

CÁC MÔ HÌNH CẤU TRÚC CỦA THỦY TINH KIM LOẠI

NGUYỄN THỊ NGỌC NỮ^{1*}, TRẦN VĂN LƯỢNG²

¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

²Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: nguyenthingocnu@iuh.edu.vn

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v73i1.5165>

Tóm tắt. Bài báo này trình bày về một số mô hình cấu trúc phổ biến đã được xây dựng ở thủy tinh kim loại: mô hình vi tinh thể, mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên, mô hình hóa học lập thể, mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng và mô hình cụm liên kết chặt chẽ. Mô hình vi tinh thể được xem là không phù hợp để mô tả cấu trúc của thủy tinh kim loại. Mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên chỉ giải thích thỏa đáng các thủy tinh kim loại với thành phần là những nguyên tử có kích thước tương đương nhau và có trật tự hóa học gần không đáng kể. Mô hình hóa học lập thể mô tả được một số thủy tinh kim loại hai thành phần dạng kim loại-phi kim loại. Cả mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng và mô hình cụm liên kết chặt chẽ đều có thể mô tả một số hệ đa thành phần và đều có tiềm năng phát triển để giải thích cấu trúc và tính chất của thủy tinh kim loại một cách toàn diện hơn.

Từ khóa. Thủy tinh kim loại, thủy tinh hóa, mô hình, cấu trúc, vô định hình.

1 MỞ ĐẦU

Vật liệu vô định hình là tên gọi chung của tất cả các vật liệu trong đó các nguyên tử phân bố một cách ngẫu nhiên tương tự như chất lỏng, thủy tinh. Nếu thành phần chính của vật liệu vô định hình là kim loại thì chúng được gọi là kim loại vô định hình. Có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo kim loại vô định hình, nếu các kim loại vô định hình được chế tạo bằng cách làm nguội nhanh hợp kim nóng chảy thì chúng được gọi là thủy tinh kim loại (metallic glasses) (Debenedetti & Stillingeret, 2001; Langer, 2007; Suryanarayana & Inoue, 2012).

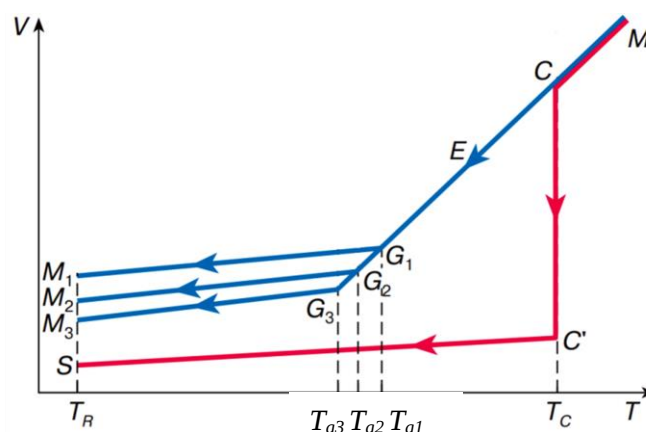
Các nghiên cứu cho thấy thủy tinh kim loại có nhiều tính chất vượt trội hơn so với các vật liệu khác (Eckert et al., 2007; Trexler et al., 2010; Yang et al., 2014; Yiu et al., 2020; Lebrun et al., 2024). Chúng bền gấp đôi thép, có khả năng chống mài mòn tốt hơn, cứng hơn gốm sứ nhưng vẫn có độ đàn hồi cao hơn (Loffler, 2003; Telford, 2004; Zhao & Zhang, 2016). Không những vậy, một số thủy tinh kim loại còn thể hiện độ dẻo rất cao (Ashby & Greer, 2006; Yang et al., 2014). Bên cạnh đó, thủy tinh kim loại nền Fe còn có những ưu điểm về từ tính như độ từ thẩm cao và hao hụt năng lượng thấp (Chakri et al., 2014; Han et al., 2016), thủy tinh kim loại nền Mg và Zn có độ thích ứng sinh học cao và không gây dị ứng (Kazuhiro, 2016)... Với những tính chất ưu việt này, thủy tinh kim loại hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y học, công nghệ không gian, công nghiệp điện tử, công nghiệp ô tô... (Salimon et al., 2004; Muhammad et al., 2018; Gao et al., 2022). Tuy nhiên, hiện nay chúng vẫn chưa được sử dụng rộng rãi vì những hạn chế về mặt công nghệ trong khả năng chế tạo ở kích thước lớn và các hợp kim có thể tạo thành thủy tinh kim loại dạng khối thường có giá thành chưa phù hợp. Thử nghiệm đầu tiên chế tạo thành công thủy tinh kim loại được thực hiện bởi Duwez và cộng sự năm vào năm 1960 với hợp kim Au-Si, ban đầu, họ chỉ thu được thủy tinh kim loại dưới dạng những mảnh vụn diện tích 0,2 mm², bề dày khoảng 10 μm (Klement et al., 1960). Theo thời gian, nhờ vào sự hiểu biết rõ hơn các nhân tố giúp ích cho quá trình thủy tinh hóa, kích thước của thủy tinh kim loại dần dần được cải thiện. Mặc dù vậy, kích thước lớn nhất hiện nay cũng chỉ là những khối trụ đường kính 80 mm, chiều dài khoảng 85 mm được chế tạo thành công từ hợp kim nền Pd (Lebrun et al., 2024).

Tùy vào thành phần, thủy tinh kim loại có thể có những tính chất điện, từ, hóa học... khác nhau, nhưng chúng đều có đặc điểm chung là có tính chất cơ học vượt trội so với kim loại tinh thể cùng thành phần. Những tính chất cơ học khác biệt này xuất phát từ cấu trúc vô định hình trong phân bố nguyên tử. Tuy nhiên, do thủy tinh kim loại ở trạng thái cân bằng không bền nên dưới tác dụng nhiệt cấu trúc của chúng dễ dàng thay đổi đến trạng thái bền vững hơn, kéo theo các thay đổi tính chất, đặc biệt là tính chất cơ học (Chen, 1978; Lambson et al., 1986; Schuh et al., 2007). Đây cũng là một trong những lý do làm hạn chế khả năng ứng dụng của thủy tinh kim loại.

Ở bài báo này, thông qua việc tìm hiểu về động học quá trình thủy tinh hóa và phương pháp nghiên cứu thực nghiệm cấu trúc của thủy tinh hóa kim loại, trên cơ sở nghiên cứu, tổng hợp các tài liệu tham khảo, tác giả sẽ trình bày tổng quan về một số mô hình cấu trúc vô định hình phổ biến đã được xây dựng, đánh giá khả năng áp dụng cũng như giới hạn của từng mô hình trong việc nghiên cứu cấu trúc và tính chất của thủy tinh kim loại. Việc nghiên cứu cấu trúc vô định hình trong phân bố nguyên tử là một trong những cơ sở để khám phá ra phương pháp chế tạo thủy tinh kim loại với kích thước lớn hơn. Đây cũng là cơ sở để phát hiện những hợp kim có khả năng tạo thành thủy tinh kim loại với giá thành phù hợp hơn. Nghiên cứu cấu trúc phân bố nguyên tử cũng góp phần tìm ra biện pháp khắc phục sự thay đổi cấu trúc của chúng nhằm duy trì sự phân bố bất trật tự, đồng nghĩa với việc duy trì các tính chất ưu việt và mở rộng phạm vi ứng dụng của thủy tinh kim loại.

2 ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH HÌNH THÀNH THỦY TINH KIM LOẠI

