

La 基非晶合金 β 弛豫行为: 退火 和加载应变的影响*

孟绍怡 郝奇 吕国建 乔吉超†

(西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

(2022 年 12 月 15 日收到; 2023 年 1 月 17 日收到修改稿)

β 弛豫行为是理解非晶合金扩散、塑性变形和玻璃转变行为的重要切入点。本研究以具有显著 β 弛豫行为的 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金为研究载体, 利用动态力学分析仪, 研究了加载频率、退火以及加载应变等因素对非晶合金 β 弛豫行为的影响。结果表明, 随着加载频率的升高, 非晶合金 β 弛豫峰向高温段移动。低于玻璃转变温度退火导致非晶合金 β 弛豫峰内耗值降低, 非晶合金“缺陷”浓度降低, 玻璃体系向更稳定状态迁移。随加载应变幅值增大, 非晶合金 β 弛豫强度增大。本研究为进一步厘清非晶合金 β 弛豫起源提供新思路。

关键词: 非晶合金, 动态弛豫, 退火, 微观结构非均匀性

PACS: 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i

DOI: 10.7498/aps.72.20222389

1 引言

非晶合金, 又称为金属玻璃, 是熔融金属液体在急速快冷条件下制备的一种新型无序合金。非晶合金微观原子排列并无传统金属材料的位错、孪晶和晶界等缺陷形式, 故具有独特的物理、力学以及化学性能, 诸如高硬度、高强度、高断裂韧性、良好的耐腐蚀性能以及优异的软磁特性等^[1-9]。非晶合金在机械电子、航空航天、军事应用、医疗器械等领域^[10] 具有重要潜在的应用前景。由于非晶合金短程有序而缺少长程有序结构, 如何构建非晶合金微观结构与宏观力学性能之间的关联则成为该领域研究的重要课题之一^[11]。

非晶合金微观结构非均匀性已被实验、数值模拟和理论分析所证实, 这为深入理解非晶合金的微观变形机制、微观结构与其物理/力学性能之间的关联等提供了有力依据^[2,6,12-20]。这种不均匀既包

括结构上的不均匀, 也可能是成分上的不均匀, 因此需找到合适的方法对其进行探测和表征。非均匀性的存在也成为解释非晶材料硬度、强度、弹性及塑性等重要力学参量的出发点。Yang 等^[16] 通过研究非晶合金在加载和卸载过程滞弹性行为, 将非晶合金结构看作“核-壳”结构, 即排列紧密的弹性外壳包裹着排列疏松的类液体内核。Chen 等^[14] 利用振幅可调节动态原子力显微镜从非晶合金表面局域能量耗散和局域模量变化的角度, 直接观测到非晶合金能量耗散非均匀和模量非均匀。Wagner 等^[21] 利用原子力超声显微镜测试出非晶合金及其完全晶化后的局域接触共振频率, 对比其晶体状态, 非晶合金完全晶化后的共振频率在各处呈现出较大的差异, 表明非晶合金局域模量非均匀性。根据 Dmowski 等^[22] 的研究, Vit105 非晶合金中被冻结的具有液态特性原子 (frozen liquidlike atoms) 所占的比例高达 24.3%。Ichitsubo 等^[13] 发现, 用超声技术使 Pd 基非晶合金部分晶化时, 其不同区域

* 国家自然科学基金 (批准号: 51971178, 52271153) 和陕西省杰出青年基金 (批准号: 2021JC-12)。

† 通信作者。E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

有不同晶化速度. 据此推断, 非晶合金微观结构应包含结合作用较强、密度较高的硬区以及相对密度较低、活性较高的软区. 软-硬区模型已被非晶合金领域广泛接受, 常被用来解释非晶合金的力学/物理性能以及指导新材料的开发. 中国科学院物理研究所汪卫华团队从非晶合金微观结构非均匀性入手, 创造性提出了“流变单元 (flow units)”模型^[23–25], 他们结合动态力学弛豫谱和改进宽温度区间应力松弛谱等方式, 对 $\text{La}_{60}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{25}$ 非晶合金从室温到玻璃转变温度 T_g 以上的温度区间内流动单元演化和相互作用进行了系统的研究, 直接证实了类似液体的流动行为主要是由非晶合金中潜在流动单元引起的^[2]. 借助于应力松弛手段, 进一步证明了非晶合金结构非均匀性, 认为非晶合金的弹性基体上零散地镶嵌着流变单元, 且流变单元是非均匀的, 其弛豫时间和激活能也各不相同^[23]. 非晶合金中流动单元类似晶态材料中的缺陷, 其浓度、尺寸和能量的分布决定着非晶合金的力学性能、老化及其他特性, 通过调控非晶合金中的流动单元, 可以有效提高和改进非晶合金力学等性能. 这种微观结构非均匀性已成为研究非晶合金玻璃转变、扩散和变形行为的出发点^[26–28]. 此外, 非晶合金动态弛豫行为的物理机制并不清晰, 仍是凝聚态物理和固体力学研究中一个重要的学科前沿问题^[29]. 而当前研究的动态弛豫行为正是非晶合金非均匀微观结构对外加热力激励响应的宏观体现.

