

专题: 无序合金的序调控·封面文章

# 动力机械循环过程中非晶合金变形特征 与年轻化机理研究\*

安婉莹<sup>1)</sup> 梁淑一<sup>1)</sup> 张浪滢<sup>2)</sup> KATO Hidemi<sup>3)</sup> 乔吉超<sup>1)†</sup>

1) (西北工业大学力学与交通运输工程学院, 西安 710072)

2) (长安大学理学院, 西安 710064)

3) (日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-8577, 日本)

(2025年4月25日收到; 2025年5月29日收到修改稿)

物理老化很大程度上限制了非晶合金工程应用, 力学激励是一种有效的调控非晶合金能量状态并克服此问题的手段. 本文以  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  非晶合金为模型体系, 使用动态力学分析仪开展高温线性机械循环-回复实验, 基于两相 Kelvin 模型和特征时间连续谱, 探索了非晶合金机械循环过程中的变形特征及年轻化机制. 结果表明, 机械循环过程中应变和应变速率随机械循环强度提高而增加, 循环加载耗散分量在热力学能量转换中起主导作用. 提高机械循环强度可促进黏弹性变形, 激活非晶合金固有的缺陷, 增加动力学非均匀性, 导致非晶合金变形更倾向于流动的液体. 借助差示扫描量热仪建立了非晶合金变形和能量状态的内禀性关联, 机械循环过程中年轻化起源于黏弹性应变诱导吸热过程. 相较于传统蠕变变形, 机械循环具有更高的年轻化潜力. 该研究为高温流变调控非晶合金的能量状态提供了理论依据, 为进一步理解非晶合金序观结构非均匀性和年轻化之间的关联提供新的思路.

**关键词:** 非晶合金, 机械循环, 年轻化, 弛豫**PACS:** 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250563**DOI:** 10.7498/aps.74.20250563

## 1 引言

非晶合金是熔融金属在快速冷却过程中获得的新型金属材料, 其原子排列呈现出长程无序、短程有序的特征, 兼具金属和玻璃的双重特征<sup>[1]</sup>. 非晶合金具有高强度、高硬度、优良软磁性等优异性能, 在国防军事、生物医疗、机械制造等领域具有重要价值<sup>[2-4]</sup>. 然而作为亚稳态材料, 非晶合金的结构弛豫或老化诱导其塑性降低. 作为结构材料工程应用潜力受到限制<sup>[5,6]</sup>. 由于非晶合金缺乏传统定

义的缺陷<sup>[7]</sup>, 因此深入研究非晶合金的微观结构信息, 进而影响其宏观力学性能, 具有重要的科学意义和工程价值<sup>[8]</sup>.

作为典型亚稳态材料, 非晶合金在势能差驱动下具有向更低能量状态转变的趋势, 这被称为结构弛豫或老化<sup>[9,10]</sup>. 逆向过程即年轻化——诱导材料恢复到更高能量和更无序的状态——能显著地增强非晶合金塑性变形能力. 非晶态材料的亚稳性质成为制约其广泛应用的因素之一, 对老化与年轻化机制的精确控制和调节不仅对深入理解非晶合金的基本物理行为至关重要, 也对其工程

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12472069, 52271153)、西北工业大学博士论文创新基金 (批准号: CX2024012) 和中国科协青年人才托举工程博士生专项计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

应用起关键作用<sup>[11,12]</sup>. 非晶合金相较于对应的晶态合金有较大的屈服应变, 然而其剪切带高度局域化导致的低塑性以及流动软化特性大大地限制了非晶合金的推广和应用<sup>[13]</sup>. 实验和计算机模拟发现, 非晶合金纳米尺度存在一些类似于液体的区域, 表现出较低的原子堆积密度、低硬度、低模量和高能态, 更易发生剪切变形和流动<sup>[14,15]</sup>. 类液区浓度、尺寸和能量分布决定了非晶合金能量状态、力学性能等<sup>[16]</sup>. 实质上, 年轻化就是调控非晶合金中类液区的浓度、分布和数量, 使得结构和能量非均匀性得到改善, 从而调控其物理和力学性能<sup>[17,18]</sup>.

实现非晶合金年轻化的方法有很多, 例如表面喷丸法、室温缠绕法、冷热循环法、强变形法、离子辐照法等<sup>[16,17,19-22]</sup>. 然而这些方法均存在一定的局限性, 例如年轻化区域受限、材料局部晶化、剪切带夹杂导致材料损伤等. 为了通过简便实用的方法实现非晶合金年轻化的可控性, 探究热力学激励工艺对非晶合金结构非均匀性的影响, 从而实现材料的年轻化或老化, 具有很高的挑战性. 大量的研究证明, 强塑性变形<sup>[23]</sup>如单轴压缩轧制、金属拉丝、高压扭转研磨均可以对非晶合金的结构和性质造成实质性影响, 经过处理的非晶合金具有更加显著的非均匀性, 内应力由于强变形大大提高, 因此非晶合金的塑性得到改善实现了年轻化. 值得注意的是, 给予非晶合金名义弹性区的交变应变激励, 老化和年轻化之间存在一阈值, 随着应变振幅的增加, 非晶合金从加速老化向年轻化过渡<sup>[22]</sup>. 同时, 力学激励的频率、温度以及激励形式等均是影响年轻化的重要因素<sup>[24]</sup>. 进一步厘清定向力学激励对非晶合金结构状态及性能的作用效果及影响机制, 对优化非晶合金结构调控工艺, 拓宽非晶合金应用状态范围极为重要.

本文以玻璃形成能力优异的  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  非晶合金为研究载体, 通过开展高温线性机械循环-回复实验, 研究非晶合金机械循环过程中的变形行为及年轻化机制. 基于弛豫时间谱和差式扫描量热谱阐明机械循环诱导非晶合金年轻化的物理起源及循环加载的年轻化效率, 构建非晶合金微观非均匀结构、变形行为和年轻化之间关联. 研究结果可为理解非晶合金微观结构与年轻化的关联提供见解.