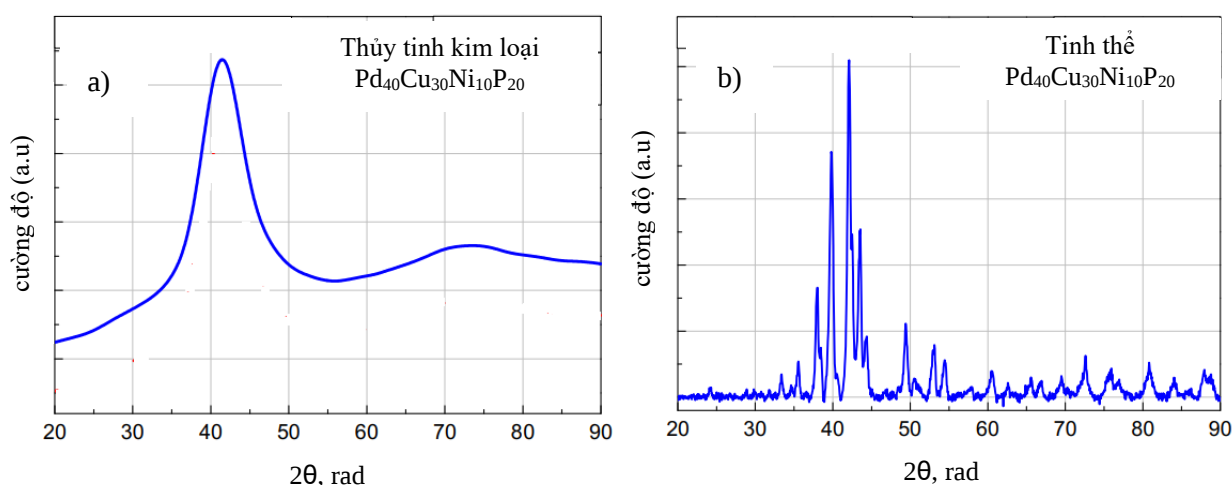
Thủy tinh kim loại được chế tạo bằng phương pháp làm nguội nhanh hợp kim nóng chảy với tốc độ cao, động học làm nguội có thể phân tích dựa vào sự phụ thuộc của thể tích riêng V vào nhiệt độ T như trên hình 1 (Khonik, 2001). Giả sử ban đầu hợp kim nóng chảy có nhiệt độ $T > T_c$, với T_c là nhiệt độ kết tinh. Khi được làm nguội, thể tích riêng của hợp kim nóng chảy bắt đầu giảm chậm (đường MC). Tham số quan trọng trong trường hợp này là tốc độ làm nguội $\dot{T} (\partial T / \partial t)$. Tùy thuộc vào $\dot{T}$ mà sự thay đổi của thể tích riêng có thể diễn ra theo hai khuynh hướng khác nhau. Nếu quá trình làm nguội diễn ra với tốc độ $\dot{T}$ nhỏ hơn tốc độ làm nguội tới hạn $\dot{T}_K$ đặc trưng cho hợp kim nóng chảy tương ứng thì ở nhiệt độ $T = T_c$ sẽ diễn ra quá trình kết tinh hóa, thể tích riêng đột ngột giảm mạnh (đường CC'). Khi tinh thể tiếp tục được làm nguội thì thể tích riêng sẽ tiếp tục giảm chậm (đường $C'S$) và ở nhiệt độ phòng T_R sẽ thu được kim loại tinh thể với thể tích riêng tương ứng với điểm S . Nếu quá trình làm nguội diễn ra với tốc độ lớn hơn tốc độ làm nguội tới hạn ($\dot{T} > \dot{T}_K$) thì sự kết tinh ở nhiệt độ $T = T_c$ không diễn ra. Hợp kim nóng chảy sẽ chuyển sang trạng thái lỏng siêu lạnh - thể tích riêng của nó giảm nhanh theo sự giảm nhiệt độ (đường CE). Cấu trúc của hợp kim lỏng siêu lạnh sẽ kịp thay đổi theo sự giảm nhiệt độ: mỗi một nhiệt độ có cấu trúc tương ứng của nó. Trạng thái này được gọi là trạng thái giả bền, một mặt thì cấu trúc của hợp kim lỏng siêu lạnh cân bằng với nhiệt độ, mặt khác cân bằng này là không bền, bởi vì nếu dừng quá trình làm lạnh lại thì hợp kim nóng chảy sẽ kết tinh. Sự giảm nhanh của thể tích riêng trong quá trình làm nguội dẫn đến sự giảm đáng kể tính linh động của nguyên tử. Khi thể tích riêng giảm đến giá trị nhất định, cấu trúc sẽ không kịp thay đổi theo sự giảm nhiệt độ, vật liệu sẽ đông cứng cấu hình, hay nói cách khác, vật liệu sẽ bị thủy tinh hóa. Nhiệt độ xảy ra hiện tượng này được gọi là nhiệt độ thủy tinh hóa. Điểm thủy tinh hóa trên hình 1 được kí hiệu là điểm G_1 , còn nhiệt độ thủy tinh hóa là T_{g1} . Sự giảm nhiệt độ tiếp theo sẽ dẫn đến sự giảm tương đối chậm của thể tích riêng, do vậy ở nhiệt độ phòng T_R sẽ thu được thủy tinh kim loại với thể tích riêng tương ứng với điểm M_1 . Nếu hợp kim nóng chảy được làm nguội với tốc độ $\dot{T}_2 < \dot{T}_1$ thì sự thủy tinh hóa sẽ xảy ra ở nhiệt độ $T_{g2} < T_{g1}$. Quá trình làm nguội xảy ra tương ứng với đường cong $MCEG_2M_2$ và ở nhiệt độ phòng sẽ nhận được thủy tinh kim loại với thể tích riêng nhỏ hơn - tương ứng điểm M_2 . Nếu tiếp tục giảm tốc độ làm nguội thì thể tích riêng của thủy tinh kim loại nhận được ở nhiệt độ phòng lại tiếp tục giảm. Có thể thấy, khi thay đổi tốc độ làm nguội thì trạng thái cấu trúc của thủy tinh kim loại nhận được sẽ thay đổi, dẫn đến tính chất thay đổi.



Hình 1: Minh họa động học kết tinh và thủy tinh hóa của hợp kim nóng chảy, tương ứng với những tốc độ làm nguội khác nhau thông qua ví dụ về sự phụ thuộc của thể tích riêng vào nhiệt độ (Khonik [Хоник], 2001).

3 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM CẤU TRÚC CỦA THỦY TINH KIM LOẠI

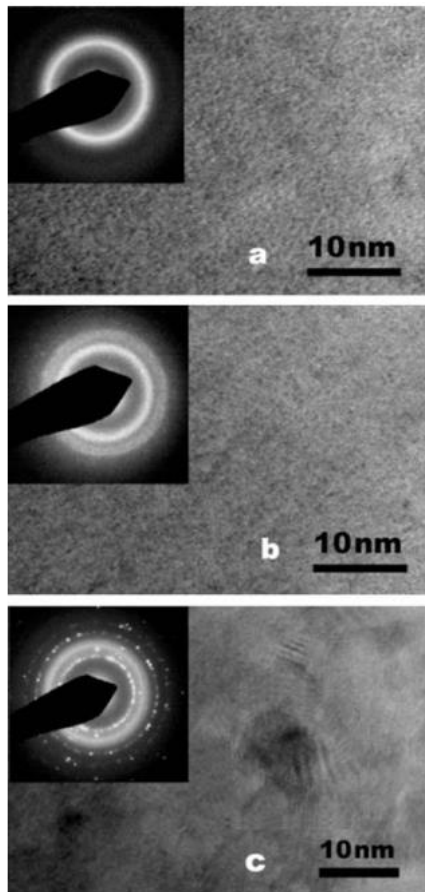
Nếu nhìn bề ngoài, thủy tinh kim loại hầu như không khác gì so với kim loại tinh thể có cùng thành phần hóa học. Để nhận dạng cấu trúc phi tinh thể chúng ta có thể sử dụng các phương pháp phân tích cấu trúc như phương pháp nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ điện tử và nhiễu xạ neutron. Bên cạnh đó còn có một số phương pháp tương đối mới như phương pháp phổ Mossbauer và các phương pháp phổ hấp thụ tia X ... Trong hầu hết các trường hợp, việc sử dụng các phương pháp này đối với thủy tinh kim loại và kim loại tinh thể sẽ nhận được các kết quả khác biệt đáng kể, cho phép nhận dạng trạng thái phi tinh thể và thu thập thông tin về cấu trúc của chúng. Sau đây là các kết quả chính thường đạt được thông qua hai phương pháp phổ biến là nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ điện tử.



Hình 2: Hình ảnh nhiễu xạ tia X của thủy tinh kim loại $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (a) và kim loại tinh thể tương ứng (b) (Makarov [Макаров], 2014).

Hình ảnh đặc trưng về nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction - XRD) của thủy tinh kim loại và kim loại tinh thể cùng thành phần được thể hiện trong hình 2 (Makarov, 2014). Phổ nhiễu xạ được đo đối với thủy tinh kim loại $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ở trạng thái ban đầu (chưa qua xử lý nhiệt) và sau khi được nung nóng với tốc độ 5 K/min đến nhiệt độ 773 K và giữ đẳng nhiệt trong 300 s. Phổ nhiễu xạ tia X của thủy tinh kim loại khi chưa qua xử lý nhiệt rất đơn giản (Hình 2a): chúng ta có thể quan sát thấy hai cực đại cường độ phản xạ không rõ nét, thể hiện tính trật tự gần và không tồn tại mạng tinh thể ở thủy tinh kim loại. Vị trí góc ứng với cường