玻璃形成熔体在冷却过程中, 其弛豫行为会在一个临界温度 T_c 处由单一的弛豫形式劈裂为两种弛豫形式: α 弛豫和 β 弛豫 (或称为 Johari-Goldstein relaxation)^[9,28,30,31]. 当温度在 $1.2T_g$ (T_g 为玻璃转变温度) 以上时, 非晶固体呈现单一弛豫模式, 随温度降低至 $1.2T_g$, 弛豫劈裂为 α 弛豫和 β 弛豫, 温度继续降低至 T_g 以下时, α 弛豫过程被冻结, 此时非晶固体弛豫行为主要为 β 弛豫^[31,32]. 研究表明, 非晶固体 α 弛豫联系着玻璃体系原子/分子大规模协同运动, 其对应非晶态物质动态玻璃转变行为; 而 β 弛豫则主要与玻璃体系局域原子/分子运动相关. β 弛豫是理解非晶固体扩散行为、塑性变形和玻璃转变机制的重要切入点^[28,33–35]. 本文选取具有优异玻璃形成能力 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金作为模型合金体系, 利用动态力学分析仪研究非晶合金动态弛豫行为, 主要研究加载频率、退

火和应变等影响因素对非晶合金 β 弛豫行为的影响规律, 并尝试给出非晶合金 β 弛豫起源的探索性研究.

2 实验方法

本研究选取具有显著 β 弛豫行为的 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ (原子百分比)^[36] 非晶合金作为模型合金体系, 非晶合金采用铜模熔炼-吸铸法制备. 采用 Philips PW 3830 X 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 靶材为 Cu 靶, 采用 K_α 射线 (波长为 0.1541 nm), 扫描角度范围为 10° – 90° , 确认非晶合金的玻璃特征. 采用差示扫描量热分析仪 (differential scanning calorimetry, DSC, NETZSCH 404 C), 确认非晶合金热性能参数, 诸如玻璃转变温度 T_g 和晶化初始温度 T_x . 本研究所采用的 DSC 升温速率为 10 K/min. 采用动态力学分析仪 (dynamic mechanical analysis, DMA, TA Q800) 单悬臂模式研究非晶合金动态弛豫行为, DMA 试验样品尺寸约为 30 mm(长度) \times 2 mm(宽度) \times 1 mm(厚度).

在动态力学分析测试过程中, 对样品施加交变应力 (或应变), 记录材料应变 (或应力) 随温度/频率的演化, 从而获取材料的动态力学响应特征. 由于黏弹性材料应力-应变曲线在动态加载下存在相位差 δ , 因此模量在复平面内可表示为 $E^* = E' + iE''$. 其中实部 E' 为储能模量, 代表材料在变形过程中由弹性变形而储存的能量; 虚部 E'' 为损耗模量, 代表材料在变形过程中因黏性变形而耗散的能量. $\tan \delta = E''/E'$ 为材料内耗, 内耗是反应固体材料原子或分子移动能力的重要物理量^[37].

3 实验结果与讨论

3.1 非晶合金玻璃属性和热性能

图 1(a) 为 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 X 射线衍射图, 并未发现类似晶态金属材料的晶化峰. 图 1(b) 为 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 DSC 曲线, 可获得非晶合金热性能参数, 如玻璃转变温度 T_g 为 418 K, 初始晶化温度 T_x 为 452 K, 过冷液相区 $\Delta T = T_x - T_g$ 为 34 K. 结合 XRD 和 DSC 曲线, 可确定模型合金的玻璃属性.

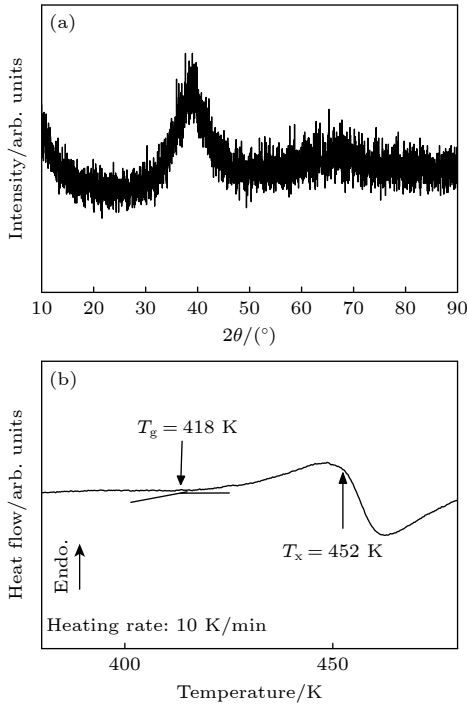


图 1 (a) $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金 X 射线衍射图谱; (b) $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金 DSC 曲线
Fig. 1. (a) XRD pattern of $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ amorphous alloy; (b) DSC curve of $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ amorphous alloy.

3.2 加载频率对非晶合金 β 弛豫行为的影响

非晶固体的动态弛豫行为与加载频率和升温速率等因素有关。图 2(a) 所示为 $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金在加载频率为 0.7 Hz, 升温速率为 3 K/min 时归一化储能模量 E'/E_u 和损耗模量 E''/E_u 随温度的演化, 其中 E_u 为未弛豫模量 (E_u 为室温时储能模量的值)。LaCe 基非晶合金动态弛豫过程可分为 3 个不同温度区域: (I) 299.15—390 K, 在该温度范围内, 合金体系处于完全非晶态, 归一化储能模量 E'/E_u 随温度的升高缓慢降低。需要注意的是, 损耗模量在 328 K 时有一明显峰值, 这对应着非晶固体的 β 弛豫行为; (II) 当温度介于 390—460 K 时, 发现储能模量 E'/E_u 急剧下降, 同时损耗模量 E''/E_u 急剧增大, 并且在 457 K 附近达到最大值, 这一现象称为非晶固体主弛豫 (或称为 α 弛豫) 行为, α 弛豫对应非晶固体动态玻璃转变行为; (III) 随着温度升高 (温度高于 460 K), 非晶合金发生晶化行为, 导致储能模量 E'/E_u 增大。

需要注意的是, $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金具有显著的 β 弛豫峰。研究表明, 非晶合金的 β 弛