## 2 实验方案

本文选取  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  非晶合金作为模型体系<sup>[25]</sup>, 母合金样品制备工艺详见文献<sup>[25]</sup>, 使用单辊甩带法制备带材, 样品尺寸约为 7 mm(长)×1.5 mm(宽)×0.03 mm(厚). 本实验采用商用动态力学分析仪 (dynamic mechanical analyzer, DMA, TA Q800) 单轴拉伸模式进行机械循环实验, 温度为 508 K, 加热过程施加 0.01 N 轴向拉伸载荷以抑制弯曲变形. 前期结果表明机械循环强度取决于应力振幅、应力速率以及平均应力<sup>[26]</sup>, 本文旨在量化机械循环相较于蠕变实现非晶合金年轻化的时空尺度, 恒定应力幅值与平均应力为 200 MPa, 应力速率为 25—400 MPa/min. 玻璃热力学行为通过差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC, Netzsch 404F3) 进行测量, 加热速率为 20 K/min.

## 3 实验结果与讨论

依据热力学第一定律, 封闭系统的内能变化  $\Delta U$  源于系统所吸收的热能  $\Delta Q$  以及外界对系统所做功  $W$  两个部分. 由于黏弹性材料呈现出黏性与弹性的双重特性. 弹性变形所存储的机械能与应变呈正相关即随应变恢复而得以释放, 而黏性特性则致使对应部分输入机械能以热能形式耗散, 耗散部分能量  $W_{\text{diss}}$  不可恢复. 由于  $W_{\text{diss}}$  可对系统内能产生调节作用, 在机械循环进程中非晶合金遵循能量守恒定律, 故而  $W_{\text{diss}} = \Delta U + \Delta Q$ . 通常, 机械循环过程可解耦为蠕变过程 (平均应力恒定且不为零) 与拉压循环 (平均应力不为零, 依赖于速率与振幅) 两个部分. 输入的总机械能进而由蠕变应变能  $\nu_{\text{creep}}$  和循环应变能  $\nu_{\text{cyclic}}$  两部分共同组成, 即  $\nu_{\text{total}} = \nu_{\text{creep}} + \nu_{\text{cyclic}}/2$ . 蠕变应变能和循环应变能可分别通过对加载阶段材料的应力-应变曲线所围面积以及滞回环面积进行计算:

$$\nu_{\text{creep}} = \sigma \varepsilon_{\text{creep}}, \quad (1a)$$

$$\nu_{\text{cyclic}} = \sum_{i=1}^n \nu_{\text{cyclic},i}, \quad (1b)$$

式中,  $\nu_{\text{cyclic},i}$  为第  $i$  个周期的应力-应变滞回环面积;  $n$  为循环周次. 图 1 为蠕变应变能与循环应变能计算示意图. 蠕变应变能为应力-应变乘积, 循环应变

能为滞回环面积累积而来. 不同应力速率条件下, 机械循环过程中 Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> 非晶合金应变随循环时间演化过程如图 2(a) 所示. 平均应力与应力振幅均为 200 MPa, 应力速率分别为 25, 50, 100, 200 和 400 MPa/min. 对于任意应力速率, 应变演化规律皆符合典型非晶态固体蠕变行为的普遍特征 [27,28]. 其一为瞬态范围: 应变随时间迅速累积, 应变速率则迅速减小至达到近似恒定状态; 其二为准稳态蠕变范围, 应变随时间呈现近似线性

增加趋势. 研究结果证实了提升保温温度、应力速率以及应力振幅均能够分别对上述两个变形阶段起到促进作用 [22]. 应变和应变速率均随着机械循环强度或应力速率提高而增加, 这表明增强机械循环强度能够推动非晶态固体实现均匀变形. 值得关注的是, 循环过程中最大应力程度显著低于该体系屈服强度, 因此机械循环可在名义弹性阶段内激活非晶合金非均匀结构以及流动缺陷, 并且提高机械循环强度可以提升流动缺陷的激发程度.

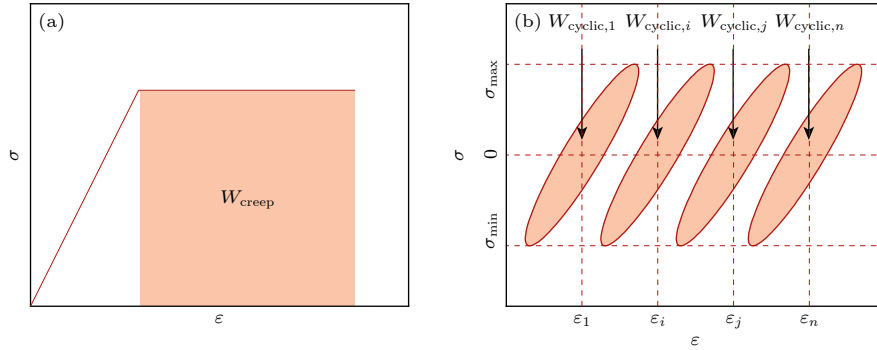


图 1 (a) 蠕变、(b) 循环加载过程中能量耗散计算方式示意图

Fig. 1. Schematic diagram of (a) creep and (b) energy dissipation calculation methods during mechanical cycling.

