



玻璃的稳定性

赵勇¹, 陈自强¹, 张博^{1*}, 白海洋^{1,2*}, 汪卫华^{1,2}

1. 松山湖材料实验室, 东莞 523770

2. 中国科学院物理研究所, 北京 100190

*联系人, 张博, E-mail: zhangbo@sslabor.org.cn; 白海洋, E-mail: hybai@iphy.ac.cn

收稿日期: 2024-10-31; 接受日期: 2025-02-26; 网络出版日期: 2025-04-28

国家自然科学基金(编号: 52325104, 52101199, 52271151)、国家重点研发计划(编号: 2021YFA0716302)、广东省基础与应用基础研究基金(编号: 2022A1515140115, 2023A1515012598)和松山湖材料实验室松湖青年学者计划资助项目

摘要 玻璃通常是由熔体快速冷却抑制结晶而获得的, 处于热力学亚稳态. 因此, 玻璃能否长时间维持稳定及其稳定性机制, 一直是非晶态物理学中备受关注的研究课题. 本文基于以往对金属玻璃、月球无机玻璃等多种类型玻璃的研究结果, 首先阐述了玻璃亚稳性的起源及其稳定性的定义. 随后, 介绍了提高玻璃稳定性的多种方法, 包括超稳薄膜玻璃和大块玻璃的制备技术. 最后, 深入分析了超稳金属玻璃和月球玻璃的长期稳定性, 揭示了材料因素对玻璃稳定性的关键影响, 为未来开发高稳定性玻璃提供了理论依据. 玻璃稳定性研究的时间尺度横跨了从常规实验室时间到长达18年的自然时效, 甚至扩展到百万至数亿年的地质学时间. 对玻璃稳定性的深入理解, 不仅有助于提升玻璃在实际应用中的可靠性, 还为探索玻璃态物理中过冷液体与理想玻璃转变等基础科学问题提供了关键材料和重要启示.

关键词 亚稳态玻璃, 超稳玻璃, 金属玻璃, 月球玻璃, 稳定性

PACS: 61.43.Fs, 81.05.Kf, 71.55.Jv, 68.60.Dv

1 引言

玻璃作为一种无定形固体, 具有独特的物理和化学特性. 它的形成过程通常是将熔融液体快速冷却, 避免结晶的发生, 从而使玻璃内部的原子排列呈现出无序的特性. 尽管玻璃在外观和力学性能上类似于固体, 其内部结构却保留了液体的随机性. 正是这种无定形结构赋予了玻璃独特的物理化学性能, 例如高强度、高弹性和耐腐蚀性等, 使其在现代工业和科技领域中占据了重要地位^[1,2].

玻璃的应用历史可以追溯到远古时代. 早在原始社会, 火山喷发形成的天然玻璃(如黑曜石)因其锋利的边缘, 被用作制造工具的原材料. 随着时代的进步, 玻璃逐渐作为装饰品进入人们的生活, 而近代技术的发展则大幅扩展了玻璃的应用领域. 例如, 玻璃在望远镜和显微镜等光学器件中的应用推动了近代天文学和物理学的发展; 在化学实验中, 玻璃器皿的广泛使用促进了化学科学的进步. 因此, 玻璃在科学发展的历程中发挥了不可或缺的作用.

在现代工业中, 玻璃材料的应用范围极其广泛, 从

引用格式: 赵勇, 陈自强, 张博, 等. 玻璃的稳定性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 286102

Zhao Y, Chen Z, Zhang B, et al. Stability of glasses (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 286102, doi: 10.1360/SSPMA-2024-0475

建筑和器皿玻璃到高科技领域的光纤通信、激光器和航空航天材料等. 传统的硅酸盐玻璃被广泛应用于建筑、光学和电子行业, 而金属玻璃及其他新型无定形材料由于其卓越的力学性能、耐腐蚀性和高强度, 逐渐成为航空航天、军事装备、医疗器械、消费电子和能源领域的关键材料. 在这些领域, 玻璃材料的长期稳定性常常决定了其使用寿命和可靠性, 因此玻璃稳定性问题不仅是学术界的研究热点, 也是工业界关注的焦点.

不同种类的玻璃材料在稳定性方面展现出显著的差异. 例如, 聚合物塑料玻璃能够在日常生活中使用多年, 具有良好的耐久性, 而硅酸盐玻璃在建筑中应用广泛, 其稳定性使得巴黎圣礼拜堂的彩色玻璃窗已保存千年以上(图1(a)). 相比之下, 自然界中的琥珀糖玻璃(图1(b))则拥有惊人的保存能力, 能够将远古生物封存

在其中, 连同蛋白质等有机物质完整保存, 封存了千百万年前的生态景象, 为古生物和气候变化研究提供了重要的证据^[3]. 此外, 火山玻璃的稳定性更令人瞩目, 尽管其在地表面面临恶劣的化学和物理环境, 依然能稳定存在数亿年, 通过分析这些玻璃内部凝固包裹的成分, 科学家能够获取早期火山喷发时的大气信息^[4]. 同样值得关注的是月球玻璃(图1(c))^[5,6], 这些微米级的玻璃球是通过火山喷发或陨石撞击在数亿年前形成的. 中国嫦娥五号任务带回的样品显示, 这些玻璃球内保存了水、硫、氟和氯等易挥发物质, 为科学家提供了关于月球早期环境的重要信息^[5,7]. 尽管从热力学的角度看, 这些玻璃都处于亚稳态, 但它们展现出的长时间稳定性却极为出色. 这种看似“矛盾”的特性引起了科学界的广泛关注, 甚至有研究者提出, 天然玻璃可能具备被应用于长期核废料封存材料的潜力^[8].

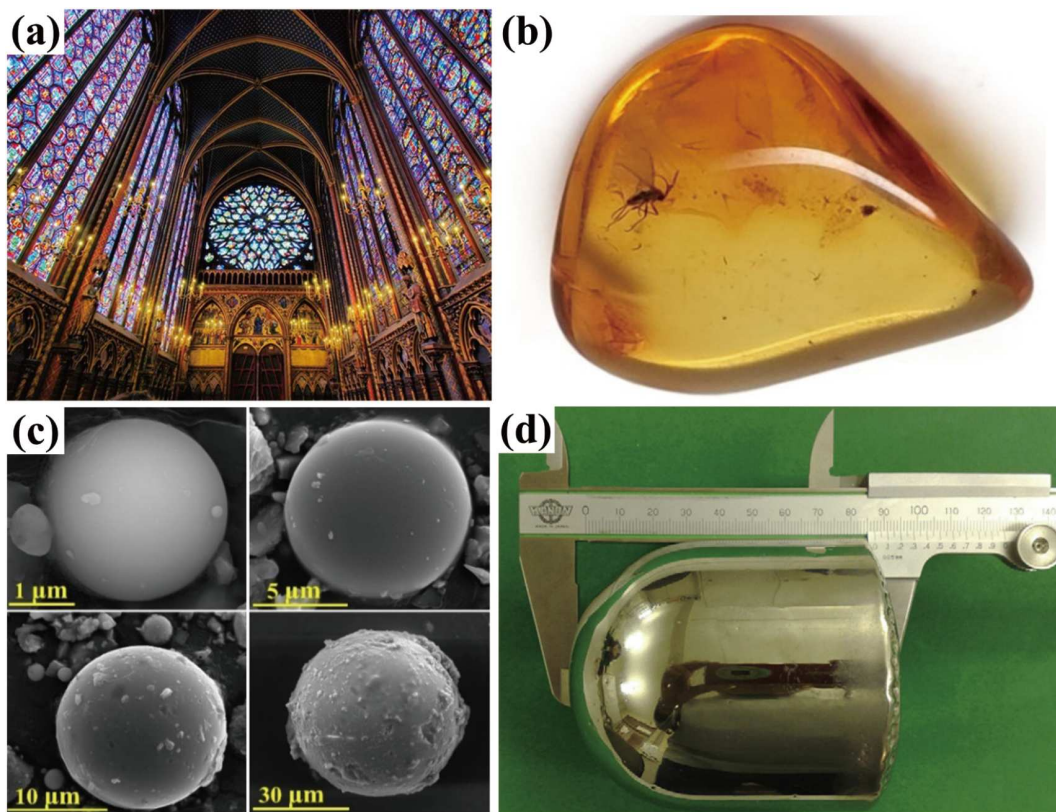


图 1 (网络版彩图) (a) 已有千年历史的法国巴黎圣礼拜堂的彩色窗户玻璃. (b) 经过数千万年形成的天然琥珀, 其中包裹的昆虫至今保存完好(图片来源: <https://fossilcartel.com/>). (c) 中国嫦娥五号任务返回的月壤玻璃球, 已在月球表面保存了200万至20亿年^[5,6]. (d) 最大尺寸的Pd-基大块金属玻璃^[9].

Figure 1 (Color online) (a) Stained glass windows of the Sainte-Chapelle in Paris, France, which have been in existence for over a thousand years. (b) Natural amber formed over tens of millions of years, with an insect perfectly preserved inside (image source: <https://fossilcartel.com/>). (c) Lunar soil glass spheres brought back by China's Chang'E-5 mission, preserved on the lunar surface for 2 million to 2 billion years ^[5,6]. (d) The largest-sized Pd-based bulk metallic glass ^[9].