độ nhiễu xạ cực đại cung cấp thông tin về khoảng cách trung bình của nguyên tử. Với tốc độ nung nóng 5 K/min, thủy tinh kim loại $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ có nhiệt độ thủy tinh hóa T_g là 559 K (Bobrov et al., 2006; Nu et al., 2009) và nhiệt độ kết tinh T_c là 628 K (Makarov, 2014). Xử lý nhiệt ở nhiệt độ 773 K (vượt quá nhiệt độ kết tinh T_c) dẫn đến sự thay đổi cơ bản trong hình ảnh nhiễu xạ (Hình 2b): thay vì các gờ cường độ mờ, chúng ta quan sát thấy các đỉnh nhọn sắc nét và rõ ràng, thể hiện tính trật tự xa, nguyên tử sắp xếp theo một mô hình tuần hoàn và có trật tự trong không gian, nghĩa là các mẫu kim loại tương ứng đã kết tinh. Hình 3a-3c mô tả sự thay đổi cấu trúc của thủy tinh kim loại $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$ sau khi được chiếu xạ electron 200 keV trong (a) 0 phút, (b) 15 phút và (c) 30 phút. Các hình lồng vào là các mẫu nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (Selected Area Diffraction - SAD) cho các hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy - TEM) tương ứng. Cả hình ảnh SAD và TEM trong hình 3a đều cho thấy tính vô định hình trong cấu trúc của thủy tinh kim loại, các nguyên tử sắp xếp không đều đặn và hình ảnh nhiễu xạ điện tử thể hiện một số các vòng halo phân tán. Sau khi được chiếu xạ electron trong 15 phút, ở mẫu SAD trong hình 3b bắt đầu cho thấy các chấm nhiễu xạ màu trắng, thể hiện sự hình thành của các nano tinh thể. Tuy nhiên, ở giai đoạn này kích thước của các nano tinh thể còn rất nhỏ dưới giới hạn phát hiện của TEM. Sau khi được chiếu xạ electron trong 30 phút, các nano tinh thể được hình thành trong hình ảnh TEM trên hình 3c, còn mẫu SAD tương ứng cho thấy các điểm sáng sắc nét và những đường tròn rõ ràng.

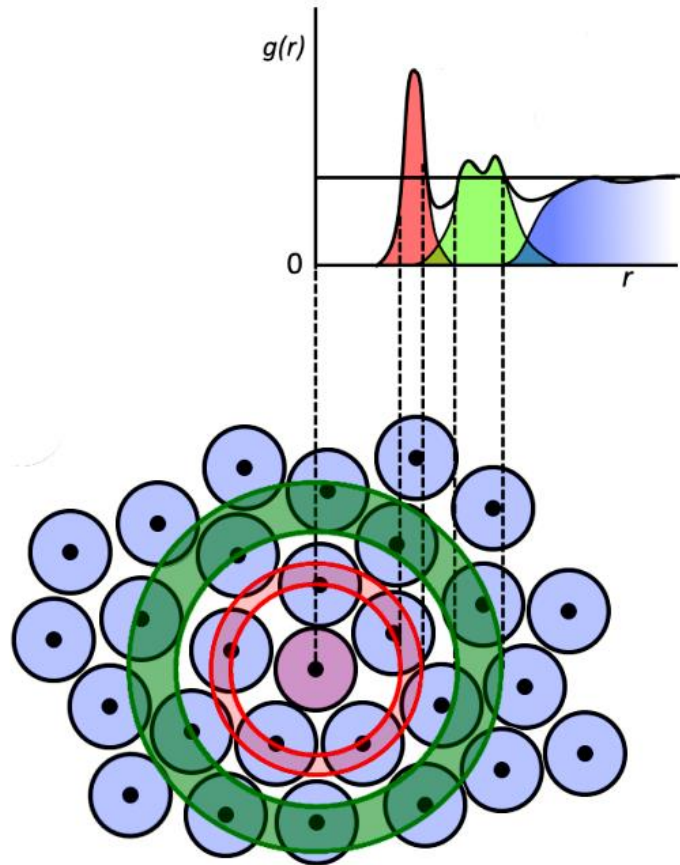


Hình 3: Hình ảnh TEM và nhiễu xạ SAD tương ứng của thủy tinh kim loại $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$ sau khi được chiếu xạ electron 200 keV trong (a) 0 phút, (b) 15 phút và (c) 30 phút (Fu et al, 2009).

Từ dữ liệu thực nghiệm về nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ điện tử hoặc neutron có thể tính toán hệ số cấu trúc $S(Q)$, trong đó, $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ là vector tán xạ, θ là góc nhiễu xạ và λ là bước sóng (Miller et al, 2007;

Jiang et al, 2008). Từ đó suy ra hàm phân bố cặp (Pair Distribution Function - PDF) $g(r)$ hoặc hàm phân bố xuyên tâm (Radial Pair Distribution Function - RPDF) $G(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$, với r là khoảng cách giữa các nguyên tử, ρ_0 - là mật độ trung bình của các nguyên tử. Các hàm này mô tả sự tương quan trong vị trí tương hỗ của các nguyên tử và do đó cung cấp thông tin định lượng về cấu trúc của vật liệu. Hàm phân bố cặp được xác định từ hệ số cấu trúc theo công thức:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty [S(Q) - 1] \cdot \sin Qr \cdot Q dQ$$



Hình 4: Sơ đồ mô tả các mặt cầu phối vị thứ nhất và thứ hai của thủy tinh kim loại và hàm phân bố cặp tương ứng (Rodriguez et al., 2021).

Hàm phân bố cặp PDF có thể được xem giống như một bản đồ khoảng cách bên trong vật liệu, nó cung cấp thông tin về sự phân bố các nguyên tử ở các khoảng cách khác nhau từ nguyên tử trung tâm, cho thấy các đỉnh tại các khoảng cách tương ứng với các mặt cầu phối vị (Hình 4). Đối với thủy tinh kim loại, hàm phân bố cặp bằng 0 với các khoảng cách nhỏ hơn bán kính nguyên tử và khi khoảng cách tăng lên đến hàng chục bán kính nguyên tử, nó tiến đến giá trị bằng 1. Khi $g(r)$ bằng 1, mật độ nguyên tử tại khoảng cách r tương đương với mật độ trung bình của hệ, nghĩa là ảnh hưởng của nguyên tử trung tâm không còn đáng kể. Khi $g(r)$ lớn hơn 1, mật độ nguyên tử tại khoảng cách r lớn hơn mật độ trung bình, cho thấy sự tồn tại của cấu trúc nguyên tử hoặc các lớp nguyên tử tại khoảng cách đó. Khi $g(r)$ nhỏ hơn 1, mật độ nguyên tử tại khoảng cách r nhỏ hơn mật độ trung bình, cho thấy có sự thiếu vắng các nguyên tử. Kết quả tính toán hàm phân bố cặp cho thấy cấu trúc trật tự xa và tính tuần hoàn ở sự phân bố nguyên tử không tồn tại ở thủy tinh kim loại. Tồn tại cấu trúc trật tự gần, tức là các nguyên tử được sắp xếp một cách có tổ chức trong khoảng cách ngắn (vài nguyên tử lân cận), nhưng ở khoảng cách xa hơn thì sự phân bố nguyên tử trở nên phức tạp

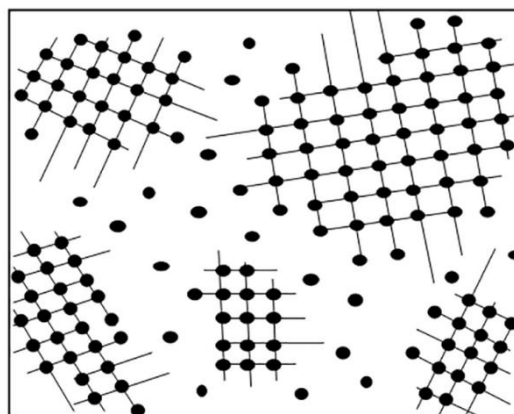
và không đồng nhất. Hàm phân bố cặp của thủy tinh kim loại tương tự như của kim loại lỏng. Tuy nhiên, với kim loại lỏng, đỉnh thứ nhất của hàm phân bố cặp sẽ thấp hơn ở trạng thái thủy tinh (thể hiện trật tự trong phân bố nguyên tử thấp hơn) và không có hiện tượng tách đỉnh thứ hai. Khi chuyển từ trạng thái lỏng sang thủy tinh sẽ xuất hiện hiện tượng tách đỉnh thứ hai, đây được xem là tín hiệu đặc trưng của trạng thái rắn vô định hình và liên quan đến các liên kết giữa các nguyên tử trong đơn vị cấu trúc đặc trưng của thủy tinh kim loại.

4 MỘT SỐ MÔ HÌNH CẤU TRÚC CỦA THỦY TINH KIM LOẠI

Để mô tả cấu trúc của các thủy tinh kim loại, nhiều mô hình đại diện khác nhau đã được đề xuất. Phần lớn các mô hình cấu trúc được xây dựng dựa trên việc sử dụng trực giác vật lý kết hợp với thông tin nhất định về trạng thái cấu trúc của hệ vật liệu. Dựa trên các mô hình đã xây dựng, người ta tính toán khối lượng riêng, hàm phân bố cặp, hàm phân bố xuyên tâm và các đặc tính khác của thủy tinh kim loại, sau đó so sánh với các giá trị tương ứng được xác định từ thực nghiệm.