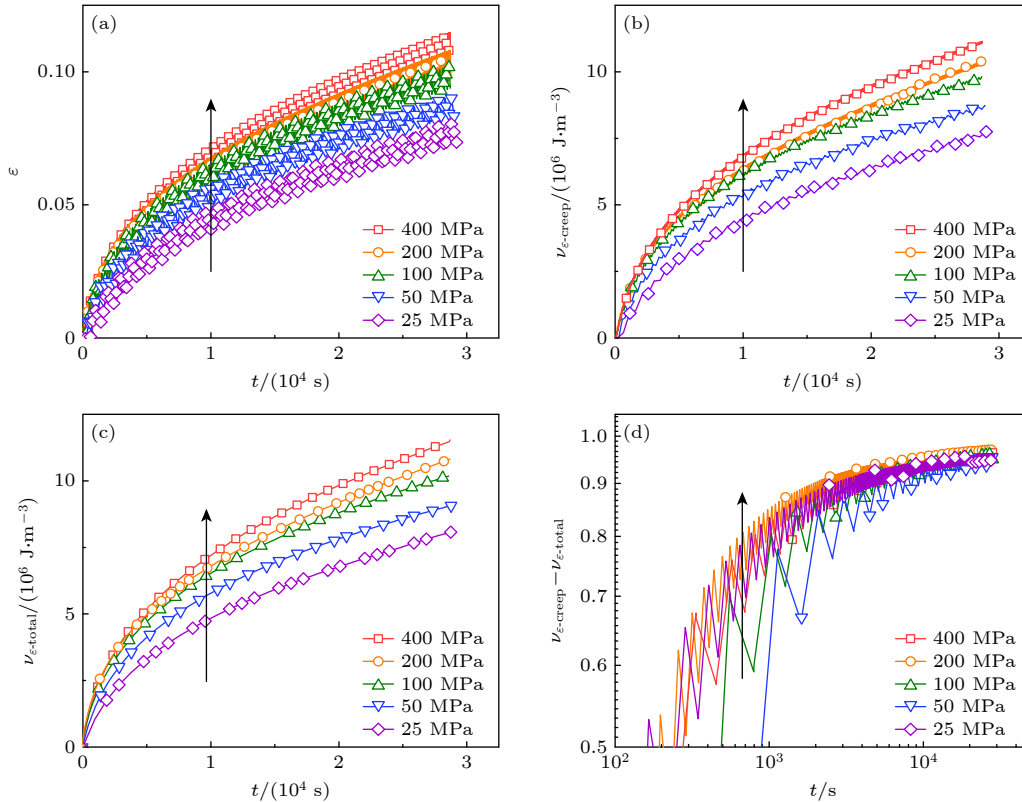


图 2 不同应力速率条件下机械循环过程中 Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> 非晶合金 (a) 应变、(b) 蠕变耗能、(c) 总应变耗能和 (d) 蠕变耗散分量权重系数随时间的演化

Fig. 2. Evolution of the weight coefficients of (a) strain, (b) creep energy, (c) total strain energy dissipation, and (d) creep dissipation component of Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> amorphous alloy during mechanical cycling at different stress rates.

使用方程 (1) 可计算机械循环过程中总应变能及其分量随时间的演化过程, 从而建立非晶合金变形-能态的定性关联. 图 2(b)–(d) 为在不同应力速率参数条件下, 机械循环过程中蠕变应变能、总应变能以及蠕变权重系数随时间演化过程的计算结果. 随着应力速率与机械循环强度增加, 蠕变应变能和总应变能单调递增, 而蠕变权重系数减小, 即循环应变能在这一热力学能量转换过程中逐渐占据主导地位. 可以合理预期, 提高平均应力能够使蠕变权重系数增大. 在准稳态蠕变阶段, 蠕变应变能呈线性增长且几乎与应变速率进入准稳态蠕变阶段的时间同步. 然而, 总应变能呈现出与蠕变应变能明显不同的斜率以及准稳态时间, 源于蠕变和循环加载这两种不同的加载模式能够分别激发不同模式的流动缺陷<sup>[29]</sup>.

非晶合金所固有的非均匀结构对应于其微纳尺度上的能量与密度波动的区域, 当前普遍采用准点缺陷、流变单元以及剪切转变区模型来描述非晶合金局部弛豫和变形过程, 这些理论的共性是基于与软区或者流动缺陷相关的参数来描述非晶合金力学/物理性能<sup>[30–32]</sup>. 从动力学角度出发, 非晶合金微观结构本质上是非均匀的, 纳米尺度下拓扑结构可表述为原子结构堆积密度低、自由体积浓度高的类液体单元嵌入类固体区域单元 (弹性玻璃基体). 在变形过程中类液体单元更易被激活, 因此, 非晶合金均匀变形行为可建模为: 类液体单元弛豫时间为  $\tau_1$ , 而类固体单元特征弛豫时间为  $\tau_2$ <sup>[33]</sup>. 采用棘轮蠕变应变  $\varepsilon_{\text{creep\_cycle}}$  刻画机械循环过程中的变形特征:  $\varepsilon_{\text{creep\_cycle}} = (\varepsilon_{\text{max\_cycle}} + \varepsilon_{\text{min\_cycle}}) / 2$ , 其中  $\varepsilon_{\text{max\_cycle}}$  和  $\varepsilon_{\text{min\_cycle}}$  对应每个加卸载循环周次内的应变极大值和极小值. 非晶态固体黏弹性流变现象通常发生名义弹性阶段, 在宏观尺度上相对均匀, 与其亚稳态属性紧密关联<sup>[34]</sup>. 现有工作证实了联合弹簧和粘壶元件的广义 Kelvin 模型能够有效地捕捉非晶态固体的高温蠕变特征<sup>[35–37]</sup>. 基于类液体和类固体区域单元概念, 广义 Kelvin 模型可以由两相模型近似替代, 如图 3(a) 插图所示<sup>[38]</sup>:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + \varepsilon_2(1 - e^{-t/\tau_2}) + \dot{\varepsilon}_{\text{vp}}t. \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon_e$  为弹性应变,  $\dot{\varepsilon}_{\text{vp}}$  为黏塑性应变;  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  分别代表两个 Kelvin 元件应变强度;  $\tau_1$  为类液体单元弛豫时间,  $\tau_2$  为类固体单元特征弛豫时间.

两相模型凭借其两个特征弛豫时间, 已被应用

于表征典型非晶合金在纳米尺度上类液体和类固体区域单元的动力学特征<sup>[39]</sup>. 图 3(a) 和图 3(b) 为不同瞬时应力条件下, 应力速率为 200 MPa/min 的机械循环过程中的应变演化规律, 以及基于方程 (2) 所得到的拟合结果. 提高应力水平能够促进蠕变与蠕变速率, 然而蠕变速率随时间单调下降, 无法确定稳态蠕变速率. 非稳态蠕变阶段归因于非晶态固体所固有的非均匀动力学: 不同时间尺度的弛豫过程同时发生于变形过程, 缺陷激活与湮灭彼此竞争并未进入动态平衡<sup>[40]</sup>. 加载过程中变形单元的激活数量、激活程度以及特征弛豫时间依赖于非晶合金结构弛豫程度以及所处温度条件<sup>[38]</sup>, 在当前研究结果中机械循环强度可调控变形单元动力学特征. 以  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  基非晶合金为例, 蠕变温度为  $0.52T_g$  ( $T_g$  为玻璃转变温度) 时仅呈现出单一的黏弹性弛豫事件; 而当温度提升至  $0.83T_g$  时则呈现出两种黏弹性弛豫事件. 该结果清晰地表明, 较高的温度能够激活更多种类的黏弹性弛豫事件. 此外, 棘轮蠕变曲线拟合参数值如图 3(c)–(e) 所示: 随着应力水平提高,  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  均随之增加, 伴随两个黏弹性弛豫时间均显著降低. 该现象表明提升应力能够激活更多具有较快特征弛豫时间的变形单元. 黏塑性应变率随应力水平提高呈增大趋势, 表明黏度随应力水平增加而显著降低. 应力速率对棘轮蠕变过程的作用趋势与应力水平相似, 即应力速率与应力幅值之间存在等效性. 基于两相模型, 非晶合金整体黏弹性应变由弹性矩阵与变形单元共同承担. 外部机械循环强度逐步提升时, 变形单元在黏弹性变形过程中逐渐占据主导地位.