豫行为主要表现为 3 种不同的形式: 明显 β 弛豫峰, 肩膀峰 (shoulder) 和过剩尾 (excess wing)^[38]。 β 弛豫对于理解非晶合金的力学性能 (塑性等) 和物理性能 (扩散行为、玻璃转变行为等) 至关重要^[27,39,40]。此外, β 弛豫与非晶合金微观结构非均匀性紧密关联^[41], 非晶合金微观结构非均匀性可借助于软-硬区模型^[42,43], 流变单元模型^[23-25] 和准点缺陷模型^[44] 进行描述。

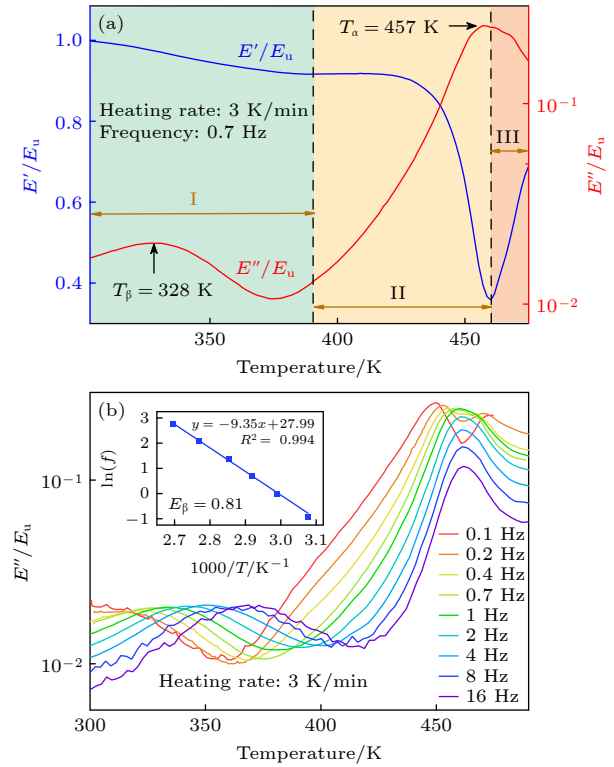


图 2 (a) $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金归一化储能模量 E'/E_u 和损耗模量 E''/E_u 随温度的演化 (升温速率: 3 K/min, 加载频率: 0.7 Hz); (b) $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金归一化损耗模量 E''/E_u 在不同加载频率随温度的演化 (升温速率为 3 K/min)。插图是 β 弛豫峰温与加载频率的关系, 实线为 Arrhenius 方程拟合
Fig. 2. (a) Temperature dependence of the normalized storage modulus E'/E_u and loss modulus E''/E_u for $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ amorphous alloy (heating rate: 3 K/min, driving frequency: 0.7 Hz); (b) temperature dependence of the normalized loss modulus E''/E_u for $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ amorphous alloy with different frequency. Inset shows the frequency versus peak temperature of the β relaxation, the solid line is the Arrhenius equation fit.

图 2(b) 所示为 $(La_{0.6}Ce_{0.4})_{65}Al_{10}Co_{25}$ 非晶合金不同加载频率归一化损耗模量 E''/E_u 随温度演化, 可以发现非晶合金 β 弛豫和 α 弛豫峰值随频率升高向高温方向移动。

非晶固体 β 弛豫激活能可由 Arrhenius 方程^[45]

计算:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_\beta}{K_B T}\right), \quad (1)$$

式中, f 为加载频率, f_0 为指前因子, E_β 为 β 弛豫激活能, K_B 为玻尔兹曼常数. 对 (1) 式两边同时取对数, 可得:

$$\ln f = -\frac{E_\beta}{K_B T} + \ln f_0, \quad (2)$$

其中 $\ln f_0$ 为常数, $\ln f$ 与 $1/T$ 符合线性关系, 斜率为 $-E_\beta/K_B$. 通过拟合 $\ln f$ 与 $1/T$, 便可获得 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 β 弛豫激活能 $E_\beta = 0.81 \text{ eV}$ (如图 2(b) 所示).

为深入理解加载频率对 β 弛豫的影响规律, 对 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在较宽温度窗口进行等温扫频实验 (温度间隔为 5 K). 图 3(a) 所示为 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金损耗模量等温频谱, β 弛豫峰向高频段方向移动. 图 3(b) 所示为

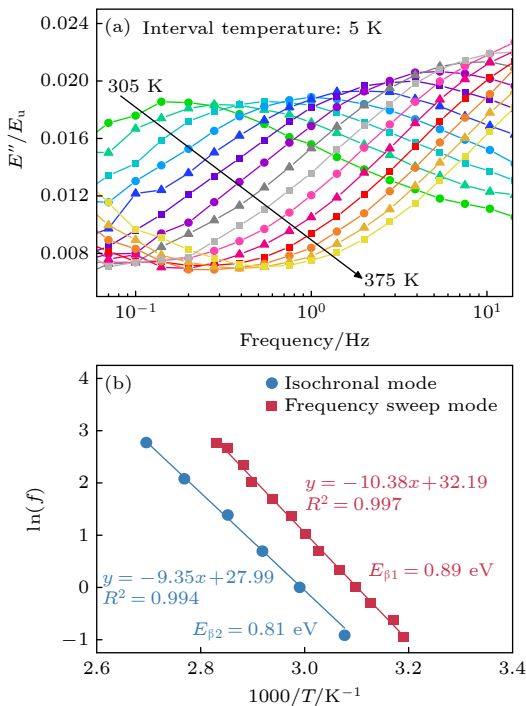


图 3 (a) 不同温度下 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金损耗模量 E''/E_u 随加载频率演化; (b) $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金等温和连续加热条件下 β 弛豫峰温与频率的关系, 实线为 Arrhenius 方程拟合

Fig. 3. (a) Frequency dependence of the normalized loss modulus E''/E_u for $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy with different temperature; (b) the frequency versus peak temperature of the β relaxation with different states (isochronal mode and frequency sweep mode), the solid line is the Arrhenius equation fit.