然而, 某些玻璃材料(如图1(d)所示的金属玻璃^[9]) 在许多情况下表现出较低的热稳定性^[10]. 这种现象在早期研究中已有所揭示. 例如, 1960年制备的Au-Si二元金属玻璃在室温下仅需3 h便开始晶化, 24 h后完全转变为晶态^[11]. 这种热稳定性不足, 尤其在弛豫和老化阶段, 会导致玻璃的物理和机械性能显著下降, 从而限制了其在长时间服役和工程应用中的可靠性. 这一特性引发了研究者对提升玻璃稳定性的深层次探索. 与普通晶态材料不同, 金属玻璃的无序结构更易在特定条件下发生微观结构变化. 因此, 提高金属玻璃稳定性的关键在于抑制结构松弛和相变过程, 进而实现稳定性提升, 甚至获得超稳态玻璃. 同时, 研究人员也致力于通过深入理解玻璃长时间稳定性的物理机制, 寻找更根本的提升方案.

为应对这些挑战, 研究人员探索了多种途径来提高玻璃的稳定性. 传统的退火和老化技术通过长时间的低温处理^[12], 能够在一定程度上提高玻璃的热力学稳定性, 使玻璃内部结构逐渐趋于稳定. 然而, 这些方法通常需要数年的处理时间, 效率较低. 近年来, 改良的物理气相沉积(PVD)技术的应用为制备超稳玻璃带来了突破^[13], 该方法可以在较短时间内制备出具有高热力学和动力学稳定性的薄膜玻璃, 相较于传统退火方式, 显著提升了制备效率. 此外, 通过调控玻璃的化学成分, 例如向金属玻璃中添加微量元素进行合金化, 可以有效抑制形核并延缓晶化的发生^[14,15], 显著提升其动力学和热力学稳定性. 在特定情况下, 施加外部场(如高压^[16]或超声波^[17])也能够促进玻璃内部原子结构的重排, 从而加速其向更稳定状态转变. 值得注意的是, 尺寸效应同样显著影响玻璃的热力学稳定性. 当样品尺寸减小至微米或纳米尺度时, 金属玻璃^[18]和聚合物玻璃^[19]的虚拟温度(T_f)分别降低约40和80 K, 而杂化玻璃^[20]较小尺寸样品的玻璃化焓值也显著增加, 从而进一步降低 T_f 并提升其稳定性. 这种现象不仅为理解玻璃的稳定性机制提供了新视角, 也为实现超稳定玻璃的制备开辟了新路径.

本文将系统描述玻璃的亚稳态特性, 深入分析动力学稳定性和热力学稳定性之间的相互关系. 特别聚焦于超稳玻璃的最新研究进展, 包括通过PVD在短时间内制备的超稳薄膜玻璃、经过18年自然时效获得的大块超稳金属玻璃, 以及通过超过百万年地质时间尺度老化形成的超稳月球玻璃等. 通过对不同类型玻璃

材料稳定性以及不同时间尺度下稳定性的对比和分析, 本文旨在为未来提升玻璃稳定性及相关的玻璃态物理难题提供新的思路与参考.

2 玻璃的亚稳态特性

玻璃的亚稳态特性起源于其非晶态结构的独特性. 与晶体相比, 玻璃的原子排列缺乏长程有序性, 导致其吉布斯自由能高于同成分的晶体材料. 在玻璃的形成过程中, 快速冷却使得原子无法充分迁移到低能态, 最终形成一种无序的原子网络结构, 使玻璃处于亚稳态, 而不是热力学稳定态. 尽管玻璃在宏观上显得稳定, 但其内部结构实际处于较高能量状态, 随着时间的推移, 玻璃将趋向通过微观结构调整来降低能量. 这种微观调整的过程称为弛豫或老化, 反映了玻璃材料在长期使用或外界环境刺激下可能出现的物理性能恶化.

亚稳态玻璃的能量状态与其制备的冷却速率密切相关. 通常情况下, 快速冷却会产生原始铸态玻璃样品, 此时在势垒图中表现为较高的能量状态(如图2所示)^[5,21]. 这是因为快速冷却限制了原子重新排列的时间, 使能量被困在一个较高的局部能量极小值中. 相反, 较慢的冷却过程允许原子有更多的热运动时间, 得以重新排列至更低能量态. 图2展示了不同冷却路径所对应的热力学能量状态变化. 此外, 通过在玻璃化转变温度以下进行退火或回春(Rejuvenation), 也可以有效调节玻璃的能量状态. 例如, 长时间老化会逐渐降低玻璃的能量状态, 使其最终趋向于缓慢冷却过程中形成的能量状态.

理论上, 当假设液体能够在不发生结晶的情况下被无限制地过冷时, 其熵值将逐渐接近相应晶体的熵值. 最终在某一特定温度, 即Kauzmann温度(T_K)^[22], 过冷液体的熵将与晶体的熵相等. 如果过冷液体的温度进一步降低, 其无序结构可能会表现出比晶体更低的熵值, 这与热力学第三定律相矛盾, 导致“熵危机”. 为避免这一理论上的矛盾, 过冷液体通常会在略高于 T_K 的温度被“冻结”成玻璃态, 从而经历玻璃化转变过程. 因此, T_K 被认为是玻璃化转变的理论最低温度, 而在该温度发生的玻璃化转变被视为理想的热力学过程, 其产物称为“理想玻璃”. 然而, 实验上直接验证这一理论仍然充满挑战, 目前尚未实现理想玻璃态. 这主要

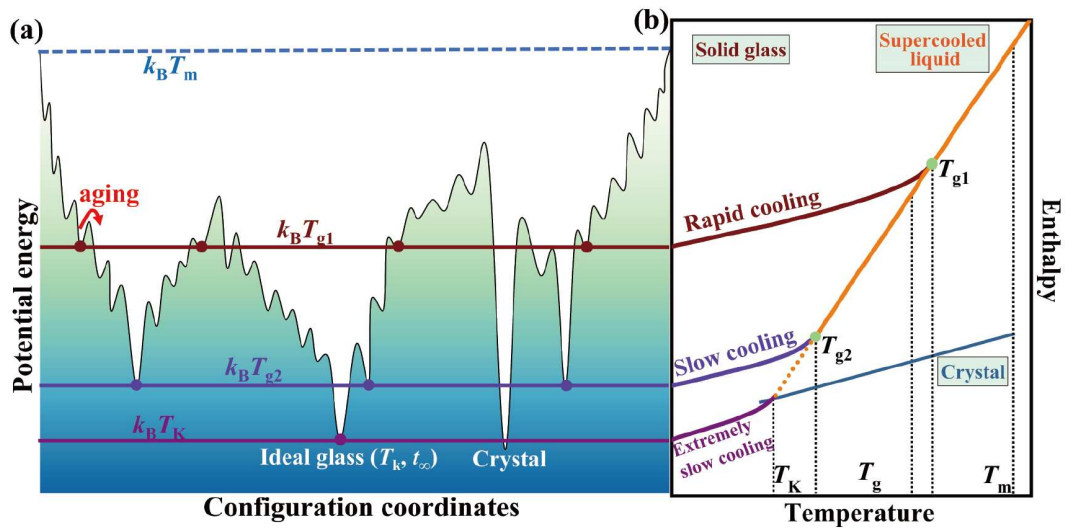


图 2 (网络版彩图)玻璃在不同冷却速率下的结构和能量状态变化示意图^[5,21]. (a) 玻璃的能量势垒示意图. (b) 在恒压条件下, 过冷液体在热处理过程中体积或焓的变化. 铸态样品指通过快速冷却形成的玻璃, 处于较高的能量状态; 长时间退火超稳态样品指经过长时间老化后的玻璃, 具有较高的热力学稳定性. 在理想情况下, 如果过冷液体能以极慢的速率无限制地冷却, 它将在绝对零度以上某个温度 T_K 处被冻结为玻璃, 经历玻璃化转变. T_K 表示液体经历玻璃化转变的最低温度, 此温度下的玻璃化转变被认为是玻璃化过程的热力学理想化, 生成的玻璃称为理想玻璃

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of glass structure and energy state under different cooling rates [5,21]. (a) Schematic of the energy landscape of glass. (b) Changes in volume or enthalpy of supercooled liquid during thermal treatment under constant pressure. As-cast samples refer to glasses formed through rapid cooling, which are in a higher energy state; ultrastable samples are glasses that have undergone long-term aging, possessing higher thermodynamic stability. Ideally, if a supercooled liquid could be cooled at an infinitely slow rate, it would freeze into a glass at a certain temperature above absolute zero, known as Kauzmann temperature T_K , and undergo a glass transition. T_K represents the lowest temperature point at which a liquid can undergo the glass transition, and the glass transition at T_K is considered a thermodynamic ideal process, resulting in the formation of an ideal glass.

是因为在极低冷却速率下将液体冷却至如此低温度需要克服巨大的技术难题. 关于 T_K 的实际存在与否, 学术界一直存在激烈的争论, 目前仍未形成一致的结论. 如果能够验证 T_K 的存在, 将有望获得极其稳定的理想玻璃, 并为解释过冷液体中常见的动力学发散现象提供理论支持.

3 玻璃稳定性的定义

玻璃的稳定性是一个复杂且关键的概念, 源于其亚稳态特性. 在玻璃的形成过程中, 原子结构陷入非晶态, 导致其能量状态高于相应晶体的热力学平衡态. 玻璃诞生后, 一方面可以通过弛豫或老化向更低的能量状态演化; 另一方面, 也可能发生形核和晶化, 转变为结构稳定的晶体. 因此, 玻璃的稳定性可以理解为弛豫与晶化之间的竞争, 这一过程受温度、时间以及外部环境等因素的影响.