4.1 Mô hình vi tinh thể

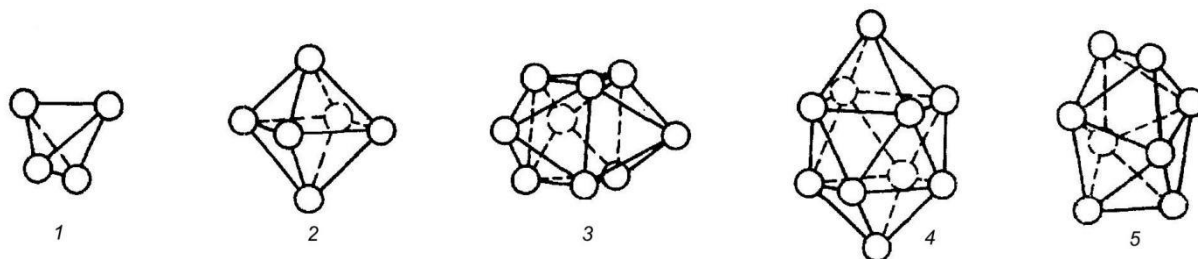
Khi tăng tốc độ làm nguội của hợp kim nóng chảy thì kích thước của các phần tử tinh thể giảm đi, bên cạnh đó, vị trí cực đại đầu tiên của hàm nhiễu xạ đối với nhiều kim loại vô định hình nằm gần cực đại phản xạ Bragg của các pha tinh thể tương ứng (Kovneristyy et al., 1983), đây là các cơ sở để đưa ra mô hình vi tinh thể. Theo mô hình vi tinh thể, thủy tinh kim loại được coi như là sự kết hợp các cụm tinh thể định hướng ngẫu nhiên kích thước nhỏ hơn 2 nm (Chen et al., 1980). Do kích thước của các cụm tinh thể thường rất nhỏ và định hướng của chúng là ngẫu nhiên nên chúng không tạo nên trật tự xa trong toàn bộ vật liệu. Mô hình này có thể giải thích một số dữ liệu XRD của vài thủy tinh kim loại, tuy nhiên, hàm phân bố xuyên tâm không phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm (Bagley et al., 1968). Các chi tiết cấu trúc của vùng vi tinh thể và vùng ranh giới vẫn chưa rõ, và hơn nữa các nhà khoa học cũng không quan sát được những khu vực này trong thực nghiệm (Wagner, 1969; Cargill et al., 1970). Do mật độ ranh giới cao nên cấu trúc sẽ chứa một số lượng lớn các khiếm khuyết và biến dạng. Khi kích thước của vi tinh thể càng nhỏ thì thể tích ranh giới sẽ chiếm quá nhiều và rất khó để xác định nguyên tử sắp xếp trong các vùng liên đới. Sự tồn tại ranh giới giữa các cụm tinh thể dẫn đến việc giảm đáng kể khối lượng riêng của thủy tinh kim loại theo tính toán, và điều này không đồng nhất với dữ liệu thực nghiệm rằng khối lượng riêng của thủy tinh kim loại chỉ kém 1-2% so với các tinh thể tương ứng (Mikhailov, 1998). Thậm chí các tác giả Shen et al. (2003) đã chỉ ra rằng hợp kim $Pd_{40}Ni_{40-x}Cu_xP_{20}$ với $x > 30$ ở trạng thái thủy tinh có khối lượng riêng lớn hơn cả ở trạng thái tinh thể. Tương tự, Zhao et al. (2017) cũng đã chứng minh rằng thủy tinh kim loại khối $Ce_{70}Ga_6Cu_{24}$ (BMG) thể hiện sự giãn nở thể tích, đồng nghĩa với sự giảm khối lượng riêng khi kết tinh. Trên cơ sở các dữ liệu thực nghiệm, mô hình vi tinh thể được xem là không phù hợp với cấu trúc của thủy tinh kim loại.



Hình 5: Minh họa mô hình vi tinh thể (Yue et al., 2017).

4.2 Mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên

Mô hình các quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên được đề xuất bởi Bernal vào năm 1959 nhằm mô tả cấu trúc của chất lỏng đơn nguyên tử (monoatomic liquids) (Bernal, 1959; Bernal, 1960; Bernal & Mason, 1960). Sau đó mô hình này đã được sử dụng để mô tả cấu trúc của thủy tinh kim loại. Mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên được xây dựng dựa trên ý tưởng rằng nguyên tử có thể được xem như những quả cầu cứng, không biến dạng và không chồng lấn lên nhau. Mô hình chủ yếu chứa năm khối đa diện Bernal với các cạnh có độ dài bằng nhau, như thể hiện trong hình 6. Cấu trúc vô định hình có thể được mô phỏng bằng cách đóng gói ngẫu nhiên dày đặc các quả cầu cứng và tập hợp cần thiết của các khối đa diện được xác định chỉ với điều kiện lấp đầy không gian tối đa.



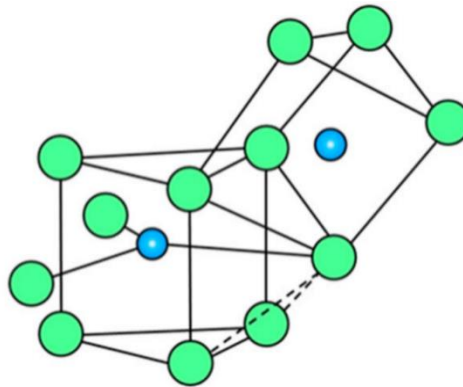
Hình 6: Các khối đa diện Bernal trong mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên (Zolotukhin & Kalinin, 1990).

Áp dụng mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên cho thủy tinh kim loại với thành phần kim loại - phi kim loại (phi kim hoặc á kim) cho thấy đỉnh đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm, nhưng đỉnh thứ hai có một số khác biệt nhất định (Adams & Matheson, 1972; Matheson, 1974). Nguyên nhân của sự không phù hợp này có thể là do ngay từ đầu mô hình được xây dựng để mô tả các hệ đơn nguyên tử, trong khi thủy tinh kim loại luôn là hợp kim chứa ít nhất hai thành phần, do đó mô hình chỉ phù hợp với những thủy tinh kim loại với thành phần là những nguyên tố có kích thước nguyên tử tương đương nhau. Sadoc và cộng sự đã áp dụng mô hình để mở rộng tính toán cho trường hợp các quả cầu có hai loại kích thước khác nhau với giả định rằng chúng không chạm vào nhau (Sadoc, 1973). Các kết quả tính toán của họ cho hàm phân bố xuyên tâm một số thủy tinh kim loại phù hợp với dữ liệu thực nghiệm, nhưng khối lượng riêng lại thấp hơn. Có thể nói do mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên chỉ đơn giản coi các nguyên tử là những quả cầu cứng và không xét đến sự khác biệt về loại nguyên tử hay các lực liên kết khác nhau, cho nên nó chỉ phù hợp mô tả các thủy tinh kim loại có trật tự hóa học gần không đáng kể. Nhìn chung, đây chỉ là một mô hình hình học, cung cấp một cách tiếp cận đơn giản để hiểu về mật độ và phân bố không gian của các nguyên tử trong thủy tinh kim loại, nhưng không đủ để mô tả chi tiết cấu trúc phức tạp của chúng. Các nguyên tử cấu tạo nên thủy tinh kim loại không phải là những quả cầu cứng, và việc sắp xếp chúng không phải là ngẫu nhiên. Để có thể mô tả chính xác hơn, mô hình cần xem xét sự khác biệt về loại nguyên tử và tính đến thế năng tương tác giữa chúng. Mặc dù còn nhiều hạn chế nhưng mô hình đã cung cấp nền tảng để phát triển các mô hình phức tạp hơn và cải thiện hiểu biết về thủy tinh kim loại.

4.3 Mô hình hóa học lập thể

Khẳng định về việc tồn tại trật tự hóa học gần đáng kể, nghĩa là có sự sắp xếp hóa học đáng kể ở khoảng cách ngắn giữa các nguyên tử, trong thủy tinh kim loại đã dẫn đến việc xây dựng mô hình hóa học lập thể. Đây là một mô hình cấu trúc dựa trên việc xếp chặt ngẫu nhiên không phải các nguyên tử riêng lẻ mà là các các nguyên tố cấu trúc phức tạp hơn. Gaskell đã đưa ra mô hình cho thủy tinh kim loại hai thành phần dạng kim loại-phi kim loại như được mô tả trong hình 7 (Gaskell, 1978). Ông cho rằng trong thủy tinh kim loại có một đơn vị cấu trúc cơ bản tương tự như tinh thể với thành phần tương ứng. Đơn vị cấu trúc này có dạng lăng trụ tam giác ba nắp (cấu trúc hình học gồm một lăng trụ tam giác với ba phôi từ bổ sung (nắp) gắn xung quanh), nó có thể hình thành mạng lưới bằng các điểm đồng phẳng và các mặt đồng phẳng. Các hạt màu xanh dương trong hình 7 là nguyên tử phi kim loại, các hạt màu xanh lá là nguyên tử kim loại. Ví dụ, đối với thủy tinh kim loại Ni-P, ở tâm là nguyên tử P và ở sáu đỉnh của lăng trụ tam giác ba nắp là sáu nguyên tử Ni, ba nguyên tử Ni khác bao phủ các mặt vuông của lăng trụ ở khoảng cách lớn hơn. Cấu trúc

trong hình 7 thể hiện một kết nối dạng chuỗi của lăng trụ tam giác bằng cách chia sẻ các cạnh.



