crystallization in $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ Amorphous Alloy and $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ Metallic Glass [J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 211–224.
- [12] Wang W H, He D W, Zhao D Q, *et al.* Nanocrystallization of ZrTiCuNiBeC Bulk Metallic Glass under High Pressure [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75: 2 770–2 772.
- [13] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, *et al.* Long-Range Topological Order in Metallic Glass [J]. *Science*, 2011, 332: 1 404–1 406.
- [14] Lai Z H, Conrad H, Teng G Q, *et al.* Nanocrystallization of Amorphous Fe-Si-B Alloys Using High Current Density Electropulsing [J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2000, 287: 238–247.
- [15] Qiu S B, Yao K F. Crystallization Behavior of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass under the Action of High-Density Pulsing Current [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354: 3 520–3 524.
- [16] Köster U, Weiss P. Crystallization and Decomposition of Amorphous Silicon-Aluminium Films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975, 17: 359–368.
- [17] Christian J W. *Theory of Transformation in Metals and Alloys* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [18] Bian Zan(边赞). *Research on Bulk Amorphous Materials* (大体积非晶材料的研究) [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001.
- [19] Kelton K F. A New Model for Nucleation in Bulk Metallic Glasses [J]. *Taylor & Francis*, 1998, 77: 337–344.
- [20] Kelton K F. Time-Dependent Nucleation in Partitioning Transformations [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1 967–1 980.
- [21] Russell K C. Linked Flux Analysis of Nucleation in Condensed Phases [J]. *Acta Metallurgica*, 1968, 16: 761–769.
- [22] Hirata A, Guan P, Fujita T, *et al.* Direct Observation of Local Atomic Order in a Metallic Glass [J]. *Nat Mater*, 2010, 10: 28–33.
- [23] Hui X, Fang H Z, Chen G L, *et al.* Atomic Structure of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 376–391.
- [24] Liu X J, Chen G L, Hui X, *et al.* Ordered Clusters and Free Volume in a Zr-Ni Metallic Glass [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 011 911–011 913.
- [25] Liu X J, Hui X D, Hou H Y, *et al.* Chemical Short-Range Order in Zr_2Ni Amorphous Alloy [J]. *Physics Letters A*, 2008, 372: 3 313–3 317.
- [26] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, *et al.* Atomic Packing and Short-to-Medium-Range Order in Metallic Glasses [J]. *Nature*, 2006, 439: 419–425.
- [27] Hirata A, Kang L J, Fujita T, *et al.* Geometric Frustration of Icosahedron in Metallic Glasses [J]. *Science*, 2013, 341: 376–379.
- [28] Kelton K F, Croat T K, Gangopadhyay A K, *et al.* Mechanisms for Nanocrystal Formation in Metallic Glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317: 71–77.
- [29] Liu C T, Chisholm M F, Miller M K. Oxygen Impurity and Microalloying Effect in a Zr-Based Bulk Metallic Glass Alloy [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 1 105–1 112.
- [30] Wang W H, Wei Q, Friedrich S. Microstructure, Decomposition, and Crystallization in $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Bulk Metallic Glass [J]. *Physical Review B*, 1998, 57: 8 211–8 217.
- [31] Antonowicz J, Kędzierski M, Jezierska E, *et al.* Small-Angle X-Ray Scattering from Phase-Separating Amorphous Metallic Alloys Undergoing Nanocrystallization [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483: 116–119.
- [32] Schneider S, Thiyagarajan P, Johnson W L. Formation of Nanocrystals Based on Decomposition in the Amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ Alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68: 493–495.
- [33] Wang Y B, Yang H W, Sun B B, *et al.* Evidence of Phase Separation Correlated with Nanocrystallization in $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ Metallic Glass [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 469–472.
- [34] Löffler J F, Johnson W L. Model for Decomposition and Nanocrystallization of Deeply Undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76: 3 394–3 396.
- [35] Löffler J F, Johnson W L. Model for Decomposition and Crystallization of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys Near the Glass Transition [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304–306: 670–673.
- [36] Antonowicz J, Yavari A R, Botta W J, *et al.* Phase Separation and Nanocrystallization in $Al_{92}Sm_8$ Metallic Glass [J]. *Philosophical Magazine*, 2006, 86: 4 235–4 242.

- [37] Chen H S. Glass Temperature, Formation and Stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based Glasses [J]. *Materials Science and Engineering*, 1976, 23: 151 – 154.
- [38] Kim D H, Kim W T, Park E S, *et al.* Phase Separation in Metallic Glasses [J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58: 1 103 – 1 172.
- [39] Mattern N, Vainio U, Park J M, *et al.* Phase Separation in $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47-x}\text{Al}_7\text{Gd}_x$ Metallic Glasses [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, Supplement 1: S23 – S26.
- [40] Ren Y L, Zhu R L, Sun J, *et al.* Phase Separation and Plastic Deformation in an Mg-Based Bulk Metallic Glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 493: L42 – L46.