特别地, 玻璃的稳定性可以分为动力学稳定性和热力学稳定性. 这两者不仅决定了玻璃在各种应用环

境中的使用寿命, 还直接影响其抵御晶化、维持无序结构的能力. 动力学稳定性主要反映了玻璃在温度或外力作用下, 保持原子排列不发生大规模移动和重排的能力; 而热力学稳定性则描述了玻璃在低能量状态下, 维持其原始结构并减少自发结构变化的倾向. 两者的相互作用决定了玻璃的性能及其长期使用的可靠性.

动力学稳定性通常通过加热过程中玻璃化转变起始温度(T_g)的大小来衡量. 玻璃化转变温度是玻璃从刚性固体状态向具有一定流动性状态转变的临界温度, 代表了玻璃在外界热能作用下原子或分子运动逐渐激活的关键点. 较高的 T_g 意味着玻璃的原子结构在更高的温度下仍能保持无序状态, 不易发生大规模重排或晶化, 因此具有更高的动力学稳定性. 结合图2(a)中的能垒图, 当生成后的玻璃被陷入某个能谷中时, 其动力学稳定性对应谷底与峰值之间的距离, 代表玻璃需要克服多少能量才能到达 T_g 点, 并重新进入过冷平衡液体状态.

热力学稳定性则主要通过焓值和虚拟温度 T_i 来衡

量. 焓值是衡量玻璃系统内部能量状态的重要指标, 反映了系统的能量储备. 热力学稳定性高的玻璃通常具有较低的焓值, 意味着其内部能量接近平衡态, 结构更加稳定. 当玻璃处于低焓值状态时, 其内部的原子排列更加紧密且均匀, 结构重排的可能性较小, 从而减少了晶化或其他自发结构变化的机会. 虚拟温度代表玻璃在形成过程中被“冻结”时的能量状态. T_f 越低, 表明玻璃在冷却过程中越接近热力学平衡态, 因此表现出更高的热力学稳定性. 虚拟温度不仅反映了玻璃的冷却速率, 还体现了其形成时的热历史, 是衡量玻璃热力学状态的重要参数. 在图2(a)中, 玻璃的能量位置越高, 其热力学稳定性越差.

为了保障玻璃能够长时间稳定地服役, 研究人员一直致力于提高玻璃的稳定性, 甚至成功制备出一些超稳定玻璃. 然而, 超稳定玻璃目前还没有严格的定义, 通常它被视为一类具有更高动力学稳定性和热力学稳定性的玻璃材料, 其动力学稳定性的表现为更高的 T_g ($>5\%$), 热力学稳定性表现为更低的热焓或 T_f ^[23]. 目前, 超稳定玻璃在有机玻璃、金属玻璃、无机玻璃和硫化物玻璃等领域均有发现. 近年来, 超稳定玻璃不仅保障了玻璃材料在长期使用中的稳定性, 也为研究一些基础物理问题, 如理想玻璃转变等, 提供了宝贵的材料.

4 超稳薄膜玻璃

尽管退火和老化能增强玻璃的热稳定性, 但这一过程往往耗时极长. 在玻璃的老化过程中, 局部结构需要不断重排以接近稳定状态. 例如, 像琥珀和月球玻璃这样经历数千万年甚至亿万年演变材料, 在朝向超稳态的每一步重排中, 其能量势垒逐步增高, 导致后续重排的时间呈指数增长. 因此, 采用传统方法制备超稳态玻璃不仅耗时且效率极低.

为解决这一难题, 2007年, 美国威斯康星大学麦迪逊分校的Ediger等人^[13]通过改进物理气相沉积(PVD)技术, 实现了在短时间内快速制备超稳态玻璃的突破. 他们的研究发现, 通过调整沉积过程中的衬底温度和沉积速率, 可以显著加速玻璃弛豫到超稳态的过程, 从而在数小时内制备出具有超高稳定性和致密性的薄膜玻璃. 图3(a)^[24]显示, 较高的衬底温度与较慢的沉积速率组合下生成的有机玻璃1,3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-

naphthyl)benzene (TNB) 薄膜(图3(b))^[13], 相比通过传统退火方法得到的样品拥有更高的玻璃转变温度、更低的焓值或者虚拟温度以及更高的密度. 这是由于玻璃表面原子或分子在高温下扩散速率比内部快数个数量级(图3(c))^[25-27], 因而表层分子在被新层覆盖前有足够的时间完成重排并形成致密结构. 相比之下, 传统的退火或老化方法若要获得类似的稳定性, 需要耗费成千上万年, 而改良的PVD方法显著缩短了时间, 极大提升了超稳玻璃的制备效率^[28,29].

近年来, 改良的PVD方法逐渐成为制备多种超稳态薄膜玻璃的关键技术, 应用范围涵盖金属玻璃^[30-33]、有机玻璃^[13,34-36]、聚合物玻璃^[37-39]及硫化物玻璃^[40,41]等. 以往对超稳态有机玻璃的研究表明, 只有将衬底温度控制在约 $0.8T_g$ – $0.9T_g$ 的范围内, 才能显著增强玻璃表面原子或分子的迁移率, 从而优化结构排列, 生成具有高稳定性的超稳态薄膜. 然而, 中国科学院物理研究所汪卫华课题组^[30]的最新研究发现, 即使在较低的衬底温度条件下(约 $0.43T_g$ 的室温), 通过大幅降低沉积速率, 同样能够制备出超稳态金属玻璃薄膜. 如图3(d)所示, 相较于传统快速冷却得到的金属玻璃条带样品, 这种低温沉积方式显著提高了 T_g (约增加 60 K), 并增强了抗晶化性能. 这一现象主要归因于低温下玻璃表面加速的弛豫动力学, 使结构更致密更稳定.

在研究超稳金属玻璃的过程中, 不同课题组采用了多种改良的PVD技术, 通过控制衬底温度和沉积速率, 发现这些参数对金属玻璃性能的影响方式与其在超稳有机玻璃中的作用截然不同. Yu等人^[31]通过磁控溅射方法, 在衬底温度设定为 $0.8T_g$ 时成功制备了超稳Zr-Cu-Al薄膜. 研究发现, 虽然薄膜的 T_g 点提升了 11 K, 表现出更好的动力学稳定性, 但其焓值显著升高, 热力学稳定性却有所下降. Aji等人^[42]制备出的超稳Zr-Cu-Ni-Al薄膜, 其 T_g 和晶化温度 T_x 分别升高了 51 和 203 K, 也表现出了更优异的力学性能. 根据Magnaosc等人^[43]的研究, 通过在 333–461 K 的衬底温度范围内沉积Pd-Cu-Si金属玻璃薄膜, 其硬度显著提高了 33.5%, 同时弹性模量也明显改善, 这表明该温度范围能够优化薄膜的结构状态并提升其热稳定性. 另外, Liu等人^[44]的研究系统分析了基于Zr-Cu-Ni-Al-Hf-Ti合金的金属玻璃薄膜在不同衬底温度下的结构、热稳定性和力学性能, 发现随着衬底温度的升高, 薄膜的密度、硬