Hình 7: Mô hình hóa học lập thể (Chuang et al., 2019).

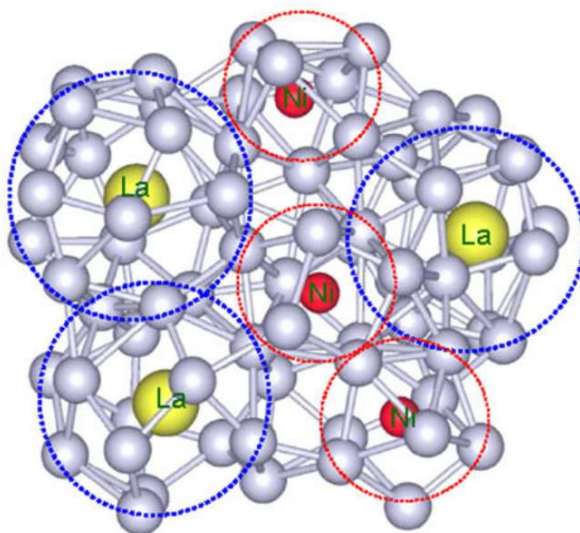
Gaskell đã sử dụng mô hình hóa học lập thể để tính toán hàm phân bố xuyên tâm của thủy tinh kim loại Pd-Si và thấy rằng nó phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm (Gaskell, 1978; Gaskell, 1979). Tuy nhiên, vẫn tồn tại một số hạn chế trong việc mô tả cấu trúc của thủy tinh kim loại nói chung bằng mô hình này (Waseda & Chen, 1978; Boudreaux & Frost, 1981; Lamparter, 1995). Ví dụ, Waseda & Chen nhận thấy rằng cấu trúc vi mô của Fe-B khác với cấu trúc vi mô của Fe-P. Boudreaux & Frost tìm thấy hai cấu trúc (bát diện và lăng trụ tam giác) trong Fe-P và Fe-B với sự hỗ trợ của mô phỏng máy tính... Bên cạnh đó, kết quả thực nghiệm cũng cho thấy mô hình hóa học lập thể không thể mô tả đầy đủ cấu trúc chung của thủy tinh kim loại, tồn tại các cấu trúc cục bộ phức tạp hơn và lăng trụ tam giác ba nắp không phải là đơn vị cấu trúc duy nhất (Cheng & Ma, 2011). Mô hình giả định rằng độ dài và góc liên kết lân cận là không thay đổi làm cho hệ có khối lượng riêng nhỏ hơn tính thể tương ứng. Theo quan điểm này mô hình không đáp ứng nguyên tắc đóng gói dày đặc của thủy tinh kim loại, dẫn đến chênh lệch khối lượng riêng thu được bằng tính toán lý thuyết và thực nghiệm (Inoue et al., 1998; Wang et al., 2000). Mô hình hóa học lập thể đã làm nổi bật tầm quan trọng của trật tự hóa học, nó có thể mô tả một số thủy tinh kim loại hai thành phần dạng kim loại-phi kim loại. Mô hình không chỉ cho thấy tính đồng nhất của thủy tinh kim loại ở cấp độ vĩ mô, mà còn giải thích tại sao cấu trúc của thủy tinh kim loại không có trật tự xa.

4.4 Mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng

Mô hình này cho rằng tồn tại của các cụm nguyên tử sắp xếp trật tự trong cấu trúc của thủy tinh kim loại. Theo mô hình, cấu trúc chính của thủy tinh kim loại có thể được hình thành bằng cách sắp xếp dày đặc các cụm nguyên tử để lấp đầy không gian tối đa (Miracle, 2004; Miracle, 2006; Miracle et al., 2007). Hình 8 là ví dụ minh họa về mô phỏng máy tính sự sắp xếp ngẫu nhiên chặt chẽ của các cụm gần như tương đương trong thủy tinh kim loại $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$ (Sheng et al., 2008). Có thể thấy rằng cấu trúc này chứa các nguyên tử được đặt vào trung tâm của các cụm (La, Ni). Các cụm ở đây không được hiểu như là các cấu hình nguyên tử riêng lẻ hoặc cô lập, mà mỗi nguyên tử trung tâm được bao quanh bởi các nguyên tử dung môi (nguyên tố có nồng độ cao nhất, ví dụ ở hình 8 là Al), và kết quả là trong cấu trúc có thể xác định một số đa diện phối trí. Sự chia sẻ cạnh và đỉnh tồn tại giữa các cụm khác nhau.

Vì đường kính của các nguyên tử trong kim loại điển hình vào khoảng 0,2 - 0,3 nm, nên trật tự gần xuất hiện ở quy mô < 0,5 nm. Tuy nhiên, từ phân tích dữ liệu thực nghiệm cho thấy rằng trong các thủy tinh kim loại còn có một loại trật tự "tầm trung" với quy mô đặc trưng từ 1 - 1,5 nm. Sự tồn tại của loại trật tự này đã là một bí ẩn trong thời gian dài. Trong công trình (Sheng et al., 2006), các kết quả nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết chi tiết về cấu trúc của các loại thủy tinh kim loại khác nhau trên cơ sở niken và zirconium ($\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, $\text{Zr}_{84}\text{Pt}_{16}$, ...) đã được trình bày, giúp hiểu rõ nguyên nhân vật lý của sự hiện diện của trật tự tầm trung trong chúng. Trật tự gần được xác định có thể liên quan đến sự hình thành các cụm nguyên tử, trong đó các nguyên tử (P, B, Pt) nằm ở trung tâm, bao quanh bởi cấu trúc cụm nguyên tử dung môi (Ni, Zr). Hình dạng cụ thể của các cụm này phụ thuộc vào tỷ lệ của các bán kính nguyên tử hiệu dụng. Số lượng phối trí có thể thay đổi nhẹ từ cụm này sang cụm khác, đảm bảo sự sắp xếp hiệu quả hơn

của các nguyên tử trong mẫu. Bất kể chi tiết cấu trúc của các cụm, tức là bất kể loại trật tự nguyên tử gần, vẫn tồn tại trật tự cụm gần, tức là sự sắp xếp có trật tự của một số cụm lân cận với nhau. Đối với các nguyên tử tạo thành các cụm, trật tự này không phải là xa nhưng cũng không còn là gần nữa, tức là trật tự tầm trung: khoảng 70 - 80 nguyên tử được sắp xếp có trật tự trên quy mô 1,5 nm.



Hình 8: Minh họa mô hình đóng gói hiệu quả các cụm nguyên tử gần như tương đương trong thủy tinh kim loại $Al_{89}La_6Ni_5$ (Sheng et al., 2008).

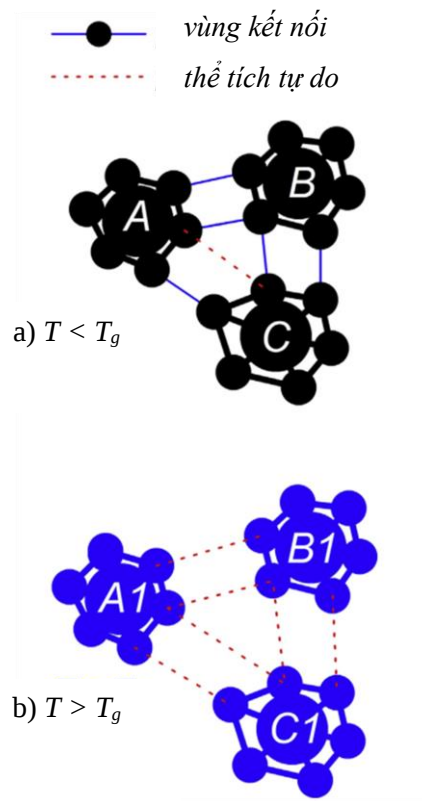
Phần lớn các mô hình vật lý của thủy tinh kim loại đã được thực hiện trên các hệ hai thành phần. Với thủy tinh kim loại đa thành phần, mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng có thể cung cấp sự đơn giản hóa nếu hai hoặc nhiều nguyên tố có kích thước nguyên tử gần như giống nhau; Ví dụ, Ni-Nb-Ti và Ni-Nb-Ta được xem là thủy tinh kim loại hai thành phần tô pô, vì Nb, Ti và Ta đều có bán kính nguyên tử gần như giống nhau. Tương tự, Zr-Al-Cu-Ni là hệ thống ba thành phần tô pô vì các nguyên tử Cu và Ni có kích thước gần như giống nhau. Các nguyên tử có tỷ lệ bán kính R trong phạm vi $\pm 2\%$ của nhau được coi là tương đương về mặt tô pô (Miracle, 2006). Mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng đưa ra quan điểm rằng không có khả năng có nhiều hơn bốn kích thước nguyên tử riêng biệt, giúp đơn giản hóa hơn nữa việc phân loại thủy tinh kim loại (Miracle, 2012).

Mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng tái hiện khá tốt dữ liệu thực nghiệm về nhiễu xạ cho các hệ thủy tinh kim loại khác nhau (Xi et al., 2007; Fujita et al., 2009; Almyras et al., 2010; Almyras et al., 2011; Hirata et al., 2011; Antonowicz et al., 2012; Lekka et al., 2012). Có thể nói mô hình là đại diện tương đối chính xác cho các đặc điểm cấu trúc chính chiếm ưu thế trong thủy tinh kim loại. Mô hình cung cấp khả năng dự đoán định lượng thông tin cấu trúc cụ thể, khối lượng riêng, kích thước và nồng độ của các thành phần. Khả năng dự đoán của mô hình này hỗ trợ cho việc khám phá ra các loại thủy tinh kim loại mới. Mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng mô tả tốt các thủy tinh kim loại đa thành phần với hai kích thước nguyên tử và cũng hứa hẹn khả năng có thể phát triển đầy đủ hơn để mô tả thủy tinh kim loại với ba, bốn kích thước nguyên tử. Tuy nhiên, việc mô tả ranh giới giữa các cụm trong các mô hình này còn gặp nhiều khó khăn. Mô hình cụm nguyên tử thường bỏ qua hoặc đơn giản hóa các tương tác giữa các cụm khác nhau, dẫn đến sự thiếu toàn diện khi mô tả cấu trúc tổng thể của vật liệu vô định hình. Đây là một mô hình tô pô, được xây dựng bằng cách giải quyết rõ ràng kích thước nguyên tử tương đối của các thành phần. Bên cạnh đó thì các hiệu ứng hóa học cung cấp một đóng góp quan trọng cho độ ổn định của thủy tinh kim loại và ứng suất bên trong cũng có thể ảnh hưởng đến độ ổn định, do đó chúng cần được xem xét bổ sung trong mô hình.

4.5 Mô hình cụm liên kết chặt chẽ

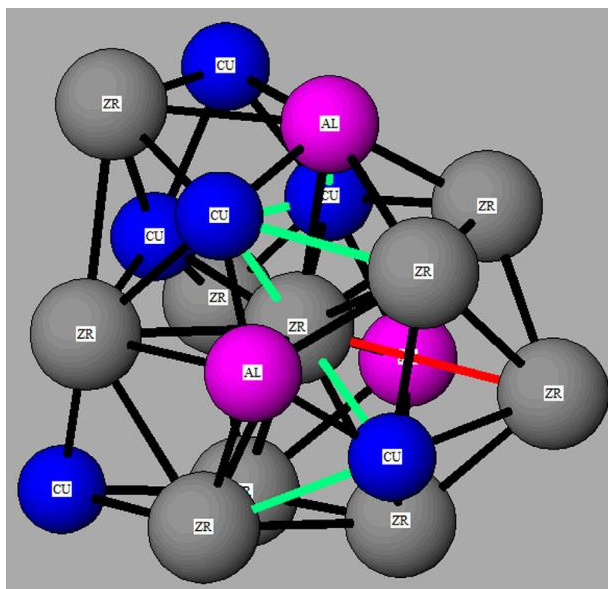
Gần đây nhất, Fan et al. đã tiến hành các nghiên cứu có hệ thống về sự thay đổi của hàm phân bố cặp theo nhiệt độ của thủy tinh kim loại từ trạng thái ban đầu lên tới vùng lỏng siêu lạnh. Dựa trên những nghiên cứu này họ đã đề xuất mô hình cụm liên kết chặt chẽ cho thủy tinh kim loại (Fan et al., 2009; Fan et al., 2011; Fan et al., 2014; Fan et al., 2015). Mô hình này về cơ bản bao gồm ba phần chính: các cụm, vùng thể tích tự do và vùng kết nối. Ban đầu các khái niệm này dựa định nghĩa định tính như sau: các cụm nguyên tử có liên kết định hướng mạnh; vùng thể tích tự do được hình thành giữa các cụm, trong đó các nguyên tử liên kết lỏng lẻo; và các vùng kết nối với liên kết ít định hướng hơn hoặc liên kết chuyển tiếp, kết nối các cụm với nhau (Fan et al., 2009). Sơ đồ mô hình thủy tinh kim loại dựa trên các khái niệm này được thể hiện trong hình 9. Các vòng tròn đặc màu đen A, B và C, cũng như vòng tròn đặc màu xanh A1, B1 và C1 biểu thị các cụm liên kết chặt chẽ và các vùng kết nối được thể hiện dưới dạng các đường liên màu xanh. Trong số các cụm này, liên kết dài hơn tạo thành các thể tích tự do, như được chỉ ra bởi các đường đứt nét đứt màu đỏ (Hình 9a). Chiều dài liên kết của các nguyên tử giữa các cụm trở nên giãn ra đáng kể khi chúng thu được năng lượng, dẫn đến sự hình thành các thể tích tự do bổ sung khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa T_g . Thủy tinh kim loại chuyển sang trạng thái lỏng siêu lạnh khi các cụm được bao quanh bởi một mạng lưới các thể tích tự do như thể hiện trong hình 9b.

Theo mô hình này, các vùng kết nối và thể tích tự do đóng vai trò quan trọng trong các cơ chế chịu lực và biến dạng ở nhiệt độ trên và dưới T_g . Các vùng kết nối giữ cho các cụm được kết nối với nhau ở $T < T_g$, dẫn đến cường độ chịu lực cao. Các vùng kết nối được hòa vào mạng lưới thể tích tự do tại $T > T_g$, và các cụm tương tự chất rắn di chuyển hoặc quay dễ dàng trong ma trận thể tích tự do tương tự chất lỏng, dẫn đến biến dạng đồng nhất dưới tác dụng của ứng suất thấp. Vì chỉ có các vùng liên kết chuyển tiếp bị phá vỡ thành thể tích tự do, nên chỉ có sự hấp thụ năng lượng nhỏ có liên quan trong quá trình chuyển đổi trạng thái của thủy tinh kim loại tại nhiệt độ thủy tinh hóa T_g .



Hình 9: Sơ đồ biểu diễn các cụm nguyên tử, vùng kết nối và thể tích tự do (a) bên dưới T_g và (b) bên trên T_g (Fan et al., 2015).

Câu hỏi làm thế nào để hiểu định lượng vùng kết nối, liên kết kiểu cụm chặt đến mức nào và liên kết kiểu thể tích tự do lỏng đến mức nào – đã được Fan et al. (2014, 2015) nghiên cứu thông qua việc sử dụng các phân tích liên quan hàm phân bố cặp và phương pháp mô phỏng động lực học phân tử *ab-initio* (*ab-initio* MD) với thủy tinh kim loại $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$. Các khái niệm trong mô hình được hiểu định lượng như sau: (i) Cụm (cluster) là tập thể tự nhiên các nguyên tử được kết nối mạnh, trong đó khoảng cách liên kết của các nguyên tử gần nhất bằng hoặc ngắn hơn khoảng cách của các nguyên tử trong các hạt tinh thể của tinh thể tương ứng; (ii) Vùng kết nối (interconnecting-zone) là các vùng bao gồm các nguyên tử liên kết yếu, có độ dài liên kết của các nguyên tử gần nhất tương đương với khoảng cách của các nguyên tử trong ranh giới tinh thể của tinh thể tương ứng, tính chất liên kết trong vùng này tương tự như ranh giới hạt trong tinh thể; (iii) Thể tích tự do (free volume) là các vùng chứa các nguyên tử liên kết yếu nhất, khoảng cách liên kết của các nguyên tử gần nhất dài hơn so với khoảng cách tồn tại trong tinh thể tương ứng. Thể tích tự do không tồn tại trong tinh thể tương ứng và có thể được coi là vùng giống chất lỏng siêu lạnh. Hình 10 (Fan et al., 2014) cho thấy một vùng cấu trúc theo mô phỏng *ab-initio* MD của thủy tinh kim loại $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, trong đó hiển thị tất cả các cặp nguyên tử. Các liên kết có màu xanh lá cây là các liên kết vùng dựa trên định nghĩa được xác định ở trên, tạo thành một vùng kết nối. Tỷ lệ các cặp liên kết vùng chiếm khoảng 10 - 20% trong cấu trúc. Các liên kết có màu đỏ hiển thị các liên kết kiểu thể tích tự do, và màu đen dành cho các liên kết kiểu cụm.



Hình 10: Các cặp liên kết trong cấu trúc nguyên tử cục bộ theo mô phỏng *ab-initio* MD của thủy tinh kim loại $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$. Liên kết kiểu cụm màu đen, liên kết kiểu vùng màu xanh lá cây và liên kết kiểu thể tích tự do màu đỏ (Fan et al., 2014).