采用 Arrhenius 方程对 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在等温和连续加热两种模式下 β 弛豫激活能进行计算. 需要注意的是, 等温扫频模式下非晶合金具有较高 β 弛豫激活能, 这可能是因为等温扫频过程中引入了退火.

通过计算, $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在等温扫频模式下 $E_\beta \approx 25.6RT_g$, 连续加热模式下 $E_\beta \approx 23.4RT_g$, 这与 Ngai 和 Capaccioli^[46] 建立非晶固体 β 弛豫激活能与玻璃转变温度 T_g 之间的关系 ($E_\beta \approx (26 \pm 4) RT_g$, 其中 R 为气体常数) 一致. 事实上, 玻璃转变温度 T_g 和 β 弛豫激活能 E_β 的内在关联体现了 α 弛豫和 β 弛豫的密切关联, 证明了 β 弛豫是 α 弛豫的前驱^[4], 只有在 β 弛豫被激活以后才能进一步诱发 α 弛豫发生.

3.3 退火对非晶合金 β 弛豫行为的影响

非晶态固体的一个显著性特征是“遍历性破缺”^[10], 熔融液体在急冷过程中原子运动急剧慢化, 当温度低于玻璃转变温度时, 体系脱离热力学平衡态, 原子无法在特定实验时间内遍历所有构型, 固体结构仍处于高温状态所对应的结构状态^[17]. 在实验中常采用低于玻璃转变温度的退火处理方法, 从能量角度出发, 退火导致非晶合金能量状态向更低的状态迁移^[47]. 退火对于理解非晶固体非平衡弛豫动力学至关重要^[48], 已有研究表明, 退火可降低非晶合金 β 弛豫强度^[49,50].

非晶合金 β 弛豫与其微观结构非均匀性有内在联系, β 弛豫对应着非晶合金微观结构非均匀性^[51]. 退火使得非晶合金体系内原子发生重排/移动, 从而导致体系密度增大, 使得原子重排的局部流变单元浓度降低, 即缺陷浓度降低, 对应着非晶合金微观结构非均匀性和原子移动性降低. 而局部的分子/原子运动正对应于 β 弛豫, 因此 β 弛豫强度降低.

图 4(a) 所示为 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在退火温度为 403 K 时, 归一化储能模量 E'/E_u 和内耗 $\tan \delta$ 随退火时间演化过程 (加载频率为 1 Hz). 在原位退火过程中, 非晶合金原子移动性降低, 玻璃体系向更加稳定的能量状态迁移. 这主要对应于, 随退火时间增大, 储能模量逐渐增大, 同时内耗逐渐减小.

需要注意的是, 非晶合金内耗 $\tan \delta$ 随退火时间演化可采用扩展指数 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程描述^[52]:

$$\tan \delta(t) - \tan \delta(t = \infty) = A \exp \left[- \left(\frac{t_a}{\tau} \right)^{\beta_{\text{aging}}} \right], \quad (3)$$

式中, $A = \tan \delta(t = 0) - \tan \delta(t = \infty)$ 为内耗弛豫最大降幅, τ 为特征弛豫时间, β_{aging} 为扩展指数因子, 扩展指数 β_{aging} 介于 0—1 之间, 表示弛豫时间分布的宽度. KWW 方程用于描述众多复杂相互作用体系的弛豫和扩散行为, 并且扩展的 Arrhenius 关系与动力学时间响应公式 KWW 公式是等同的. 即玻璃转变既伴随着十分明显的动力学特征变化, 又伴随着热力学特征变化^[53]. 图 4(a) 中实线为采用 KWW 方程对 La 基非晶合金内耗在原位退火过程的描述. 通过拟合可得扩展指数 β_{aging} 值为 0.57, 这与其他非晶体系中得到的扩展指数值相近^[54],

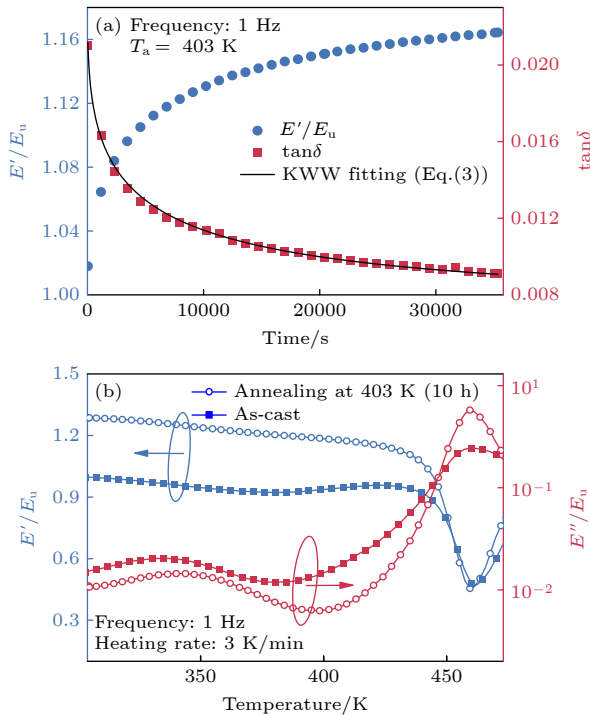


图 4 (a) $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金等温原位退火过程储能模量 E'/E_u 和内耗 $\tan \delta$ 随退火时间演化 (退火温度为 403 K, 加载频率为 1 Hz, 实线为 KWW 拟合); (b) $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在铸态和退火态 (退火样品的退火温度为 403 K, 退火时间为 10 h) 储能模量和损耗模量随温度演化过程 (升温速率: 3 K/min, 加载频率: 1 Hz)

Fig. 4. (a) Time dependence of the loss factor $\tan \delta$ and normalized storage modulus E'/E_u of $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy, annealing temperature is 403 K, driving frequency is 1 Hz, the solid line is the best fitting by the KWW equation); (b) annealing temperature is 403 K, annealing time is 10 h, temperature dependence of the normalized storage modulus E'/E_u and loss modulus E''/E_u of $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy with different states (as-cast and annealed state, heating rate: 3 K/min driving frequency: 1 Hz).