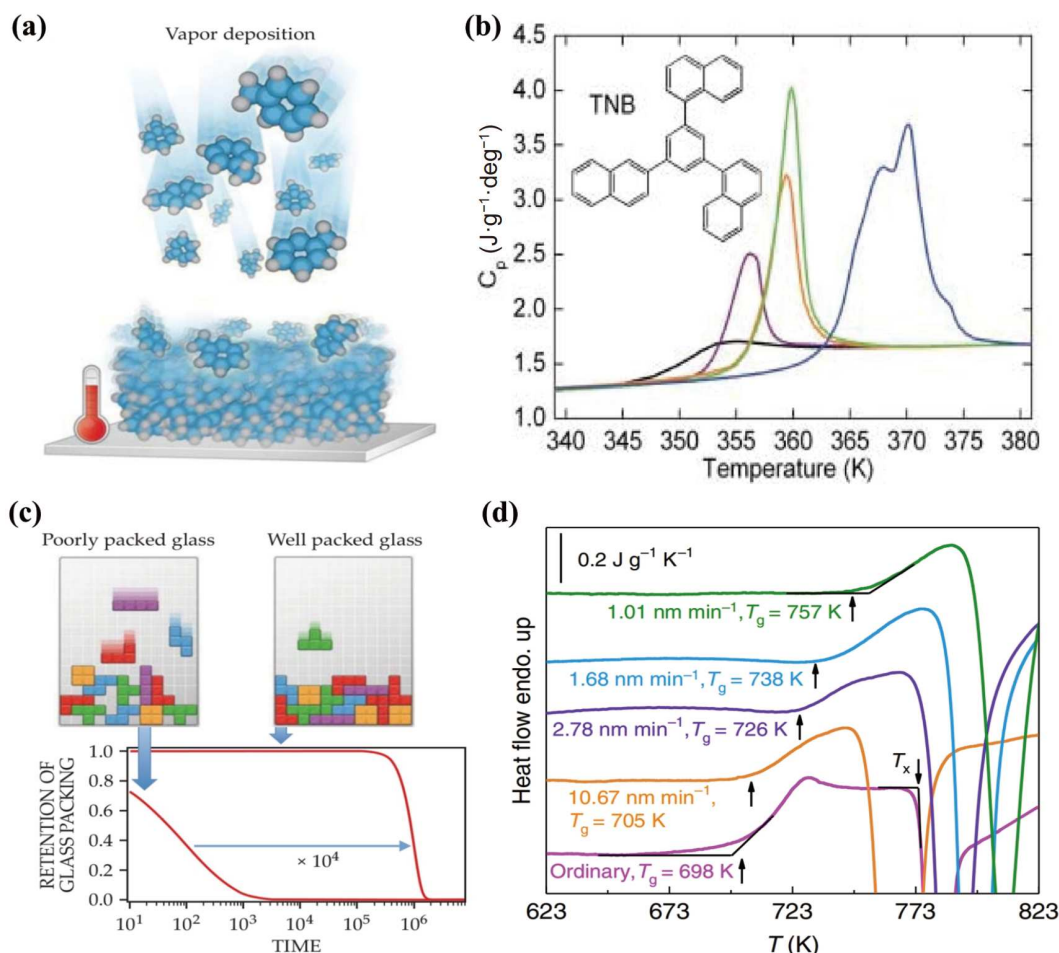


图 3 (网络版彩图) (a) 通过PVD方法制备超稳薄膜玻璃的示意图, 气态原子或者分子逐渐沉积在相对较高温度的衬底上, 形成高致密度的超稳玻璃^[24]. (b) 有机物1,3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl)benzene (TNB)的比热曲线^[13]. 蓝色是在296 K下以5 nm s⁻¹的速率PVD获得的超稳态样品; 黑色是熔体以40 K min⁻¹速率冷却制备的普通块体玻璃; 紫罗兰色是普通玻璃在296 K退火174 d得到的样品; 黄色是普通玻璃在328 K退火9 d的样品; 绿色是普通玻璃在328 K退火15 d的样品. (c) 超稳玻璃的高致密度排列堆积, 是由于玻璃表面原子的高迁移率^[24]. (d) 普通条带玻璃和不同速率沉积的Zr₄₆Cu₄₆Al₈金属玻璃薄膜的升温DSC曲线^[30]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic of the preparation of ultrastable glass films via the PVD method. At relatively high substrate temperatures, gaseous atoms or molecules gradually deposit onto the substrate, forming highly dense ultrastable glass [24]. (b) Specific heat curves of the organic compound 1,3-bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl)benzene (TNB) [13]. The blue curve represents the ultrastable sample obtained by PVD deposition at a rate of 5 nm s⁻¹ at 296 K; the black curve shows the conventional glass formed by cooling from the melt at 40 K min⁻¹; the violet curve corresponds to the sample annealed at 296 K for 174 d; the yellow curve shows the sample annealed at 328 K for 9 d; and the green curve represents the sample annealed at 328 K for 15 d. (c) The densely packed arrangement of ultrastable glass is attributed to the high surface mobility of the atoms during deposition [24]. (d) DSC heating curves of conventional glass and Zr₄₆Cu₄₆Al₈ metallic glass films deposited at different rates [30].

度和弹性模量增加, 但热稳定性和断裂韧性有所下降. Chu等人^[45]的研究表明, 通过提高沉积温度, Zr-Cu-Ni-Al金属玻璃薄膜的硬度提升了约51%, 弹性模量增加了约24%, 但其动力学稳定性几乎未受到影响. Luo等人^[30]和Liu等人^[32]的研究则揭示, 即使在室温条件下使用冷衬底沉积, 也可以制备出动力学稳定性得到提升的金属玻璃薄膜, 但这通常会伴随着热力学稳定性

的降低. 总体来看, 不同成分的金属玻璃在调控其稳定性的方式上展现出明显的差异. 值得注意的是, 大多数超稳态金属玻璃薄膜虽然表现出优越的动力学稳定性, 但热力学稳定性往往有所减弱. 关于这一现象的物理机制尚未完全阐明, 亟需深入研究, 以期未来能够实现同时具备优良热力学和动力学稳定性的超稳态金属玻璃.

5 超稳大块金属玻璃

通过改良的PVD方法,能够在短时间内制备出高稳定性的金属玻璃薄膜.尽管这些薄膜相较于同成分的普通块体玻璃表现出更高的稳定性,但目前尚无研究证明这些薄膜玻璃在同等高温退火条件下能否长时间继续保持高稳定性.此外,金属玻璃的稳定性与老化温度之间存在密切关系,温度越高,尤其是在接近 T_g 时,其稳定性往往越差.因此,研究块体金属玻璃的长期稳定性,关键在于评估其在 T_g 附近的表现.然而,常见的金属玻璃通常具有较高的 T_g ,使得在实验室环境下进行高温长期退火实验变得异常困难,甚至不切实际.若能发现一种 T_g 接近室温的金属玻璃材料,便可以利用自然时效(即室温退火, Room Temperature Aging)的方法来研究其在长时间内的稳定性.这样的研究将为理解块体金属玻璃在实际应用中的表现提供重要见解.

中国科学院物理研究所的汪卫华课题组^[46–48]在2005年开发了一种新型Ce-基块体金属玻璃,因其低至约340 K的玻璃化转变温度,使得该材料在开水中也能够轻易进行塑性弯曲加工,因此被称为“金属塑料”.这种较低的 T_g 赋予Ce-基块体金属玻璃独特的优势,成为研究金属玻璃长期稳定性的理想对象.图4(a)所示,Ce-基块体金属玻璃在室温下的老化效应尤为明显,室温老化的效果相当于在 $0.78T_g$ – $0.9T_g$ 的高温下进行退火.这种现象与其他金属玻璃体系形成鲜明对比,例如Zr-基金属玻璃在室温下的老化效果仅相当于在 $0.45T_g$ 的温度下退火.理论上,Ce-基金属玻璃室温下的强退火效应使其在室温下可以进行无限长时间的老化实验,这一优势是高 T_g 金属玻璃所无法比拟的.这样的特性为深入研究金属玻璃的长期稳定性提供了独特的机会.

Zhang等人^[46–48]在2004年前后制备的Ce-基块体金属玻璃被保存至今,并对该Ce-基金属玻璃在 $0.88T_g$ 下进行了持续17.7年的室温老化研究,探讨了该材料的稳定性问题^[49].这种长达数十年的老化实验,特别是在如此接近 T_g 点的高温下进行,在金属玻璃领域尚属首次.实验结果表明,经过接近18年的室温老化后,这种Ce-基金属玻璃样品(图4(b))仍然保持完美的非晶态结构(图4(c)),展现出极为出色的抗晶化能力.这一发现直接挑战了传统观点中关于金属玻璃稳定性不足

的认识.实验测得的 T_g 上升了27 K,而虚拟温度 T_f 则下降了46 K(图4(d)),这一升降趋势表明材料在长期老化过程中经历了显著的能量重排,使其热力学和动力学稳定性均得到了大幅提升,最终形成了一种超稳态块体金属玻璃.为了定量评估玻璃的热力学稳定性,本文研究团队提出了一个新参数 θ ($\theta = (T_f - T_K)/(T_g - T_K)$),用以衡量玻璃的能量状态与理想玻璃的接近程度.结果显示,经过近18年室温老化的Ce-基金属玻璃的 θ 值为0.3,表明其能量状态相较于玻璃形成初期下降了70%,仅剩约30%的差距尚未达到理想玻璃态.这一结果证明,该材料的热力学稳定性不仅超越了大多数通过气相沉积法制备的超稳玻璃薄膜(图4(e)),甚至可媲美经历数千万年天然老化的琥珀玻璃^[50,51].

Ce-基块体金属玻璃在长期老化中表现出的超稳态特性与其动力学脆度密切相关.研究表明,该材料的脆度值 m 介于20–30之间^[52],属于典型的强玻璃体系.这类玻璃的特点在于,其能量势垒分布较为单一,通常表现为一个深且显著的能量大能谷,这使得微观动力学行为更加均匀.在老化过程中,这种强玻璃体系能够快速在相邻的小能谷间跃迁,从而迅速降低能量水平,提高热力学稳定性.相较之下,脆玻璃体系的能量势垒分布较为复杂,通常由多个不均匀的能谷构成.在弛豫过程中,这类玻璃容易被困于某个局部能谷中,限制了其微观动力学行为的自由度,从而导致弛豫速率显著降低.例如,图4(e)所示的脆性有机玻璃,吡啶美辛IMC (m 约为82.8)和聚苯乙烯PS (m 约为116),在弛豫过程中表现出远低于Ce-基金属玻璃(m 约为28)的速率.这一对比进一步验证了强玻璃体系在降低能量状态方面的高效性,也揭示了Ce-基金属玻璃能够实现超稳态特性的深层原因.Ce-基金属玻璃强脆度起源于其特殊的局域密排结构,与Ce元素的 $4f$ 电子的去局域态转变密切相关^[53–55].