Mô hình cụm liên kết chặt không những góp phần vào sự hiểu biết cơ bản về cấu trúc nguyên tử mà điểm nổi trội của mô hình là còn thể hiện được mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất của thủy tinh kim loại ở trạng thái rắn và lỏng siêu lạnh. Mô hình có thể giải thích về mặt định tính một số hiện tượng vật lý ở thủy tinh kim loại, ví dụ các thay đổi về tính chất nhiệt và cơ học xung quanh nhiệt độ thủy tinh hóa T_g . Trả lời các câu hỏi như điều gì xảy ra trong quá trình chuyển đổi thủy tinh, tại sao lượng nhiệt nhỏ giải phóng dẫn đến quá trình chuyển đổi từ rắn sang lỏng siêu lạnh, và các thay đổi về tính chất cơ học tương ứng, bao gồm sự giảm mạnh về độ bền và tăng tính dẻo - từ biến dạng dẻo hạn chế sang biến dạng siêu dẻo (Fan et al., 2011; Fan et al., 2012; Zhao et al., 2016; Zhao et al., 2017). Tuy nhiên mô hình chỉ mới được thử nghiệm trên một số ít thủy tinh kim loại, và chỉ giải thích về mặt định tính các tính chất. Cần có nhiều công trình nghiên cứu hơn và với nhiều loại thủy tinh kim loại khác nhau để xác định định lượng mối quan hệ giữa tính chất cơ học cũng như các tính chất khác của thủy tinh kim loại và cấu trúc nguyên tử.

5 KẾT LUẬN

Cho đến nay, có nhiều mô hình gần đúng khác nhau mô tả sự sắp xếp không gian của các nguyên tử trong cấu trúc thủy tinh kim loại, tái tạo dữ liệu thực nghiệm với mức độ chính xác khác nhau của các đặc tính nhạy cảm về cấu trúc trong một phạm vi nhiệt độ nhất định cho một số lượng hạn chế các thủy tinh kim loại. Tuy nhiên, chưa mô hình nào có thể giải thích tổng thể các kết quả thực nghiệm liên quan đến tính chất của thủy tinh kim loại. Mô hình vi tinh thể cho kết quả hàm phân bố xuyên tâm và khối lượng riêng đều không phù hợp tốt với thực nghiệm nên có thể xem là không phù hợp để mô tả cấu trúc của thủy tinh kim loại. Mô hình quả cầu rắn xếp chặt ngẫu nhiên chỉ là một mô hình hình học, cung cấp một cách tiếp cận đơn giản để hiểu về mật độ và phân bố không gian của các nguyên tử trong thủy tinh kim loại, nó chỉ phù hợp với những thủy tinh kim loại với thành phần là những nguyên tử có kích thước tương đương nhau và có trật tự hóa học gần không đáng kể. Mô hình hóa học lập thể đã làm nổi bật tầm quan trọng của trật tự hóa học, nó có thể mô tả một số thủy tinh kim loại hai thành phần dạng kim loại-phi kim loại. Cả mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng và mô hình cụm liên kết chặt chẽ đều có thể mô tả thủy tinh kim loại đa thành phần. Mô hình cụm nguyên tử xếp chặt hiệu dụng cung cấp khả năng dự đoán định lượng thông tin cấu trúc cụ thể, khối lượng riêng, kích thước và nồng độ của các thành phần, hỗ trợ cho việc khám phá ra các loại thủy tinh kim loại mới. Mô hình cụm liên kết chặt bên cạnh việc mô tả cấu trúc nguyên tử còn có thể giải thích về mặt định tính các thay đổi về tính chất nhiệt và cơ học xung quanh nhiệt độ thủy tinh hóa. Hai mô hình cuối cùng đều có tiềm năng phát triển để mô tả cấu trúc và tính chất của thủy tinh kim loại một cách toàn diện hơn.

REFERENCES

- Adams, D. J. & Matheson, A. J. (1972). Computation of Dense Random Packings of Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 1989–1994.
- Almyras G.A, Lekka C.E, Mattern N. & Evangelakis G.A. (2010). On the microstructure of the $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ and $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ metallic glasses, *Scripta Materialia*, 62(1):33-36.
- Almyras, G.A, Papageorgiou, D.G, Lekka, C.E, Mattern, N., Eckert, J, & Evangelakis, G.A. (2011). Atomic cluster arrangements in Reverse Monte Carlo and Molecular Dynamics structural models of binary Cu–Zr metallic glasses. *Intermetallics*, 19(5), 657-661.
- Antonowicz, J., Pietnoczka, A., Drobiazg, T., Almyras, G.A., Papageorgiou, D.G. & Evangelakis, G.A. (2012). Icosahedral order in Cu–Zr amorphous alloys studied by means of X-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 92(15), 1865-1875.
- Ashby, M.F. & Greer, A.L. (2006). Metallic glasses as structural materials, *Scripta Materialia*, 54, 321-326.
- Bagley, B.G. & Turnbull, D. (1968). Structure Study of an Amorphous Electrodeposited Nickel-Phosphorus Alloy, *Journal of Applied Physics*, 39(12), 5681-5685.
- Bernal, J.D. (1959). A geometrical approach to the structure of liquids, *Nature*, 183, 141-147.
- Bernal, J.D. (1960). Geometry of the structure of monoatomic liquids. *Nature*, 185, 68-70.
- Bernal, J.D. & Mason, J. (1960). Co-ordination of randomly packed spheres. *Nature*, 188, 910-911.
- Bobrov, O.P., Khonik, V.A., Lyakhov, S.A., Csach K., Kitagawa, K. & Neuhäuser, H. (2006). Shear viscosity of bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ well below and near the glass transition, *Journal of Applied Physics*, 100, 033518-1–033518-9.
- Boudreaux, D.S. & Frost, H.J. (1981). Short-range order in theoretical models of binary metallic-glass alloys. *Physical Review B*, 23(4):1506.
- Cargill, G.S.III. (1970). Structure Investigation of Noncrystalline Nickel-Phosphorus Alloys. *Journal of Applied Physics*, 41(1), 12-29
- Chakri, N.E., Bendjemil, B. & Baricco, M. (2014). Crystallization Kinetics and Magnetic Properties of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ Bulk Metallic Glass, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 36-38.
- Chen, H.S. (1978). The influence of structural relaxation on the density and Young's modulus of metallic glasses, *Journal of Applied Physics*, 49, 3289-3291.

- Chen, H.S. (1980). Glassy metals, *Rep. Prog. Phys.* 43, 4, 353-432.
- Chen, M.A. (2011). Brief overview of bulk metallic glasses, *NPG Asia Materials*, 3, 82-90.
- Cheng, Y.Q. & Ma, E. (2011) Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses, *Progress in Materials Science*, 56, 379-473.
- Debenedetti, P.G. & Stillinger, F.N. (2001). Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 410, 259-267.
- Dong, C., Wang, Z.-J., Zhang, S., & Wang, Y.-M. (2019). Review of structural models for the compositional interpretation of metallic glasses. *International Materials Reviews*, 1–11.
- Eckert, J., Das, J., Pauly, S. & Duhamel, C. (2007). Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites. *Journal of Materials Research*, 22(02), 285–301.
- Fan, C., Liaw, P. K. & Liu, C.T. Atomistic model of amorphous materials. *Intermetallics*. (2009).17(1-2),86-87.
- Fan, C., Ren, Y., Liu, C. T., Liaw, P. K., Yan. & H. G, Egami T. (2011). Atomic migration and bonding characteristics during a glass transition investigated using as-cast Zr-Cu-Al. *Physical Review B.*, 83(19), 195207.
- Fan, C., Yan, H. G., Liu, C. T., Li, H. Q., Liaw, P. K., Ren, Y., & Egami, T. (2012). Changes in the atomic structure through glass transition observed by X-ray scattering. *Intermetallics*, 23, 111–115.
- Fan, C., Yang, X., Tang, Z., Liu, C. T., Chen, G. & Liaw, P. K. (2014). Quantitatively defining interconnecting-zone in metallic glasses. *Intermetallics*, 49, 36–39.
- Fan, C., Liu, C. T., Chen, G. & Liaw, P. K. (2015). Quantitatively defining free-volume, interconnecting-zone and cluster in metallic glasses. *Intermetallics*, 57, 98–100.
- Fujita, T., Konno, K., Zhang, W., Kumar, V., Matsuura, M. & Inou, A. (2009). Atomic-scale heterogeneity of a multicomponent bulk metallic glass with excellent glass forming ability. *Physical Review Letters*. 103(7), 075502.
- Gao, K. , Zhu, X.G. , Chen, L. , Li, W.H. , Xu, X. , Pan, B.T., Li, W.R., Zhou, W.H., Li L., Huang, W. & Li Y. (2022). Recent development in the application of bulk metallic glasses, *Journal of Materials Science & Technology*, 131, 115-121.
- Gaskell, P.H. (1978). A new structural model for transition metal-metalloid glasses, *Nature*, 276, 484-485.
- Gaskell, P.H. (1979). A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 32, 207-224.
- Han, Y., Zhu, S.L & Inoue, A. (2016). Research progress of ferro-based soft magnetic materials amorphous alloy and block metal glass. *Functional materials*, 3, 1001-9731.
- Hirata, A., Guan, P., Fujita T., Hirotsu Y., Inoue A., Yavari, A.R. (2011). Direct observation of local atomic order in a metallic glass, *Nature Materials*, 10, 28-33.
- Inoue, A, Negishi, T, Kimura, H. M, Zhang, T. & Yavari, A. R. (1998). High Packing Density of Zr-and Pd-Based Bulk Amorphous Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 39(2), 318-321.95.
- Jiang, Q.K., Wang, X.D., Nie, X.P., Zhang, G.Q., Ma, H., Fecht, H. J., Bendnarcik, J., Franz, H., Liu, Y.G., Cao, Q.P. & Jiang, J.Z. (2008). Zr–(Cu,Ag)–Al bulk metallic glasses, *Acta Materialia*, 56, 1785 -1796.
- Kazuhiro, I. (2016). In Vivo Investigation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses Sub-Periosteally Implanted on the Bone Surface, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4, 46-51.
- Khonik, V. A., Стекла: структура и структурные превращения (2001). *Соросовский образовательный журнал*, Т. 7, С. 95-102.
- Klement, W., Willens, R. H. & Duwez, P. (1960). Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature*, 187(4740), 869–870.
- Kovneristyy, Yu. K., Osipov, E. K. & Trofimova, E. A. (1983). Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука.
- Lambson, E.F., Lambson. W.A., Macdonald, J. E., Gibbs, M. R. J., Saunders, G.A. & Turnbull D. (1986). Elastic behavior and vibrational anharmonicity of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass, *Physical Review B*, 33, 2380-2385.
- Lamparter, P. (1995). Reverse Monte-Carlo simulation of amorphous Ni₈₀P₂₀ and Ni₈₁B₁₉, *Physica Scripta*, 57, 72.