表示非晶合金的退火行为是特征时间宽广分布的非指数弛豫行为. 此外, 文献^[24]报道了扩展指数在 0—1 之间也暗示了结构单元的重排需要与邻近结构单元协同运动.

图 4(b) 所示为不同能量状态 (铸态和退火态) $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金储能模量和损耗模量随温度演化. 以铸态样品为参考态, 发现退火态非晶合金 β 弛豫强度降低, 且其 β 弛豫峰值向高温端移动 (β 弛豫峰由铸态的 334 K 移动到退火态的 345 K). 前已述及, 研究表明, 非晶合金 β 弛豫对应玻璃体系的软区^[9,55], 此外, 退火后非晶合金储能模量增大, 损耗模量减小, 玻璃体系向更加稳定的能量状态迁移, 降低了非晶合金 β 弛豫的强度.

目前, 关于非晶合金 β 弛豫起源和微观机制还需要进一步厘清. Yu 等^[34]通过分析比较核磁共振 (NMR) 和 DMA 的实验结果, 进一步证实了非晶合金中最小原子扩散和 β 弛豫发生在相同的时间和温度域. Liu 等^[56]通过同步辐射技术和扩展 X 射线吸收精细谱研究了 ZrCuNiAl 非晶合金的 β 弛豫, 他们发现 β 弛豫不仅包括了原子半径大的溶剂原子 Zr 参与的短程协同重排 (有序化), 同时扩散速率慢的 Cu 原子也参与了 β 弛豫. 然而, Evenson 等^[57]通过升温 X 射线同步辐射技术研究了 Au 基非晶合金的 β 弛豫行为, 认为在 β 弛豫温度区内, 只有短程序的原子发生了重排, 而中程和长程序的原子没有发生重排. Zhu 等^[51]通过采用球差矫正电镜 (Cs-corrected TEM) 和调幅动态原子力显微镜 (AM-AFM) 等表征手段, 系统分析了金属玻璃中结构弛豫动力学与空间结构异质性 (spatial heterogeneity) 的内禀相关性. 通过比较两者的特征弛豫时间与激活能揭示了空间结构异质性是金属玻璃 β 弛豫的结构起源. 在聚合物中, β 弛豫一般认为起源于长链分子小角度振动, 但是在小分子体系或者金属玻璃中也发现存在着明显的 β 弛豫^[58–62].

可借助流变单元理论^[9]来描述非晶合金中的弛豫行为. 图 5 为微观结构角度非晶合金退火前后 β 弛豫变化示意图, 退火和 β 弛豫都发生在分离流动单元中, 流变单元区域具有较短弛豫时间和较低原子排列激活能, 所在区域原子运动可以由热波动或者应力驱动诱发. 非晶合金在微观结构上是由紧密排列原子和相对松散排列“流变单元”组成. 紧

密堆积区域中原子形成坚硬“笼子”，并将原子固定在流动单元中. 流变单元中原子不能从笼子中逃逸出来，而是与 β 弛豫相配合地重新排列. 玻璃体系经过退火处理后，原子排列更加致密，非晶合金流变单元湮灭，“缺陷”浓度降低，致使 β 弛豫强度降低.

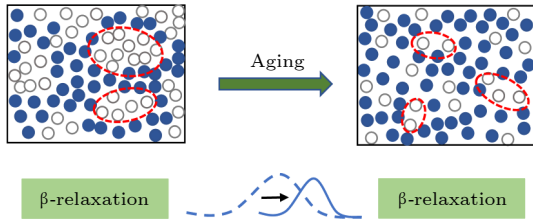


图 5 退火与 β 弛豫在微观结构角度的关系示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the relationship between annealing and β relaxation from the microstructural perspective.

如图 6 所示，可采用 Arrhenius 方程获得 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在退火前后 β 弛豫激活能. 与铸态样品的 β 弛豫激活能 $E_{\beta 1} = 0.81 \text{ eV}$ 不同，退火态样品 β 弛豫激活能 $E_{\beta 2} = 0.86 \text{ eV}$ ，退火诱导非晶合金 β 弛豫激活能增大，这表明低于玻璃转变温度的退火导致非晶合金“缺陷”浓度降低（或者称为能量状态降低），原子移动性 (atomic mobility) 降低，玻璃体系变得更加稳定. 需要注意的是，退火态非晶合金需要更大的激活能才能驱动 β 弛豫行为.

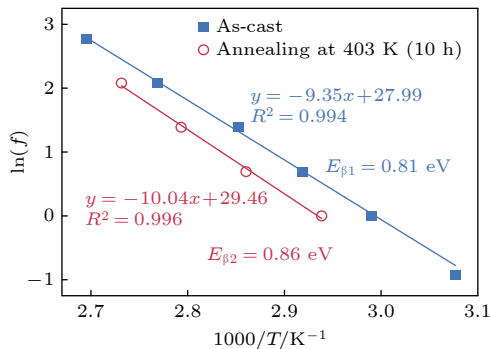


图 6 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金铸态和退火态 Arrhenius 方程拟合结果

Fig. 6. The frequency versus peak temperature of the β relaxation process with different states (as-cast and annealed states), the solid line is the Arrhenius equation fit.