实现Ce-基块体金属玻璃的超稳态,不仅依赖于其快速弛豫到接近理想玻璃态的能力,还需要其在弛豫过程中具备强大的抗晶化特性,从而避免形核和结晶的发生.通过采用经典形核理论,研究进一步比较了Ce-基金属玻璃与其他合金体系的形核率,揭示了其在阻止晶化方面的独特优势.结果显示,Ce-基金属玻璃因其强液体特性和出色的玻璃形成能力,展现出极低的形核率(图4(f)),这一特性赋予其与琥珀相当的抗形核晶化能力.这一发现进一步强调了Ce-基金属玻璃在

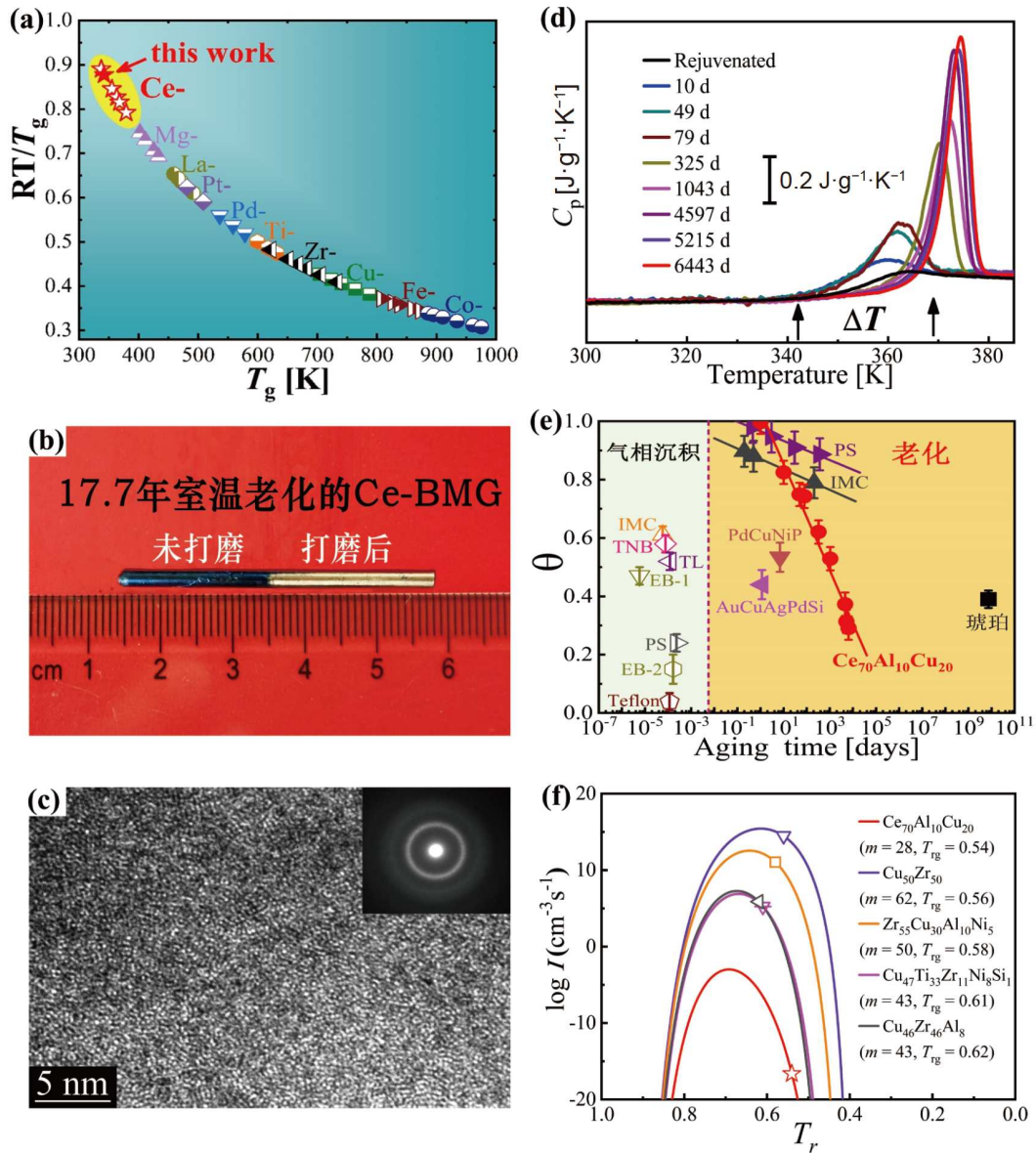


图 4 (网络版彩图)近18年室温老化获得的超稳态Ce-基大块金属玻璃^[49]. (a) 不同金属玻璃在室温下退火效应的比较. (b) 在室温下老化17.7年后的Ce-基大块金属玻璃. (c) 17.7年室温老化后Ce-基金属玻璃的高分辨透射电镜及其电子衍射图, 说明其依旧保持着完美的非晶态. (d) 不同老化时间后Ce-基金属玻璃的比热曲线. (e) 通过 θ 值来表征热力学稳定性. (f) 比较不同金属玻璃体系的形核率大小

Figure 4 (Color online) Ultrastable Ce-based bulk metallic glass by room temperature aging after nearly 18 years ^[49]. (a) Comparison of effects of room temperature annealing on different metallic glass systems. (b) Ce-based bulk metallic glass after 17.7 years of aging at room temperature. (c) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image and electron diffraction pattern of the Ce-based metallic glass after 17.7 years of aging, showing that it still maintains a perfect amorphous structure. (d) Heat capacity curves of Ce-based metallic glass after different aging durations. (e) Thermodynamic stability characterized by the θ value. (f) Comparison of nucleation rates across different metallic glass systems.

保持超稳态方面的独特优势. 此外, 对超稳态Ce-基金属玻璃的研究有助于我们阐述一些经典的玻璃态物理科学问题, 比如通过非对称退火实验发现超稳态Ce-基金属玻璃可以到达平衡液态而不结晶, 这支持了玻璃

只有在弛豫完全结束后才会成核结晶的观点.

不同体系的金属玻璃在稳定性方面表现出显著差异. 在长时间尺度上, 日本东北大学的Louzguine-Luzgin和Jiang^[10]研究表明, $\text{Si}_{45}\text{Ge}_{10}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_5\text{Cr}_5\text{Zr}_5$,

$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{V}_{10}$, $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Y}_5$ 和 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ 等非晶合金, 即使在较低温度的室温(约 $0.45T_g$) 下老化近 20 年后, 均出现了明显的纳米晶析出. 这表明, 这些材料在低温长时间老化过程中具有较差的热稳定性. 此外, Xue 等人^[56]的研究也发现, $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47.2}\text{Al}_4\text{Nb}_{0.8}$ 非晶复合材料在室温(约 $0.44T_g$) 下老化 4 年后, 纳米晶晶粒尺寸显著长大, 进一步凸显了金属玻璃体系在室温长期老化中的热稳定性差异. 在高温($0.8T_g$ – $0.98T_g$) 短时间退火时, 大多数金属玻璃表现出较差的热力学稳定性. 例如, $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ ^[57], $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ ^[58], $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (Vit1)^[59], $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ ^[60] 和 $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ ^[61] 等体系在高温退火时会迅速析出大量纳米晶. 以 Vit1 合金为例, 尽管其具有极其优异的玻璃形成能力, 临界尺寸可达 14 mm, 研究表明其热稳定性较差. 这可能与 Vit1 在铸造过程中引入了大量晶胚有关, 使其在等温退火过程中容易形核并长大, 最终转变为晶体.

在探索超稳金属玻璃的制备时, 明确哪些体系能够通过退火获得超稳态是关键问题. 以 Ce-Al-Cu 金属

玻璃为参考, 其在室温(约 $0.85T_g$) 下老化超过 17 年后仍保持完全非晶状态, 展现出卓越的“琥珀”般稳定性. 以此为标准, 形核率低于 Ce-Al-Cu 金属玻璃的体系, 通过长时间退火可能实现超稳态. 而形核率高于 Ce-Al-Cu 金属玻璃的体系, 则很可能在退火过程中发生形核与晶化, 从而破坏玻璃的稳定性.

6 超稳月球玻璃

上文中 Ce-基金属玻璃经过近 18 年室温时效, 仍然保持玻璃态结构的独特超稳定特性^[49]. 然而, 因实验时间的限制以及长期老化玻璃样品的稀缺性, 玻璃的长期老化机制仍未完全阐明. 月球玻璃是一类在月球表面通过自然过程(如火山喷发或陨石撞击)形成的玻璃材料. 它们经历了极长的老化过程(从数百万到数十亿年), 却依然保持完好的玻璃结构, 因此被认为是研究玻璃长期老化效应的理想材料^[62].

图 5(a) 所示的是中国嫦娥五号任务返回的月壤样品, 其中的玻璃含量约为 15 wt.%–16 wt.%^[63,64], 玻璃

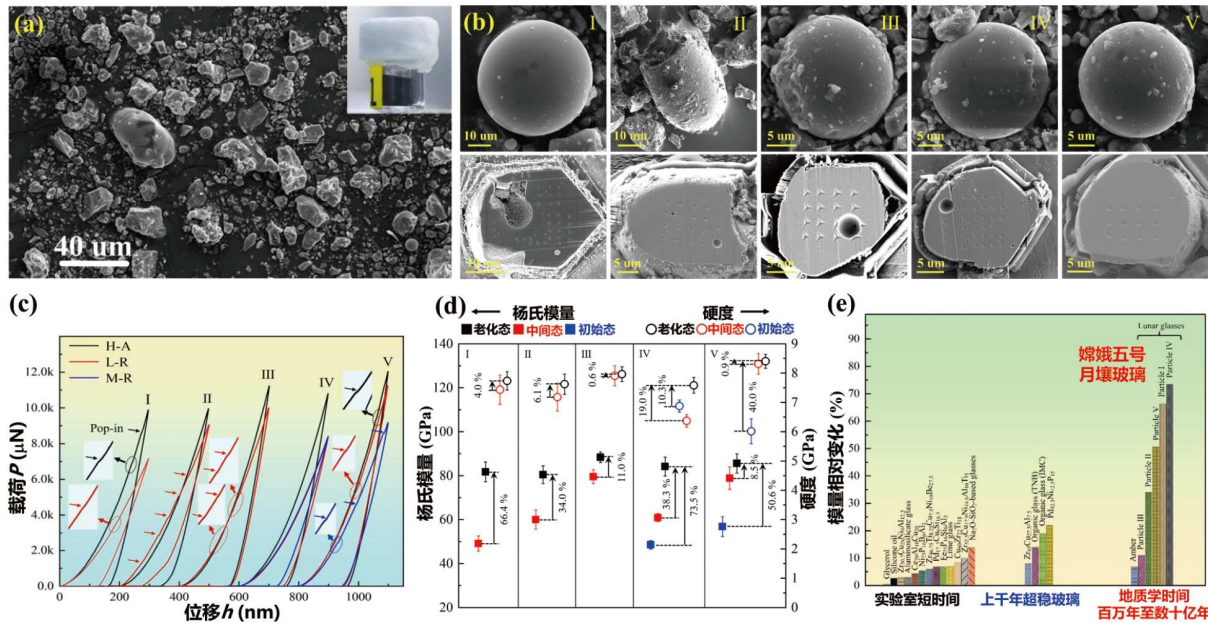


图 5 (网络版彩图)嫦娥五号月球玻璃的地质学时长老化效应^[5]. (a) 中国嫦娥五号任务带回的月壤粉末样品. (b) 5 个被用于纳米压痕实验的月球玻璃球. (c) 月球玻璃在纳米压痕实验中的位移-载荷曲线. (d) 月球玻璃地质学时长老化前后显著的模量和硬度变化. (e) 获得超稳月球玻璃的影响因素