- [41] Park E S, Kim D H. Phase Separation and Enhancement of Plasticity in Cu-Zr-Al-Y Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 2 597 – 2 604.
- [42] Oh J C, Ohkubo T, Kim Y C, *et al.* Phase Separation in $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ Bulk Metallic Glass [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 165 – 169.
- [43] Park B J, Chang H J, Kim D H, *et al.* Phase Separating Bulk Metallic Glass; A Hierarchical Composite [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96: 245 503.
- [44] Busch R, Schneider S, Peker A, *et al.* Decomposition and Primary Crystallization in Undercooled $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ Melts [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67: 1 544 – 1 546.
- [45] Löffler J F, Thiyagarajan P, Johnson W L. Concentration and Temperature Dependence of Decomposition in Supercooled Liquid Alloys [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2000, 33: 500 – 503.
- [46] Porod G. The Small-Angle X-Ray Scattering from Densely Packed Colloidal Systems [J]. *Kolloid Z Z Polym*, 1951, 124: 83 – 114.
- [47] Boer de, Boom F R, Mattens R, *et al.* *Cohesion in Metals* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [48] Liu X J, Chen G L, Liu C T. Correlation between Primary Phases and Atomic Clusters in a Zr-Based Metallic Glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108: 123 516 – 5.
- [49] Wang X L, Almer J, Liu C T, *et al.* In Situ Synchrotron Study of Phase Transformation Behaviors in Bulk Metallic Glass by Simultaneous Diffraction and Small Angle Scattering [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 265 501.
- [50] Lu K, Wang J T. Crystal Growth during Crystallization of Amorphous Alloys [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1989, 94: 448 – 454.
- [51] Lu K, Sui M L, Wang J T. A Micromechanism for Crystallization of Amorphous Alloys II. Bulk Crystallization Process [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 113: 242 – 250.
- [52] Lu K, Wang J T. A Micromechanism for Crystallization of Amorphous Alloys I. an In Situ TEM Observation [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 112: 525 – 530.
- [53] Lu Ke (卢柯), Wang Jingtian (王景唐). 非晶态合金晶化过程的一个新微观机制 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1991, 27: 115 – 120.
- [54] Lu Ke (卢柯). 非晶态合金向纳米晶体的相转变 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1994, 30: B1 – B21.
- [55] Turnbull D. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20: 411 – 424.
- [56] Liu Xiongjun (刘雄军). *Glass Formation, Atomic Structures and Atomistic Mechanism for Nanocrystallization of Zr-Based Metallic Glasses* (Zr基金属玻璃的形成、原子结构及晶化微观机制研究) [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2008.
- [57] Gránády L. Diffuse Interface Model of Crystal Nucleation [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 219: 49 – 56.
- [58] Gránády L, Iglói F. Comparison of Experiments and Modern Theories of Crystal Nucleation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107: 3 634 – 3 644.
- [59] Bagdassarian C K, Oxtoby D W. Crystal Nucleation and Growth from the Undercooled Liquid; A Nonclassical Piecewise Parabolic Free-Energy Model [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 100: 2 139 – 2 148.
- [60] Assadi H, Schroers J. Crystal Nucleation in Deeply Undercooled Melts of Bulk Metallic Glass Forming Systems [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 89 – 100.
- [61] Chen Guoliang (陈国良), Yao Kefu (姚可夫), Kou Hongchao (寇宏超), *et al.* 非经典结晶理论和液态多组元化学短程序问题 [J]. *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 2003, 13(10): 1 022 – 1 030.
- [62] Liu X J, Chen G L, Hou H Y, *et al.* Atomistic Mechanism for Nanocrystallization of Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2 760 – 2 769.
- [63] Hui X D, Liu X J, Gao R, *et al.* Atomic Structures of Zr-Based Metallic Glasses [J]. *Science in China Series G-Physics Mechanics & Astronomy*, 2008, 51: 400 – 413.
- [64] Liu X J, Chen G L, Hui X D, *et al.* Growth Mechanism from Nano-Ordered Clusters to Nanocrystals in a Deeply Undercooled Melt of Zr-Ni-Ti Metallic Glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102: 063 515.
- [65] Yau S T, Vekilov P G. Quasi-Planar Nucleus Structure in Apoferritin Crystallization [J]. *Nature*, 2000, 406: 494 – 497.
- [66] Liu X J, Chen G L, Li F, *et al.* Evolution of Atomic Ordering in Metallic Glasses [J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 2 333 – 2 337.
- [67] Li F, Liu X J, Hou H Y, *et al.* Atomic-Scale Structural Evolution from Disorder to Order in an Amorphous Metal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110: 123 508.
- [68] Li F, Liu X J, Hou H Y, *et al.* Atomistic Structural Evolution with Cooling Rates during the Solidification of Liquid Nickel [J]. *Intermetallics*, 2011, 19: 630 – 635.
- [69] Wu Wenfei (吴文飞), Yao Kefu (姚可夫). 非晶合金纳米晶化的研究进展 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2005, 34: 505 – 509.