与传统金属材料不同，结构“缺陷”这一概念在非晶合金中并没有类似于空位、位错等有明确的定义. 类似于传统金属材料的缺陷概念，提出“准点

缺陷”^[63]、流变单元^[64]和类液区^[14,16]等来描述非晶固体力学/物理行为. 以“准点缺陷”为例，非晶态固体中在纳米尺度上存在着密度、能量等起伏的微区，这些微区被定义为“准点缺陷”. 非晶合金的弛豫、塑性等行为往往与这些“缺陷”有着密切的关联. 非晶合金内新的能量的分配可能是“缺陷”的产生和湮灭造成的^[65]. 低于玻璃转变温度的退火会使“缺陷”浓度降低，原子的局域迁移变得更难，进而导致 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 β 弛豫强度降低.

从能量角度出发，通常认为每个粒子均处于其与邻近原子构成的势阱中^[45,66]. 退火对应于原子在不同势阱深度的热驱动跃迁，随着退火时间的延长逐渐趋于低能状态，因而增大原子重排的激活能垒，导致跃迁时间延长. 而原子重排与非晶态固体宏观变形密切相关，换言之退火增加了非晶态非弹性变形的激活能垒. 正如图 6 所示，退火后 β 弛豫激活能增大，表明 β 弛豫所对应的局部原子重排在退火后更难激活.

3.4 加载应变对非晶合金 β 弛豫行为的影响

前面已经讨论过，退火导致非晶固体能量状态降低，对非晶固体 β 弛豫行为影响非常显著^[47]. 此外，非晶合金 β 弛豫行为同样会受加载应变影响. 通过调控应变，可以研究应变对非晶固体 β 弛豫的影响. 图 7 所示为 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金在不同加载应变时，归一化损耗模量 E''/E_u 随温度演化. 可以看到，随加载应变增大，非晶合金 β 弛豫强度逐渐增大且 β 弛豫峰逐渐向低温方向移动.

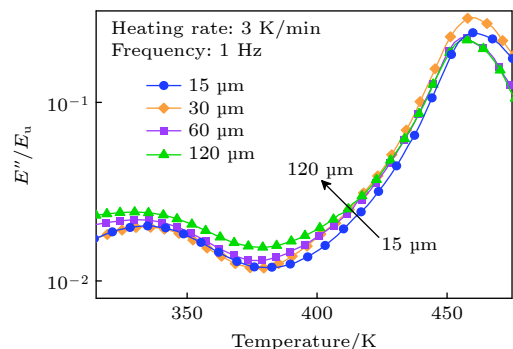


图 7 不同应变下 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金归一化损耗模量 E''/E_u 随温度演化 (升温速率为 3 K/min)

Fig. 7. Temperature dependence of the normalized loss modulus E''/E_u for $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy with different strain (heating rate: 3 K/min).

采用 Arrhenius 方程对不同加载应变 ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 β 弛豫激活能进行计算 (如图 8 所示), 有趣的是, ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 β 弛豫激活能随加载应变增大而逐渐减小. 这表明, 随加载应变增大, 非晶合金 β 弛豫激活能降低.

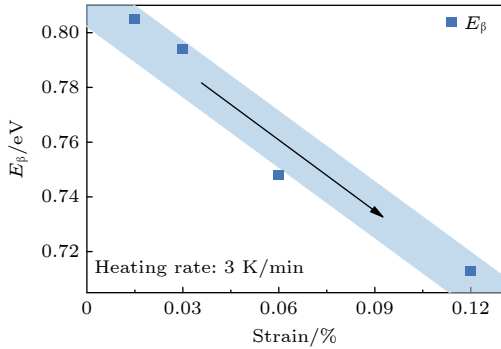


图 8 不同应变下 ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金的激活能线性拟合结果
Fig. 8. Results of linear fitting of the activation energy of ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloys with different strain.

非晶合金 β 弛豫激活过程为典型热-力耦合过程, 其激活能 E_β 由热效应贡献 $E_{\beta T}$ 和力效应 $E_{\beta \sigma}$ (σv) 贡献两部分组成:

$$E_\beta = E_{\beta \sigma} + E_{\beta T} \quad (4)$$

如图 9 所示 (图中蓝色曲线为能量势阱示意图, 4 条点线为图 7 采用 DMA 测定的损耗模量数据). 非晶合金系统初始状态各原子均处于一定势阱中, β 弛豫发生基本条件是通过不同方式施加的总能量促使部分最容易移动的原子越过能量势垒, 进一步发生局部移动, 该势阱能垒大小为 E_β .

因此 (1) 式可修正为

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_{\beta T}}{K_B T}\right) = f_0 \exp\left(-\frac{E_\beta - \sigma v}{K_B T}\right). \quad (5)$$

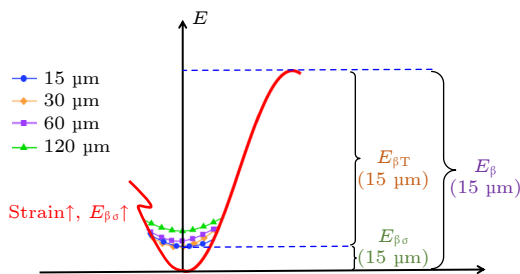


图 9 ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金激活能随应变演化示意图
Fig. 9. Strain dependence of activation energy for ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy.

在 3.2 节中, 给定应变仅 0.015 %, 此时应力贡献相对小. 事实上, 可以认为原子跃迁能量主要源于升温过程中的热涨落; 然而, 当应变逐渐增大, 应力效应导致原子相对于初始状态能量升高, 因此跨越能量势垒所需热效应相对降低.