Figure 5 (Color online) Aging effects of lunar glass from the Chang'E-5 mission over geological timescales^[5]. (a) Lunar soil powder samples returned from China's Chang'E-5 mission. (b) 5 lunar glass spheres used in nanoindentation experiments. (c) Displacement-load curves of lunar glasses in nanoindentation experiments. (d) Significant changes in modulus and hardness observed in lunar glasses before and after geological timescale aging. (e) Factors influencing the formation of ultrastable lunar glass.

球的直径在0–60 μm 之间. 将微米尺寸的玻璃球从月壤混合样品中分离并进行下一步的实验表征具有极大的挑战. 如图5(b)所示, 从嫦娥五号月壤试样中选出若干尺寸相对较大、年龄均超过200万年的典型玻璃颗粒, 采用了精细的FIB微纳制样技术及纳米压痕力学测试(图5(c)), 并结合高分辨球差透射电镜进行相应的结构表征, 探索嫦娥五号月球玻璃的地质时间尺度上的老化效应.

由于原始的(Original)月球玻璃颗粒是通过撞击形成的, 具有极快的冷却速率(每秒数百至数千开尔文). 为了得到该原始状态的月球玻璃样品, 利用玻璃加热到其过冷液态可以消除其老化效应的原理, 将超老化(Hyperaged)玻璃颗粒(即经历过长时间老化的返回玻璃颗粒)加热至其过冷液体区, 然后使用自研的快速淬火设备, 可以将微米级月球玻璃样品以较高的冷却速度(240 K/s)确保玻璃样品被高度恢复到接近原始态. 将原始样品与超老化样品进行对比, 以评估月球玻璃经过地质学时长后的老化效应.

研究结果显示, 月球玻璃在长期老化过程中展现出极为显著的效应. 保守估计, 这些玻璃颗粒的杨氏模量提升幅度可达几十个百分点, 最高可达约73.5% (图5(d)). 这样的老化现象在其他玻璃材料中尚属首次被观察到. 透射电镜分析揭示, 杨氏模量的显著提高主要源于老化过程中发生的体积收缩和成分均匀化, 其中体积收缩起到关键作用. 与消除热历史的初始态样品相比, 经过超长老化处理的样品体积收缩可达到10%–12%. 值得注意的是, 这些经过数百万年老化的玻璃仍然保留其非晶特性及出色的力学性能. 同时, 研究中发现了杨氏模量与硬度之间的解耦现象: 尽管老化导致杨氏模量显著上升, 硬度却变化不大(图5(d)), 这一现象主要是由于剪切变形过程中发生的晶化和孪晶化现象限制了剪切带的扩展.

进一步分析表明, 月球玻璃的独特老化效应还源自其在特定月球环境下形成的复杂高熵成分(图5(e)). 这种高熵特性显著提升了淬火玻璃的能量状态和结构的非均匀性, 从而大幅延长了其使用寿命, 展现出卓越的抗老化能力. 这一发现强调了通过多组分混合、熵调控及微量元素掺入的策略, 能够有效增强玻璃的抗老化性能. 这不仅为了解月球的地质历史提供了新视角, 还为研发面向辐射防护和空间应用的高性能玻璃材料奠定了基础.

7 影响玻璃稳定性的关键材料特性

如第5节所述, 强玻璃体系能够有效地驱动非晶合金不断地朝着理想玻璃状态弛豫. 然而, 晶体形核仍然可能会在老化弛豫过程中产生, 并能够使得非晶转变成晶体. 因此, 为了使亚稳态玻璃在弛豫和老化的过程中保持长期稳定, 一方面需确保其能够持续快速地向低能态弛豫; 另一方面则必须防止其在弛豫过程中发生形核结晶. 我们试图通过计算不同种类玻璃体系的形核率, 旨在表征它们抵御晶化能力的强弱.

根据形核理论^[65,66], 在均匀形核条件下, 形核率 I 受到多个变量的共同影响, 其计算公式可以表示为

$$I = \frac{k_n}{\eta} \exp\left(\frac{-b(\alpha\beta^{1/3})^3}{T_r(1-T_r)^2}\right), \quad (1)$$

其中, k_n 是一个常数, b 表示形核指数, 约化温度 T_r 定义为 T/T_l . 无量纲参数 α 和 β 的表达式分别为

$$\alpha = \frac{(N_A V_m^2)^{1/3} \sigma}{\Delta S_m \cdot T_m}, \quad (2)$$

$$\beta = \Delta S_m / R, \quad (3)$$

式中, σ 是熔体与晶体间的界面张力, ΔS_m 为熔化熵, V_m 是晶体的摩尔体积, N_A 为阿伏伽德罗常数. 黏度 η 是形核率的重要动力学参数, 可以通过Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)经验公式^[67]表示为

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

其中, $D^* = \ln 10 m_{\min}^2 / (m - m_{\min})$. 进一步结合文献^[68]对玻璃化转变温度 T_g 的假设($T_g = 1.5 T_0$), 可对黏度公式进行归一化处理, 并代入形核率式(1), 得到形核率的最终表达式:

$$I = k_n / \left[\eta_0 \exp\left(\frac{2 \ln 10 m_{\min}^2 T_{rg}}{(3 T_r - 2 T_{rg})(m - m_{\min})}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{-b(\alpha\beta^{1/3})^3}{T_r(1-T_r)^2}\right), \quad (5)$$

其中, 形核率 I 由多个因素决定, 包括熔化熵 ΔS_m 、脆度 m 、摩尔体积 V_m 、约化玻璃转变温度 T_{rg} 和界面张力 σ 等. 从热力学和动力学两方面可以更清晰地分析形核行为. 在热力学层面, 熔体与晶体间的吉布斯自由能差 ΔG_{l-s} 起着关键作用; 在动力学层面, ΔS_m , V_m 和 σ 等

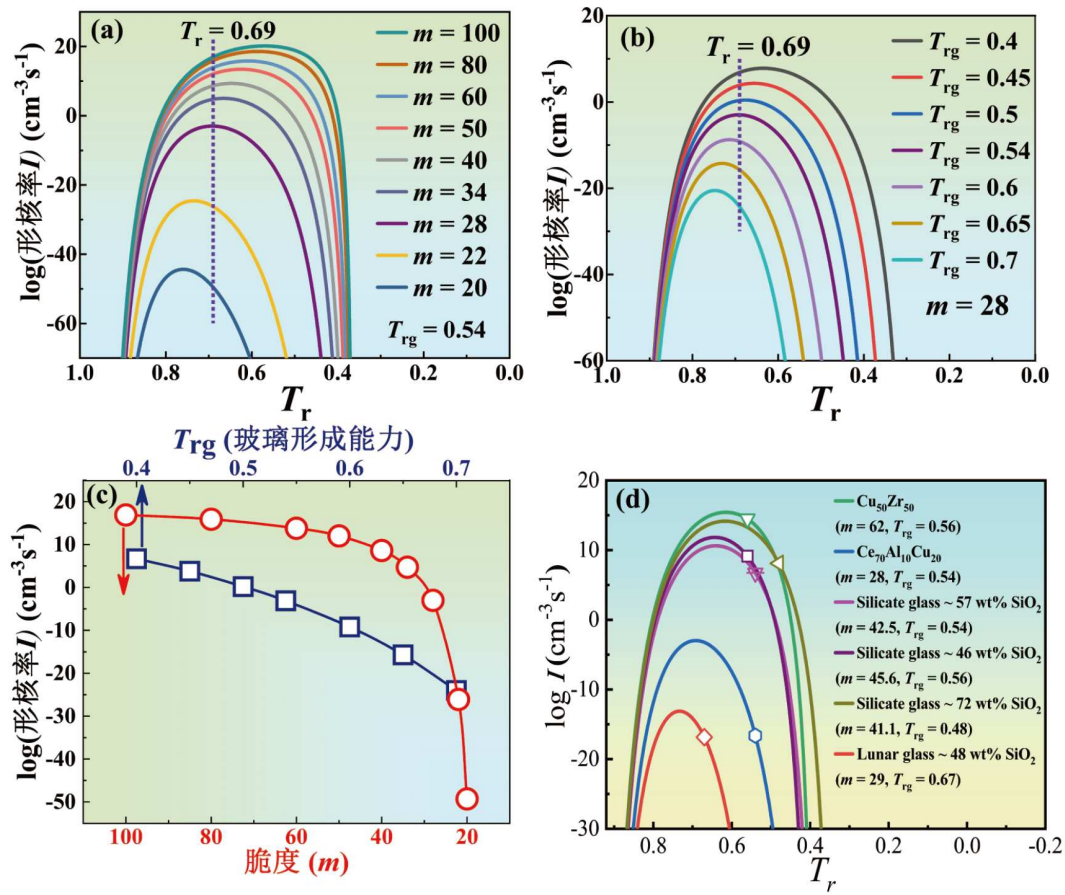


图 6 (网络版彩图)玻璃形核率 I 受热力学参数 T_{rg} 和动力学脆度 m 的影响规律^[49,52]. (a) 在固定 $T_{rg} = 0.54$ 的条件下, 分析不同 m 值对形核率的影响趋势. (b) 在固定 $m = 28$ 的条件下, 探讨不同 T_{rg} 值对形核率的影响关系. (c) 综合比较 T_{rg} 和 m 对形核率的总体影响, 结果表明 T_{rg} 与形核率呈线性关系, 而在 $m < 35$ 的强脆度玻璃体系中, m 的影响显著占据主导地位. (d) 金属玻璃、硅酸盐玻璃及月球玻璃的形核率比较, 展示了不同玻璃体系的抗形核特性差异