Castellero 等<sup>[38]</sup> 通过构建缺陷与蠕变过程的关联机制发现, 非晶合金弛豫峰强度衰减以及弛豫时间延长本质上可归因于物理老化过程中变形单元数量减少. 由此导致剩余缺陷在热力学激活过程中面临更高的能垒, 显著地降低了其被激发参与变形的概率<sup>[38]</sup>. 相反, 提升机械循环的强度会促使两类变形单元更易于被激活, 高强度机械循环可生成更多的自由体积, 这一现象已有报道<sup>[35]</sup>. 相反, 变形单元内部原子团簇运动以及大量自由体积产生有利于通过均匀变形来推动蠕变. 由机械循环实验所获得弛豫时间与非晶合金结构以及变形机制之间的关联对于理解在蠕变研究领域尚未得到解决的问题具有重要参考价值. 依据经典热激活

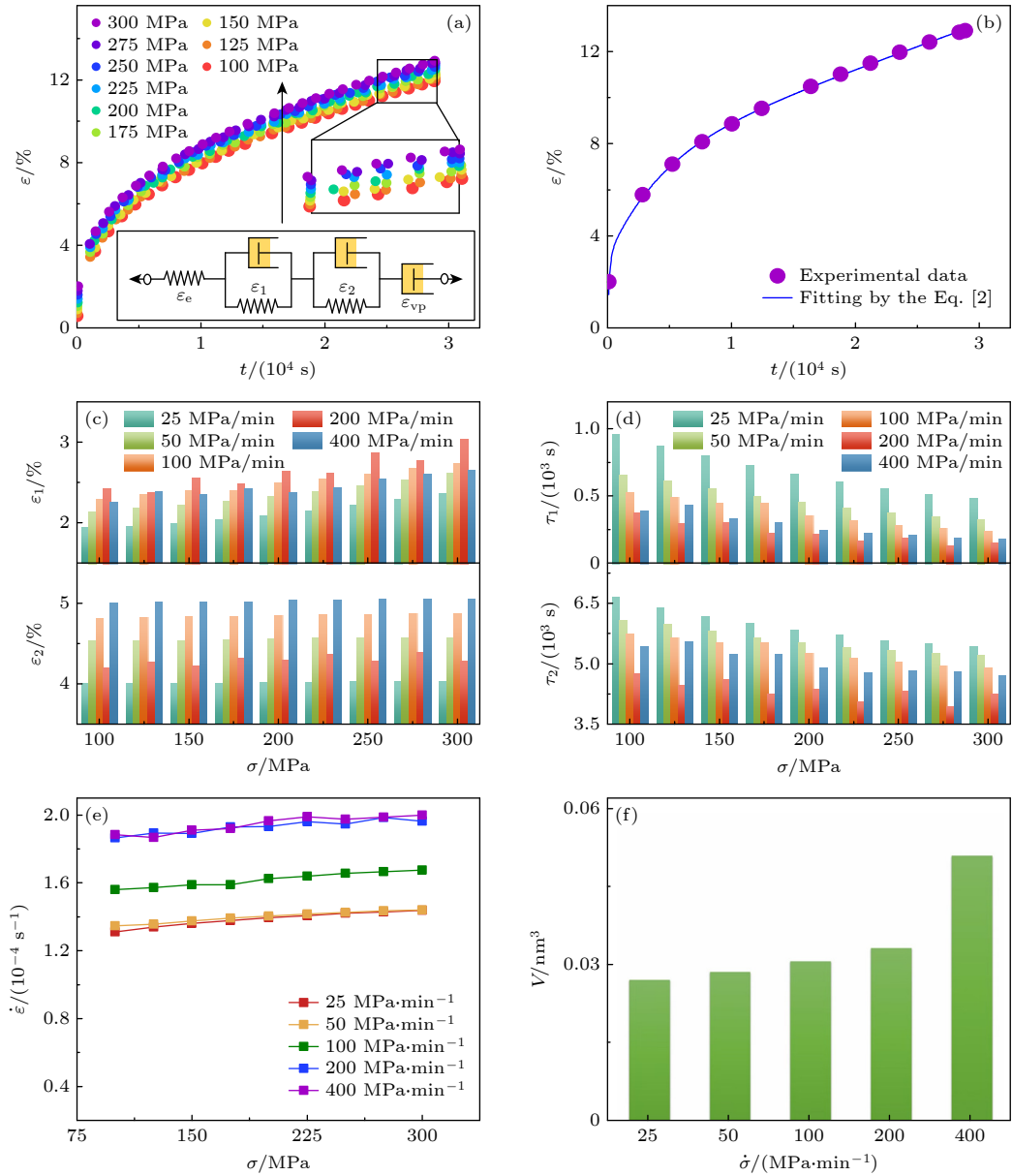


图3 200 MPa/min 条件下非晶合金的瞬时应力 (a) 及其对应的拟合曲线 (b); (c) 应力  $\varepsilon$  值、(d) 特征弛豫时间  $\tau$  值、(e) 斜率随时间的演化; (f) 激活体积随应力速率的演化

Fig. 3. (a) Separation stress of amorphous alloy at 200 MPa/min and (b) its corresponding fitting curve; (c) stress value, (d) characteristic relaxation time value, (e) slope evolution over time; (f) evolution of activation volume with stress rate.

理论, 热力学激励作用下非晶合金变形速率<sup>[41]</sup>:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp[-(E_c - \tau V)/k_B T], \quad (3)$$

式中,  $\dot{\varepsilon}_0$  为指前因子,  $E_c$  为蠕变激活能,  $V$  为激活体积,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度. 普遍认为非晶合金体系中正应力与剪切应力之间存在特定比例:  $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ , 基于此, 特征激活体积可计算为

$$V = \sqrt{3} k_B T \frac{\partial \ln(\dot{\varepsilon})}{\partial \sigma}. \quad (4)$$

如图 3(f) 所示, 激活体积会随着应力速率以及循环强度的增加而增大, 这一现象再次证明机械循环促

进黏弹性变形源于更大范围的原子协同重排运动.