需要注意的是, 此处能量状态升高需要与非晶固体回春 (rejuvenation) 概念进行区分. 作为老化 (aging) 对立概念. 通常, 非晶固体回春指代通过力、热以及辐照等手段促使非晶合金能量状态升高 [67]. 然而回春在能量状态升高的同时, 系统缺陷 (自由体积、准点缺陷或软区) 浓度也增大, 这种高能量高缺陷浓度的状态是保存在体系中的. 然而本文应变增大, 系统的能量状态也会升高, 这种高能状态并未导致原子相对位置变化, 因此并未导致系统缺陷浓度的变化.

4 结论

本研究选取 ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金作为模型合金体系, 利用动态力学分析仪研究了其动态力学弛豫行为, 揭示了加载频率、退火以及加载应变对其 β 弛豫行为的影响机理. 主要结论如下:

1) ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金具有明显的 β 弛豫峰和 α 弛豫峰, 其储能模量 E'/E_u 和损耗模量 E''/E_u 随温度的演化过程分为 3 个阶段; 非晶合金 β 弛豫和 α 弛豫行为具有明显频率依赖性, 随加载频率升高, 其峰值向高温方向移动; 随温度升高, ($\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ 非晶合金 β 弛豫峰值向高频区移动. 借助于 Arrhenius 方程, 获得频率谱下 β 弛豫激活能 $E_\beta = 0.89 \text{ eV}$, 温度谱下 β 弛豫激活能 $E_\beta = 0.81 \text{ eV}$. 两种模式下 β 弛豫激活能的差异归因于相对于等时实验, 扫频实验在长时间保温过程中受到结构弛豫效应的影响.

2) 退火态样品 $E_\beta = 0.86 \text{ eV}$, 与铸态 $E_\beta = 0.81 \text{ eV}$ 相比, β 弛豫激活能增大, 证明低于玻璃转变温度的退火会使非晶合金“缺陷”浓度降低, 原子移动性降低, 变得更加稳定. 随着退火时间的延长, 原子逐渐趋于低能状态, 因而增大其重排的激活能垒, 导致其跃迁时间延长, 换言之退火增大了非晶态非弹性变形的激活能垒.

3) 随加载应变增大, 非晶合金 β 弛豫强度增大, β 弛豫峰向低温方向移动. 根据能量势垒理论, 施加应变时, 非晶合金能态升高, 导致玻璃体系原

子需要较低的热能便可实现原子的跃迁. 故施加应变越大, 非晶合金驱动 β 弛豫行为发生所需的激活能越小. 需要注意的是, 通过施加应变会引起玻璃体系能量升高, 但本质上玻璃体系缺陷浓度并未发生改变.

参考文献

- [1] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G, et al. 2011 *Nat. Mater.* **10** 123
- [2] Hufnagel T C, Schuh C A, Falk M L 2016 *Acta Mater.* **109** 375
- [3] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [4] Johnson W, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
- [5] Ketov S V, Sun Y H, Nachum S, Lu Z, Checchi A, Beraldin A R, Bai H Y, Wang W H, Louzguine-Luzgin D V, Carpenter M A, Greer A L 2015 *Nature* **524** 200
- [6] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [7] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [8] Wang W H 2012 *Nat. Mater.* **11** 275
- [9] Wang W H 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561
- [10] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [11] Qiao J C, Zhang L T, Tong Y, Lyu G J, Hao Q, Tao K 2022 *Adv. Mech.* **52** 117 (in Chinese) [乔吉超, 张浪涛, 童钰, 吕国建, 郝奇, 陶凯 2022 力学进展 **52** 117]
- [12] Huang B, Zhu Z G, Ge T P, Bai H Y, Sun B A, Yang Y, Liu C T, Wang W H 2016 *Acta Mater.* **110** 73
- [13] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [14] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [15] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81
- [16] Ye J C, Lu J, Liu C T, Wang Q, Yang Y 2010 *Nat. Mater.* **9** 619
- [17] Wang Z, Wang W H 2017 *Acta. Phys. Sin.* **66** 176105 (in Chinese) [王峥, 汪卫华 2017 物理学报 **66** 176105]
- [18] Chang C, Zhang H P, Zhao R, Li F C, Luo P, Li M Z, Bai H Y 2022 *Nat. Mater.* **21** 1240
- [19] Duan Y J, Zhang L T, Qiao J C, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 175501
- [20] Zhang L T, Wang Y J, Pineda E, Yang Y, Qiao J C 2022 *Int. J. Plast.* **157** 103402
- [21] Wagner H, Bedorf D, Kuechemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
- [22] Dmowski W, Iwashita T, Chuang C P, Almer J, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 205502
- [23] Jiao W, Wen P, Peng H L, Bai H Y, Sun B A, Wang W H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [24] Wang Z, Sun B A, Bai H Y, Wang W H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5823
- [25] Wang W H 2014 *Sci. China Phys. Mech. Astr.* **44** 396 (in Chinese) [汪卫华 2014 中国科学: 物理学 力学 天文学 **44** 396]
- [26] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [27] Qiao J, Wang Q, Pelletier J, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [28] Yu H B, Wang W H, Samwer K 2013 *Mater. Today* **16** 183
- [29] Wang J, Zhang X, Jiang L, Qiao J 2019 *Prog. Polym. Sci.* **98** 101160
- [30] Qiao J C, Wang Q, Crespo D, Yang Y, Pelletier J M 2017 *Chin. Phys. B* **26** 016402
- [31] Hu L N, Zhang C Z, Yue Y Z, Bian Y F 2010 *Sci. Bull.* **55** 115 (in Chinese) [胡丽娜, 张春芝, 岳远征, 边秀房 2010 科学通报 **55** 115]
- [32] Wang X D, Ruta B, Xiong L H, et al. 2015 *Acta Mater.* **99** 290
- [33] Li N, Xu X, Zheng Z, Liu L 2014 *Acta Mater.* **65** 400
- [34] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
- [35] Hao Q, Lyu G J, Pineda E, Pelletier J M, Wang Y J, Yang Y, Qiao J C 2022 *Int. J. Plast.* **154** 103288
- [36] Li R, Pang S, Ma C, Zhang T 2007 *Acta Mater.* **55** 3719
- [37] Menard K P 2015 *Dynamic Mechanical Analysis* (3rd Ed.) (Place: Published: Crc Press)
- [38] Zhao Z F, Wen P, Wang W H, Shek C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071920
- [39] Wang Q, Liu J J, Ye Y F, Liu T T, Wang S, Liu C T, Lu J, Yang Y 2017 *Mater. Today* **20** 293
- [40] Yu H B, Samwer K 2014 *Phys. Rev. B* **90** 144201
- [41] Goldstein M 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 249
- [42] Ke H B, Zeng J F, Liu C T, Yang Y 2014 *Mater. Sci. Technol.* **30** 560
- [43] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260
- [44] Perez J 1990 *Solid State Ionics* **39** 69
- [45] Cavaille J Y, Perez J, Johari G P 1989 *Phys. Rev. B* **39** 2411
- [46] Ngai K L, Capaccioli S 2004 *Phys. Rev. E* **69** 031501
- [47] Lunkenheimer P, Wehn R, Schneider U, Loidl A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 055702
- [48] Zhao Y, Shang B, Zhang B, Tong X, Ke H, Bai H, Wang W H 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn3623
- [49] Qiao J, Pelletier J-M, Casalini R 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 13658
- [50] Wen P, Zhao Z F, Pan M X, Wang W H 2010 *Phys. Status Solidi* **207** 2693
- [51] Zhu F, Nguyen H, Song S, Aji D P, Hirata A, Wang H, Nakajima K, Chen M 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [52] Hiki Y, Tanahashi M, Takeuchi S 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1780
- [53] Angell C A 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **102** 205
- [54] Hao Q, Qiao J C, Pelletier J M 2020 *Acta Mech. Sin.* **52** 360 (in Chinese) [郝奇, 乔吉超, Jean-Marc Pelletier 2020 力学学报 **52** 360]
- [55] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys. Condens. Mat.* **23** 142202
- [56] Liu Y H, Fujita T, Aji D P B, Matsuura M, Chen M W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3238
- [57] Evenson Z, Naleway S E, Wei S, Gross O, Kruzic J J, Gallino I, Possart W, Stommel M, Busch R 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174204
- [58] Aji D P B, Johari G P 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 214501
- [59] Johari G P 1976 *Ann. Ny. Acad. Sci.* **279** 117
- [60] Johari G P 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **307-310** 317
- [61] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
- [62] Johari G P, Goldstein M 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 4245
- [63] Perez J 1994 *J. Food Eng.* **22** 89
- [64] Wang Z, Wang W H 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 304
- [65] Qiao J, Pelletier J-M, Esnouf C, Liu Y, Kato H 2014 *J. Alloy. Compd.* **607** 139
- [66] Gauthier C, David L, Ladouce L, Quinson R, Perez J 1997 *J. Appl. Polym. Sci.* **65** 2517
- [67] Sun Y, Concustell A, Greer A L 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16039