Figure 6 (Color online) Contributions of thermodynamic parameter T_{rg} and kinetic fragility parameter m to the nucleation rate I in glasses ^[49,52]. (a) The influence of different m values on nucleation rate when T_{rg} is fixed at 0.54. (b) The influence of different T_{rg} values on nucleation rate when m is fixed at 28. (c) A comparison of the effects of T_{rg} and m on nucleation rate shows that T_{rg} has a linear relationship with nucleation rate, while strong fragile glasses with m values less than 35 play a dominant role in affecting nucleation. (d) Comparison of nucleation rates in metallic, silica, and lunar glasses highlights distinct nucleation resistance among different glass systems.

参数直接影响形核率^[65,69]. 同时, 脆度 m 和 T_{rg} 与黏度 η 密切相关. 一般来说, 较小的脆度值有助于提高玻璃的稳定性, 但可能增加 ΔG_{l-s} , 从而对稳定性产生负面影响^[70]. 而增大界面张力 σ 则有助于抑制形核, 但同时可能提升脆度, 进一步降低玻璃的稳定性^[69]. 综上, 玻璃的稳定性受多种参数的综合作用制约, 仅依赖单一因素难以全面描述其复杂的稳定性行为.

对于式(2), 参数 α 的取值范围一般在0.25–0.86之间, 相同晶格类型通常具有相似的 α 值^[65,69,71]. 而 β 的值一般在1–2之间, 对于同类玻璃体系, β 值变化较小^[72]. 假设 $\alpha\beta^{1/3}$ 取值为0.5, 球形核指数 $b = 16\pi/3$, 且 $k_n =$

$10^{30} \text{ dyn cm}^{[65]}$, $\eta_0 = 10^{-4} \text{ poise}^{[73]}$, $m_{\min} = 16$. 将这些数值代入式(5), 可获得形核率 $\log I$ 关于脆度 m 和 T_{rg} 的函数关系, 从而分析这两个参数对形核率的贡献. 如图6(d)所示, 对比了 $\text{Ce}_{70}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}$ 超稳金属玻璃、Cu-基、Zr-基金属玻璃以及不同 SiO_2 含量的硅酸盐玻璃(包括月球玻璃)的形核率. 研究结果表明, Ce-基金属玻璃和月球玻璃因其显著的强液体特性以及较高的约化玻璃转变温度 T_{rg} , 在形核率方面表现出极低的数值. 这种特性赋予了它们卓越的抗形核能力, 可以与天然琥珀的抗形核性能相媲美, 展现出极高的稳定性.

根据式(5), 研究进一步探讨了热力学参数 T_{rg} 和动

力性脆度值 m 对形核率 I 的影响规律. 分析图6(c)显示, 当 m 从100降低到40时, 形核率 $\log I$ 呈近似线性下降趋势; 当 $m < 35$ 左右时, $\log I$ 表现出近似指数性质的迅速下降. 相比之下, 随着 T_{rg} 从0.4增加到0.7, $\log I$ 在整个过程中保持稳定的线性下降趋势. 研究结果表明, 在强玻璃体系中, 特别是当 $m < 35$ 时, 脆度值对形核率的影响显著超过 T_{rg} . 较高的 T_{rg} 值虽然能够有效降低形核率, 但其作用在强玻璃体系中被小脆度值的显著影响所掩盖. 这一发现解释了为什么Ce-基金属玻璃和月球玻璃的强脆性特征是其抗形核能力的关键因素.

8 结论和展望

本文系统阐述了玻璃亚稳态的特性及其稳定性的重要性, 详细讨论了多种方法对玻璃稳定性的提升, 包括超稳薄膜玻璃和块体金属玻璃的制备技术. 通过对不同类型玻璃(如金属玻璃和月球玻璃)的长期稳定性分析, 揭示了材料成分、结构和老化过程等因素对玻璃稳定性的深远影响. 这些研究为设计高稳定性的玻璃材料提供了理论支持, 并展现了玻璃稳定性研究从

实验室时间尺度延伸到地质时间尺度的广阔视野. 未来, 随着制备技术和老化研究的进一步发展, 超稳玻璃在长时间服役中的性能将被更深入地探索. 这不仅能更好地满足高科技领域对材料的严苛要求, 还能为研究过冷液体的物理特性、理想玻璃态的实现等基础科学问题提供新的研究材料和思路.

在未来超稳玻璃的研究中, 探索长时间尺度的慢动力学行为将成为深入理解其稳定性和弛豫机制的关键. 然而, 现有的动态机械分析(DMA)技术在频率范围上的局限(通常仅能达到 10^{-3} Hz)难以满足超稳玻璃特征弛豫时间尺度的研究需求. 近年来, Yang等人^[74]开发了一种基于三角波形的DMA技术, 成功将探测频率扩展至 10^{-5} Hz. 这一技术的突破为研究持续数天甚至数月的慢弛豫行为提供了可能, 并首次在金属玻璃中发现了新的弛豫模式. 该方法的应用不仅揭示了超稳玻璃潜在的动力学机制, 还为深入理解其非平衡态特性及超长时间稳定性奠定了技术基础. 未来, 随着这类技术的进一步发展, 有望推动对超稳玻璃动力学行为的全面认知, 并为高性能玻璃材料的设计与优化提供更丰富的理论依据和实验工具.

参考文献

- 1 Wang W H. The nature and characteristics of amorphous matter (in Chinese). *Prog Phys*, 2013, 33: 177–351 [汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展, 2013, 33: 177–351]
- 2 Wang W H. Amorphous Matter: The Fourth Conventional Matter (in Chinese). Beijing: Science Press, 2023 [汪卫华. 非晶物质: 常规物质第四态. 北京: 科学出版社, 2023]
- 3 Lin X, Labandeira C C, Shih C, et al. Life habits and evolutionary biology of new two-winged long-proboscid scorpionflies from mid-Cretaceous Myanmar amber. *Nat Commun*, 2019, 10: 1235
- 4 Self S, Blake S, Sharma K, et al. Sulfur and chlorine in late cretaceous Deccan magmas and eruptive gas release. *Science*, 2008, 319: 1654–1657
- 5 Chen Z, Zhao Y, Chi X, et al. Geological timescales' aging effects of lunar glasses. *Sci Adv*, 2023, 9: eadi6086
- 6 Long T, Qian Y, Norman M D, et al. Constraining the formation and transport of lunar impact glasses using the ages and chemical compositions of Chang'E-5 glass beads. *Sci Adv*, 2022, 8: eabq2542
- 7 Saal A E, Hauri E H, Cascio M L, et al. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. *Nature*, 2008, 454: 192–195
- 8 Gin S, Abdelouas A, Criscenti L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater Today*, 2013, 16: 243–248
- 9 Nishiyama N, Takenaka K, Miura H, et al. The world's biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics*, 2012, 30: 19–24
- 10 Louzguine-Luzgin D V, Jiang J. On long-term stability of metallic glasses. *Metals*, 2019, 9: 1076
- 11 Klement Jun. W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 1960, 187: 869–870
- 12 Hodge I M. Physical aging in polymer glasses. *Science*, 1995, 267: 1945–1947
- 13 Swallen S F, Kearns K L, Mapes M K, et al. Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability. *Science*, 2007, 315: 353–356
- 14 Wang W. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2007, 52: 540–596