基于非晶合金微观结构非均匀性这一固有特征, 宏观尺度上仅考量几个有限的离散特征时间的弛豫过程, 其实际意义非常有限. 离散特征弛豫时间本质上与离散的能垒层级相关, 而离散弛豫谱所需的物理参量数量几乎达到离散弛豫单元个数的两倍之多, 这会导致其求解结果不唯一. 综上所述, 探讨非晶态固体微观非均匀结构的理论和力学行为, 有需兼顾特征时间所呈现的广泛连续分布特性. 基于此, 蠕变过程中结构响应可通过积分形式表达, 方程 (2) 可改写为<sup>[42]</sup>

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \int_0^\infty g(\tau) \exp\left(1 - \frac{t}{\tau_m}\right) + \dot{\varepsilon}_{vp} t. \quad (5)$$

$g(\tau)$  为特征时间在对数尺度下呈高斯形式的连续谱, 其具体表达式为

$$g(\tau) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln\tau - \ln\tau_m)^2}{s^2}\right],$$

其中,  $\tau_m$  表示最可几特征时间,  $s^2$  与连续谱的分布宽度紧密相关. (5) 式为正态分布假设, 基于已有文献, 非晶固体活化能谱以及弹性常数的实验测量结果近似符合高斯分布, 并且激活能量谱的分布可近似等价于特征时间的对数分布<sup>[43]</sup>. 非晶合金在经历急速快冷的过程中保留了过冷液体在微观尺度上能量和密度的涨落特性, 在其内部存在着大量处于纳米尺度的“类固体”和“类液体”区域, 这些不同区域的动力学特征时间可能存在着几个数量级的差异. 由此可见, 时间(动力学特征)和空间(空间结构特征)上的非均匀性与非晶合金老化/年轻化、弛豫行为以及变形机制之间存在着极为紧密的联系<sup>[44]</sup>. 图 4(a) 为依据方程 (5) 对典型蠕变曲线进行描述

的结果, 蓝色曲线为与之对应的呈高斯形式的特征时间连续谱, 该连续谱展现出了能够跨越多个数量级 (0—10<sup>4</sup> s) 的宽域分布特征. 这一现象证实了在非晶合金体系内变形单元的动力学行为呈现出极为显著的非均匀性, 这种宽域时间分布特征与非晶态材料固有的结构非均匀性 (涵盖自由体积的分布情况、原子尺度有序程度的空间涨落等方面) 之间存在着结构与性能的关联效应. 该结果表明非晶合金宏观力学响应从本质上是受其微观结构非均匀性所调控. 借助高斯公式对变形单元的弛豫时间分布开展拟合, 能够获取在不同应力速率条件下平均弛豫时间以及其分布宽度随瞬时应力的演变规律 (图 4(b)—(d)), 非晶合金变形单元流动缺陷弛豫时间分布会随着瞬时应力以及应力速率增大而变得更宽, 同时, 弛豫时间向时间轴左侧移动. 换言之, 弛豫时间较长变形单元的激活速率会随着瞬时应力和应力速率的提升而加快. 随着非晶合金所承受瞬时应力和应力速率不断增加, 流动缺陷平均弛豫时间逐渐减小, 并且平均弛豫时间随应变演变特征与图 3(d) 双相模型弛豫时间的演变规律相似.

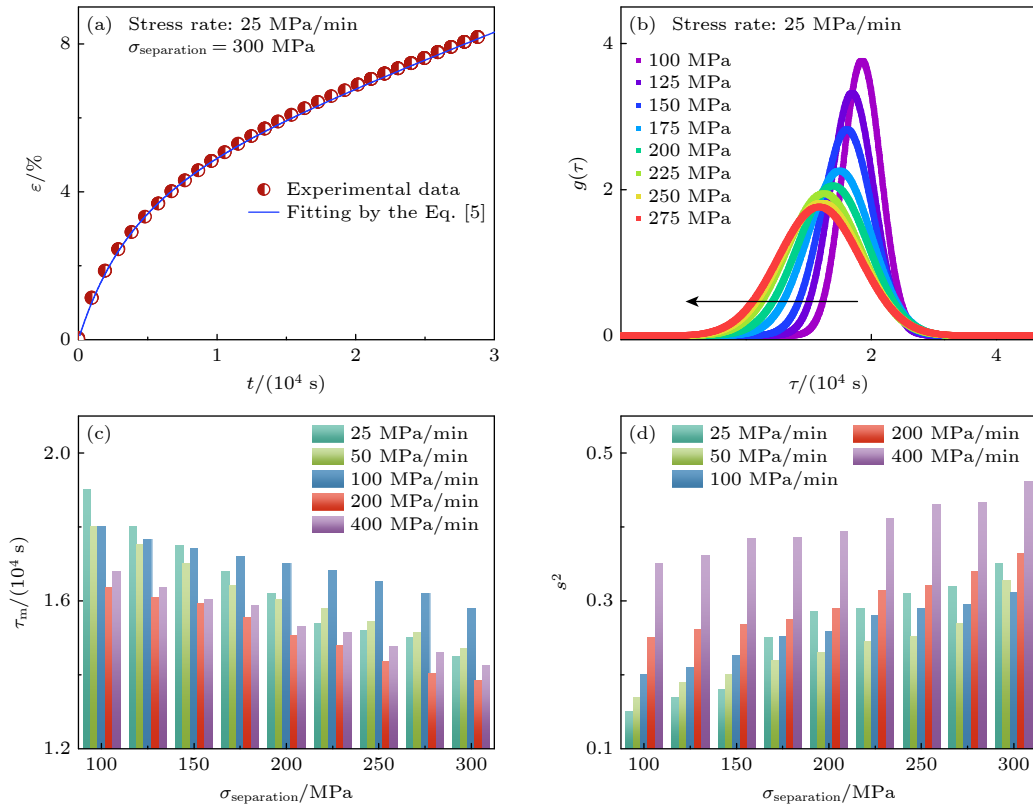


图 4 (a) 典型蠕变曲线及其对应的拟合曲线; (b) 25 MPa/min 条件下非晶合金瞬时应力的高斯分布拟合结果; 拟合弛豫时间的 (c) 均值、(d) 方差

Fig. 4. (a) Typical creep curves and their corresponding fitting curves; (b) Gaussian distribution fitting results of separation stress of amorphous alloys at 25 MPa/min; (c) means, (d) variance of fitted relaxation times.