- Langer, J. (2007). The mysterious glass transition, *Physics Today*, 60, 8-9.
- Lebrun, N., Dupla, F., Bruhier, H., Prudent, M., Borroto, A., Der Loughian, C., Bourquard, F., Pelletier, J-M., Rousseau, M., Colombier, J.-P., Pierson, J.-F., Garrelie, F. & Steyer, P. (2024). Metallic glasses for biological applications and opportunities opened by laser surface texturing: A review. *Applied Surface Science*, 670, 160617.
- Lekka, C.E, Bokas, G.B, Almyras, G.A, Papageorgiou, D.G. & Evangelakis, G.A. (2012). Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations. *Journal of Alloys and Compounds*. 536, S65-S69.
- Loffler, J.F. (2003). Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, 11, 529-540.
- Makarov A.S. (2014). Взаимосвязь релаксации высокочастотного модуля сдвига и тепловых явлений в объемных металлических стеклах, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 116 с.
- Matheson, A. J. (1974). Computation of a random packing of hard spheres. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(15), 2569–2576.
- Mikhailov V.A (1998). Ползучесть металлических стёкол в условиях интенсивной структурной релаксации. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 116 с.
- Miller, M.K. & Liaw, P.K. (2007). Bulk metallic glasses: an overview. - New York: Springer, 237 p.
- Miracle, D. B. (2012). A Physical Model for Metallic Glass Structures: An Introduction and Update. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 64 (7), 846-855.
- Miracle, D.B. (2004). A structural model for metallic glasses, *Nature Materials*, 3, 697-702.
- Miracle, D.B. (2006). The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses, *Acta Materialia*, 54, 4317-4336.
- Miracle, D.B., Egami T., Flores K.M. & Kelton K.F. (2007). Structural Aspects of Metallic Glasses, *Materials Research Bulletin*, 32, 629-634.
- Muhammad, M.K., Ali, N., Zia, U.R., Umair, H.S., Hassnain, A. & Waseem, H. (2018). Recent Advancements in Bulk Metallic Glasses and Their Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43, 233-268.
- Nu, N.T.N., Khonik, S.V. & Khonik, V.A. (2009). Isochronal shear stress relaxation and recovery of bulk and ribbon glassy $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, *Phys. Status Solidi A*, 206, 1440-1446.
- Rodriguez Isaias, Renela M. Valladares, Alexander Valladares, David Hinojosa-Romero, Ulises Santiago. & Ariel A. Valladares (2021). Correlation: An Analysis Tool for Liquids and for Amorphous Solids, *Journal of Open Source Software*, 6(65), 2976.
- Sadoc, J.F., Dixmier, J. & Guinier, A. (1973). Theoretical calculation of dense random packings of equal and non-equal sized hard spheres applications to amorphous metallic alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 12, 46-60.
- Salimon, A.I., Ashby, M.F., Bréchet, Y. & Greer, A.L. (2004). Bulk metallic glasses: what are they good for? *Materials Science and Engineering A*, 375, 385-388.
- Schuh, C.A., Hufnagel, T.C. & Ramamurty, U. (2007) Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Mater.*, 55, 4067-4109.
- Shao, Y., Yang, G. & Yao, K. (2014). Nanocrystalline Phase Formation inside Shear Bands of Pd-Cu-Si Metallic Glass. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–4.
- Shen, T.D., Harms U. & Schwarz R.B. (2003). Correlation between the volume change during crystallization and the thermal stability of supercooled liquids, *Applied Physics Letter*, 83(22), 4512-4514.
- Sheng, H.W., Cheng, Y.Q., Lee, P.L., Shastri, S.D. & Ma, E. (2008). Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses, *Acta Materialia*, 56, 6264-6272.
- Sheng, H.W., Luo, W.K., Alamgir, F.M., Bai, J.M. & Ma E. (2006). Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses, *Nature*, 439, 419-425.
- Suryanarayana, C. & Inoue, A. (2012). Metallic Glasses. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

- Telford, M. (2004). The case for bulk metallic glass, *Applications Feature*, 7, 36-43.
- Trexler, M. M. & Thadhani, N. N. (2010). Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 55(8), 759–839.
- Wagner, C.N.J, (1969). Structure of Amorphous Alloy Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6(4), 650-657.
- Wang, W.H, Wang, R.J, Zhao, D.Q, Pan, M.X. & Yao, Y.S. (2000). Microstructural transformation in a $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass under high pressure. *Physical Review B*, 62(17), 11292-11295.
- Waseda, Y. & Chen, H.S. (1978). Structural study of metallic glasses containing boron (Fe-B, Co-B, and Ni-B), *Physica Status Solidi (a)*, 49, 387-392.
- Xi, X. K, Li, L.L, Zhang, B., Wang, W.H. & Wu, Y. (2007). Correlation of atomic cluster symmetry and glass-forming ability of metallic glass. *Physical Review Letters*, 99(9), 095501.
- Yiu, P., Diyatmika, W., Bönninghoff, N., Lu, Y.-C., Lai, B.-Z., & Chu, J. P. (2020). Thin film metallic glasses: Properties, applications and future. *Journal of Applied Physics*, 127(3), 030901.
- Yue Xingxing, Akihisa Inoue, Chain-Tsuan Liu. & Cang Fan (2017). The Development of Structure Model in Metallic Glasses, *Materials Research*, 20(2), 326-338.
- Zolotukhin, I.V, Kalinin, Yu.E. (1990). Аморфные металлические сплавы, *Успехи физических наук*, 160, 75-110.
- Zhao, J., Inoue, A., Liu, C. T., Liaw, P. K., Shen, X., Pan, S., ... & Fan, C. (2016). Structural evolution and energy landscape of the clusters in $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ metallic liquid and glass. *Scripta Materialia*, 117, 64–67;
- Zhao, J., Tang, Z., Kelton, K. F., Liu, C. T., Liaw, P. K., Inoue, A., . & Fan, C. (2017). Evolution of the atomic structure of a supercooled $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ liquid. *Intermetallics*, 82, 53–58.
- Zhao, Y., Zhang, B. & Sato, K. (2017). Unusual volume change associated with crystallization in Ce-Ga-Cu bulk metallic glass. *Intermetallics*, 88, 1–5.

STRUCTURAL MODELS OF METALLIC GLASSES

NGUYEN THI NGOC NU^{1*}, TRAN VAN LUONG²

¹Faculty of Fundamental Science, Industrial University of Ho Chi Minh City

² Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology - VNUHCM

*Corresponding author: nguyenthingocnu@iuh.edu.vn

Abstract. The article presents some popular structural models that have been built in metallic glasses: the microcrystalline model, the random close-packed hard-sphere model, the stereochemical model, the efficient cluster packing model and the tight-bond cluster model. The microcrystalline model is considered unsuitable for describing the structure of metallic glasses. The random close-packed hard-sphere model satisfactorily explains only metallic glasses with constituent species having comparable atomic sizes and insignificant chemical short-range order. The stereochemical model describes certain binary metal-nonmetal metallic glasses. Both the efficient cluster packing model and the tight-bond cluster model can describe some multi-component systems and have the potential for further development to provide a more comprehensive description of the structure and properties of metallic glasses.

Keywords. Metallic glass, glass formation, model, structure, amorphous.

Ngày nhận bài: 01/09/2024

Ngày chấp nhận đăng: 09/01/2025