- 15 Zhao Y, Sato K. Mechanism of glass-forming ability enhancement upon micro solute addition for Ce-Ga-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2019, 114: 106603
- 16 Xue R J, Zhao L Z, Shi C L, et al. Enhanced kinetic stability of a bulk metallic glass by high pressure. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 221904
- 17 Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, et al. Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 245501
- 18 di Lisio V, Gallino I, Riegler S S, et al. Size-dependent vitrification in metallic glasses. *Nat Commun*, 2023, 14: 4698
- 19 Monnier X, Cangialosi D. Thermodynamic ultrastability of a polymer glass confined at the micrometer length scale. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 137801
- 20 Zhang H R, Yang Q, Fang Z L, et al. Size-dependent vitrification in hybrid glasses at micro-meter scale. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2025, 68: 266103
- 21 Zhang B, Zhao Y, Bai H Y. Stability of metallic glasses (in Chinese). *Physica*, 2022, 51: 709–716 [张博, 赵勇, 白海洋. 金属玻璃的稳定性. *物理*, 2022, 51: 709–716]
- 22 Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem Rev*, 1948, 43: 219–256
- 23 Rodriguez-Tinoco C, Gonzalez-Silveira M, Ramos M A, et al. Ultrastable glasses: New perspectives for an old problem. *Riv Nuovo Cim*, 2022, 45: 325–406
- 24 Berthier L, Ediger M D. Facets of glass physics. *Phys Today*, 2016, 69: 40–46
- 25 Fakhraei Z, Forrest J A. Measuring the surface dynamics of glassy polymers. *Science*, 2008, 319: 600–604
- 26 Zhu L, Brian C W, Swallen S F, et al. Surface self-diffusion of an organic glass. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 256103
- 27 Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, et al. High surface mobility and fast surface enhanced crystallization of metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 141606
- 28 Kearns K L, Swallen S F, Ediger M D, et al. Hiking down the energy landscape: Progress toward the Kauzmann temperature via vapor deposition. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4934–4942
- 29 Chen Z, Richert R. Dynamics of glass-forming liquids. XV. Dynamical features of molecular liquids that form ultra-stable glasses by vapor deposition. *J Chem Phys*, 2011, 135: 124515
- 30 Luo P, Cao C R, Zhu F, et al. Ultrastable metallic glasses formed on cold substrates. *Nat Commun*, 2018, 9: 1389
- 31 Yu H B, Luo Y, Samwer K. Ultrastable metallic glass. *Adv Mater*, 2013, 25: 5904–5908
- 32 Liu M, Cao C R, Lu Y M, et al. Flexible amorphous metal films with high stability. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 031901
- 33 Muley S V, Cao C, Chatterjee D, et al. Varying kinetic stability, icosahedral ordering, and mechanical properties of a model Zr-Cu-Al metallic glass by sputtering. *Phys Rev Mater*, 2021, 5: 033602
- 34 Beasley M S, Bishop C, Kasting B J, et al. Vapor-deposited ethylbenzene glasses approach “ideal glass” density. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4069–4075
- 35 Ramos S L L M, Oguni M, Ishii K, et al. Character of devitrification, viewed from enthalpic paths, of the vapor-deposited ethylbenzene glasses. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 14327–14332
- 36 Dalal S S, Walters D M, Lyubimov I, et al. Tunable molecular orientation and elevated thermal stability of vapor-deposited organic semiconductors. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 4227–4232
- 37 Raegen A N, Yin J, Zhou Q, et al. Ultrastable monodisperse polymer glass formed by physical vapour deposition. *Nat Mater*, 2020, 19: 1110–1113
- 38 Yoon H, Koh Y P, Simon S L, et al. An ultrastable polymeric glass: Amorphous fluoropolymer with extreme fictive temperature reduction by vacuum pyrolysis. *Macromolecules*, 2017, 50: 4562–4574
- 39 Yoon H, McKenna G B. Testing the paradigm of an ideal glass transition: Dynamics of an ultrastable polymeric glass. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau5423
- 40 Zhang K, Li Y, Huang Q, et al. Ultrastable amorphous Sb₂Se₃ film. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 8188–8194
- 41 Zhang A, Jin Y, Liu T, et al. Polyamorphism of vapor-deposited amorphous selenium in response to light. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 24076–24081
- 42 Aji D P B, Hirata A, Zhu F, et al. Ultrastrong and ultrastable metallic glass. arXiv: [1306.1575](https://arxiv.org/abs/1306.1575)
- 43 Magagnosc D J, Feng G, Yu L, et al. Isochemical control over structural state and mechanical properties in Pd-based metallic glass by sputter deposition at elevated temperatures. *APL Mater*, 2016, 4: 086104

- 44 Liu S Y, Cao Q P, Qian X, et al. Effects of substrate temperature on structure, thermal stability and mechanical property of a Zr-based metallic glass thin film. *Thin Solid Films*, 2015, 595: 17–24
- 45 Chu J H, Chen H W, Chan Y C, et al. Modification of structure and property in Zr-based thin film metallic glass via processing temperature control. *Thin Solid Films*, 2014, 561: 38–42
- 46 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Amorphous metallic plastic. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 205502
- 47 Zhang B, Pan M X, Zhao D Q, et al. “Soft” bulk metallic glasses based on cerium. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 61–63
- 48 Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Formation of cerium-based bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2006, 54: 3025–3032
- 49 Zhao Y, Shang B, Zhang B, et al. Ultrastable metallic glass by room temperature aging. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn3623
- 50 Pérez-Castañeda T, Jiménez-Riobóo R J, Ramos M A. Two-level systems and boson peak remain stable in 110-million-year-old amber glass. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 165901
- 51 Zhao J, Simon S L, McKenna G B. Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nat Commun*, 2013, 4: 1783
- 52 Zhao Y, Zhang B. Evaluating the correlation between liquid fragility and glass-forming ability in the extremely strong Ce-based bulk metallic glasses. *J Appl Phys*, 2017, 122: 115107
- 53 Zhao Y, Li D D, Qu B Y, et al. Anomalous packing state in Ce-Ga-Cu bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2017, 84: 25–29
- 54 Zhao Y, Zhang B, Sato K. Unusual volume change associated with crystallization in Ce-Ga-Cu bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2017, 88: 1–5
- 55 Zhao Y, Liu P F, Wu L, et al. The role of open spaces to glass-forming ability in bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2018, 100: 112–115
- 56 Xue P, Huang Y, Pauly S, et al. Long-term room-temperature aging treatment of a bulk metallic glass composite. *J Alloys Compd*, 2020, 820: 153165
- 57 Venkataraman S, Hermann H, Sordelet D J, et al. Influence of sub- T_g annealing on the crystallization kinetics of $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ metallic glass. *J Appl Phys*, 2008, 104: 066107
- 58 Van Steenberghe N, Concustell A, Sort J, et al. Microstructural inhomogeneities introduced in a Zr-based bulk metallic glass upon low-temperature annealing. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 491: 124–130
- 59 Zhuang Y X, Wang W H. Effects of relaxation on glass transition and crystallization of ZrTiCuNiBe bulk metallic glass. *J Appl Phys*, 2000, 87: 8209–8211
- 60 Perepezko J H, Hebert R J, Tong W S, et al. Nanocrystallization reactions in amorphous aluminum alloys. *Mater Trans*, 2003, 44: 1982–1992
- 61 Chen N, Yao K F, Ruan F. Microstructural features of phase transformation in a binary Pd-Si metallic glass. *Philos Mag Lett*, 2007, 87: 677–686
- 62 Zhao R, Shen L, Xiao D, et al. Diverse glasses revealed from Chang’E-5 lunar regolith. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad079
- 63 Li C, Hu H, Yang M F, et al. Characteristics of the lunar samples returned by the Chang’E-5 mission. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwab188
- 64 Zhang H, Zhang X, Zhang G, et al. Size, morphology, and composition of lunar samples returned by Chang’E-5 mission. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 229511
- 65 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp Phys*, 1969, 10: 473–488
- 66 Hollomon J H, Turnbull D. Nucleation. *Prog Metal Phys*, 1953, 4: 333–388
- 67 Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3113–3157
- 68 Komatsu T. Application of fragility concept to metallic glass formers. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 185: 199–202
- 69 Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, et al. Influence of kinetic and thermodynamic factors on the glass-forming ability of zirconium-based bulk amorphous alloys. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 245501
- 70 Wang L M, Tian Y, Liu R. Dependence of glass forming ability on liquid fragility: Thermodynamics *versus* kinetics. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 181901
- 71 Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, et al. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *J Chem Phys*, 1993, 99: 4201–4209
- 72 Wang L M, Tian Y, Liu R, et al. A “universal” criterion for metallic glass formation. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 261913
- 73 Lu Z P, Li Y, Liu C T. Glass-forming tendency of bulk La-Al-Ni-Cu-(Co) metallic glass-forming liquids. *J Appl Phys*, 2003, 93: 286–290
- 74 Yang X M, Yang Q, Zhang T, et al. Probing slow glass dynamics down to 10^{-5} Hz. *Appl Phys Rev*, 2024, 11: 041403

Stability of glasses

ZHAO Yong¹, CHEN Ziqiang¹, ZHANG Bo^{1*}, BAI Haiyang^{1,2*} & WANG Weihua^{1,2}

¹ Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523770, China

² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (ZHANG Bo, email: zhangbo@sslabor.org.cn; BAI Haiyang, email: hybai@iphy.ac.cn)

Glass is typically formed by rapidly cooling a melt to suppress crystallization, resulting in a thermodynamically metastable state. Therefore, whether glass can maintain stability over extended periods and the mechanisms underlying its stability have long been key research topics in the field of amorphous physics. Based on previous studies of various types of glass, including metallic glass and lunar inorganic glass, this study first elucidates the origin of glass metastability and the definition of stability. Subsequently, various methods to enhance glass stability are introduced, including the fabrication techniques for ultrastable thin-film and bulk glasses. Finally, the long-term stability of ultrastable metallic glasses and lunar glasses is analyzed, revealing the key influence of material factors on glass stability, and providing theoretical support for the future design of high-stability glasses. The timescale of glass stability research ranges from conventional laboratory timeframes to natural aging over eighteen years, and even extends to geological timescales of millions to billions of years. A deeper understanding of glass stability not only helps improve the reliability of glass in practical applications, but also offers key materials and insights for exploring fundamental scientific questions such as supercooled liquids and ideal glass transition in glassy physics.

metastable glass, ultrastable glass, metallic glass, lunar glass, stability

PACS: 61.43.Fs, 81.05.Kf, 71.55.Jv, 68.60.Dv

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0475](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0475)