综上, 基于非晶合金能量势阱图<sup>[40]</sup> 框架, 机械循环过程中非晶合金结构演变可划分为三个阶段: 在结构演变初始阶段非晶合金内势垒相对较低, 原子排列松散且能量较高, 原子移动能力较强区域内的变形单元会率先被随机激活. 在此阶段, 非晶合金变形单元的随机激活与能量势垒图中能量差值极小的势阱之间的可逆跃迁相对应<sup>[45]</sup>. 第二阶段, 随更多变形单元被激活, 相邻变形单元之间开始产生协同运动<sup>[46]</sup>. 该阶段内非晶合金中变形单元的协同运动对应于能量势垒图中能量差值较大的势阱之间的可逆跃迁. 第三阶段, 非晶合金中有更多的变形单元被进一步激活, 这些激活的变形单元开始相互连通并形成整体<sup>[47]</sup>, 进而引发大规模流动以及永久性塑性变形. 这一阶段中变形单元的贯通现象与能量势垒图中能量差值极大的势阱之间的不可逆跃迁相契合.

前已述及恒定体积封闭系统所吸收热能和外界向其输入机械能之和恒等于其内能变化. 黏弹性应变所储存能量与结构弛豫所耗散能量之间动态竞争过程决定了非晶合金宏观表现出结构年轻化或老化. 以应力速率为 200 MPa/min 为例, 机械循环-回复过程中黏弹性、黏塑性和损耗能量密度分量随回复时间演化过程如图 5(a) 所示, 循环结束时刻的黏弹性和黏塑性能量密度可分别由 (2) 式参数  $v_{an} = \sigma \varepsilon_{an} = \sigma(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$  与  $v_{vp} = \sigma \varepsilon_{vp} = \sigma \dot{\varepsilon}_{vp} t$  计算, 损耗能量密度可由总密度减去应变能密度计算. 能量损耗即向玻璃体系输入机械能可诱导微观

结构非均匀性加剧并补偿结构弛豫. 需要注意的是, 回复能量只占总体能量一小部分. DSC 实验可提供非晶固体热力学行为, 选取回复时间为 8 h, 以此研究机械循环诱导年轻化物理起源和应变恢复对于非晶合金能量状态影响. 图 5(b) 所示为机械循环、蠕变和分别回复 8 h 样品的 DSC 曲线 (加热速率为 20 K/min). 由于 Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> 具有非常优异的热稳定性<sup>[25]</sup>, 因此实现年轻化较为困难. 与 La 基条带非晶合金通过机械循环所实现的年轻化程度 (0.45 kJ/mol)<sup>[22]</sup> 不同, Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> 非晶合金机械循环处理后的  $\Delta H$  为 0.23 kJ/mol. 值得一提的是,  $\Delta H$  值由机械循环态 0.23 kJ/mol 回复 8 h 后降至 0.10 kJ/mol, 而由蠕变处理 0.21 kJ/mol 回复 8 h 后降至 0.15 kJ/mol. 对比回复前后样品能量状态, 不难发现机械循环和蠕变引入的黏弹性变形储能分别为 0.13 kJ/mol 和 0.06 kJ/mol, 表明机械循环具有更好的非晶合金年轻化调控能力.

借助样品密度、摩尔质量以及单位体积应变能够能够对机械循环作用于样品所做机械功 (work done, WD) 进行定量计算, 其计算公式为  $WD = v_{total}M/\rho$ , 其中  $\rho$  表示样品密度, 通过阿基米德法测量,  $M$  为摩尔质量. 经计算, 应力速率 200 MPa/min 的样品在回复过程中机械功 WD 的值为  $(8.58 \times 10^{-2} \text{ J/m}^3) \times (90.94 \text{ g/mol}) / (7.035 \times 10^7 \text{ g/m}^3) = 1.1 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol}$ , 大约相当于弛豫焓变化量 (0.13 kJ/mol) 的 1/10. 机械循环引发了吸热过程从而将周围环

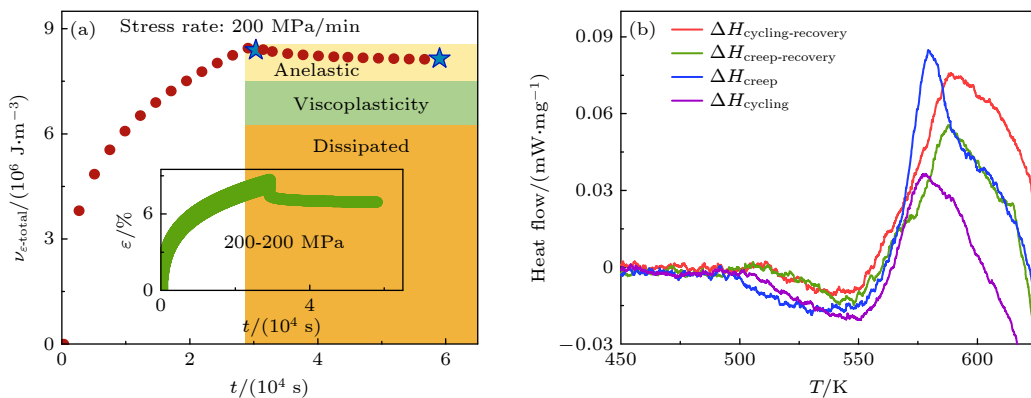


图 5 (a) 应力速率 200 MPa/min 的样品机械循环-回复过程中黏弹性、黏塑性和能量损耗随回复时间演化过程, 插图应为应力速率 200 MPa/min 的样品机械循环-回复过程中应变随时间的演化; (b) 机械循环、蠕变分别回复 8 h 样品 DSC 曲线

Fig. 5. (a) Evolution of viscoelasticity, viscoplasticity and energy loss with response time during mechanical cycling-response of samples with a stress rate of 200 MPa/min, and the inset shows the evolution of strain with time during mechanical cycling-response of samples with a stress rate of 200 MPa/min; (b) DSC curves of samples responding to mechanical cycling and creep for 8 h, respectively.

境热量吸收至样品内部,在等温条件下进行机械循环时样品温度升高幅度趋近于无穷小,热能促使样品向更高层次的无序状态转变.在这一过程中机械循环引入了吸热过程(类似于冷热循环中的非仿射应变<sup>[48]</sup>).在忽略回复过程中结构弛豫影响前提下计算可得,机械循环与蠕变引入的黏弹性应变存储的能量分别是自身的12倍与6倍,这一能量储存效率表明机械循环诱导非晶合金结构年轻化起源于黏弹性应变诱导的吸热过程.