The β relaxation process of La-based amorphous alloy: Effect of annealing and strain amplitude*

Meng Shao-Yi Hao Qi Lyu Guo-Jian Qiao Ji-Chao[†]

(School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 15 December 2022; revised manuscript received 17 January 2023)

Abstract

The dynamic relaxation process of amorphous alloys is an important issue to understand the diffusion behavior, plastic deformation as well as glass transition phenomenon. In the current research, $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})_{65}\text{Al}_{10}\text{Co}_{25}$ amorphous alloy with a pronounced β relaxation process was selected as a model system to study the dynamic mechanical relaxation processes. Influence of driving frequency, physical aging and applied strain amplitude on the β relaxation of the La-based metallic glass was probed process using dynamic mechanical analysis. The experimental results demonstrated that the peak of the β relaxation process shifts to high temperature by increasing the driving frequency. Physical aging below the glass transition temperature induces a decrease of the intensity of the β relaxation process. The “defects” of amorphous alloy decreases during the physical aging process, which is ascribed to the glassy system shifts to more stable state induced by physical aging treatment. In parallel, the intensity of the β relaxation process of the amorphous alloy increases by increasing strain amplitude. The research sheds new light on further understanding the physical origin of β relaxation process of the amorphous alloy.

Keywords: Amorphous alloy, Dynamic mechanical relaxation, Physical aging, Microstructural heterogeneity

PACS: 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i

DOI: [10.7498/aps.72.20222389](https://doi.org/10.7498/aps.72.20222389)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51971178, 52271153), and the Outstanding Youth Found of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JC-12).

[†] Corresponding author. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn



La基非晶合金 β 弛豫行为: 退火和加载应变的影响

孟绍怡 郝奇 吕国建 乔吉超

The β relaxation process of La-based amorphous alloy: Effect of annealing and strain amplitude

Meng Shao-Yi Hao Qi Lyu Guo-Jian Qiao Ji-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 076101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222389

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222389>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

退火时间对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(15): 156102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446>

Pd基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为

Dynamic relaxation characteristics and stress relaxation behavior of Pd-based metallic glass

物理学报. 2022, 71(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212025>

基于剪切模量和热分析数据研究 $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$)非晶合金缺陷浓度演化

Evolution of defect concentration in $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$) amorphous alloys derived using shear modulus and calorimetric data

物理学报. 2021, 70(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210256>

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景

Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys

物理学报. 2018, 67(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171473>

分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

非晶态物质原子局域连接度与弛豫动力学

Linking local connectivity to atomic-scale relaxation dynamics in metallic glass-forming systems

物理学报. 2020, 69(6): 066101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191870>