## 4 结 论

本研究选取Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub>非晶合金为研究体系,进行了机械循环-回复与扫描量热实验,基于两相模型与弛豫时间谱图,明确了不同应力速率下机械循环过程中的变形特征和年轻化机制.研究结果表明:

1) 提高应力速率可以提高机械循环强度,进而促进非晶态固体均匀变形,循环应变能主导这一过程中的热力学能量转换;

2) 从微观角度出发,提高机械循环强度可激活更多特征弛豫时间较短的流动缺陷,提高激活体积,拓展其动力学非均匀性;

3) 回复实验结果表明,Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub>非晶合金具有较为优异的热稳定性,其能态受热力学激励调控程度较低;

4) 相较于蠕变处理,机械循环结合了蠕变与循环两类变形机制,引入的黏弹性变形具有更高的储能效率,同时,机械循环诱导的结构年轻化源于黏弹性应变诱导的吸热过程.

后续工作可拓展不同成分非晶合金在机械循环下的变形特征与年轻化行为,有利于明确黏弹性变形与年轻化关联的普适性规律,亦可深入研究机械循环与其他处理方法的协同作用,如结合热处理、表面处理等,可进一步优化非晶合金的性能,为非晶合金材料设计提供更全面的理论依据.

## 参考文献

[1] Zhou Z Y, Yang Q, Yu H B 2024 *Prog. Mater. Sci.* **145** 101311  
 [2] Li F, Zhang Z, Liu H, Zhu W, Wang T, Park M, Zhang J, Bönninghoff N, Feng X, Zhang H, Luan J, Wang J, Liu X, Chang T, Chu J P, Lu Y, Liu Y, Guan P, Yang Y 2024 *Nat. Mater.* **23** 52

[3] Wang Z, Jin F, Li W, Ruan J Y, Wang L F, Wu X L, Zhang Y K, Yuan C C 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 217101 (in Chinese) [王壮, 金凡, 李伟, 阮嘉艺, 王龙飞, 吴雪莲, 张义坤, 袁晨晨 2024 *物理学报* **73** 217101]  
 [4] Jiang X Y, Huang Z M, Wang X, Zhang X, Yang W M, Liu H S 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 017501 (in Chinese) [姜晓月, 黄志敏, 王璇, 张响, 杨卫明, 刘海顺 2025 *物理学报* **74** 017501]  
 [5] Şopu D, Yuan X, Spieckermann F, Eckert J 2024 *Acta Mater.* **275** 120033  
 [6] Liang S Y, Zhang L T, Zhu H C, Xing G H, Qiao J C 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 136401 (in Chinese) [梁淑一, 张浪淳, 朱航辰, 邢光辉, 乔吉超 2025 *物理学报* **74** 136401]  
 [7] Deshmukh A A, Ranganathan R 2025 *J. Mater. Sci. Technol.* **204** 127  
 [8] Yang C, Zhou H B, Duan J, Cai S L, Ding G, Zhang B B, Shi C J, Dai L H, Wilde G, Jiang M Q 2025 *Fundam. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2025.03.008>  
 [9] Houghton O S, Greer A L 2025 *Acta Mater.* **288** 120862  
 [10] Riechers B, Das A, Rashidi R, Dufresne E, Maaß R 2025 *Mater. Today* **82** 92  
 [11] Balal A H, Bian X L, Han D X, Jia Y F, Ali S, Jia Y D, Wang G 2024 *Mater. Charact.* **212** 113977  
 [12] Yang Y, Geng J, Cao Y, Fan L, Shi B 2025 *Scr. Mater.* **256** 116418  
 [13] Yang Z Y, Dai L H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** L100602  
 [14] Cheng Y, Shen Y, An Q, Jiang M, Huang C, Goddard W A, Wu X 2025 *Extreme Mech. Lett.* **74** 102280  
 [15] Wang C, Yu J, Lai J, Wang B, Zhao F, Jiang Z, Xiao Z 2025 *Appl. Surf. Sci.* **686** 162105  
 [16] Li X X, Wang J G, Ke H B, Yang C, Wang W H 2022 *Mater. Today Phys.* **27** 100782  
 [17] Pan J, Wang Y X, Guo Q, Zhang D, Greer A L, Li Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 560  
 [18] Ross P, Kütchemann S, Derlet P M, Yu H, Arnold W, Liaw P, Samwer K, Maass R 2017 *Acta Mater.* **138** 111  
 [19] Wang W H 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561  
 [20] Costa M B, Londoño J J, Blatter A, Hariharan A, Gebert A, Carpenter M A, Greer A L 2023 *Acta Mater.* **244** 118551  
 [21] Gao Y, Ding G, Yang C, Zhang B B, Shi C J, Dai L H, Jiang M Q 2023 *J. Non-Cryst. Solids* **615** 122410  
 [22] Zhang L T, Wang Y J, Pineda E, Yang Y, Qiao J C 2022 *Int. J. Plast.* **157** 103402  
 [23] Sun Y H, Concustell A, Greer A L 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16039  
 [24] Liang S Y, Zhang L T, Wang B, Wang Y J, Yang Y, Pineda E, Qiao J C 2025 *International Journal of Mechanical Sciences* **302** 110573  
 [25] Takeuchi A, Chen N, Wada T, Yokoyama Y, Kato H, Inoue A, Yeh J W 2011 *Intermetallics* **19** 1546  
 [26] Wu Y, Ertekin E, Sehitoglu H 2017 *Acta Mater.* **135** 158  
 [27] Xing G H, Hao Q, Lü G J, Zhu F, Wang Y J, Yang Y, Pineda E, Qiao J C 2025 *J. Mater. Sci. Technol.* **218** 135  
 [28] Zhang L T, Wang Y J, Yang Y, Wada T, Kato H, Qiao J C 2024 *Int. J. Mech. Sci.* **281** 109661  
 [29] Khonik V, Kobelev N 2019 *Metal* **9** 605  
 [30] Qiao J C, Chen Y X, Pelletier J M, Kato H, Crespo D, Yao Y, Khonik V A 2018 *Mater. Sci. Eng.* **719** 164  
 [31] Wang Z, Wang W H 2019 *Nat. Sci. Rev.* **6** 304  
 [32] Şopu D 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170585  
 [33] Wang Q, Zhang S T, Yang Y, Dong Y D, Liu C T, Lu J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7876

- [34] Schuh C A, Lund A C, Nieh T G 2004 *Acta Mater.* **52** 5879
- [35] Yu P F, Feng S D, Xu G S, Guo X L, Wang Y Y, Zhao W, Qi L, Li G, Liaw P K, Liu R P 2014 *Scr. Mater.* **90** 45
- [36] Liang S Y, Zhang L T, Wang Y J, Wang B, Pelletier J M, Qiao J C 2024 *Int. J. Fatigue* **187** 108446
- [37] Liang S Y, Zhu F, Wang Y J, Pineda E, Wada T, Kato H, Qiao J C 2024 *Int. J. Eng. Sci.* **205** 104146
- [38] Castellero A, Moser B, Uhlenhaut D I, Torre F H D, Löffler J F 2008 *Acta Mater.* **56** 3777
- [39] Yuan C C, Lv Z W, Li X, Pang C M, Liu R, Yang C, Ma J, Zhu W W, Huang B, Ke H B 2023 *Intermetallics* **153** 107803
- [40] Zhang L T, Wang Y J, Nabahat M, Pineda E, Yang Y, Pelletier J M, Crespo D, Qiao J C 2024 *Int. J. Plast.* **174** 103923
- [41] Zhang L T, Wang Y J, Pineda E, Kato H, Yang Y, Qiao J C 2022 *Scr. Mater.* **214** 114673
- [42] Wang W H, Yang Y, Nieh T G, Liu C T 2015 *Intermetallics* **67** 81
- [43] Ge T P, Wang W H, Bai H Y 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 204905
- [44] Tsai P, Kranjc K, Flores K M 2017 *Acta Mater.* **139** 11
- [45] Zella L, Moon J, Keffer D, Egami T 2022 *Acta Mater.* **239** 118254
- [46] Monnier X, Cangialosi D, Ruta B, Busch R, Gallino I 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay1454
- [47] Luo Q, Zhang Z, Li D, Luo P, Wang W, Shen B 2022 *Nano Lett.* **22** 2867
- [48] 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

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys·COVER ARTICLE

# Deformation characteristic and rejuvenation mechanism of amorphous alloy during the mechanical cycling\*

AN Wanying<sup>1)</sup> LIANG Shuyi<sup>1)</sup> ZHANG Langting<sup>2)</sup>  
KATO Hidemi<sup>3)</sup> QIAO Jichao<sup>1)†</sup>1) (*School of Mechanics and Transportation Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)2) (*School of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China*)3) (*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*)

( Received 25 April 2025; revised manuscript received 29 May 2025 )

## Abstract

The engineering applications of amorphous alloys are largely restricted by structural relaxation. Notably, the dissipative component of cyclic loading dominates the thermodynamic energy in practical applications of amorphous alloys. Mechanical rejuvenation, achieved through cyclic loading, offers an effective solution to this problem. In this study, we systematically investigate the deformation characteristics and rejuvenation mechanism of Pd<sub>20</sub>Pt<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>20</sub> amorphous alloy under mechanical cycling using dynamic mechanical analysis (DMA). By employing a two-phase Kelvin model and continuous relaxation time spectrum, we elucidate the interplay between mechanical deformation and energy dissipation during cyclic loading. The experimental results demonstrate that the strain rate increases significantly with the intensity of mechanical cycling, indicating enhanced dynamic activity in the glassy matrix. At higher cycling intensities, anelastic deformation is promoted, activating a broader spectrum of defects and amplifying dynamic heterogeneity. Through differential scanning calorimetry (DSC), we establish a quantitative correlation between deformation and energetic state, revealing that rejuvenation originates from internal heating induced by anelastic strain. A comparative analysis with creep deformation reveals that mechanical cycling exhibits a superior rejuvenation potential, attributed to its ability to periodically excite multi-scale defect clusters and sustain non-equilibrium states. The key findings of this work include: 1) Deformation mechanism: Cyclic loading enhances atomic mobility and facilitates deformation unit activation; 2) Energy landscape: The enthalpy change ( $\Delta H$ ) measured by DSC provides a direct metric for rejuvenation efficiency; 3) Dynamic heterogeneity: Mechanical cycling broadens the relaxation time spectrum, reflecting increased dynamic heterogeneity.

**Keywords:** amorphous alloys, mechanical cycling, rejuvenation, relaxation**PACS:** 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i**DOI:** [10.7498/aps.74.20250563](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250563)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250563](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250563)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12472069, 52271153), the Innovation Foundation for Doctor Dissertation of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. CX2024012), and the China Association for Science and Technology (CAST) Youth Talent Support Program-Doctoral Student Special Project.

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

## 动力机械循环过程中非晶合金变形特征与年轻化机理研究

安婉莹 梁淑一 张浪滢 KATO Hidemi 乔吉超

### Deformation characteristic and rejuvenation mechanism of amorphous alloy during the mechanical cycling

AN Wanying LIANG Shuyi ZHANG Langting KATO Hidemi QIAO Jichao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 166101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250563

CSTR: 32037.14.aps.74.20250563

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250563>

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

#### 非晶合金高温流变行为与动力学弛豫耦合机理

Coupling mechanism between high-temperature rheological behavior and dynamic relaxation in metallic glasses

物理学报. 2025, 74(13): 136401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250392>

#### 不同力学激励形式探索La基非晶合金微观结构非均匀性

Probing microstructural heterogeneity of La-based amorphous alloy under versatile mechanical stimuli

物理学报. 2024, 73(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231421>

#### 冷却速率对La基非晶合金 $\beta$ 弛豫行为和应力弛豫的影响

Effects of cooling rate on  $\beta$  relaxation process and stress relaxation of La-based amorphous alloys

物理学报. 2024, 73(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231417>

#### 超快差示扫描量热数据的俯视图分析

Top-view analysis of ultrafast differential scanning calorimetry data

物理学报. 2024, 73(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232027>

#### La基非晶合金 $\beta$ 弛豫行为: 退火和加载应变的影响

The  $\beta$  relaxation process of La-based amorphous alloy: Effect of annealing and strain amplitude

物理学报. 2023, 72(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222389>

#### 锆基非晶合金的动态弛豫和应力松弛

Dynamical relaxation and stress relaxation of Zr-based metallic glass

物理学报. 2023, 72(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230181>